

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
والبحث العلمي وزارة التعليم العالي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mustapha STAMBOULI
Mascara

Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie



جامعة مصطفى اسطembولي
معسكر

THESE de DOCTORAT en Sciences

Spécialité : Chimie

Intitulée

**Valorisation, Traitement et Application des boues de
STEP**

Présentée par : M^{me} BELARBI Fatiha Ouassyla

Le Samedi 23/11/2025

A la salle de conférences de la faculté SE

Devant le jury :

Président	YAHIAOUI Ahmed	Professeur	Université de Mascara
Examineur	ZAHHAF Abdelhafid	Professeur	Université de Mascara
Examineur	OULDMOUMNA Aoumeria	Professeur	Université de Mascara
Examineur	KADI Samir	Professeur	Université de Tiaret
Examineur	AZIZ Abdelallah	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur	MAROUF Réda	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2025/2026

Abstract

The urban sewage sludge was collected from the wastewater treatment plant in the city of Saida (Algeria). Before use, the sewage sludge was air-dried for three days, then washed several times and calcined at 900°C and 1000°C. The adsorption of the pesticide Lambda-Cyhalothrin and the dye MR3X from aqueous solutions onto sewage sludge was studied as a function of pH, contact time, initial adsorbate concentration, and temperature. The adsorption capacities of Lambda-Cyhalothrin were 11.62, 10.63, and 6.67 mg/g, respectively, at pH = 3 and room temperature, for raw sludge (S-R), S-900, and S-1000. The adsorption capacity increased gradually with rising temperature.

The Langmuir, Freundlich, and Langmuir–Freundlich adsorption isotherm models were applied to describe the corresponding isotherms. The Freundlich equation showed the best fit to the experimental data. The pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were used to describe the adsorption kinetics. The kinetic study results indicated that the adsorption of Lambda-Cyhalothrin and MR3X on the samples followed the pseudo-second-order model. The commercial pesticide exhibited better adsorption on the studied matrices compared to the dye MR3X, which showed a very low adsorption rate.

The use of sludge ash as an additive to Portland cement was beneficial. The cement with sludge ash calcined at 900°C demonstrated better compressive strength.

Keywords: Sewage sludge, Lambda-Cyhalothrin, MR3X, Adsorption, Kinetics, cement additive, cement, pozzolanicity.

ملخص

تم جمع الحمأة الحضرية الناتجة عن معالجة مياه الصرف الصحي من محطة معالجة المياه المستعملة في مدينة سعيدة (الجزائر). قبل الاستخدام، تم تجفيف الحمأة في الهواء الطلق لمدة ثلاثة أيام، ثم غُسلت عدة مرات وتم حرقها عند درجتَي حرارة 900 و 1000 درجة مئوية. تمت دراسة امتصاص المبيد الآفات Lambda-Cyhalothrin والصبغة MR3X من المحاليل المائية على الحمأة بدلالة درجة الحموضة (pH)، زمن التلامس، تركيز المادة الممتزة الأولى، ودرجة الحرارة. وُجد أن قدرات الامتصاص لـ Lambda-Cyhalothrin بلغت 11.62، 10.63، و 6.67 ملغم/غرام، على التوالي، عند درجة حموضة 3 ودرجة حرارة الغرفة، بالنسبة للحمأة الخام (S-R)، S-900، و S-1000. زادت قدرة الامتصاص تدريجياً مع ارتفاع درجة الحرارة. تم تطبيق نماذج متساويات الامتصاص لانجموير (Langmuir) وفريندل (Freundlich) ولانجموير-فريندلش (Langmuir – Freundlich)

لوصف متساويات الامتصاص ذات الصلة. وأظهرت معادلة فريندلش أفضل تطابق مع البيانات التجريبية. تم استخدام النماذج الحركية من المرتبة الأولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة لوصف حركية الامتصاص. أشارت نتائج الدراسة الحركية إلى أن امتصاص Lambda-Cyhalothrin و MR3X على العينات اتبع نموذج المرتبة الثانية الكاذبة. أظهر المبيد الحشري التجاري امتزازاً أفضل على العينات المدروسة مقارنةً بالصبغة MR3X التي أظهرت معدل امتصاص منخفضاً للغاية. كان لاستخدام رماد الحمأة كإضافة إلى الأسمنت البورتلاندي فوائد. حيث أظهر الأسمنت مع رماد الحمأة المحترق عند 900 درجة مئوية مقاومة انضغاطية أفضل.

الكلمات المفتاحية: حمأة الصرف الصحي، Lambda-Cyhalothrin، MR3X، الامتصاص، الحركية، الإضافات الأسمنتية، الأسمنت، الخاصية البوزولانية.

Résumé

La boue d'épuration urbaine a été collectée auprès de la station de traitement des eaux usées de la ville de Saida (Algérie). Avant utilisation, la boue d'épuration a été séchée à l'air libre pendant trois jours, puis lavée plusieurs fois et calcinée à 900°C, puis à 1000°C. L'adsorption du pesticide Lambda-Cyhalothrine et du colorant MR3X à partir de solutions aqueuses sur la boue d'épuration a été étudiée en fonction du pH, du temps de contact, de la concentration initiale en adsorbat et de la température. Les capacités d'adsorption de la Lambda-Cyhalothrine ont été respectivement de 11,62, 10,63 et 6,67 mg/g à pH = 3 et à température ambiante, pour la boue brute (S-R), S-900 et S-1000. La capacité d'adsorption a augmenté progressivement avec l'élévation de la température. Les modèles d'isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Langmuir–Freundlich ont été appliqués pour décrire les isothermes correspondantes. L'équation de Freundlich a montré le meilleur ajustement aux données expérimentales. Les modèles cinétiques du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre ont été utilisés pour décrire les cinétiques d'adsorption. Les résultats de l'étude cinétique ont montré que l'adsorption de la Lambda-Cyhalothrine et du MR3X sur les échantillons suivait le modèle du pseudo-deuxième ordre. Le pesticide commercialisé s'adsorbe mieux sur les matrices étudiées comparés au colorant MR3X qui a montré un très faible taux d'adsorption. L'utilisation des cendres de boues comme ajout au ciment portland a été bénéfique. Le ciment aux ajouts cendres de boue à 900°C a présenté une meilleure résistance à la compression.

Mots-clés : Boue d'épuration, Lambda-Cyhalothrine, MR3X, Adsorption, Cinétique, ajout cimentier, ciment, pouzzolanité.

Je dédie cette thèse à :

Toi Maman

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, et avant tout, je tiens à remercier Monsieur Pr. Reda MAROUF, mon directeur de thèse, pour son aide, ses conseils, son immense apport scientifique et surtout sa belle âme. « Je le remercie pour avoir cru en moi et pour m'avoir hissé au bout du chemin. Mille merci pour l'espoir qu'il a créé en moi après l'avoir perdu. Et, je suis fière d'avoir deux neveux portant le prénom Réda en espérant qu'ils héritent de sa bonté et de sa gentillesse ».

Mes sincères remerciements vont à Monsieur Pr. YAHIAOUI Ahmed, Professeur à l'Université de Mascara, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également Madame Pr. OULDMOUMNA Aoumeria Professeur à l'Université de Mascara et Monsieur Pr. ZAHHAF Abdelhafid Professeur à la même université, d'avoir consacré leur temps à l'évaluation du présent travail.

Je suis très honorée que Monsieur Pr. KADI Samir Professeur à l'Université de Tiaret et que Monsieur Pr. AZIZ Abdelallah Professeur à l'Université de Mostaganem, aient accepté de juger mes travaux.

Je remercie chaleureusement tous les membres du laboratoire *des Matériaux Applications et Environnement* que j'ai côtoyé au sein du laboratoire durant mes premières années de thèse (Faiza Zahaf, Abdelkader Berazzoum, Aek Jelloul, Nadia Boudouara.....). Toute ma gratitude va à Madame Fatima Ouadjenia qui m'a orienté dans mes recherches.

Je remercie également tous les enseignants chercheurs du département génie des procédés de l'Université de Saida pour leurs encouragements. Je ne peux continuer sans citer en particulier Mohamed Boudinar, Mehdi Adjdir et Noureddine Ghali, en tant qu'amis et plus encore en tant que frères, et sans oublier le nouvel arrivé dans la bande Abdelkader Ammam, Merci pour votre joie de vivre que vous communiquez tout autour de vous. Merci pour votre support en continu, pour m'avoir remise sur les rails du chemin, qui me semblait interminable, de la finalisation de la thèse. La vie surtout, a mis sur mon chemin une personne que je qualifierais de sœur miracle, ma douce Oumeria, la femme de fer, une béquille sur laquelle je m'adosse lorsque j'ai mes coups de blues.

J'adresse mes remerciements à tout le personnel de la station d'épuration des eaux usées de Rebahia- Saida, en particulier, Madame Hayet Guerrouj ingénieur au niveau du laboratoire de contrôle, qui était toujours disponible lors des multiples prélèvements de boue.

Je tiens aussi à remercier tout le personnel de la cimenterie de Saida, notamment, toute l'équipe du laboratoire de contrôle, qui était toujours présente pour les analyses physico-chimiques et

mécaniques (Mokhtaria Reguig, Habib Boudrene, Djilali Bellil, Ouezane Chikh, Nabil Kaoudj, et Mohamed Cherief).

Un merci du cœur pour mes étudiants en Licence et Master que j'ai eu le plaisir d'encadrer et qui ont travaillé sur la valorisation de la boue à l'université de Saida. Si je dois les citer un par un, je pense que une vingtaine de pages ne suffirait pas.

Le plus émouvant merci revient à ma Maman, mon soutien inconditionnel face à mes doutes et, à mes frères (Said et Bouameur), mes sœurs (Kheira, Zahia, Nawel)qui m'ont soutenu jusqu'au bout. Merci d'avoir supporté mes sautes d'humeur interminables. Nous étions, nous sommes et serons toujours confrontés aux aléas de la vie mais toujours unis comme un socle dur. C'est pour cela ma réussite est la vôtre. Sans oublier, Mes petits poussins, mes neveux et nièces, je pense qu'ils vont être fiers de leur tante.

J'ai laissé le meilleur pour la fin ; Allah m'a donné ce que j'ai de précieux : mes enfants Ma Nabila, Habib et Raouia, qui je pense vont pousser un cri de joie « **Enfin !!!** » en découvrant le manuscrit.

Table de matières

RESUME	
Table de matières	i
Liste des Figures	vii
Liste des Tableaux	xii
Abréviations et Notations	xiv
Introduction Générale	1
Références bibliographiques	4
Chapitre I Revue Bibliographique	7
I.1 Introduction	7
I.2 Les boues de station d'épuration	7
2.1 Définition	7
2.2 Types de boues	8
2.3 Caractéristiques physicochimiques des boues STEP urbaines	8
2.4 Composition des boues	9
2.5 Devenir des boues	9
I.3 Notions sur la pollution	11
3.1 Définition	11
3.2 Les sources de pollution des eaux	11
I.4 Généralités sur les colorants	14
4.1 Définition	14
4.2 Nature des colorants	14
4.2.1 Colorant naturels	14
4.2.2 Colorants synthétiques	15
4.3 Classification des colorants	15
4.3.1 Classification chimique	15
4.3.2 Classification tinctoriale	17
4.4 Dangers de colorants	18
I.5 Généralités sur les pesticides	19
5.1 Classification des pesticides	19
5.1.1 Premier système de classification	20
5.1.2 Deuxième système de classification	20

5.2 Les différents processus de contamination	21
5.2.1 Impact sur l'air	21
5.2.2 Impact sur l'eau	22
5.2.3 Impact sur l'homme	22
I.6 Méthodes de traitement des rejets liquides	22
I.7 Généralités sur l'adsorption	23
7.1 Définition	23
7.2 types d'adsorption	23
7.2.1 Adsorption Chimique (ou Chimisorption)	23
7.2.2 Adsorption Physique (ou Physisorption)	24
7.3 Description du phénomène d'adsorption	24
7.4 Facteurs influençant l'adsorption	25
7.4.1 Surface spécifique du matériau	25
7.4.2 Nature de liaison adsorbat-adsorbant	26
7.4.3 Temps de contact entre le solide et la solution	26
7.4.4 Affinité du solide pour la substance en solution	26
7.4.5 Nature de l'adsorbant	26
7.4.6 Nature du solvant	27
7.4.7 Nature de l'adsorbat	27
7.5 Isothermes d'adsorption	27
7.5.1 Classification des isothermes	27
7.6 Modélisation d'adsorption	29
7.6.1 Modèle de Langmuir	30
7.6.2 Modèle de Freundlich	30
7.7 Cinétique d'adsorption	31
7.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre	31
7.7.2 Modèle du pseudo-second ordre	32
Références bibliographiques	33
 Chapitre II Caractérisation de la boue urbaine brute et calcinée	41
II.1 Introduction	41
II.2 Echantillonnage	41
II.3 Traitement de la boue urbaine	43
II.4 Caractérisation physico-chimique de la boue brute	43

4.1 Composition chimique de la boue brute	43
4.2 Composition minéralogique de la boue brute	44
4.3 Caractérisation par Spectrométrie infrarouge (IR) de la boue brute	45
4.4 Spécification des métaux lourds présents dans la boue d'épuration	46
4.5 Humidité de la boue brute	48
4.6 Analyse granulométrique	48
4.7 Acidité de la boue brute	49
4.8 Lessivage de la boue brute	49
4.9 Point Zéro Charge (PZC) de la boue brute	49
4.10 Capacité d'Echange Cationique (CEC) de la boue brute	50
4.11 Morphologie de la boue brute	51
II.5 Caractérisation physico-chimique de la boue calcinée	52
5.1 Aspect visuel de la boue calcinée	52
5.2 Composition chimique de la boue calcinée	53
5.3 Composition minéralogique de la boue calcinée	53
5.4 Caractérisation par Spectrométrie infrarouge (IR) de la boue calcinée	55
5 Humidité de la boue calcinée	56
5.6 Analyse granulométrique de la boue calcinée	56
5.7 Acidité de la boue calcinée	57
5.8 Lessivage de la boue calcinée	58
5.9 Point de charge nulle PZC de la boue calcinée	58
5.10 Capacité d'Echange Cationique (CEC) de la boue calcinée	59
5.11 Morphologie de la boue calcinée	61
II-6 Conclusion	61
Références Bibliographiques	65
Chapitre III Valorisation de la boue urbaine dans les liants hydrauliques	70
III.1 Introduction	70
III.2 Débouchés des boues urbaines dans l'industrie cimentière	70
III.3 Matériaux utilisés dans la confection des ciments CPJ	73
III.4 Comportement des boues cuites comme ajout dans la confection du ciment CPJ	74
4.1. Activité pouzzolanique des boues cuites	74
4.2. Finesse des ciments CPJ avec ajout de boues cuites	75
III.5 Comportement des pâtes de ciment à l'état durcissant	76

5.1. Expansion des ciments CPJ à base d'ajouts de boues cuites	76
5.2. Consistance des ciments CPJ à base d'ajout boues cuites	76
5.3. Temps de prise des ciments CPJ à base d'ajout boues cuites	77
III.6 Comportement des mortiers ciment à l'état durcit	79
6.1. Résistances mécaniques des ciments CPJ avec ajout de boues cuites	79
6.1.1 Résistance à la flexion	81
6.1.2 Résistance à la compression	81
6.2. Composition minéralogique des ciments CPJ avec ajout boues cuites hydratés à 28 jours d'échéance	83
6.3. Morphologie des ciments CPJ avec ajout de boues cuites hydratés à 28 jours d'échéance	85
III.7 Conclusion	86
Références bibliographiques	89
Chapitre IV Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant : Lambda Cyalothrine	94
IV.1 Introduction	94
IV.2 Pesticide karateka 05 EC	94
2.1 Usage et principales propriétés physico-chimiques de la phase active du karateka (Lambda cyhalothrine)	94
2.2. Etude spectrale de Lambda cyhalothrine	94
IV.3. Etude de l'Adsorption du pesticide karateka 05EC sur la boue urbaine brute	97
3.1 Les Conditions optimales d'adsorption	98
3.2 Cinétique d'adsorption	99
3.2.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption	100
3.3 Isothermes d'adsorption	107
3.3.1 Modélisation des isothermes d'adsorption	108
3.3.1. a Modèle de Langmuir	108
3.3.1. b Modèle de Freundlich	109
3.3.1. c Modèle de Dubinin–Radushkevich (D-R)	111
3.3.1. d Modèle de Langmuir-Freundlich (LF)	112
3.3 Etude thermodynamique	115
3.4 Conclusion	117
IV.4 Etude de l'Adsorption du pesticide karateka 05EC sur la boue calcinée	118
4.1 Détermination des conditions optimales de l'adsorption	118

4.1.1 Effet du pH du milieu	118
4.1.2 Cinétique d'adsorption	120
4.2 Isothermes d'adsorption	125
4.2.1 Modélisation des isothermes d'adsorption sur la boue calcinée	126
4.2.1.1 Modèle de Langmuir	126
4.2.1.2 Modèle de Freundlich	127
4.2.1.3 Modèle de Dubinin–Radushkevich (D-R)	128
4.2.1.4 Modèle de Langmuir-Freundlich (LF)	128
4.3 Etude thermodynamique	130
4.4 Conclusion	132
IV.5 Conclusion	133
Références Bibliographiques	135
 Chapitre V Adsorption de colorant MX3R sur la boue urbaine et ses cendres	145
V.1. Introduction	145
V.2. Présentation du colorant textile MR3X	160
V.3. Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption	146
V.4. Courbe d'étalonnage de MR3X	146
V.5 Détermination des conditions optimales de l'adsorption du MR3X sur la boue urbaine	147
5.1 Influence du pH du milieu	147
5.2 Cinétique d'adsorption	148
5.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption	150
5.4 Isothermes d'adsorption du colorant MR3X sur la boue urbaine	151
5.5 Modélisation des isothermes d'adsorption sur la boue urbaine	153
5.6 Détermination des paramètres thermodynamiques	155
V.6. Détermination des conditions optimales de l'adsorption du MR3X par les cendres de boue urbaine	156
6.1 Influence du pH du milieu	156
6.2 Cinétique d'adsorption	157
6.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption	160
6.4 Isothermes d'adsorption du MR3X par les cendres de boue urbaine	161
6.5 Modélisation des isothermes d'adsorption sur les cendres de boue	161
6.6 Détermination des paramètres thermodynamiques	165
V.7. Conclusion	167

Références Bibliographiques	168
Conclusion Générale	169
Annexes	171

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Boue résiduaire d'épuration (lit de séchage STEP Saida)	7
Figure I.2	Squelette anthraquinonique	16
Figure I.3	Squelette azoïque	16
Figure I.4	Squelette indigoïde	17
Figure I.5	Squelette de nitrosés.	17
Figure I.6	Squelette de Rouge Congo.	18
Figure I.7	Squelette de bleu Capri.	18
Figure I.8	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	25
Figure I.9	Classification des isothermes d'adsorption.	28
Figure I.10	Mécanismes d'adsorption a) Monocouche, b) Multicouche.	30
Figure II.1	les étapes du traitement appliqué sur la boue brute.	41
Figure II.2	Image aérienne de la station d'épuration des eaux usées de Rebahia	42
Figure II.3	Lit de séchage des boues résiduares	42
Figure II.4	Aspect de la boue prélevée	43
Figure II.5	Aspect de la boue urbaine séchée et broyée	43
Figure II.6	Diffractogramme de la boue brute	45
Figure II.7	Spectre IR de la boue brute	46
Figure II.8	Evolution des métaux lourds dans la boue d'épuration (période : 2010-2017)	47
Figure II.9	Point de charge nulle de la boue brute.	50
Figure II.10	Détermination de la CEC de la boue brute	50
Figure II.11	Clichés MEB de la boue brute	51
Figure II.12	Aspect de la boue calcinée aux différentes températures	52
Figure II.13	Diffractogrammes des boues calcinées (Q : quartz, C : calcite et D : dolomite	54
Figure II.14	Spectre IR des boues calcinées	55
Figure II.15 :	Distribution granulométrique des boues calcinées	57
Figure II.16 :	Point de charge nulle des boues calcinées	59
Figure II.17	Détermination de la CEC des boues calcinées	61
Figure II.18	Clichés MEB des boues calcinées	63

Figure III.1	Chronologie des essais effectués sur les ciments CPJ boues cuites	71
Figure III.2	Matériaux utilisés dans la confection des ciments CPJ	73
Figure III.3	Evolution du temps de prise en fonction de la nature de l'ajout	79
Figure III.4	Eprouvette à 28jours d'échéance du CPJ au calcaire	80
Figure III.5	Aspect des éprouvettes à 28 jours d'échéance des CPJ avec ajouts boues cuites	80
Figure III.6	Evolution de la résistance à la flexion des ciments CPJ en fonction de la nature de l'ajout au cours des trois échéances.	81
Figure III.7	Evolution de la résistance à la compression des ciments CPJ en fonction de la nature de l'ajout au cours des trois échéances.	82
Figure III.8	Diffractogrammes des éprouvettes ciments CPJ (échéance 28jours) en fonction de la nature de l'ajout	84
Figure III.9	Clichés MEB des grains du ciment avec ajouts boues calcinées hydraté.	86
Figure III.10	Cliché MEB de la surface des ciments hydratés X10000.	86
Figure III.11	Cliché MEB C-B-700 X7000.	86
Figure III.12	Cliché MEB C-B-900 X8000.	86
Figure III.13	Cliché MEB C-B-1000 X17000	87
Figure III.14	Cliché MEB C-B-1000 X7500	87
Figure III.15	clichés MEB de la surface des grains de ciments hydratés couverte par la phase CSH	87
Figure IV.1 :	Droite d'étalonnage relative au pesticide karatéka	97
Figure IV.2 :	Effet du pH sur l'adsorption de Lambda-cyhalothrine sur la boue urbaine brute.	98
Figure IV.3 :	Cinétique d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute à différentes températures	100
Figure IV.4 :	Modélisation du pseudo premier ordre la de la cinétique d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute	101
Figure IV.5 :	Modélisation du pseudo second ordre de la cinétique d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute	102
Figure IV.6 :	Modélisation avec le modèle d'Elovich de la cinétique d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute.	104
Figure IV.7 :	Modélisation avec le modèle de la diffusion dans le film de la cinétique d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute.	105

Figure IV.8 :	Isothermes d'adsorption lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute à différentes températures	107
Figure IV.9 :	Isotherme d'adsorption de Lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute selon le modèle de Langmuir	108
Figure IV.10 :	Isotherme d'adsorption de Lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute selon le modèle de Freundlich.	109
Figure IV.11 :	Isotherme d'adsorption de Lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute selon le modèle de Dubinin–Radushkevich..	110
Figure IV.12 :	Isotherme d'adsorption de Lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute selon le modèle de Langmuir-Freundlich.	112
Figure IV.13 :	Evolution du facteur de distribution du pesticide lambda cyhalothrine $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ sur la boue urbaine brute	113
Figure IV.14 :	Effet du pH sur l'adsorption de Lambda-cyhalothrine sur la boue urbaine calcinée à 700°C, 900°C, 1000°C.	116
Figure IV.15 :	Cinétique d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue urbaine calcinée à 700°C, 900°C et 1000°C	119
Figure IV.16 :	Modélisation du pseudo second ordre de la cinétique d'adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées à 700°C, 900°C et 1000°C	120
Figure IV.17 :	Modélisation avec le modèle d'Elovich de la cinétique d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute	121
Figure IV.18 :	Modélisation de la cinétique d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue calcinée avec le modèle de la diffusion intra-particulaire	123
Figure IV.19 :	Cinétique d'adsorption de L-C sur la boue calcinée avec le modèle de la diffusion intra-particulaire ($m = 0,1g$, $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $T=20^\circ\text{C}$)	124
Figure IV.20 :	Isothermes d'adsorption de lambda cyhalothrine à différentes températures sur les boues calcinées	126
Figure IV.21 :	Isotherme d'adsorption de Lambda cyhalothrine sur la boue calcinée selon le modèle de Langmuir	127
Figure IV.22 :	Isotherme d'adsorption de Lambda cyhalothrine sur la boue calcinée selon le modèle de Freundlich.	127
Figure IV.23 :	Isotherme d'adsorption de Lambda cyhalothrine sur la boue calcinée selon le modèle de Dubinin–Radushkevich	128

Figure IV.24 :	Isotherme d'adsorption de Lambda cyhalothrine sur la boue calcinée selon le modèle de Langmuir-Freundlich	128
Figure IV.25 :	Evolution du facteur de distribution du pesticide lambda cyhalothrine LnKd en fonction de $1/T$ sur la boue urbaine calcinée	130
Figure V.1 :	Courbe d'absorption du colorant MR3X.	146
Figure V.2 :	Courbe d'étalonnage du colorant MR3X	147
Figure V.3 :	Effet du pH sur l'adsorption du colorant MR3X par la boue urbaine. $C = 30 \text{ ppm}$, temps d'agitation $t = 3 \text{ h}$	148
Figure V.4 :	Cinétique d'adsorption du MR3X sur la boue urbaine $C = 30 \text{ ppm}$, $\text{pH} = 2$, $T^\circ \text{ ambiante} = 20^\circ\text{C}$	149
Figure V.5 :	Evolution de la cinétique d'adsorption de la boue urbaine à différentes températures ($T = 30, 40^\circ\text{C}$), $C = 30 \text{ ppm}$, $\text{pH} = 2$.	149
Figure V.6 :	Linéarisation du pseudo premier ordre de la cinétique d'adsorption du colorant sur la boue urbaine à température ambiante	150
Figure V.7 :	Linéarisation du pseudo second ordre de la cinétique d'adsorption du colorant sur la boue urbaine à température ambiante.	151
Figure V.8 :	Isothermes d'adsorption du colorant MR3X sur la boue urbaine à différentes températures ($C_0 = 20\text{-}60 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2$, temps = 2h, $T = 20, 30 \text{ et } 40^\circ\text{C}$).	152
Figure V.9 :	Linéarisation des modèles d'adsorption du MR3X sur la boue urbaine Selon les équations de Langmuir et de Freundlich.	154
Figure V.10 :	Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption du MR3X sur la boue urbaine.	155
Figure V.11 :	Effet du pH sur l'adsorption du colorant MR3X par les cendres de boue. $C_0 = 30 \text{ ppm}$, temps d'agitation $t = 2 \text{ h}$.	157
Figure V.12 :	Cinétique d'adsorption du MR3X sur les cendres de boue obtenues après calcination à 900°C et 1000°C .	158
Figure V.13 :	Evolution de la cinétique d'adsorption aux températures 30°C et 40°C des cendres de boue.	159
Figure V.14 :	Linéarisation du pseudo second ordre pour les cendres B- 900 et B-1000.	160
Figure V.15 :	Isothermes d'adsorption du MR3X à différentes températures sur B-900.	162
Figure V.16 :	Isothermes d'adsorption du MR3X à différentes températures sur B-1000.	163

Figure V.17 :	Linéarisation des modèles d'adsorption du MR3X sur B-900.	164
Figure V.18 :	Linéarisation des modèles d'adsorption du MR3X sur B-1000.	164
Figure V.19 :	Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour B-900.	166
Figure V.20 :	Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour B-1000.	166

Liste des tableaux

Tableau	Titre	page
Tableau II.1	Composition chimique en oxydes de la boue brute	43
Tableau II.2	Dosage des métaux lourds dans la boue brute.	46
Tableau II.3	Humidité de la boue urbaine	48
Tableau II.4	Analyse granulométrique de la boue brute traitée	48
Tableau II.5	Acidité de la boue brute	49
Tableau II.6	pH du lessivage de la boue brute.	49
Tableau II.7	Composition chimique en oxydes de la boue calcinée	53
Tableau II.8	Taux d'humidité des boues calcinées	56
Tableau II. 9	Acidité de la boue calcinée	57
Tableau II. 10	pH du lessivage de la boue calcinée	58
Tableau II.11	PZC des boues calcinées	58
Tableau II.12	CEC des boues calcinées	60
Tableau III.1	Revue sur les travaux réalisés pour la valorisation des boues d'épuration traitées thermiquement dans la production des liants	72
Tableau III.2	Composition chimique en oxydes des matériaux utilisés.	73
Tableau III.3	Composition minéralogique du clinker produit par la cimenterie de Saida.	74
Tableau III.4	Activité pouzzolanique des boues cuites utilisées	75
Tableau III.5	Surface spécifique Blaine (SSB) des ciments CPJ aux différents ajouts boues cuites.	76
Tableau III.6	Expansion des ciments obtenus CPJ avec ajout boues cuites.	76
Tableau III.7	Consistance des ciments CPJ avec ajout boues cuites.	77
Tableau III.8	Temps de prise des ciments CPJ avec ajout boues cuites.	78
Tableau III.9	Résistances mécaniques des ciments CPJ avec ajout boues cuites	80
Tableau III.10	Intensité DRX premier pic de la portlandite dans les CPJ ajouts boues cuites	85
Tableau IV.1	Présentation de la phase active Lambda cyhalothrine du pesticide 05EC (Sanco, 2011).	96
Tableau IV.2	Paramètres cinétiques du procédé d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute.	103

Tableau IV.3	Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire du procédé d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute.	106
Tableau IV.4	Paramètres de linéarisation des modèles d'adsorption de la boue urbaine	113
Tableau IV.5	Paramètres de linéarisation de l'équilibre de distribution de lambda cyhalothrine	116
Tableau IV.6	Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du pesticide Lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute..	116
Tableau IV.7	valeurs optimales du pH du milieu pour l'adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues urbaines calcinées.	119
Tableau IV.8	Paramètres cinétiques des modèles de pseudo premier ordre et du second pseudo ordre appliqués au procédé d'adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues urbaines calcinées.	122
Tableau IV.9	Paramètres cinétiques du modèle Elovich appliqué au procédé d'adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues urbaines calcinées.	123
Tableau IV.10	Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire du procédé d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue calcinée	124
Tableau IV.11	Paramètres de linéarisation des modèles d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue calcinée	129
Tableau IV.12	Paramètres de linéarisation de l'équilibre de distribution de lambda cyhalothrine	131
Tableau IV.13	Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue calcinée à 700°C.	131
Tableau IV.14	Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées à 900°C.	132
Tableau IV.15	Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées à 1000°C.	132
Tableau V.1	Principales caractéristiques physico-chimiques du colorant MR3X	145
Tableau V.2	Courbe d'étalonnage du colorant MR3X.	146
Tableau V.3	Constantes cinétiques d'adsorption du MR3X sur la boue urbaine obtenues pour les différents modèles cinétiques.	150

Tableau V.4	Modélisation d'adsorption de Langmuir et de Freundlich à pH= 2 du MR3X sur la boue urbaine.	153
Tableau V.5	Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du MR3X sur la boue urbaine.	155
Tableau V.6	Constantes cinétiques d'adsorption du MR3X sur B- 900 et B- 1000	160
Tableau V.7	Modélisation d'adsorption de Langmuir et de Freundlich du MR3X sur les cendres de boue obtenues à différentes températures.	165
Tableau V.8	Grandeurs thermodynamiques d'adsorption du MR3X sur B-900 et B-1000.	167

ABREVIATIONS :

CaOL : Chaux libre

CPJ : Ciment Portland aux aJouts

MNP : Micro et Nano Plastiques

MVS : Matière Volatile Sèche

PAF : Perte Au Feu

STEP : Station d'Épuration

NOTATIONS CHIMIQUES CIMENTIERES :

Composé	Formule chimique	Notation
Silice	SiO ₂	S
Alumine	Al ₂ O ₃	A
oxyde Ferrique	Fe ₂ O ₃	F
Chaux	CaO	C
Eau	H ₂ O	H
Magnésie	MgO	M
oxyde de potassium	K ₂ O	K
oxyde de sodium	Na ₂ O	N
Silicate triCalcique	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
Silicate biCalcique	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Aluminate triCalcique	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
AluminoFerrite tétraCalcique	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

INTRODUCTION GENERALE

Dans un contexte où le bon état environnemental et les enjeux de santé liés à l'eau préoccupent de plus en plus les politiques des gouvernements, surtout dans les pays où l'eau commence à devenir rare, la qualité de l'eau traitée est un sujet qui a alimenté de nombreuses problématiques et recherches (Silva, 2023). Les systèmes de traitement de l'eau que nous utilisons aujourd'hui sont relativement performants et évoluent pour s'adapter aux nouvelles sources de pollution et aux normes en vigueur. Cependant le principal déchet produit par les stations de traitement d'eau, à savoir, les boues d'épuration, sont aussi une matière relativement complexe dont le traitement et le devenir sont à considérés (Huang, *et al.*, 2024, Li, *et al.*, 2024, Di Giacomo, *et al.*, 2022).

Les boues contiennent des éléments fertilisants et peuvent être source d'énergie (Jolliet *et al.*, 2005). En quelques dizaines d'années, ces boues sont passées du statut de déchet au statut de produits valorisables (Capodaglio, *et al.*, 2023). Des traitements mécaniques, biologiques et thermiques ont été mis au point pour transformer, valoriser les boues et réduire leur volume (Abdelwahab *et al.*, 2020 ; Chang *et al.*, 2020, Descoteaux, 2024). Cependant la problématique du traitement des boues est un peu différente dans nos villes qui n'ont pas forcément les moyens ou les compétences pour traiter ces boues et de les valoriser (Hamlat, *et al.*, 2022).

D'une part nous sommes confrontés au problème de l'accumulation de cette matière en quantités importantes qui va détériorer notre écosystème (Rusănescu, *et al.*, 2022). D'autre part la pollution des eaux de surface prend de plus en plus de l'ampleur à cause du développement technologique et industriel. Cette pollution des eaux et des sols existe par injection de certains produits chimiques d'origine industrielle ou agricole dans le milieu aquatique (Saravanan, *et al.*, 2022). La pollution constitue donc un sujet majeur de santé publique et de l'environnement. Les principaux polluants des eaux qui ont été mis en considération dans ce travail sont les pesticides et les colorants. Les pesticides sont d'une nécessité inévitable pour les agriculteurs, car ils permettent l'intensification des produits agricoles afin de couvrir la hausse en demande de ces produits dans les marchés. Les pesticides ont un avantage de protection des cultures contre les parasites, mais malheureusement, ils peuvent pénétrer dans le sol et atteignent les eaux souterraines ou se déversent dans les cours d'eau par drainage (Kocaman *et al.*, 2022 ; Sanz-Santos *et al.*, 2022). Les colorants issus des différentes industries notamment celle du textile constituent une menace sérieuse pour la qualité de l'eau car ce sont des substances non biodégradables et décolorent l'eau même à des très faibles concentrations (Akter, *et al.*, 2023). Les conséquences du contact direct avec ces substances organiques sur la santé humaine sont

cruciales (Hemashenpagam *et al.*, 2023). Elles peuvent causer de nombreuses maladies, telle que la nausée, l'irritation et même le cancer (Miri *et al.*, 2021).

Pour préserver la qualité de l'eau et protéger l'environnement, il est nécessaire de mettre en place des procédés efficaces de traitement des eaux avant leur rejet dans le milieu naturel. Le traitement des eaux contaminées a fait l'objet de plusieurs travaux afin de réduire l'intensité de la matière organique contenue dans ces eaux (Anderson, *et al.* 2023). Ces traitements peuvent prendre différentes formes : processus physiques, chimiques ou biologiques (Saravanan, *et al.*, 2021). Le choix d'un procédé pour le traitement des rejets dépend d'un certain nombre de paramètres dont le plus important consiste en l'efficacité et le prix de revient (Ahmaruzzaman, *et al.*, 2024). Dans ce contexte, l'adsorption qui a été appliquée dans ce travail, est considérée comme un moyen efficace de traitement des eaux polluantes, elle est facile à mettre en œuvre et elle a un bas prix de revient (Liu *et al.*, 2012).

L'objectif de cette thèse est de mettre en évidence la boue urbaine issue de la station d'épuration de la ville de Saida (Algérie). Cette boue considérée comme un rejet indésirable est fortement valorisée dans ce travail, elle a été utilisée à l'état brute et calcinée à des températures de 900 et 1000 °C. Elle a été appliquée avec succès dans deux volets différents : le premier est celui de la fabrication du ciment portland en l'introduisant comme un additif à cause de son apport en silice. Le second volet est celui de traitement des eaux. Les boues brute et calcinée ont montré qu'elles possèdent un pouvoir de rétention des espèces polluantes, en adsorbant le pesticide Lambda Cyhalothrine et le colorant synthétique MX3R en solution aqueuse.

Pour mieux cerner les objectifs que nous avons fixés dès le départ, cette présente thèse est articulée autour de cinq chapitres. Le premier chapitre est une synthèse bibliographique comprend des notions sur les boues en général. Dans cette partie aussi, nous avons discuté la toxicité des polluants tels que les pesticides et les colorants ainsi que leurs effets sur l'environnement et enfin, nous finalisons avec l'étude du mécanisme d'adsorption.

Le deuxième chapitre est consacré à la caractérisation des différents adsorbants issus de la boue urbaine et qui ont été préparés au laboratoire LMAE avant et après traitement thermique. Plusieurs analyses ont été testées parmi elles, la composition chimique, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge FTIR, la mesure de la surface spécifique, la caractérisation morphologique (MEB), la capacité d'échange cationique (CEC) et le point de charge nulle (PCN).

Le troisième chapitre a été réservé à la valorisation de la boue urbaine cuite en tant que composé additif dans la fabrication du ciment.

Le quatrième chapitre fait le point sur l'élimination d'un pesticide Lambda Cyhalothrine par la boue brute et celle calcinée à 900 et 1000 °C. Plusieurs facteurs ont été étudiés, notamment l'effet de pH, le temps de contact et la température. Aussi, plusieurs modèles ont été appliqués pour mieux décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Le dernier chapitre discute l'élimination du colorant MX3R par la boue urbaine brute et traitée thermiquement. Les isothermes d'adsorption ont été décrites par des modèles mathématiques classiques Langmuir et Freundlich ainsi que le modèle combiné Langmuir- Freundlich à trois paramètres. L'étude cinétique et thermodynamique d'adsorption ont été aussi examinées.

Enfin nous terminons notre travail par une conclusion générale dans laquelle les principaux données et résultats issus de la grande partie expérimentale sont résumés.

Références Bibliographiques

- Abdel Wahaab, R., Mahmoud, M., van Lier, J. B. (2020) Toward achieving sustainable management of municipal wastewater sludge in Egypt: The current status and future prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 127, 109880.
- Ahmaruzzaman, M., Mishra, S. R., Gadore, V., Yadav, G., Roy, S., Bhattacharjee, B., ... & Kumari, K. (2024). Phenolic Compounds in Water: From Toxicity and Source to Sustainable Solutions-An Integrated Review of Removal Methods, Advanced Technologies, Cost Analysis, and Future Prospects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 112964.
- Akter, T., Protity, A. T., Shaha, M., Al Mamun, M., & Hashem, A. (2023). The impact of textile dyes on the environment. In *Nanohybrid Materials for Treatment of Textiles Dyes* (pp. 401-431). Singapore: Springer Nature Singapore.
- Anderson, L. E., DeMont, I., Dunnington, D. D., Bjorndahl, P., Redden, D. J., Brophy, M. J., & Gagnon, G. A. (2023). A review of long-term change in surface water natural organic matter concentration in the northern hemisphere and the implications for drinking water treatment. *Science of The Total Environment*, 858, 159699.
- Capodaglio, A. G., & Callegari, A. (2023). Energy and resources recovery from excess sewage sludge: A holistic analysis of opportunities and strategies. *Resources, Conservation & Recycling Advances*, 19, 200184.
- Chang, H., Zhao, Y., Zhao, S., Damgaard, A., Christensen, T. H. (2022). Review of inventory data for the thermal treatment of sewage sludge. *Waste Management*, 146, 106–118.
- Descoteaux, J. (2024). Potentiel énergétique des centres d'épuration. Rapport d'etude, HEC Montréal.
- Di Giacomo, G., & Romano, P. (2022). Evolution and prospects in managing sewage sludge resulting from municipal wastewater purification. *Energies*, 15(15), 5633.
- Hamlat, A., Kadri, C. B., Sekkoum, M., Guidoum, A., & Remada, A. (2022). Multi-criteria decision-making approach for selecting an alternative wastewater treatment plant site in urban areas of Laghouat (North-Central Algeria). *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 7(4), 511-530.

- Hemashenpagam, N., & Selvajeyanthi, S. (2023). Textile dyes and their effect on human beings. In *Nanohybrid Materials for Treatment of Textiles Dyes* (pp. 41-60). Singapore: Springer Nature Singapore.
- Huang, Y., Chen, Z., Liu, Y., Lu, J. X., Bian, Z., Yio, M., . . . Poon, C. S. (2024). Recycling of waste glass and incinerated sewage sludge ash in glass-ceramics. *Waste Management*, 174.
- Jolliet O., Saadé M., Crettaz P. (2005) *Analyse du cycle de vie : comprendre et réaliser un écobilan*, PPUR presses polytechniques, 242.
- Kocaman K., Yetis U., Dilek F. B. (2022) Investigating the effect of solids retention time on pesticides removal in an activated sludge process. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 29, 100784.
- Li, X., Yuan, S. J., Cai, C., Li, X. W., Wu, H. B., Shen, D., . . . Xu, Z. X. (2024). A 20-year shift in China's sewage sludge heavy metals and its feasibility of nutrient recovery in land use. *Environmental Pollution*, 341.
- Liu, F., Chung, S., Oh, G., & Seo, T. S. (2012) Three-dimensional graphene oxide nanostructure for fast and efficient water-soluble dye removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 922–927.
- Miri, Z., Elhami, S., Zare-Shahabadi, V., & Jahromi, H. J. (2021). Fe₃O₄@ PDA@ PANI core-shell nanocomposites as a new adsorbent for simultaneous preconcentration of Tartrazine and Sunset Yellow by ultrasonic-assisted dispersive micro solid-phase extraction. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 262, 120130.
- Rusănescu, C. O., Rusănescu, M., & Constantin, G. A. (2022). Wastewater management in agriculture. *Water*, 14(21), 3351.
- Sanz-Santos E., Alvarez-Torrellas S., Larriba M., Calleja-Cascajero D., García J. (2022) Enhanced removal of neonicotinoid pesticides present in the Decision 2018/840/EU by new sewage sludge-based carbon materials. *Journal of Environmental Management*, 313, 115020.
- Saravanan, A., Kumar, P. S., Jeevanantham, S., Karishma, S., Tajsabreen, B., Yaashikaa, P. R., & Reshma, B. (2021). Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic

pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development. *Chemosphere*, 280.

Saravanan, A., Kumar, P. S., Hemavathy, R. V., Jeevanantham, S., Harikumar, P., Priyanka, G., & Devakirubai, D. R. A. (2022). A comprehensive review on sources, analysis and toxicity of environmental pollutants and its removal methods from water environment. *Science of The Total Environment*, 812, 152456.

Silva, J. A. (2023). Wastewater treatment and reuse for sustainable water resources management: a systematic literature review. *Sustainability*, 15(14), 10940.

CHAPITRE I

Revue Bibliographique

‘ with the right tools and understanding, even the most complex waste can be analysed, understood, and turned into valuable materials ’

Yuan T. Lee (*Prix Nobel de Chimie, 1986*)

Sommaire	
I.1 Introduction	7
I.2 Les boues de station d'épuration	7
2.1 Définition	7
2.2 Types de boues	8
2.3 Caractéristiques physicochimiques des boues STEP urbaines	8
2.4 Composition des boues	9
2.5 Devenir des boues	9
I.3 Notions sur la pollution	11
3.1 Définition	11
3.2 Les sources de pollution des eaux	11
I.4 Généralités sur les colorants	14
4.1 Définition	14
4.2 Nature des colorants	14
4.2.1 Colorant naturels	14
4.2.2 Colorants synthétiques	15
4.3 Classification des colorants	15
4.3.1 Classification chimique	15
4.3.2 Classification tinctoriale	17
4.4 Dangers de colorants	18
I.5 Généralités sur les pesticides	19
5.1 Classification des pesticides	19
5.1.1 Premier système de classification	20
5.1.2 Deuxième système de classification	20
5.2 Les différents processus de contamination	21
5.2.1 Impact sur l'air	21
5.2.2 Impact sur l'eau	22
5.2.3 Impact sur l'homme	22
I.6 Méthodes de traitement des rejets liquides	22
I.7 Généralités sur l'adsorption	23
7.1 Définition	23
7.2 types d'adsorption	23
7.2.1 Adsorption Chimique (ou Chimisorption)	23

7.2.2 Adsorption Physique (ou Physisorption)	24
7.3 Description du phénomène d'adsorption	24
7.4 Facteurs influençant l'adsorption	25
7.4.1 Surface spécifique du matériau	25
7.4.2 Nature de liaison adsorbat-adsorbant	26
7.4.3 Temps de contact entre le solide et la solution	26
7.4.4 Affinité du solide pour la substance en solution	26
7.4.5 Nature de l'adsorbant	26
7.4.6 Nature du solvant	27
7.4.7 Nature de l'adsorbat	27
7.5 Isothermes d'adsorption	27
7.5.1 Classification des isothermes	27
7.6 Modélisation d'adsorption	29
7.6.1 Modèle de Langmuir	30
7.6.2 Modèle de Freundlich	30
7.7 Cinétique d'adsorption	31
7.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre	31
7.7.2 Modèle du pseudo-second ordre	32
Références bibliographiques	33

I.1 Introduction

La revue bibliographique présentée dans ce chapitre est formée en plusieurs parties : dans la première les notions importantes concernant les boues de station d'épuration urbaines ont été discutées. Ensuite nous avons présenté la pollution de l'eau causée par les polluants organiques plus précisément, le pesticides et les colorants issus des industries de textile qui sont très néfastes à la santé humaine et qui nécessitent un traitement préalable avant son rejet dans la nature. Nous avons mentionné à la fin notre technique adoptée pour le traitement des eaux contaminées, l'adsorption, qui est une méthode de dépollution efficace et non destructive.

I.2 Les Boues de Station d'Épuration

I.2.1 Définition

Les boues d'épuration (urbaines ou industrielles) sont le principal déchet produit par une station d'épuration à partir des effluents liquides. Ces sédiments résiduels sont surtout constitués de matière organique (bactéries mortes) de matière organique animale, végétale et minérale humide. Une installation moyenne de gestion des eaux usées produit environ 40g de matière sèche par jour et par habitant (Raclavská *et al.*, 2023).

D'une manière générale, les eaux usées entrant dans une station d'épuration prennent le nom de « boue ». Les boues passent par différents stades et prennent différents noms (boues primaires, boues secondaires, etc.) (Houillon & Jolliet, 2005). Les boues résiduelles (figure I.1) sont issues de STations d'EPuration (STEP) dédiées au traitement des eaux usées domestiques ou urbaines ainsi que d'autres installations traitant des eaux usées de composition similaire à celles des eaux usées domestiques et urbaines.



Figure I.1 : Boue résiduelle d'épuration (lit de séchage STEP Saida)

I.2.2 Types de boues

On distingue différents types de boues selon les moyens pratiqués pour les séparer de l'eau du milieu boueux.

- Les boues primaires sont principalement générées à partir des étapes préliminaires (clarificateur primaire) du traitement des eaux usées, où des méthodes physico-chimiques sont utilisées pour éliminer les matières en suspension, la matière organique et divers polluants (Sakaveli, et al., 2023 ; Nielsen & Stefanakis, 2020).

- Les boues biologiques : Cette expression désigne les boues qui résultent d'un traitement dit "biologique" ; par l'oxygénation vigoureuse du milieu par des aérateurs ou surpresseurs (elles sont en grande partie constituées de cadavres de microorganismes aérobies) (Heindl, 2024).

- Les boues physico-chimiques : elles ressemblent aux boues primaires sauf que ces boues contiennent souvent une concentration de coagulants chimiques (comme l'alun ou le chlorure ferrique) et autres agents flocculants pour agglomérer les fines particules et améliorer la décantation.

I.2.3 Caractéristiques physicochimiques des boues STEP urbaines

La composition des boues d'épuration varie suivant plusieurs critères.

✓ Le taux de matière sèche (ou la siccité)

Une boue ayant une siccité de 15 % présente de facto un taux d'humidité de 85 %. La matière sèche des boues d'épuration est constituée à la fois de matière organique et de matière minérale.

✓ Le taux de matières volatiles sèches (MVS)

C'est la part de la matière sèche pouvant facilement être biodégradable. Ainsi, plus ce taux de MVS est élevé et plus la capacité à produire du biogaz est importante.

✓ La consistance des boues

La consistance des boues dépend de leur taux de matière sèche. On distingue 4 niveaux de consistance :

Les boues liquides : elles présentent une siccité de 0 à 10 %

Les boues pâteuses : elles présentent une siccité de 10 à 25 %

Les boues solides : elles présentent une siccité de 25 à 85 %

Les boues sèches : elles présentent une siccité supérieure à 85 %

I.2.4 Composition des boues

La composition des boues résiduelles est fonction de nombreux paramètres notamment de la composition des eaux usées, du caractère du réseau d'assainissement, du type de traitement des eaux et des boues. Une boue est composée d'eau ; bactérie ; matière organique et de matière minérale (Delgado & Albazi, 2014).

Les boues peuvent contenir des métaux lourds (Fytli & Zabaniotou, 2008) et traces de produits toxiques (Franco, *et al.*, 2023), mais contiennent du carbone organique et ont des vertus fertilisantes (Calzone, *et al.*, 2024). En France par ex : elles sont à plus de 70% valorisées sur les sols agricoles. Elles peuvent aussi être méthanisées pour produire du biogaz (valorisé en électricité ou chaleur ; le digestat étant souvent ensuite utilisé comme fertilisant, car encore riche en azote et en phosphore). Les boues peuvent aussi être incinérées, seules ou avec des ordures ménagères (Mejias *et al.*, 2021).

Avec le développement de la science, la composition de boues a changé, par exemple, elles contiennent moins de mercure ou de plomb, mais beaucoup de nouveaux micropolluants, biocides, adjuvants, micro- et nanoplastiques (MNP), médicaments et résidus médicamenteux (Malmborg & Magnér, 2015) et leurs métabolites (dont nonylphénols, platinoïdes), radionucléides, microbes antibiorésistants...) (Mejias *et al.*, 2021).

I.2.5 Devenir des Boues

En 2015, le taux de production annuel mondial des boues d'épuration a été estimé à 45 millions tonnes en matière sèche (Zhang, Hu, *et al.*, 2017). Selon Shanmugam *et al.* (Shanmugam *et al.*, 2022), la production mondiale de boues d'épuration devrait atteindre 127,5 millions de tonnes en matière sèche d'ici 2030. Actuellement, la Chine est le plus grand producteur de boues d'épuration (Di Giacomo & Romano, 2022), qui atteindra 80 millions de tonnes par an en matière sèche d'ici 2025 (Wang *et al.*, 2021).

L'Union européenne (UE) a généré 231 Millions de Tonnes de boues d'épuration urbaines en 2020 (Lombardi & Castaldi, 2024). Les données indiquent aussi un niveau plus élevé de production d'environ 12 Millions de Tonnes annuellement aux États-Unis et en Indonésie (Pang, *et al.*, 2023).

Ces quantités peuvent devenir dans un avenir proche ingérable. Ainsi, le recyclage des boues qui a longtemps été considéré comme un aspect secondaire du traitement des eaux usées, révèle maintenant toute son importance.

a. L'incinération

L'incinération représente 15% à 20% du tonnage des boues, mais induit de forts coûts pour les exploitants des stations d'épuration. Les déchets sont brûlés dans une chambre à très haute température (de préférence à 1200°C) avec une fourniture suffisante en oxygène pour oxyder tous les matériaux organiques. Elle peut ainsi détruire 99,9 % des déchets organiques (y compris les composés organiques chlorés). Efficace si elle est convenablement utilisée (Havukainen, *et al.*, 2022), pour réduire le volume des boues d'épuration tout en produisant de la chaleur et/ou de l'électricité, mais aussi des cendres comme résidu (Havukainen *et al.*, 2022). Ainsi, le volume des boues d'épuration peut être considérablement réduit d'environ 85 à 90 % (Descoteaux, 2024), la masse de 60 à 90 % (Lynn *et al.*, 2015) et la matière organique de près de 100 % (Fruergaard & Astrup, 2011 ; Leckner, 2015). L'incinération ainsi que la mise en décharge sont les deux principales approches de traitement/élimination des boues d'épuration dans le monde (Kasina *et al.*, 2021).

b. La mise en décharge

La mise en décharge représente 20 à 25% du tonnage, et n'être réservée qu'aux déchets ultimes. Or les boues ne correspondent pas à des déchets ultimes puisqu'elles sont valorisables (source nutritive, énergie...). Aussi, le Centre d'Enfouissement Technique (CET) ou Centre de stockage des déchets (CSD) qui présente qu'une solution de dernier recours, n'est pas sans danger pour l'environnement et la santé. Elle est donc assez mal perçue. En code de l'environnement français, les centres d'enfouissement technique ne sont autorisés à recevoir que des déchets ultimes. D'après cette réglementation, les boues d'épuration, ne constituant pas des déchets ultimes, ne sont donc théoriquement plus admises en CET, excepté lorsque leur composition les rendent incompatibles avec une autre valorisation (concentration en métaux lourds), et seulement si elles présentent plus de 30% de scissité (Reverdy et Pradel, 2010). Il est établi que la mise en décharge des boues influence directement la production de lixiviats ainsi que les émissions de CO₂ dans l'atmosphère (Barberio *et al.*, 2013). Plusieurs études d'Analyse de Cycle de Vie sur la gestion des déchets organiques, démontrent que la mise en décharge des biodéchets doit être évitée au profit d'autres options de traitement, car elle ne constitue pas une approche environnementale efficace (Krutwagen *et al.*, 2008). Il est à noter que les déchets résiduels sont éliminés selon leur nature : de classe 1 (déchets dangereux ou industriels spéciaux), de classe 2 (déchets ménagers et assimilés) et de classe 3 (déchets inertes).

c. L'épandage

Il se fait sur terres agricoles et représente 55 à 65% du tonnage des boues. Il s'agit de la voie privilégiée pour le recyclage des boues d'épuration depuis 1975 en raison de l'intérêt agronomique de celles-ci. L'épandage des boues d'épuration est reconnu comme une méthode potentielle de recyclage des ressources et de restitution de l'azote (N) et du phosphore (P) aux sols (Yang *et al.*, 2024).). L'application de boues d'épuration en agriculture a démontré son efficacité dans l'amélioration des rendements des cultures et enrichir les sols en nutriments, en substituant partiellement les engrais chimiques (Faubert *et al.*, 2019 ; Zhang *et al.*, 2023). Par conséquent, l'épandage est considéré comme une pratique écologiquement responsable et durable pour l'élimination des boues d'épuration (Turner *et al.*, 2022).

Cependant, l'épandage des boues d'épuration en agriculture présente des risques environnementaux potentiels en raison de la présence de composants chimiques nocifs dans les boues, qui peuvent s'accumuler dans les cultures et les animaux à travers la chaîne alimentaire (Bouriou *et al.*, 2015 ; Yang *et al.*, 2023). Une application prolongée des boues d'épuration a également été associée à une augmentation de la biodisponibilité des métaux lourds dans les sols (Singh et Agrawal, 2008).

I.3 Notions sur la Pollution

I.3.1 Définition

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie, à travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Par exemple, la pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines.

I.3.2 Les sources de la pollution des eaux

L'eau dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les 3 états : solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux.

a. Source urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les $\frac{3}{4}$ des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les eaux de toilette et de nettoyage (eaux ménagères). Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun (Stumm, 1992).

b. Source industrielle

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple : la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc. (Burrows *et al.*, 2002). Les effluents industriels peuvent générer des pollutions organiques issus des industries agro-alimentaires, papeteries, usines de textiles, ou minérales provenant des industries métallurgiques.

c. Source agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité des cours d'eau (Mejias *et al.*, 2021). Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés.

d. Source microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives (Crini & Badot, 2007).

e. Pollution par colorants

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, encre, plastique, papier, cosmétique, tannerie, et sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants est que leur couleur affecte énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués.

L'industrie du textile est grande consommatrice d'eau pour les phases de teinture des tissus. Les eaux de rinçage sont chargées en colorants. Ces effluents de colorant sont fortement stables et récalcitrant à la biodégradation (Renault, 2010). Un certain nombre de colorants est reconnu dangereux pour la santé publique tel que le Rouge de Nylosane et le Jaune de Supranol (Kapanga et al., 2024). L'élimination de la couleur est un problème crucial pour l'environnement. Ces colorants sont difficiles à dégrader à cause de leurs structures complexes et de leurs propriétés xénobiotiques. La présence de colorants dans l'eau, même à basse concentration, est très visible et indésirable. Elle réduit la pénétration de la lumière, ce qui donne des effets dérogatoires sur la photosynthèse (Al-Tohamy *et al.*, 2022).

f. Pollution par les pesticides

Il n'y a nul doute de l'intérêt dont revêt l'utilisation des pesticides dans les domaines agricoles et sanitaires. Avec les six milliards et quelques centaines de millions d'habitants actuellement dans le monde, le recours à une agriculture véritablement "clean " pour les nourrir tous serait une utopie. L'utilisation des pesticides est donc un mal nécessaire dont on ne peut s'en débarrasser. L'enjeu capital serait en conséquence, de les utiliser avec un impact sur l'environnement ramené au strict minimum. L'utilisation des pesticides à travers le monde a connu une nette évolution, sans pour autant tenir compte, comme il se doit, de leurs impacts sur la santé et sur l'environnement. Certains de ces produits se caractérisent par leurs spectres de toxicité très étendus, leur bioaccumulation et leur persistance dans les différents milieux naturels et les chaînes alimentaires.

En effet, plusieurs études ont montré l'existence des pesticides sous leur forme initiale ou sous forme de résidus dans différents compartiments de l'environnement (eaux de surface, eaux souterraines, sols, etc.) ainsi que dans les produits agricoles. Il va de pair que la contamination de l'environnement par les pesticides expose tout un chacun à des niveaux variables de ces produits qui peuvent avoir des impacts négatifs sur la santé et le bien-être des populations (Inserm, 2013). Depuis les années 40, les premiers pesticides sont apparus sur le

marché, avec des résultats très positifs quant à l'augmentation des rendements agricoles permettant le contrôle efficace des microorganismes nuisibles pour les cultures. Vingt ans plus tard, les premières accusations d'atteinte à la santé et à l'environnement se firent entendre.

A ce propos, le rapport des Nations Unies publié en 2004 par le FAO (Food and Agriculture Organisation), PNUD (Programme des Nations Unies pour le Développement) et par L'OMS (Organisation Mondiale de Santé) signale que le nombre d'intoxication par les pesticides est estimé de 1 à 5 millions de cas chaque année. Par ailleurs, on compte environ 220.000 décès dus aux pesticides par an dans le monde (Inserm, 2021). Si les pays en développement n'utilisent que 25% des pesticides produits dans le monde, 99% des intoxications dues à ces produits phytosanitaires se sont produites dans ces pays et particulièrement en zone rurale, le plus souvent dues à la mauvaise manipulation des produits (dosage, stockage).

I.4 Généralités sur les colorants

I.4.1 Définition

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autres corps. Il est un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude...) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes sont synthétiques issues des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille (Perin & Pcheref, 1999).

I.4.2 Nature des colorants

Les Colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en générale organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation. Il existe deux types de colorants :

I.4.2.1 Colorants naturels

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau

a. Les colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne peut se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux tels que Al, Fe, Co, Cr avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile.

b. Les colorants de cuve

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant caractéristique commune d'être insoluble dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres.

I.4.2.2 Colorants synthétiques

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèses sont communément appelés colorants de goudron de houille. A partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en générale, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogènes du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers.

I.4.3 Classification des colorants

Les principales classifications les plus couramment rencontrées dans l'industrie, sont basées sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.4.3.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupe chromophore. Il est à signaler que le colorant anthraquinoniques faisant objet de cette étude.

a. Colorants anthraquinoniques

Ces colorants sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène (Figure I.2) montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino (Hedaytullah, 1976).

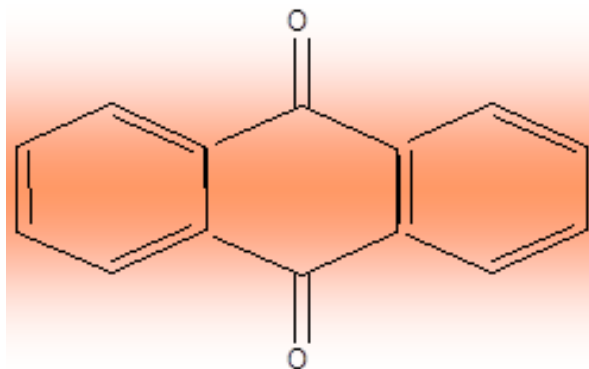


Figure I.2 : Squelette anthraquinonique.

b. Colorants azoïques

Les colorants azotés sont les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile, ils sont des composés organiques contenant un groupe azoté (figure I.3) qui s'avère être stable comme colorants de textile (Winnacker & Kucgler, 1968). Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène qui font que leur utilisation dans l'industrie textile soit très répandue (Bandaro, 1999).

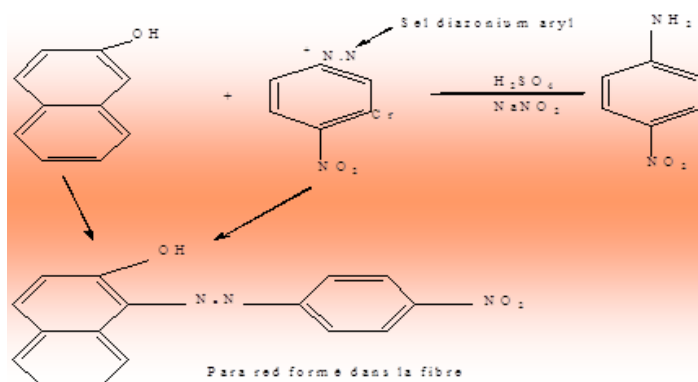


Figure I.3 : Squelette azoïque

c. Colorants du diphenylméthane et du triphénylméthane

Ces colorants représentent une catégorie beaucoup moins importante que celle des composés azoïques et anthraquinoniques. La principale application est la coloration du papier pour laquelle le caractère du résultat obtenu n'est pas un handicap majeur (Ghezzar, 2007 ; Capon & Courilleau, 1999).

d. Colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (figure I.4) (Guivarch, 2004).

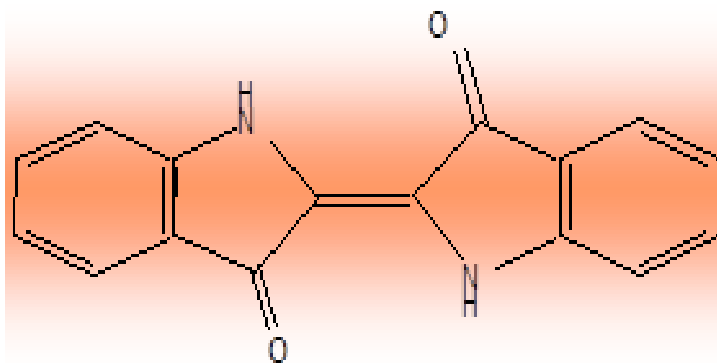


Figure I.4 : Squelette indigoïde.

e. Colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire (figure I.5), caractérisée par la présence d'un groupe nitro(-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Miocque *et al.*, 1982).

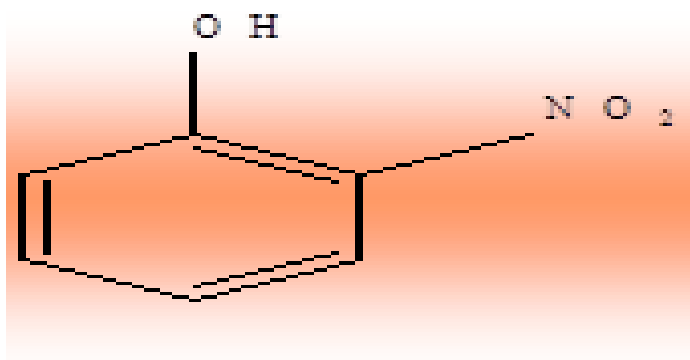


Figure I.5 : Squelette de nitrosés.

I.4.3.2 Classification tinctoriale

a. Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates (figure I.6), ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles (Guivarch, 2004).

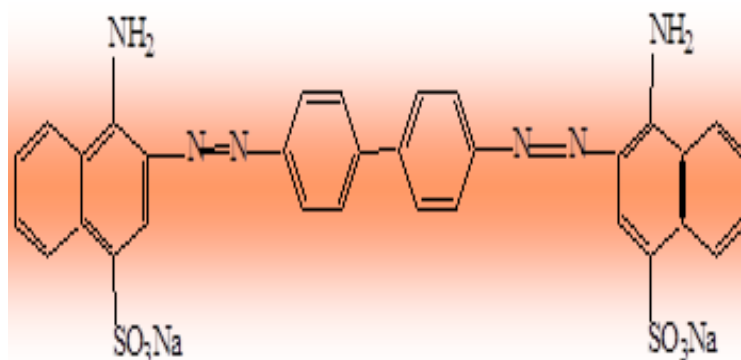


Figure I.6 : Squelette de Rouge Congo.

b. Colorants basiques ou cationiques

Ces colorants sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane (figure I.7). Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes (Guivarch, 2004).

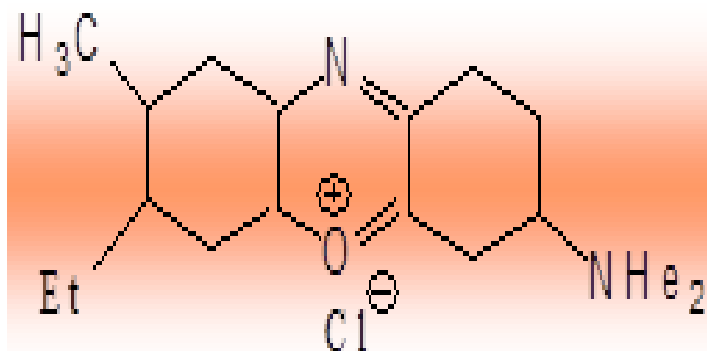


Figure I.7 : Squelette de bleu Capri.

c. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides (Roberts & Chserio, 1977).

I.4.4 Dangers des colorants

Eutrophisation : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop

importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

Sous-oxygénation : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau (Willmott, *et al.*, 1998).

Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Barclay & Buckley (2000) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.5 Généralités sur les pesticides

Vu l'accroissement de sa population, l'Algérie compte améliorer sa production agricole dans le but de résoudre les problèmes de nutrition. Pour ce faire, l'Algérie a utilisé les nouvelles technologies mais aussi, afin de protéger ses récoltes, elle a opté pour l'utilisation d'insecticides. Les insecticides sont une famille qui fait partie des pesticides. Ces derniers constituent les seuls composés chimiques toxiques produits par l'homme et utilisés de façon délibérée sur de grandes surfaces.

Le terme « pesticide » se veut générique en ce sens qu'il inclut les herbicides, les fongicides, les rodenticides et les insecticides. Les pesticides peuvent être associés à deux conséquences ; la toxicité dans l'environnement en raison de leur stabilité et mobilité, et les effets à long terme sur les organismes vivants (Calvet, 2005).

I.5.1 Classification des pesticides

En général les substances actives sont classées en fonction de :

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

Ce qui nous donne en somme deux systèmes de classification :

I.5.1.1 Premier système de classification

Il existe principalement trois grandes familles :

✓ **Les fongicides**

Très fréquemment employés contre les maladies cryptogamiques, les fongicides assurent une excellente protection contre le développement des champignons parasites et permettent l'obtention de plantes saines (Bouttron *et al.*, 2009).

✓ **Les insecticides**

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

✓ **Les herbicides**

Ce sont les plus utilisés dans le monde en tonnage et en surface (Djabbar, 2002) ; ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes des cultures.

I.5.1.2 Deuxième système de classification :

Cette classification est basée sur la nature chimique de la principale substance active. Nous dénombrons trois principaux groupes chimiques ; à ceux-ci s'ajoutent les triazines, les urées, les amines.

a. Les organochlorés

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

Le dichloro diphenyl trichloro éthane est probablement le plus connu des organochlorés, tant par rapport à son efficacité en tant qu'insecticide dans le contrôle des vecteurs de la malaria ou de la fièvre jaune par exemple, qu'à cause de ses effets nocifs sur les espèces non cibles. Ce qui a contribué à son retrait du marché mondial (Calvet, 2005).

b. Les organophosphorés

Les organophosphorés sont des pesticides utilisés en milieu agricole comme insecticides. Ce sont des esters de l'acide phosphorique dont les noms de substances actives sont le plus souvent identifiables par leur terminaison en "phos" ou en "thion". Les organophosphorés pénètrent dans la plante et ont soit une action de surface et ne sont pas véhiculés dans la plante, soit un effet systémique et diffusent dans la plante. Au niveau de l'insecte, la pénétration des organophosphorés peut se faire par contact, digestion ou inhalation.

Ce sont des molécules neurotoxiques qui bloquent l'activité enzymatique des acétylcholinestérases H et empêchent ainsi la transmission de l'influx nerveux (Calvet, 2005).

c. Les carbamates

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

d. Les pyréthrinoïdes

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

Ce sont des insecticides particulièrement efficaces, dont l'utilisation est très répandue, tant dans le domaine agricole qu'en milieu domestique (Calvet, 2005).

I.5.2 Les différents processus de contamination des pesticides dans l'environnement

Les effets des pesticides sur l'environnement comprennent essentiellement des effets sur les espèces non ciblées (Boland *et al.*, 2004). Les eaux de ruissellement peuvent transporter les pesticides vers les milieux aquatiques, tandis que le vent peut les transporter vers d'autres parcelles affectant potentiellement d'autres espèces. D'autres problèmes sont liés à de mauvaises pratiques en matière de production, de transport et de stockage. Les volumes de pesticides appliqués par hectare ont diminué, dans certains cas jusqu'à 99 %. Cependant, la diffusion mondiale de l'utilisation des pesticides, y compris celle de pesticides plus anciens ou obsolètes qui ont été interdits dans certains pays, a globalement augmenté (Serra, 2015)

I.5.2.1 Impact sur l'air

Les pesticides peuvent contribuer à la pollution de l'air. La dérive des pesticides se produit lorsque des pesticides en suspension dans l'air sous forme de particules sont transportés par le vent vers d'autres zones, pouvant potentiellement les contaminer. Les conditions météorologiques au moment de l'application ainsi que la température et l'humidité relative influencent la propagation du pesticide dans l'air (Serra, 2015).

I.5.2.2 Impact sur l'eau

Il existe quatre voies principales par lesquelles les pesticides atteignent l'eau : cela peut être une dérive hors de la zone prévue pour la pulvérisation, la percolation ou la lixiviation à travers le sol, l'entraînement par les eaux de ruissellement ou un déversement accidentel ou consécutif à des négligences. Les pesticides peuvent aussi être entraînés dans l'eau par l'érosion des sols (Arias-Estévez *et al.*, 2008).

Les facteurs qui influencent la capacité d'un pesticide à contaminer l'eau comprennent sa solubilité dans l'eau, la distance séparant le site d'application des étendues d'eau, les conditions météorologiques, le type de sol, la présence d'une culture en cours de croissance et la méthode d'application utilisée (Papendick *et al.*, 1986).

I.5.2.3 Impact sur l'homme

Les travailleurs agricoles et leurs familles subissent la plus forte exposition aux pesticides par contact direct. Les effets des pesticides sur la santé humaine dépendent de la toxicité du produit chimique et de la durée et de l'ampleur de l'exposition (Christos *et al.*, 2011). Chaque être humain contient des traces de pesticides dans ses cellules graisseuses.

Les pesticides peuvent pénétrer dans l'organisme par inhalation d'aérosols, de poussières et de vapeurs qui contiennent des pesticides, par voie orale en consommant des aliments ou de l'eau, et par contact direct avec la peau (Terziev & Georgieva, 2019). Les produits chimiques peuvent se bio accumuler dans l'organisme au fil du temps.

Les enfants sont plus sensibles aux pesticides, parce qu'ils sont encore en croissance et ont un système immunitaire plus faible que les adultes. Les enfants de moins de six mois sont les plus susceptibles d'être exposés par l'intermédiaire du lait maternel et par l'inhalation de petites particules (Helfrich *et al.*, 1996).

Les effets de l'exposition peuvent aller d'une légère irritation cutanée jusqu'à des maladies congénitales, des tumeurs, des modifications génétiques, des troubles nerveux et sanguins, des perturbations endocriniennes (Lorenz, 2009).

I.6 Méthode de traitement des rejets liquides

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de

dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay & Buckley (2000). Elles se divisent en trois types :

a. Physique

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation et sédimentation),
- Adsorption,
- Osmose inverse et filtration,
- Incinération

b. Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl et H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode compleximétrique,
- Résine échangeuse d'ions.

c. Biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

I.7 Généralités sur l'adsorption

I.7.1 Introduction

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les colorants et les pesticides, des eaux usées. Ajouté à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi. L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant. Pour être réutilisable à des fins séparatives, elle doit être réversible.

I.7.2 Types d'adsorption

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

I.7.2.1 Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une

modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche (Obagha, 2012). Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Elle nécessite de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées (Barka, 2008). La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption (Benaissa, 2012).

I.7.2.2 Adsorption physique (ou physisorption)

Elle se produit à des températures basses et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible. L'interaction du polluant avec la surface peut se faire simplement grâce aux forces d'attraction physiques (interactions intermoléculaires, forces de polarisation, dipôle, forces de van der Waals...) pour aboutir à de l'adsorption de surface. La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement donc avec des liaisons relativement faibles. La physisorption se produit rapidement car aucune énergie d'activation n'est nécessaire. Il n'y a aucune modification de la structure moléculaire et le mécanisme est parfaitement réversible (Obagha, 2012).

I.7.3 Description du phénomène d'adsorption

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

Ces phénomènes de diffusion permettent d'obtenir des informations sur le type de mécanisme et ce sont, en général, les étapes qui limitent les cinétiques d'adsorption (Crini & Badot, 2010). Les phénomènes de diffusion dus à la solution peuvent être négligés dans le cas de solutions homogènes (Obagha, 2012). De même, on peut également négliger les mécanismes d'échanges de chaleur liés au transfert et à la fixation du polluant. La figure I.8 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide (Obagha, 2012)

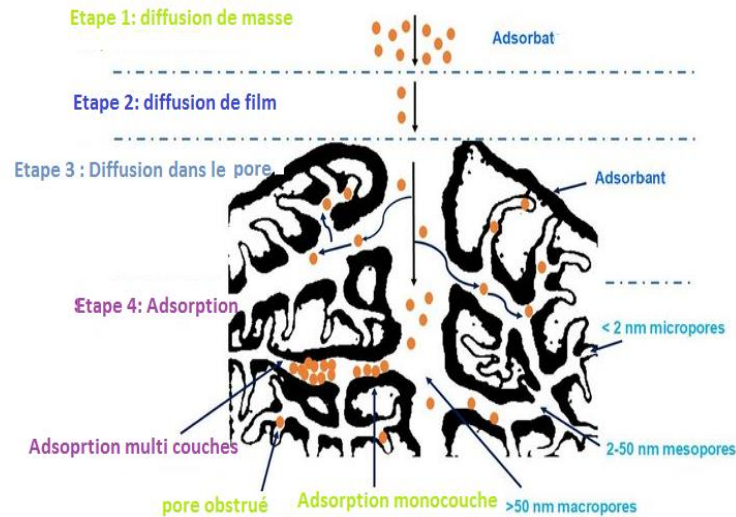


Figure I.8 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Chakhtouna, et al., 2024).

I.7.4 Facteurs influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) (Abouzaid, 2001). Dans ce qui suit, nous citons les plus importants.

I.7.4.1 Surface spécifique du matériau.

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

D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH 5 (Reddad *et al.*, 2002)

I.7.4.2 Nature de liaison adsorbât-adsorbant

La nature de liaison est définie par l'énergie libre d'interaction « G » entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface. Cette énergie est directement mesurable dans le cas de l'adsorption des gaz. Par contre, en milieu aqueux, les techniques calorimétriques n'enregistrent que l'enthalpie différentielle d'adsorption correspondant à la différence des énergies d'adsorption des molécules adsorbées et de désorption de l'eau à l'interface (Neyens *et al.*, 2003).

I.7.4.3 Temps de contact entre le solide et le soluté

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

I.7.4.4 Affinité du solide pour la substance en solution

➤ La compétition entre soluté lorsque la substance étudiée est dans un mélange. Pour l'essentiel, les forces attractives de Van Waals et les forces attractives électrostatiques (coulomb) sont à l'origine de l'adsorption. Par exemple on observe une forte affinité des molécules aromatiques pour la structure graphitique du charbon, et une répulsion des molécules polaires non aromatiques.

➤ Vitesse d'adsorption : alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs sur les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on augmente la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée, la décoloration des solutions par adsorbants solides (Sreelatha *et al.*, 2011).

I.7.4.5 Nature de l'adsorbant

Étant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Les adsorbants en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe, quant à leur surface interne, elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz.

La diffusion du corps adsorbé vers la surface interne s'opère lentement dans le solvant et devient encore plus lente dans les petits capillaires. De ce fait, l'énergie d'adsorption de l'adsorbant est moins importante pour le travail en phase liquide que pour celui en phase gazeuse. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée (Sreelatha *et al.*, 2011).

I.7.4.6 Nature du solvant

Puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature de solvant sur l'adsorption devient très marquée. Le taux d'adsorption est déterminé principalement par la tension inter faciale solide-liquide.

L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique.

L'élution ou désorption de l'adsorbât opération inverse de l'adsorption sera au contraire plus aisée avec un solvant organique qu'avec l'eau.

I.7.4.7 Nature de l'adsorbât

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

En résumé, la capacité d'adsorption augmente lorsque : (Eckerifelder *et al.*, 2011)

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

I.7.5 Isothermes d'adsorption

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

I.7.5.1 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La I.9 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

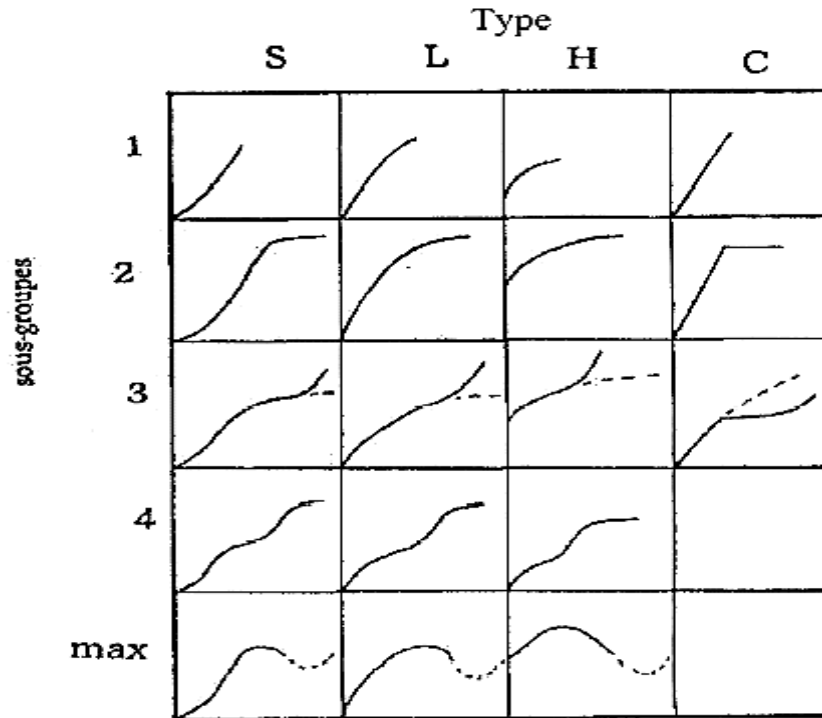


Figure I.9 : Classification des isothermes d'adsorption

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses (Giles *et al.*, 1974). :

- ❖ Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- ❖ Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- ❖ L'orientation des molécules à la surface. Les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- ❖ Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

- Classe L

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

solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

- Classe S

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

- Classe H

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

- Classe C

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

I.7.6 Modélisation de l'adsorption

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

I.7.6.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur les sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées (Figure I.10.a).

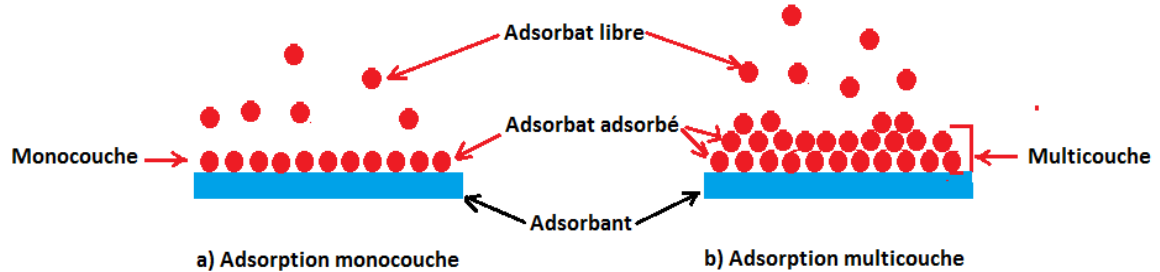


Figure I.10 : Mécanismes d'adsorption a) Monocouche, b) Multicouche

Son équation ci-dessous est applicable à l'adsorption mono-moléculaire (Langmuir, 1916) :

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.1)$$

Où

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

Q_m : capacité d'adsorption à saturation.

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

C_e : concentration à l'équilibre dans la phase liquide

La représentation graphique de cette équation donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (I.2)$$

I.7.6.2 Modèle de Freundlich

Ce modèle établit une relation entre la quantité d'impuretés adsorbée et la quantité restante en phase liquide. Cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption. Elle s'exprime par la relation suivante (Feundlich *et al.*, 1906) :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (I.3)$$

Où

K_F, n : constantes de Freundlich caractéristiques du polluant, paramètre renseigne sur l'adsorption

La linéarisation de cette équation donne :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.4)$$

C'est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. Des valeurs élevées de K_F et $1/n$ traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour les faibles concentrations en soluté.

Cette équation se différencie de la précédente par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interaction entre particules adsorbées. Les paramètres K_F et $1/n$ spécifiques de couples polluant-matériau ont une importance dans la comparaison des performances des matériaux.

L'équation de Freundlich implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface. Selon cette équation, la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation de la concentration ou de la pression. En général, même si elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevées, elle représente bien l'adsorption des composés dilués dans le solvant, ce qui est le cas des pesticides dans l'eau. Contrairement à la modélisation de Langmuir, l'adsorption selon Freundlich est en multicouches (figure I.10.b).

I.7.7 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques (Lagergren *et al.*, 1898 ; Oliveira *et al.*, 2008), nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution aqueuses (Subbaiah *et al.*, 2009).

I.7.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre « modèle de Lagergren » :

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (I.5)$$

Après intégration de l'équation I.5 et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2,303} t \quad (I.6)$$

Où :

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

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

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

I.7.7.2 Modèle du pseudo-second ordre

L'expression de ce modèle est donnée par Ho et Mckay est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (I.7)$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (I.8)$$

Où :

K_2 : constante de vitesse apparente du pseudo second ordre,

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

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

On peut par la suite déterminer la constante de vitesse K_2 d'adsorption qui correspond avec q_e^2 à l'ordonnée à l'origine du tracé de t/q_t en fonction du temps t . La quantité adsorbée calculée q_e est obtenue par la pente de la droite.

Références bibliographiques

Abouzaid A. (2001) Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc.

Arias-Estévez, M., López-Periágo, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.-C. García-Río, L. (2008) The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric. Ecosyst. Environ.* 123.

Bandaro J. (1999) Abatement of azo-dyes and bichlorophenoles mediated by iron-oxides: Mechanism and flow reactor studies, doctorate thesis, University of Peradeniya, Sir Lanka.

Barberio, G., Cutaia, L., & Librici, V. (2013). Treatment and disposal of sewage sludge: comparative life cycle assessment on Italian case study extended abstract. *Environ Eng Manag J*, 12, 7-10.

Barclay S., Buckley C. (2000) Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group, University of Natal Durban, Water Research Commission, South African.

Barka N., (2008) L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de Doctorat, Université Ibn zohr Agadir.

Benaissa A., (2012) Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse de Doctorat Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen.

Boland J., Koomen I., Van lidth J., Jeude D.E., Oudejans J. (2004) Les pesticides compositions, utilisation et risques. Editions Agrodok.

Bourioug, M., Gimbert, F., Alaoui-Sehmer, L., Benbrahim, M., Aleya, L., & Alaoui-Sossé, B. (2015). Sewage sludge application in a plantation: effects on trace metal transfer in soil–plant–snail continuum. *Science of the Total Environment*, 502, 309-314.

Boutron, O., Gouy, V., Touze Foltz, N., Benoit, P., Chovelon, J.M., Margoum, C. (2009) Geotextile fibres retention properties to prevent surface water non point

contamination by pesticides in agricultural areas. *Geotextiles and Geomembranes*, 27, (4).

Burrows H.D., Candle M.L., Santaballa J.A., Steenken S. (2002) *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 67, (2), 71-108.

Calvet R. (2005) *Les pesticides dans le sol*. Édition France Agricole.

Calzone, A., Baldoni, E., Cabassi, G., Toscani, G., Gasparini, A., Casaletta, E., & Picchi, V. (2024). Sewage sludge amendment of rice as a potential alternative to mineral fertilizer: Analyses of physiological, biochemical and molecular mechanisms of plant response. *Plant Physiology and Biochemistry*, 208, 108527.

Capon, M., Courilleau V., Valte. C. (1999) *Chimie des couleurs et des odeurs*, Ed. FOF, Berlin Springer, ISBN 2-9502444-2-4, pp : 14-16.

Chakhtouna, H., Benzeid, H., Zari, N., Qaiss, A. E. K., & Bouhfid, R. (2024). Recent advances in eco-friendly composites derived from lignocellulosic biomass for wastewater treatment. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(11), 12085-12111.

Christos A., Damalas, Ilias G. (2011) *Eleftherohorinoscite, Pesticide Exposure, Safety Issues, and Risk Assessment Indicators*.

Crini G., Badot P.M. (2007) *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Ed. : *Press universitaire de Franche-Comté*, Besançon, 353.

Crini, G., Badot P.M., (2010) *Adsorption Processes and Pollution : Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters*. In: *Presses Universitaires de Franche-Comté*, Besançon.

Descoteaux , J. (2024). *Potentiel énergétique des centres d'épuration*. (Rapport d'etude), HEC Montréal.

Delgado Zambrano, L. F, ALBASI C. (2014) *Médicaments dans l'eau - Présence, risques et potentialités de traitement*. *Médicaments et produits pharmaceutiques* Montréal.

Di Giacomo, G., & Romano, P. (2022). Evolution and prospects in managing sewage sludge resulting from municipal wastewater purification. *Energies*, 15(5633), .

Djabbar K. E. (2002) transformation directe et indirecte de deux herbicides le 2,4-D et le diuron en solution aqueuse, thèse de doctorat, Université de Constantine.

Eckerifelder W W. (1982) Gestion des Eaux Usées Urbaines et industrielles, Technique et documentation Lavoisier.

Al-Tohamy, R., Ali, S. S., Li, F., Okasha, K. M., Mahmoud, Y. A. G., Elsamahy, T., ... & Sun, J. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231, 113160.

Faubert, P., Lemay-Bélisle, C., Bertrand, N., Bouchard, S., Chantigny, M. H., Durocher, S., ... & Villeneuve, C. (2017). Greenhouse gas emissions following land application of pulp and paper mill sludge on a clay loam soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 250, 102-112.

Franco, A. A., Martín-García, A. P., Egea-Corbacho, A., Arellano, J. M., Albendín, G., Rodríguez-Barroso, R., . . . Coello, M. D. (2023). Assessment and accumulation of microplastics in sewage sludge at wastewater treatment plants located in Cádiz, Spain. *Environmental Pollution*, 317.

Freundlich H., (1906) An adsorption in solutions, *Physic-Chem*, 56.

Fruergaard, T., & Astrup, T. (2011). Optimal utilization of waste-to-energy in an LCA perspective. . *Waste Management*, 31(3).

Fytili , D., & Zabaniotou, A. (2008). Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review. . *Renewable and sustainable energy reviews*, 12(1).

Jolliet, O., Saadé, M., Crettaz, P. (2005) *Analyse du cycle de vie : comprendre et réaliser un écobilan*, PPUR presses polytechniques, 242.

Ghezzar M.R. (2007) Traitement par plasma glidarc de composés toxiques et de rejets industriels, thèse de doctorat, Université de Mostaganem.

Giles C H., Smith D. (1974) *Colloid Interf, Sci*, 47.

Guivarch E.Z. (2004) Traitement des polluant organique en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" Application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée.

Hedaytullah M. (1976) Les colorants synthétiques, *Presses Universitaires de France*, pp : 166, Paris.

Helfrich L.A., Weigmann D.L., Hipkins P., Stinson E.R. (1996) Pesticides and aquatic animals: A guide to reducing impacts on aquatic systems.

Heindl, A. (2024). Types of Sludge and Their Properties . Dans *Belt Drying of Sludge* . Berlin: Springer Berlin Heidelberg.

Houillon G., Joliet O. (2005) Life cycle assessment of processes for the treatment of wastewater urban sludge: energy and global warming analysis. *Journal of Cleaner Production*, 13, (3), 287-299.

Inserm, (2013) Rapport et synthèse de l'Expertise collective « Pesticides - Effets sur la santé », Institut national de la santé et de la recherche médicale.

Inserm, (2021) Rapport et synthèse de l'Expertise collective « Pesticides et santé », Institut national de la santé et de la recherche médicale.

Kapanga, P. M., Nyakairu, G. W. A., Nkanga, C. I., Lusamba, S. N., Tshimanga, R. M., & Shehu, Z. (2024). A review of dye effluents polluting African surface water: sources, impacts, physicochemical properties, and treatment methods. *Discover Water*, 4(1), 85.

Kasina, M., Kajdas, B., & Michalik, M. (2021). The leaching potential of sewage sludge and municipal waste incineration ashes in terms of landfill safety and potential reuse. *Science of The Total Environment*, 791.

Krutwagen, B., Kortman, J., & Verbist, K. (2008). Inventory of Existing Studies Applying Life Cycle Thinking to Biowaste Management. publications.jrc.ec.europa.eu

Lagergren S. (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, Band 24 (4).

Langmuir, (1916) Modelisation of Adsorption, *Phy Rev*, 6.

Leckner, B. (2015). Process aspects in combustion and gasification Waste-to-Energy (WtE) units. . *Waste management*, 37.

Lombardi, L., & Castaldi, M. J. (2024). Energy recovery from residual municipal solid waste: State of the art and perspectives within the challenge to climate change. *Energies*, 17(2).

Lorenz, Eric S. (2009) Potential Health Effects of Pesticides. *Communications and Marketing*.

Lynn, C. J., Dhir, R. K., Ghataora, G. S., & West, R. P. (2015). Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete. *Construction and Building Materials*, 98.

Malmborg, J., & Magnér, J. (2015). Pharmaceutical residues in sewage sludge: Effect of sanitization and anaerobic digestion. . *Journal of environmental management*, 153.

Mejías, C., Martín, J., Santos, J. L., Aparicio, I. (2021) Occurrence of pharmaceuticals and their metabolites in sewage sludge and soil: A review on their distribution and environmental risk assessment. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 30, e00125.

Miocque M., Combet Farnoux C., Moskowitz H. (1982) Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique, Tome 2, 2^{ème} édition Masson, p : 211-222, Paris.

Neyens E., Baeyens J., Weemaes M., De heyder B., (2003) *J. Hazard. Mat*, 98.

Nielsen, S., & Stefanakis, A. I. (2020). Sustainable dewatering of industrial sludges in sludge treatment reed beds: Experiences from pilot and full-scale studies under different climates., . *Applied Sciences*, 10(21).

Oliveira W.E., Franca A.S., Oliveira L.S. and Rocha, S.D. (2008) Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 152.

Oubagha N. (2012) Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques. Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou.

Papendick RI, Elliott L.F., Dahlgren R.B. (1986) Environmental consequences of modern production agriculture, *American Journal of Alternative Agriculture*, 1, (1).

Pang, D., Mao, Y., Jin, Y., Song, Z., Wang , X., Li, J., & Wang, , W. (2023). Review on the use of sludge in cement kilns: Mechanism, technical, and environmental evaluation. . *Process Safety and Environmental Protection*, 172.

Perrin R., Pscharff. J. (1999) Chimie industrielle, 2^{ème} Ed. Dunod, pp: 661-679, Paris.

Raclavská, H., Růžicková, J., Šafář, M., Kucbel, M., Slamová, K., Švédová, B., ... & Kantor, P. (2023). Municipal sludges as sources of energy or nutrients—What is the best?. *Energy*, 275, 127469.

Reddad Z., Gerente C., Andres Y., Le cloirec P. (2002) *Environ. Sci. Technol*, 36.

Renault F. (2010) Développement et evaluation environnementale d'un procédé innovant de décontamination chimique des eaux papetières. *Thèse de Doctorat de l'université de Franche-Comté*.

Reverdy, A. L., & Pradel, M. (2010). *Les filières de valorisation des boues d'épuration en France : état des lieux, état de l'art* (Rapport de recherche). Irstea.

Roberts J.D., Chserio M.C. (1977) Chimie organique moderne, Interdiction, Paris.

Stumm W. (1992) Chemistry of Solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water interface in Natural Systems, John Wiley & Sons, Inc, New York.

Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V. (2000) *Appl. Surf. Sci*, 167.

Sakaveli , F., Petala, M., Tsiridis, V., Karas , P. A., Karpouzas, D. G., & Darakas, E. (2023). Effect of attapulgite on anaerobic digestion of primary sludge and downstream valorization of produced biosolids. *Renewable Energy*, 217.

Serra A. (2015) Thèse de doctorat, Université de Rennes, France.

Shanmugam, K., Gadhamshetty, V., Tysklind, M., Bhattacharyya, D., & Upadhyayula, V. K. (2022). A sustainable performance assessment framework for circular management of municipal wastewater treatment plants. . *Journal of Cleaner Production*, 339(130657).

Singh, R. P., & Agrawal, M. (2008). Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste management*, 28(2), 347-358.

Sreelatha G., Ageetha V., Parmar J., Padmaja P., (2011) Equilibrium and kinetic studies on reactive dye adsorption using palm shell powder and chitosan, *J. Chem. Eng*, 56.

Subbaiah M. V., Vijaya Y., Kumar N. S., Reddy A. S. and Krishnaiah A. (2009) Biosorption of nickel from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark: Kinetics and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74.

Terziev V., Petkova – Georgieva S. (2019). The pesticides toxic impact on the human health condition and the ecosystem. *International E-Journal of Advances in Social Sciences*, 5, (15).

Turner, T., Wheeler, R., & Oliver, I. W. (2022). Evaluating land application of pulp and paper mill sludge: A review. *Journal of Environmental Management*, 317, 115439.

Wang, X., Chang, V. W., Li, Z., Chen, Z., & Wang, Y. (2021). Co-pyrolysis of sewage sludge and organic fractions of municipal solid waste: Synergistic effects on biochar properties and the environmental risk of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 412.

Willmott N. J., Guthrie J. T., Nelson G. (1998). The biotechnology approach to color removal from textile effluent. *JSDC*, 114, 38-41.

Winnacker K., Kucgler. L. (1968) Chimie organique 3^{ème} partie, Ed. Eyrolles, pp: 5-17, Paris.

Yang, H., Guo, Y., Fang, N., Dong, B., & Wu, X. (2024). Greenhouse gas emissions of sewage sludge land application in urban green space: A field experiment in a Bermuda grassland. *Science of The Total Environment*, 926, 172106.

Zhang, J., Nie, J., Cao, W., Gao, Y., Lu, Y., & Liao, Y. (2023). Long-term green manuring to substitute partial chemical fertilizer simultaneously improving crop productivity and soil quality in a double-rice cropping system. *European Journal of Agronomy*, 142, 126641.

Zhang, Q., Hu, J., Lee, D. J., Chang, Y., & Lee, Y. J. (2017). Sludge treatment: Current research trends. *Bioresour. Technol.*, 243, 1159–1172.

CHAPITRE II

Caractérisation de la boue urbaine brute et de la boue calcinée

‘Science is the language of the future. With it, we can transform waste into opportunity, and problems into solutions.’

Ahmed Zewail (Prix Nobel de Chimie, 1999)

Sommaire

II.1 Introduction	41
II.2 Echantillonnage	41
II.3 Traitement de la boue urbaine	43
II.4 Caractérisation physico-chimique de la boue brute	43
4.1 Composition chimique de la boue brute	43
4.2 Composition minéralogique de la boue brute	44
4.3 Caractérisation par Spectrométrie infrarouge (IR) de la boue brute	45
4.4 Spécification des métaux lourds présents dans la boue d'épuration	46
4.5 Humidité de la boue brute	48
4.6 Analyse granulométrique	48
4.7 Acidité de la boue brute	49
4.8 Lessivage de la boue brute	49
4.9 Point Zéro Charge (PZC) de la boue brute	49
4.10 Capacité d'Echange Cationique (CEC) de la boue brute	50
4.11 Morphologie de la boue brute	51
II.5 Caractérisation physico-chimique de la boue calcinée	52
5.1 Aspect visuel de la boue calcinée	52
5.2 Composition chimique de la boue calcinée	53
5.3 Composition minéralogique de la boue calcinée	53
5.4 Caractérisation par Spectrométrie infrarouge (IR) de la boue calcinée	55
5.5 Humidité de la boue calcinée	57
5.6 Analyse granulométrique de la boue calcinée	57
5.7 Acidité de la boue calcinée	58
5.8 Lessivage de la boue calcinée	58
5.9 Point de charge nulle PZC de la boue calcinée	58
5.10 Capacité d'Echange Cationique (CEC) de la boue calcinée	59
5.11 Morphologie de la boue calcinée	61
IV Conclusion	62
Références Bibliographiques	65

II.1 Introduction

Ce chapitre expose dans un premier ordre, l'origine de la boue urbaine utilisée dans cette étude, les protocoles de son prétraitement ainsi que ceux de sa calcination à différentes températures. Le schéma explicite de la figure II.1 retrace les étapes du traitement adopté dans cette recherche. En second ordre, les résultats des différents tests de caractérisation de la boue urbaine ainsi que ceux de la boue calcinée sont publiés.

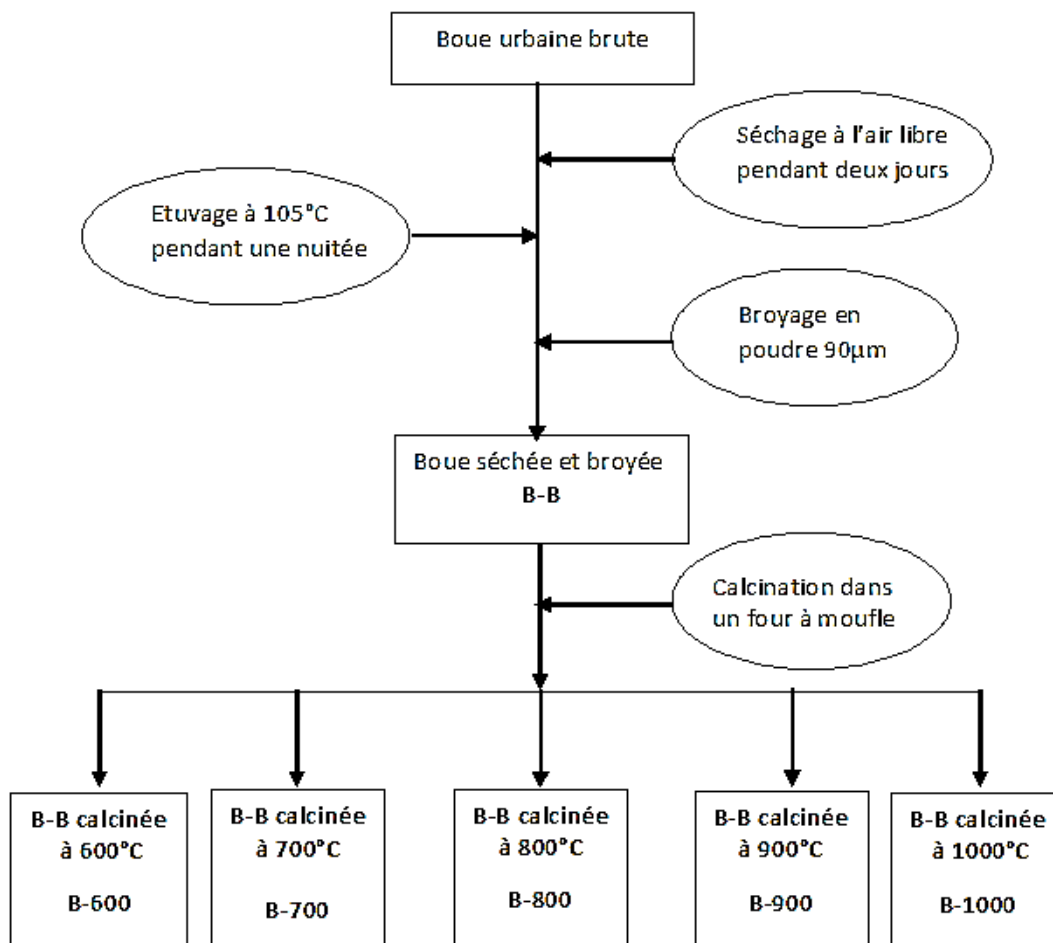
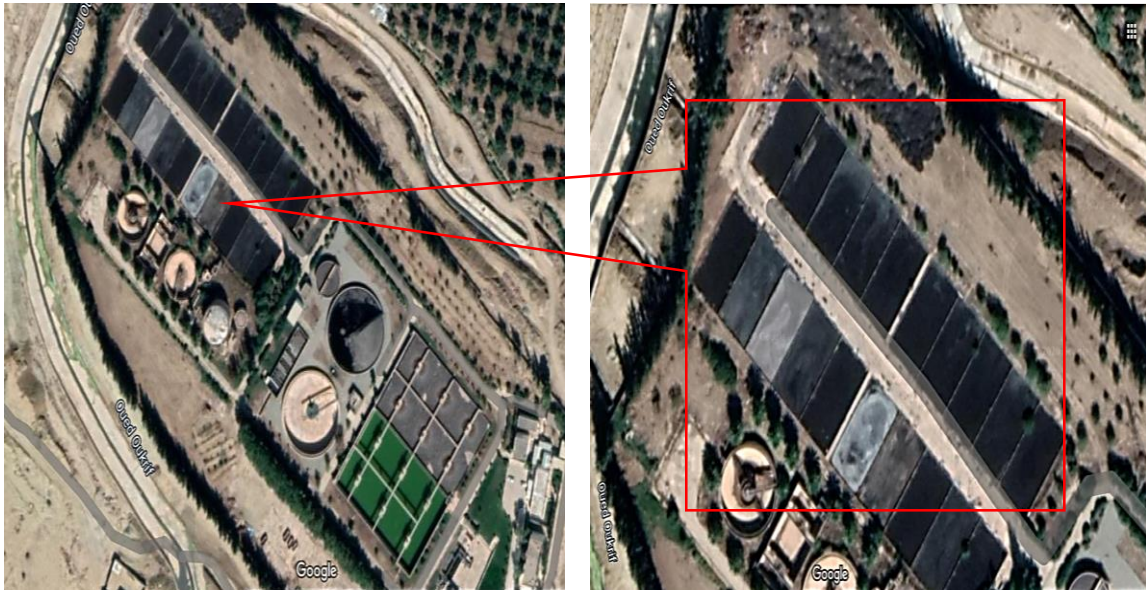


Figure II.1 : les étapes du traitement appliqué sur la boue brute.

II.2 Echantillonnage

La boue urbaine utilisée dans cette étude a été prélevée de la station d'épuration des eaux urbaines STEP de Rebahia, située dans la commune de Saïda. Cette STEP s'étend sur une superficie de 11,47 HEC (figure II.2).



station d'épuration des eaux usées

Lits de séchage

**Figure II.2 : Image aérienne de la station d'épuration des eaux usées de Rebahia
(source : google maps)**

La dite station traite 30000 m^3 par jour d'eaux usées par voie biologique (boues activées). Ce traitement engendre 234000 kg de boues sèches par an dites urbaines. Ces boues sont acheminées vers le centre d'enfouissement technique. Cette opération coûte à la STEP 16848 DA par an (communiqué par la STEP de Rebahia).

La boue a été prélevée au cours de la période : fin Décembre - début Février, en tout point du lit de séchage (figure II.3.)



Figure II.3 : Lit de séchage des boues résiduaires.

La boue prélevée est sous forme de pâte de couleur gris foncée à noire (figure II.4) dont l'odeur est nauséabonde et insupportable. Cette matière pâteuse a été acheminée dans des sacs en plastique au laboratoire afin de les sécher en plein air le jour même du prélèvement.



Figure II.4 : Aspect de la boue prélevée

II.3 Traitement de la boue urbaine

Nous avons étalé la boue résiduaire urbaine prélevée qui était sous forme de pâte en plein air afin de la sécher pendant 2 jours. Ensuite nous avons étuvé cette boue à 105 °C pendant 24h. La boue séchée est broyée au moyen d'un broyeur à disque type SODEMI puis tamisée pour obtenir une granulométrie de 90 µm. La couleur de la boue urbaine après traitement primaire est marron (figure II.5).

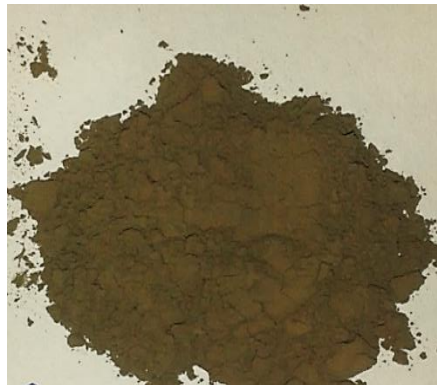


Figure II.5 : Aspect de la boue urbaine séchée et broyée

II.4 Caractérisation physico-chimique de la boue brute

II.4.1 Composition chimique de la boue brute

La composition chimique de la boue brute utilisée est donnée dans le tableau II.1. La perte au feu a été déterminée par calcination à 1000 °C.

Tableau II.1 : Composition chimique en oxydes de la boue brute

Oxyde (%)	SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	PAF	Si/Al
Boue brute	16,01	2,18	8,00	4,55	21,00	4,68	0,47	43,10	2,00

Nous remarquons que les boues présentent une très forte teneur en chaux (CaO). Des études (Yagüe et al. 2005; Martínez-García et al. 2012; Rodríguez, et al. 2010) démontrent que le taux de chaux dans la boue urbaine est de 11,2% à 22,7%. Ces résultats indiquent que les caractéristiques chimiques de la boue peuvent être dues aux caractéristiques géologiques locales. La teneur en silice SiO_2 est assez élevée. Une présence de moyenne à faible teneur en alumine Al_2O_3 est observée. L'oxyde ferrique Fe_2O_3 et la magnésie MgO sont présents en faible quantité. Les alcalis K_2O et Na_2O présentent les taux les plus faibles. La composition de la boue peut être attribuée à la composition du matériau sédimenté lors du processus de traitement des eaux usées de la STEP. Ce résultat peut être principalement dû à la présence de l'argile de Saida de composition similaire à celle de la boue analysée (Belarbi et al., 2019). Vieira et al (Vieira et al., 2008) ont démontré aussi que la présence des alcalis (K_2O , Na_2O) et des métaux alcalino- terreux (MgO , CaO) dans la composition de la boue est aussi due aux matières en suspension dans l'eau à traiter. La teneur en perte au feu représente presque la moitié de la composition de la boue urbaine. Ce qui confirme son aspect organique. Elle peut correspondre à l'eau zéolitique, les hydroxydes des argiles, les hydroxydes, comme elle peut être due à la matière organique volatile (Ramirez et al. 2018).

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

II.4.2 Composition minéralogique de la boue brute

L'examen du diffractogramme de la boue brute représenté dans la figure II.6 met en évidence la présence d'une phase amorphe vu le bruit de fond existant allant de $2\theta = 15^\circ$ jusqu'à $2\theta = 35^\circ$.

Le principal constituant de cette phase est la matière organique (Karamalidis, et al., 2008). Nous distinguons aussi la présence des phases minéralogiques : montmorillonite (M), dolomite (D), calcite (C) et quartz (Q).

Le pic relativement faible à $2\theta = 10^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001} = 8,84 \text{ \AA}$, caractérise la Montmorillonite. La réflexion ($\bar{1}11$) située à $2\theta = 22,94^\circ$ confirme la présence de l'illite avec une distance réticulaire de $3,87 \text{ \AA}$. Le Quartz (SiO_2) est identifié par les distances réticulaires $d = 3,67 \text{ \AA}$ ($2\theta = 24,22^\circ$) et $2,88 \text{ \AA}$ ($2\theta = 30,94^\circ$), ce dernier étant le plus intense dans le spectre RX.

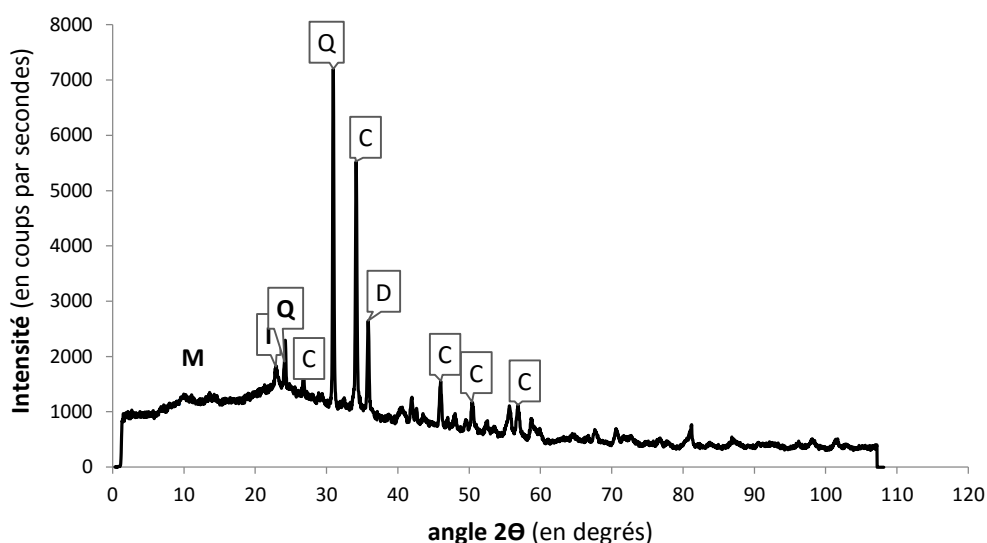


Figure II.6 : Diffractogramme de la boue brute.

Le pic intense $d = 2,63 \text{ \AA}$ ($2\theta = 34,14^\circ$) indique la présence de la calcite (CaCO_3) ainsi que les pics d'intensité moyenne $d = 3,32 \text{ \AA}$ ($2\theta = 26,85^\circ$), $d = 1,98 \text{ \AA}$ ($2\theta = 46,02^\circ$), $d = 1,81 \text{ \AA}$ ($2\theta = 50,59^\circ$) et $d = 1,62 \text{ \AA}$ ($2\theta = 56,83^\circ$). Un pic moyen $d = 2,90 \text{ \AA}$ ($2\theta = 35,84^\circ$) caractérise la dolomite (CaMgCO_3)₂. La cristallinité de la boue brute est faible vu le bruit de fond élevé ainsi que l'intensité de la majorité des pics de diffraction détectés (Li et al., 2006).

II.4.3 Caractérisation par Spectrométrie infrarouge (IR) de la boue brute

Le spectre infrarouge de la boue brute est représenté dans la figure II.7. L'examen du spectre IR montre l'apparition d'une bande d'absorption faible à 875 cm^{-1} et une bande large moyennement intense à 1450 cm^{-1} qui caractérisent la vibration de la liaison C-O du groupement carbonate (Ghosh, 1978; Bouchelta et al., 2008; Shen et al., 2008), et celle du groupement quinone /carbonyle (Ioannidou et al., 2010) respectivement. Une bande large intense à 1030 cm^{-1} caractérise la vibration de liaison Si-O (Luna-López et al. 2009; Duggan & Allen, 1997; Misra et al., 2006).

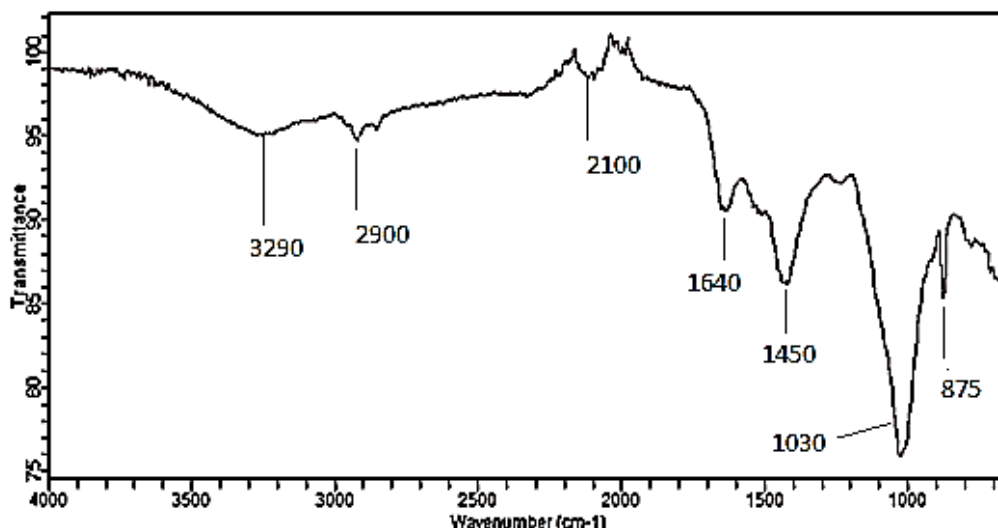


Figure II.7 : Spectre IR de la boue brute.

La bande de vibration stretching à 1640 cm^{-1} indique la présence des groupements $\text{C}=\text{C}$ (Ouattmane et al., 2000; Smith, 1999; Chen, 2003; Haberhauer et al., 1998), où le groupement $\text{C}=\text{O}$ aromatique (Mahapatra et al., 2012; Haberhauer et al., 1998). La bande de vibration stretching située à 2100 cm^{-1} indique la présence du groupement CO (Zhu et al., 2008). Deux bandes d'intensité faible aux alentours de 2900 cm^{-1} correspondant à la vibration stretching de la liaison C-H caractérisent les groupes aliphatiques méthylène $(\text{CH}_2)_n$ (Hess et al., 1995; Smith, 1999; Socrates, 2004), ou aldéhydes (Mahapatra et al., 2012). Une bande à 3290 cm^{-1} est attribuée à la vibration stretching de la liaison O-H du groupement hydroxyle (Haberhauer et al., 1998).

II.4.4 Spécification des métaux lourds présents dans la boue d'épuration

Le dosage des métaux lourds présents dans la boue brute a été fourni par la STEP de Rebahia (Saida). Les différents taux de métaux lourds présents dans la boue résiduaire de la STEP sont regroupés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Dosage des métaux lourds dans la boue brute.

Métaux	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Hg	Pb
ppm	0,8	18	103	19,3	637	/	10,1

Nous constatons que la boue urbaine contient différents métaux lourds. Nous avons collecté quelques valeurs disponibles sur le taux de métaux lourds dans les boues résiduaires de cette station le long de la période 2010- 2017. Ces valeurs sont exposées en histogrammes dans la figure II.8.

Les métaux lourds sont présents dans les boues étudiées sans pour autant dépasser les valeurs limites réglementaires fixées pour leur valorisation agricole. Les concentrations mesurées restent inférieures aux seuils recommandés par la norme française NF U 44-041 relative à l'épandage des boues de stations d'épuration (AFNOR, 1985). Nous constatons que les métaux lourds Zinc, Cuivre, Nickel et Plomb représentent les taux les plus élevés dans la boue. Effectivement, le taux de Zinc est le plus élevé quel que soit l'année de prélèvement. Le taux plus bas de cadmium serait probablement associé aux oxy-hydroxydes amorphes tels que ceux du fer mais dont l'adsorption sur la boue est régie par la présence du calcium avec lequel il est en compétition (Cowan et al, 1991).

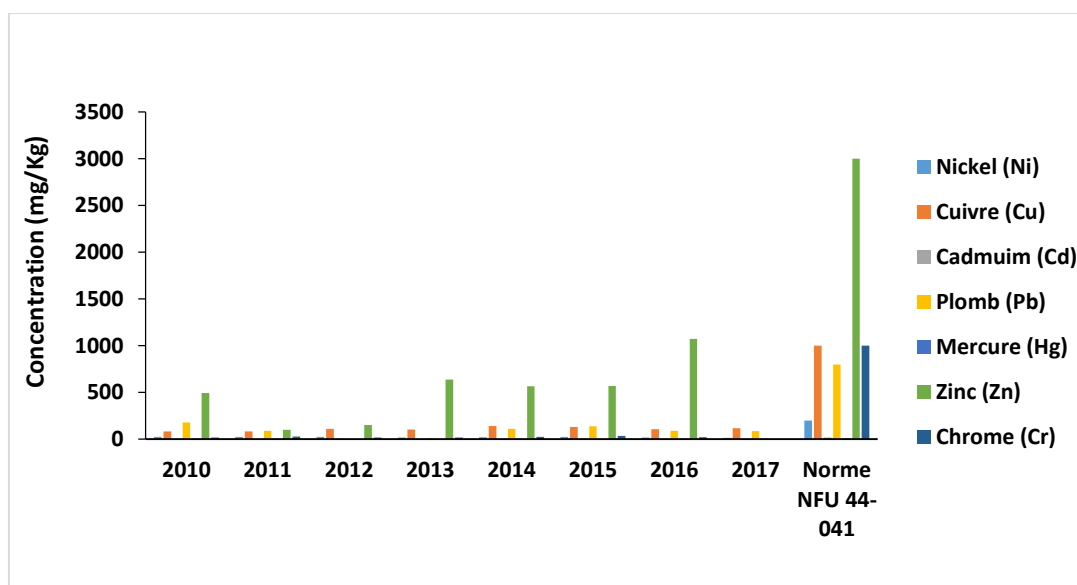


Figure II.8 : Evolution des métaux lourds dans la boue d'épuration (période : 2010-2017)

Il faut prendre en considération qu'à un pH inférieur à 7,7, la forme prédominante du Zn en solution est le Zn^{2+} . Cette fraction soluble est très mobile dans les sols acides et peut être facilement lessivée (Pierrisnard & Ambrosi, 1996). Le cuivre a une grande affinité pour la matière organique. Dans les boues, la plus grande partie du cuivre est sous forme organique (Lindsay, 1979). Au-dessus de pH 4,5, il est présent sous forme de $Cu(OH)_2$ (Pierrisnard & Ambrosi, 1996).

Les boues contiennent généralement des concentrations de plomb assez significatives. Dans le sol, le plomb est adsorbé sous forme d'hydroxydes et de carbonates. A pH acide, la libération de protons provenant soit de la matière organique soit des oxydes de fer permet la fixation des métaux par échange de cations. A pH plus basique, le système $CO_2-H_2O-CaCO_3$ domine les

réactions en solution pour certains métaux, comme le plomb et le zinc et pour les autres (cuivre, cadmium, nickel et chrome), le système H₂O fer agit (Pierrisnard & Ambrosi, 1996).

II.4.5 Humidité de la boue brute

La valeur du taux d'humidité de la boue brute traitée est donnée dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Humidité de la boue urbaine

	T° d'étuvage (°C)	Durée (h)	Humidité (%)
Boue brute	105	24	2,93

Le caractère pâteux de la boue dépend du taux d'humidité et de sa fraction en matière organique (Amin, Salihoğlu, Amin, & Salihoğlu, 2020). Le taux d'humidité de la boue n'est pas élevé. Mais la boue a été au préalable séchée à l'air libre pendant 48h après avoir été prélevée du lit de séchage. Le taux d'humidité a été réduit à 2,93 %. La vitesse de séchage peut différer selon les saisons. En été, le séchage peut être réduit vu que le climat de la Wilaya de Saida est sec et chaud. Le dimensionnement des lits de séchage se fait sur la base d'une durée de séchage de trois semaines en saison hivernale et une hauteur de remplissage de 0,4 m et d'une durée de trois jours en saison estivale. Les lits de séchage ont d'innombrables avantages : énergie opérationnelle très réduite, systèmes de déshydratation mécaniques, faible consommation d'énergie, moins sensible au type de boues traitées (Elbaz, Aboulfotoh, ElGohary, & Reham, 2020). Il a été prouvé aussi que la superficie des boues pendant le séchage change principalement en fonction de leur teneur en humidité (Zhao, Chen, & Xie, 2009, March).

II.4.6 Analyse granulométrique

La distribution granulométrique de la boue broyée au moyen d'un broyeur à disque est donnée dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Analyse granulométrique de la boue brute traitée

Refus tamis d'ouverture (µm)	200	90	45
%	02,83	20,26	30,41

La majorité des grains de la boue broyée sont de dimensions inférieures à 90 µm. Le taux de refus du tamis d'ouverture 200 µm montre qu'aucun agrégat n'a été retenu donc formé. La dimension des grains de boue est très importante. Il a été prouvé que la plus grosse fraction est

de nature minérale alors que les plus fines fractions sont de nature plus organique (Kuklaá, Junga, & Ševčíkov, 2012).

II.4.7 Acidité de la boue brute

Le pH de la boue mesuré après 30 min de mise en solution, est donné dans le tableau II.5

Tableau II.5 : Acidité de la boue brute.

	pH
Boue Brute	7,5
Limite tolérée (CCME, 2006)	6,6-8,5

La solubilité des métaux lourds d'une boue urbaine est dépendante du pH. Le pH contrôle la biodisponibilité des métaux (El-Nahhal , Al-Najar , & El-Nahhal , 2014). La valeur obtenue démontre que les boues mises en suspension dans l'eau génèrent un milieu faiblement basique. Ce comportement basique en milieu aqueux est dû certainement à l'existence des ions carbonates CO_3^{2-} libérés par la calcite. La valeur du pH enregistrée concorde avec celle de boues urbaines étudiées auparavant à la STEP de Beraki (Alger) (Dridi & Toumi, 1999), la STEP de Jerada (Maroc) (Khnaïjer, Cherkaoui et al., 2020) et dans les travaux de Ramdani et al. (Ramdani et al., 2015).

II.4.8 Lessivage de la boue brute

Afin d'étudier le relarguage possible d'éléments dans le milieu aqueux après lixiviation des boues, nous avons mesuré le pH des boues mises en solution après 24h et 48h. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : pH du lessivage de la boue brute.

Paramètre	pH		
Durée d'agitation (h)	1/2	24	48
Boue brute	7,5	7,5	7,58

La solubilité des métaux lourds est favorisée dans les suspensions de boues à caractère acide (Meghari & Omar, 2017). Or, d'après le tableau II.6, nous remarquons que la suspension de boue reste légèrement basique après deux jours de lixiviation des boues. Une faible fluctuation est notée.

II.4.9 Point Zéro Charge (PZC) de la boue brute

Afin d'étudier la nature électrostatique de la surface de la boue brute, nous avons tracé l'évolution de la variation du pH final en fonction du pH initial ajusté (figure II.9). Le point d'intersection entre la courbe obtenue et l'axe des abscisses correspond au PZC de notre matériau.

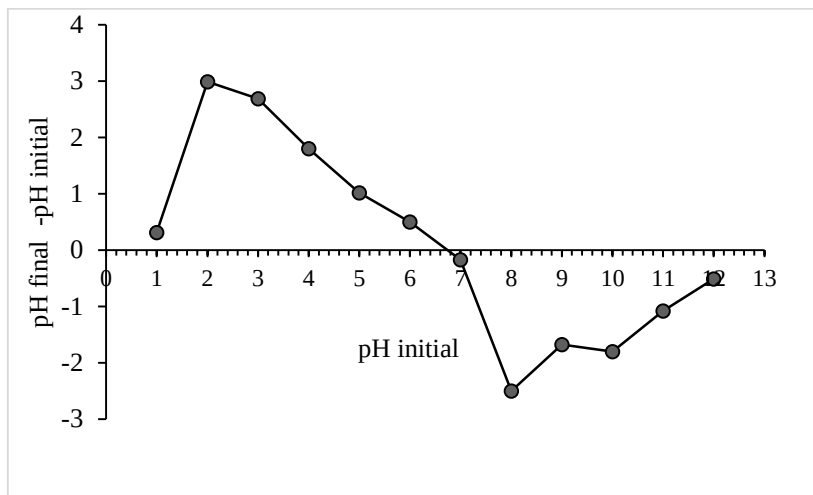


Figure II.9 : Point de charge nulle de la boue brute.

La valeur du PZC de la boue brute est de 6,8. Si le pH est supérieur au PZC, autrement dit dans un milieu basique, la fonction acide se dissocie en libérant des protons et dévoilant ainsi une surface chargée négativement sur la boue. D'autre part, si le pH est inférieur au PZC, donc dans le milieu acide, les sites basiques se combinent avec les protons du milieu en dégageant ainsi une surface chargée positivement. Nos résultats montrent que la valeur du pH en milieu neutre, est plus élevée que celle du PZC. Ceci indique que la surface est chargée négativement.

II.4.10 Capacité d'Echange Cationique (CEC) de la boue brute

Le principe de mesure consiste à déplacer tous les cations de compensation sur les sites d'échange de la surface externe de la boue brute et de saturer ces sites par un cation unique. Nous avons tracé la courbe conductivité en fonction du volume du sulfate de magnésium (MgSO_4) comme il est indiqué dans la figure II.10.

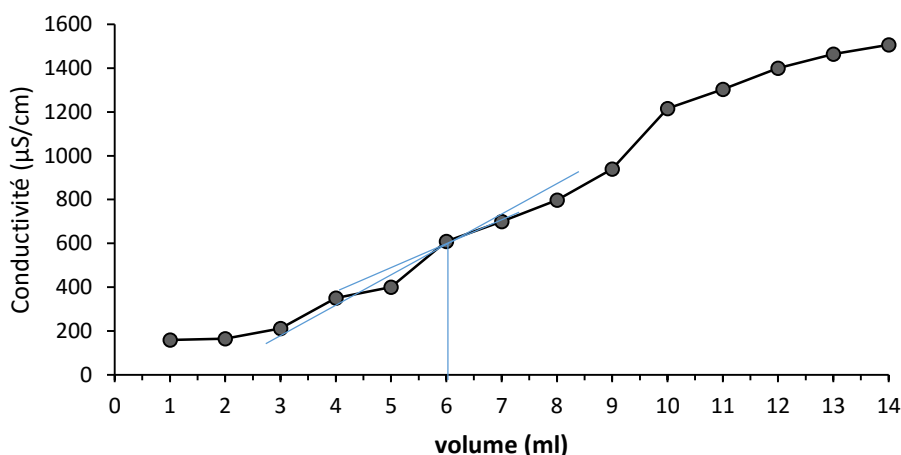


Figure II.10 : Détermination de la CEC de la boue brute

Nous avons obtenu une capacité $\text{CEC} = 46,4 \text{ meqg} / 100 \text{ g}$ de boue. Cette capacité d'échange cationique peut être due à la phase organique présente dans la boue (Harada & Inoko , 1975). En effet, la matière organique peut être responsable de près de la moitié de la valeur de la capacité d'échange cationique (CEC). Selon Ross et al (Ross & Ketterings , 1995), une valeur de la CEC inférieure à $3 \text{ meq} / 100 \text{ g}$ dans les sols correspond à une faible teneur en matière organique, tandis qu'une valeur supérieure à $25 \text{ meq} / 100 \text{ g}$ correspond à un taux élevé de matière organique. Le milieu à pH voisin au neutre favorise plus la capacité d'échange cationique qu'un milieu sous conditions acide. Il est à noter aussi que, cette capacité est plus élevée que celle de l'illite qui varie dans le domaine $[10-40] \text{ meqg} / 100 \text{ g}$ d'argile (Jasmund & Lagaly, 1993) (Bardon, 1983). Cependant cette capacité d'échange cationique démontre que les interactions électrostatiques ne sont pas le seul facteur prédominant dans la rétention des espèces par la boue.

II.4.11 Morphologie de la boue brute

L'analyse microscopique de la boue brute a donné le cliché présenté en figure II.11. Les clichés MEB de la boue brute montrent une hétérogénéité impliquant des formes sphériques, des formes cristallisées et des structures en agglomérats mal cristallisées.

Par ailleurs, la granulométrie comporte majoritairement une fraction fine de diamètre moyen inférieur à $50 \mu\text{m}$. L'observation des grains de boue montre un corps irrégulier libre, une pauvreté en cristallites et une irrégularité dans la structure.

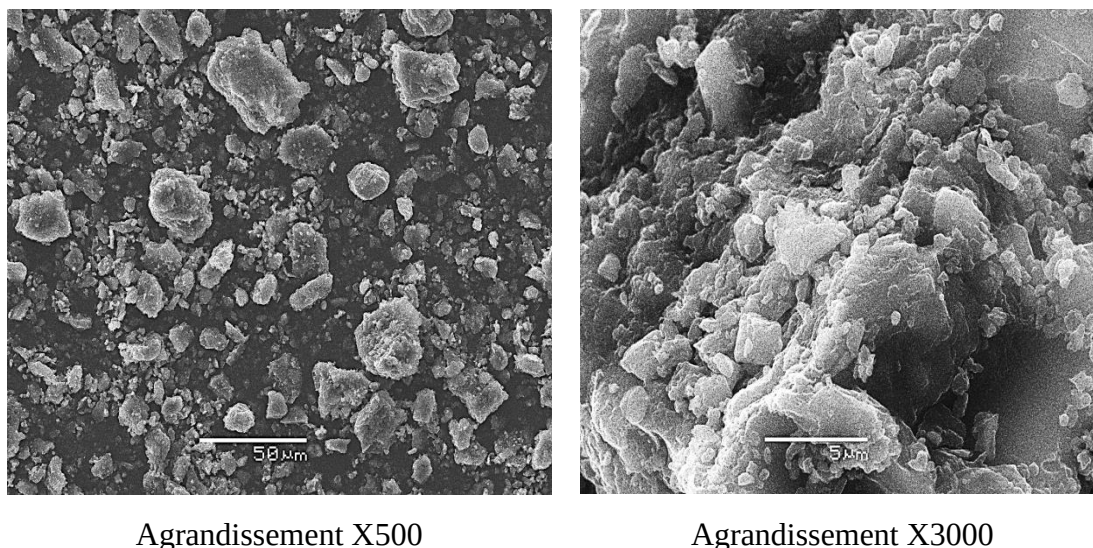


Figure II.11 : Clichés MEB de la boue brute

La surface est poreuse remplie de petits grains et retenant sur sa surface plusieurs flocons. En fait, le phénomène dit de « phase collante » (sticky phase phenomenon) (Pambou, 2016) observé lors du séchage des boues est dû au départ de l'eau libre, seule l'eau liée est détectée entre les particules, donc la plupart des pores sont causés par le départ de l'eau interstitielle (Yudianti, Karina, Sakamoto, & Azuma, 2009). La morphologie de la boue urbaine confirme l'absence d'ordre interne (Czechowska-Kosacka, 2019). Il est à rappeler que la boue n'est autre qu'une agglomération de matière minérale et de matière organique par floculation.

II.5 Caractérisation physico-chimique de la boue calcinée

La boue traitée a été calcinée aux températures 600, 700, 800, 900 et 1000 °C dans un four à moufle de type : « Linn High Therm VMK-1800 » pendant une heure avec une vitesse de montée de 19,30 °C/min. les solides obtenus sont nommés B-600, B-700, B-800, B-900 et B-1000. Par la suite les nouveaux matériaux obtenus ont été analysés.

II.5.1 Aspect visuel de la boue calcinée

L'aspect visuel des boues calcinées aux différentes températures est illustré dans la figure II.12. La boue calcinée à 600 °C est de couleur marron foncée dont les particules sont aérées. A 700 °C, la couleur de la boue calcinée tend plus vers le marron plus clair, les particules de l'échantillon B-700 sont plus rapprochées et forment des petits granulats. En élevant la température à 800 °C, la boue calcinée prend une couleur de tendance rouge rouille, la perte au feu diminue et on peut avancer que la couleur de l'oxyde de fer présent soit plus apparente. L'échantillon B-800 possède une texture plus dense et commence à adhérer au fond du creuset.

A température de cuisson plus élevée (900°C), la couleur de la boue calcinée devient plus brunâtre et des agglomérats se forment. Cette couleur s'accroît en augmentant la température de calcination à 1000 °C. L'agglomération des particules de cet échantillon est plus accentuée et le produit obtenu est plus difficile à détacher du fond du creuset.

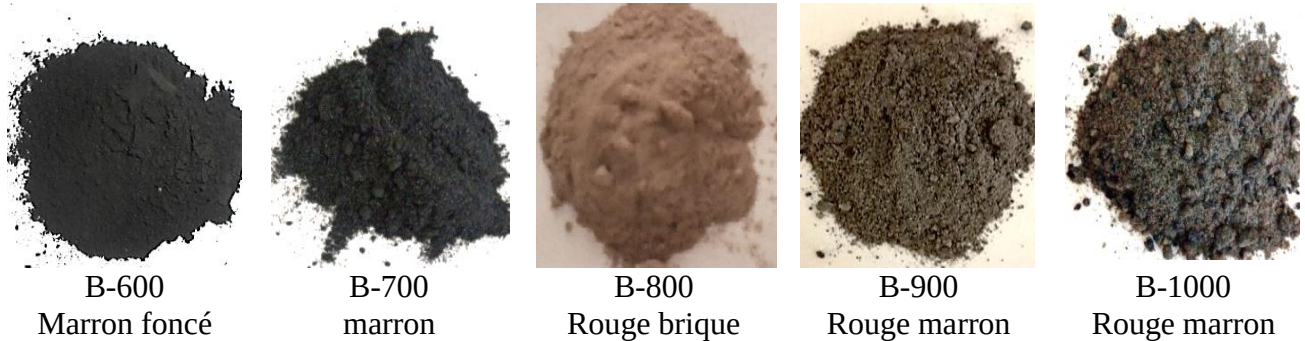


Figure II.12 : Aspect de la boue calcinée aux différentes températures.

II.5.2 Composition chimique de la boue calcinée

La composition chimique de la boue traitée thermiquement à différentes températures 600, 700, 800, 900 et 1000 °C est donnée sous forme d'oxydes dans le tableau II.7.

Tableau II.7 : Composition chimique en oxydes de la boue calcinée.

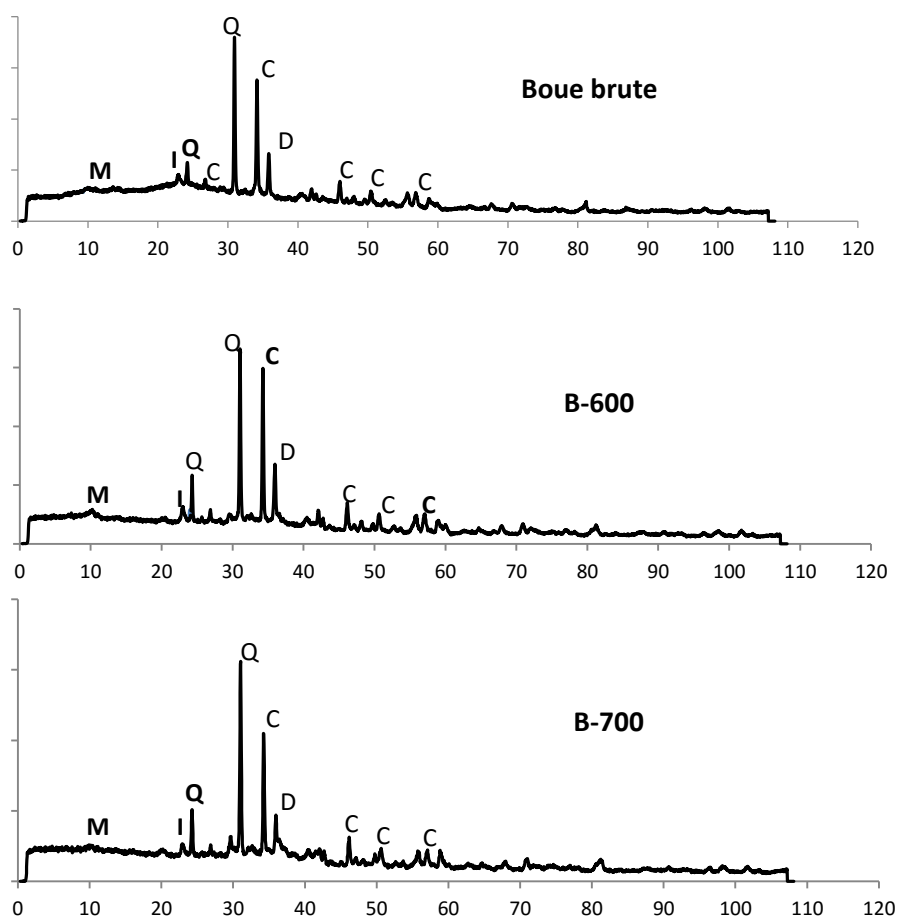
Oxyde (%)	SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	PAF	Si/Al
Boue Brute	16,01	2,18	8,00	4,55	21,00	4,68	0,47	43,10	2,00
B-600	25,66	2,175	7,00	4,14	21,85	4,03	0,477	19,33	3,66
B-700	25,88	2,161	6,77	4,03	20,36	3,36	0,464	16,8	3,82
B-800	25,64	2,175	7,01	4,15	21,81	4,00	0,477	14,12	3,66
B-900	51,45	1,46	12,53	6,53	27,98	2,62	/	/	4,12
B-1000	53,16	1,45	12,07	6,43	28,21	2,40	/	/	4,40

Le traitement thermique influe sur la composition chimique de la boue. En effet, le taux de PAF diminue au fur et à mesure que la température de calcination augmente. Les boues calcinées présentent une forte teneur en Chaux (CaO). Le taux de silice (SiO₂) est assez élevé et peut atteindre 50% aux températures de calcination au-dessus de 800 °C. Une présence de moyenne à faible teneur en alumine (Al₂O₃) est observée. L'oxyde ferrique (Fe₂O₃) et la magnésie (MgO) sont présents en faible quantité ainsi que les alcalis K₂ O et Na₂O. Aux températures élevées, Na₂O n'est pas détecté alors que le taux de K₂O diminue considérablement. Ceci est dû à la volatilité de K et Na aux températures élevées (Wang et al., 2017).

II.5.3 Composition minéralogique de la boue calcinée

Nous avons analysé par diffraction des rayons X la boue cuite à 600, 700, 800, 900 et 1000 °C (figure II.13). Il a été observé, qu'après cuisson, les échantillons de boues cuites présentaient les mêmes phases cristallines significatives que la boue brute : quartz, calcite et dolomite. Ces spectres RX montrent la disparition de quelques pics de diffraction qui étaient présents dans la boue brute. Effectivement, dans la boue brute nous avons remarqué l'existence d'un bruit de fond relativement intense représentant la phase amorphe et la présence de phases non indexées. Une quantité appréciable de ces dernières a disparu à 600 °C. Ceci indique que la cuisson de la boue brute permet d'obtenir un matériau minéral en état de recristallisation.

Après activation thermique de la boue, nous constatons la diminution de l'intensité du pic 001 spécifique à la Montmorillonite (M) jusqu'à sa disparition complète à 900 °C. A cette température aussi, la phase illite (I) disparaît. La calcite (CaCO_3) est toujours présente caractérisée par le pic intense $d = 2,63\text{\AA}$ ($2\theta = 34,14^\circ$) ainsi que les pics d'intensité moyenne $d = 1,98\text{\AA}$ ($2\theta = 45,92^\circ$) et $d = 1,81\text{\AA}$ ($2\theta = 50,33^\circ$) mais avec des intensités de plus en plus faibles au fur et à mesure que la température de cuisson augmente.



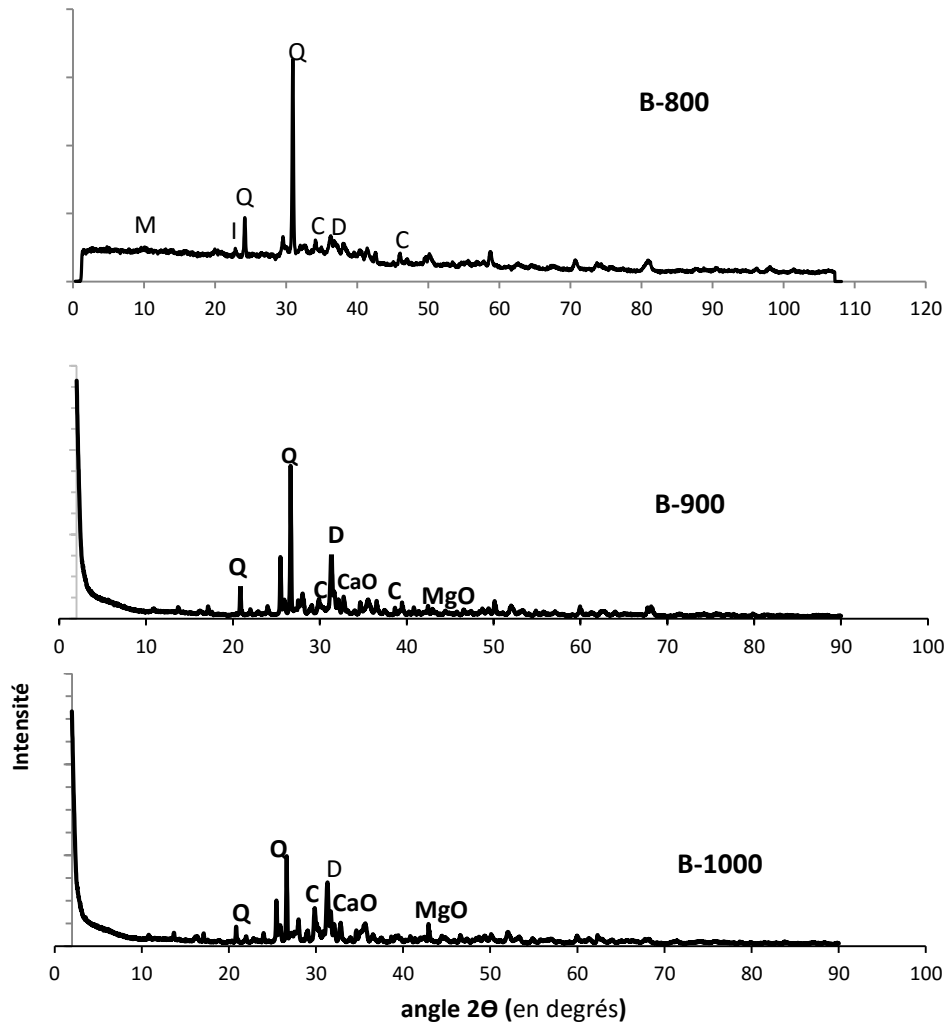


Figure II.13 : Diffractogrammes des boues calcinées (Q : quartz, C : calcite et D : dolomite)

Le pic moyen $d = 2,51 \text{ \AA}$ ($2\theta = 35,81^\circ$) attribué à la dolomite (CaMgCO_3) voit aussi, son intensité décroître au fur et à mesure que nous élevons la température de cuisson. Ceci est dû à la décomposition de cette phase vu l'évaporation du Mg aux températures élevées (Wu & Biswas, 1993). Le quartz (SiO_2) reste la phase la plus cristallisée et qui persiste après cuisson de la boue.

Dans les cendres de boues obtenues aux deux températures 900 et 1000 °C, nous notons l'apparition de nouvelles phases l'oxyde de calcium (CaO) caractérisée par la réflexion (111) située à $2\theta = 32^\circ$ et la magnésie (MgO) présente à $2\theta = 43^\circ$ dues à la décomposition de la calcite et de la dolomite respectivement (Q, Song, Song, Yang, & Lu, 2018).

II.5.4 Caractérisation par Spectrométrie infrarouge (IR) de la boue calcinée

Les spectres infrarouge à transformée de Fourier de la boue cuite aux différentes températures sont représentés sur la figure II.14.

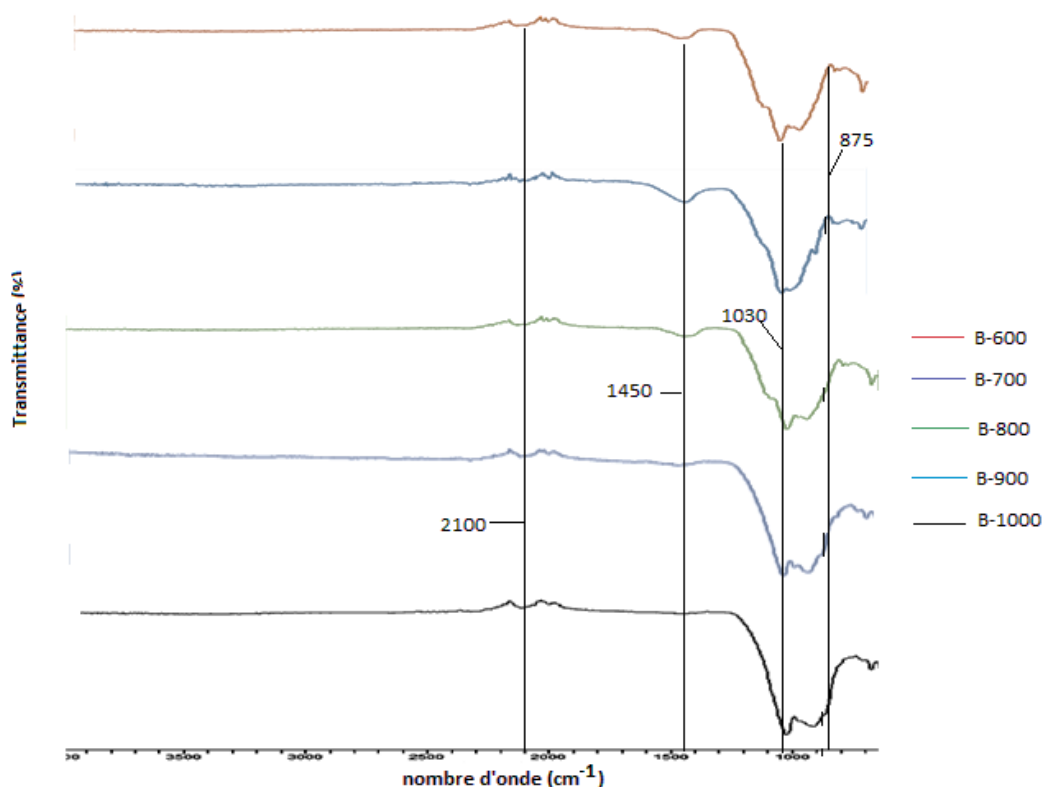


Figure II.14 : Spectre IR des boues calcinées

Il ressort de cette figure que l'intensité des deux bandes à 875 cm^{-1} et à 1410 cm^{-1} assignées à la liaison C-O du carbonate est de plus en plus faible lorsque la température de cuisson augmente comparée à celle de la boue brute. Ceci peut être interprété par la dissociation des carbonates à partir de 600 °C .

La bande large intense à 1030 cm^{-1} caractéristique de la vibration de liaison Si-O n'est pas affectée par le traitement thermique au-delà de 800 °C bien que son intensité est plus faible que celle de la boue brute, cela peut s'expliquer par la cristallisation de la silice en quartz (Naamane et al., 2014).

La bande de vibration stretching à 1640 cm^{-1} présente dans la boue brute (relative aux groupements C=C) disparaît après traitement thermique aux différentes températures. Ainsi, nous notons la dégradation des groupements fonctionnels carbonyles et carboxyles au-dessus de 800 °C .

Toutes les bandes au-delà de 2100 cm^{-1} qui étaient présentes dans le spectre IR de la boue brute disparaissent après traitement thermique de la boue due au départ de l'eau et de la cuisson de la matière organique.

II.5.5 Humidité de la boue calcinée

Le tableau II.8 regroupe les résultats obtenus du taux d'humidité des boues calcinées après étuvage à 105 °C.

Tableau II.8 : Taux d'humidité des boues calcinées

Boue calcinée	Boue brute	B-600	B-700	B-800	B-900	B-1000
Humidité (%)	2,93	1,78	1,75	1,80	1,99	1,77

Les boues traitées thermiquement ont un taux d'humidité faible. Nous pouvons avancer que les matrices obtenues ne sont pas hygroscopiques.

II.5.6 Analyse granulométrique de la boue calcinée

La figure II.15 représente la distribution granulométrique des boues calcinées. Nous remarquons que 78,49 % des grains de boues calcinées à 700°C sont de dimension inférieure à 90 µm. Ce taux s'élève à 87,04 % lorsque les boues sont calcinées à 900 °C. En augmentant la température de cuisson à 1000 °C, nous obtenons ainsi 91,21 % des grains de boues de dimension inférieure à 90 µm.

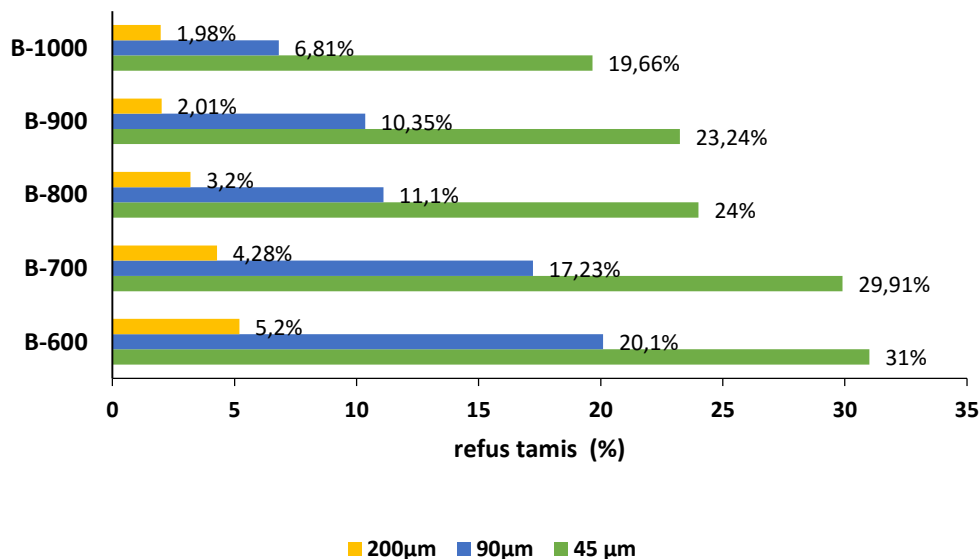


Figure II.15 : Distribution granulométrique des boues calcinées

Nous pouvons avancer que la cuisson de la boue facilite la broyabilité de ce déchet. Ainsi, l'incinération des boues permet de réduire le volume de ces dernières mais aussi l'élévation de la température de cuisson permet d'obtenir une finesse plus importante, chose essentielle au vu de la perspective de valoriser les boues cuites.

Aussi, la diminution des diamètres de grains en accroissant la température de cuisson confirme que le traitement thermique facilite la broyabilité des matrices solides obtenues.

Enfin, nous avons choisi d'utiliser une granulométrie inférieure à 90 μm pour toutes nos investigations.

II.5.7 Acidité de la boue calcinée

Les valeurs du pH des boues calcinées mises en solution sont regroupées dans le tableau II.9.

Tableau II. 9 : Acidité de la boue calcinée

Boue calcinée	Boue brute	B-600	B-700	B-800	B-900	B-1000
pH	7,58	10,03	10,66	10,95	10,01	9,76

Ces valeurs démontrent que les différentes boues traitées mises en suspension dans l'eau génèrent un milieu basique. Plus la température de calcination est élevée, plus le milieu est basique.

II.5.8 Lessivage de la boue calcinée

Afin d'étudier le relargage possible d'éléments dans le milieu après lixiviation des boues traitées, nous avons mesuré le pH des boues calcinées mises en solution après 24h et 48h. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.10.

Tableau II. 10 : pH du lessivage de la boue calcinée.

Boue calcinée		B-600	B-700	B-800	B-900	B-1000
pH	30mn	10,03	10,66	10,95	10,01	9,76
	24h	9,00	9,04	10,26	9,38	9,94
	48h	8,69	8,30	9,14	9,17	8,87

D'après le tableau II.10, nous remarquons que le milieu reste basique quel que soit le temps de lixiviation des boues calcinées. Le pH diminue lorsque le temps de contact augmente. Nous pouvons avancer que la boue calcinée en solution peut relarguer des éléments dans le milieu extérieur.

II.5.9 Point de charge nulle PZC de la boue calcinée

Pour étudier la nature électrostatique de la surface des boues calcinées aux différentes températures, nous avons tracé la courbe ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$) en fonction du pH initial.

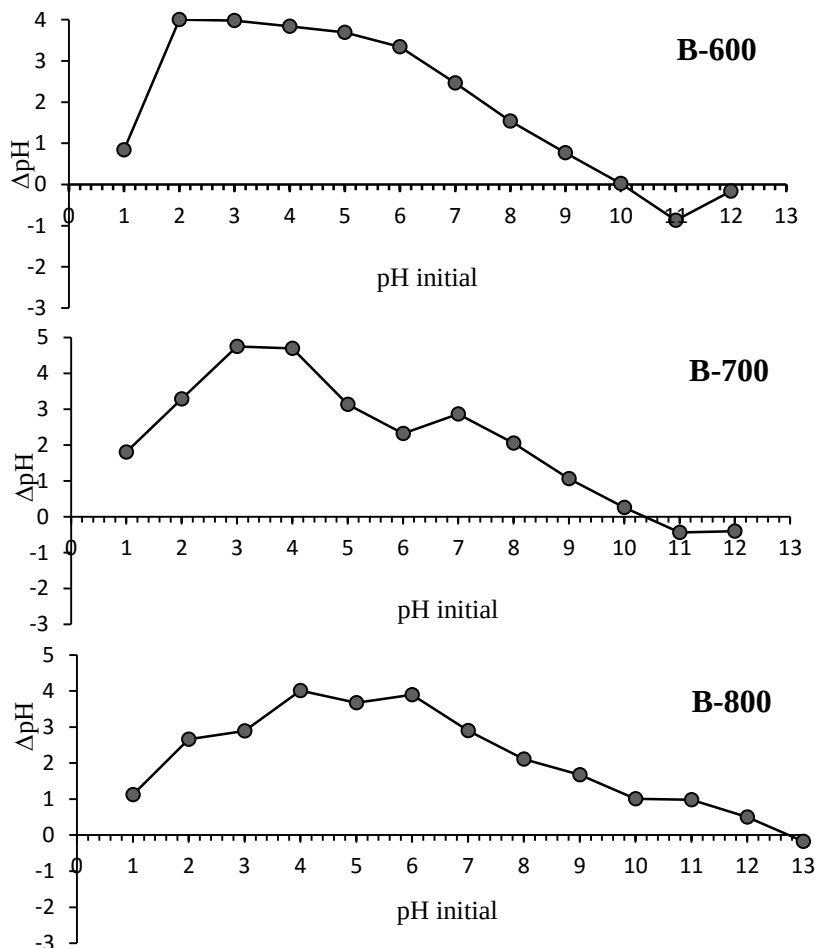
Les PZC obtenus à partir de ces courbes (figure II.16) sont résumés dans le tableau II.11.

Tableau II.11 : PZC des boues calcinées

Boue calcinée	Boue brute	B-600	B-700	B-800	B-900	B-1000
PZC	6,80	10,00	10,40	12,75	12,00	10,75

Nous remarquons que plus la température de calcination augmente plus la surface cationique du matériau obtenu est élargie jusqu'au pH de 10.

La valeur du point de charge nul des boues traitées augmente lorsque nous augmentons la température de calcination. Au-delà de 800 °C, la valeur du point de charge nulle diminue. La valeur du pH des boues B-600 et B-700 dépasse celle du PZC de celles-ci, alors que la valeur du PZC de B-800 est plus importante que celle du pH. Ainsi les surfaces des boues traitées sont cationiques dans une large gamme de pH.



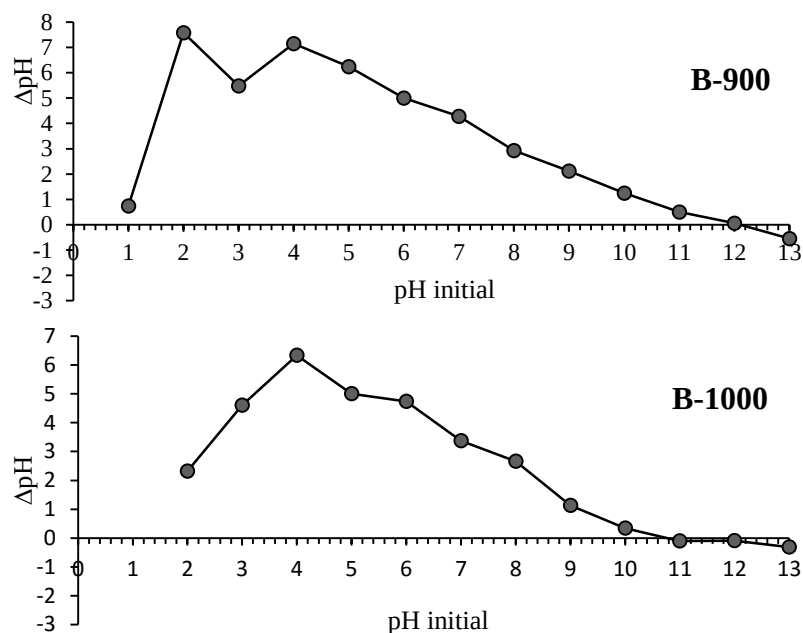


Figure II.16 : Point de charge nulle des boues calcinées.

II.5.10 Capacité d'Echange Cationique (CEC) de la boue calcinée

L'évolution de la conductivité en fonction du volume ajouté de $MgSO_4$ (figure II.17) permet de déterminer la capacité d'échange CEC des boues traitées. A partir de cette figure, les valeurs calculées de la capacité d'échange cationique des boues traitées à 600, 700, et 800°C sont regroupées dans le tableau II.12.

Tableau II.12 : CEC des boues calcinées

Boue calcinée	B-600	B-700	B-800
CEC (meqg /100 g)	96	8	-

Nous constatons que plus la température de calcination de la boue urbaine augmente la capacité d'échange cationique diminue. Ceci peut être dû au fait qu'à partir de 700 °C, les feuillets argileux présents dans la boue se détruisent et la structure de l'argile change.

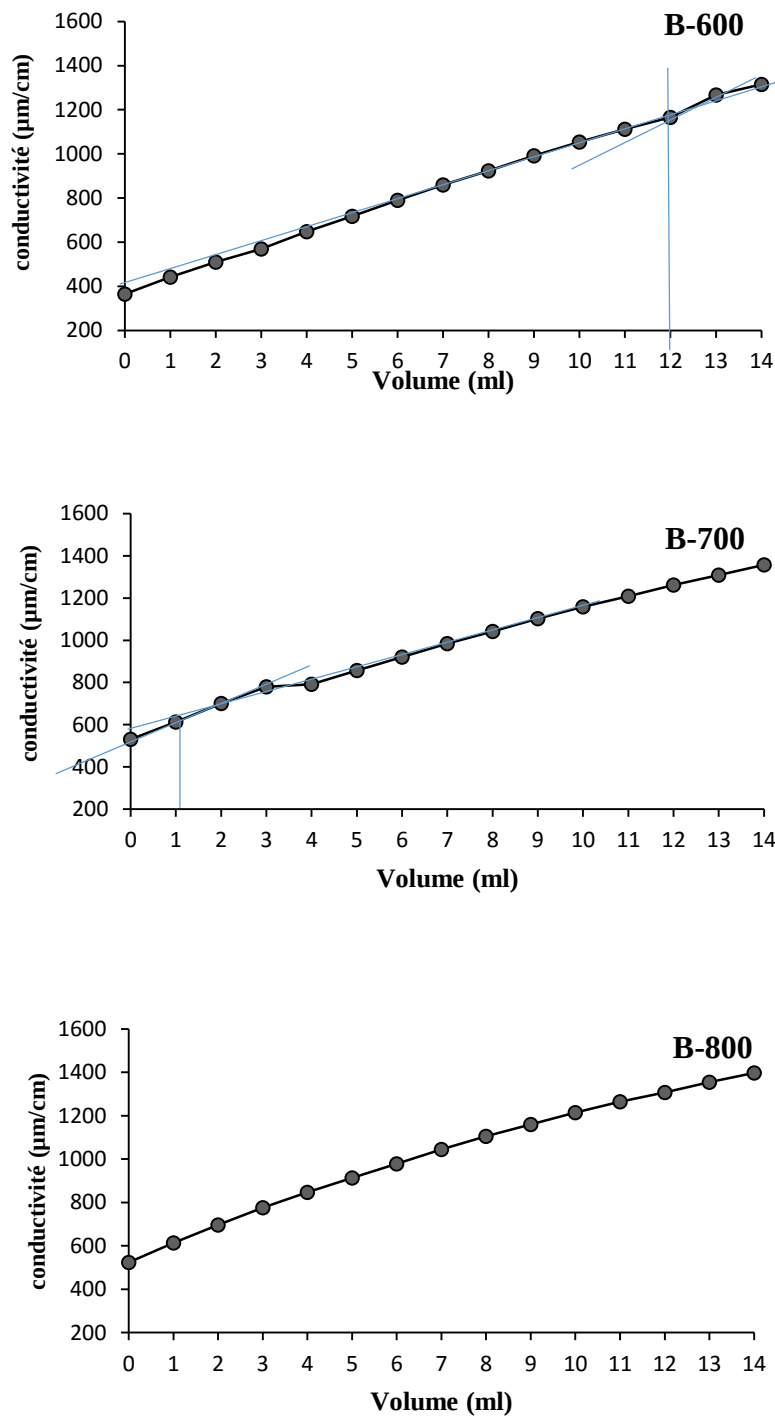


Figure II.17 : Détermination de la CEC des boues calcinées

II.5.11 Morphologie de la boue calcinée

L'examen au microscope électronique à balayage a été effectué pour étudier la morphologie de la boue cuite à 600, 700 et 1000 °C (figure II.18). Nous remarquons que les grains de boue sont dispersés et ont différentes formes.

Des grains de forme prismatique apparaissent après cuisson de la boue et qui ont une dimension à peu près de 50 μm . Les clichés MEB montrent qu'au fur et à mesure que nous augmentons la température de calcination, nous obtenons des particules plus fines agglomérées en des agrégats. Ces fines peuvent être attribuées aux alcalis et aux alcalino terreux de viscosité élevée et qui peuvent jouer le rôle de liant et améliorer le frittage des particules. La surface du matériau obtenu est hétérogène mais plus dégagée que celle de la boue brute. Nous avançons que les particules fines s'agglomèrent en formant des particules plus larges lors du frittage (Li, et al., 2016). Aussi l'irrégularité de la forme des particules peut être due à la température de fusion élevée de quelques particules qui maintiennent leur forme originale pendant la calcination (Li, et al., 2016).

A 1000 °C, nous observons des surfaces plus lisses, nous pouvons avancer que les fines particules ont atteints leur point de fusion et se sont incorporés dans les agrégats.

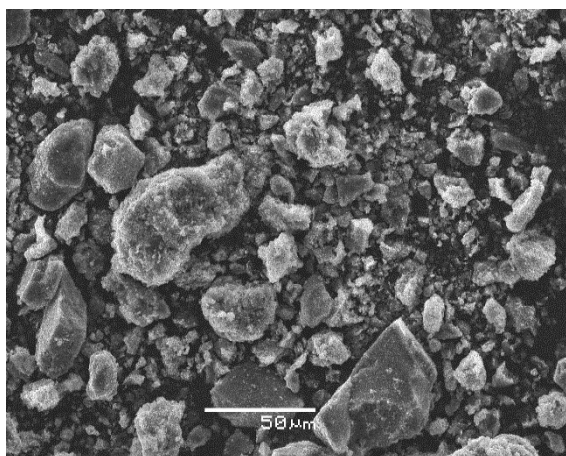
II.6 Conclusion

La présence de matières organiques en quantité importante (43,10%) dans la boue urbaine brute en fait un terreau valorisable en agriculture, mais aussi nous devons noter la présence de métaux lourds, ce qui peut annoncer la présence de sites de complexation de ces métaux du type acide fulvique ou humique (Emmerich, 1982.). Les métaux restent fixer dans la matrice solide malgré la déshydratation des boues lors de leur traitement par la station d'épuration.

La caractérisation de la boue brute montre que cette matière comporte de la chaux, de l'alumine et de la silice qui restent les composants principaux de la boue cuite aux différentes températures. Les carbonates sont présents dans la boue révélés par spectrométrie IR. Celles-ci peuvent également complexer les métaux lourds. L'origine de ces carbonates peut être le réseau d'assainissement unitaire de la ville de Saida.

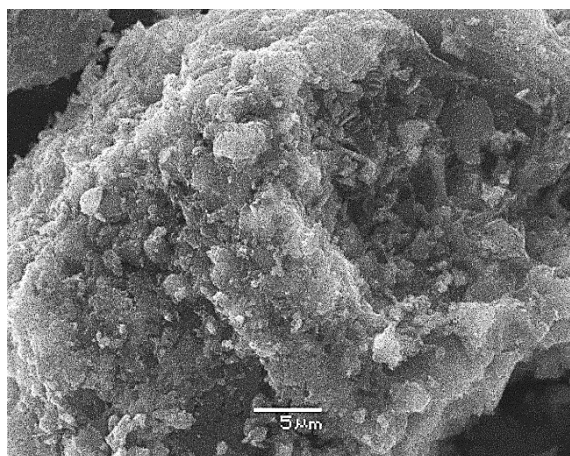
La boue brute en suspension génère un milieu légèrement basique dû à la présence des ions carbonates CO_3^{2-} libérés par la calcite.

Les boues issues de la station d'épuration Rebahia -Saida- sont loin d'être contaminées par le cadmium et c'est aussi le cas pour les autres métaux (Cu, Zn et Pb), ce qui les rend valorisables en milieu forestier.



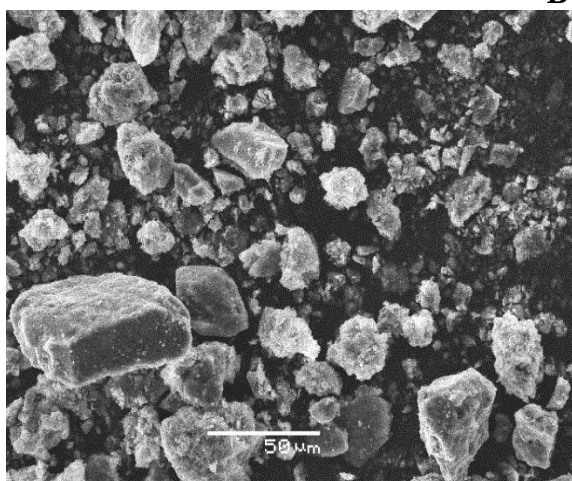
X500

B-600

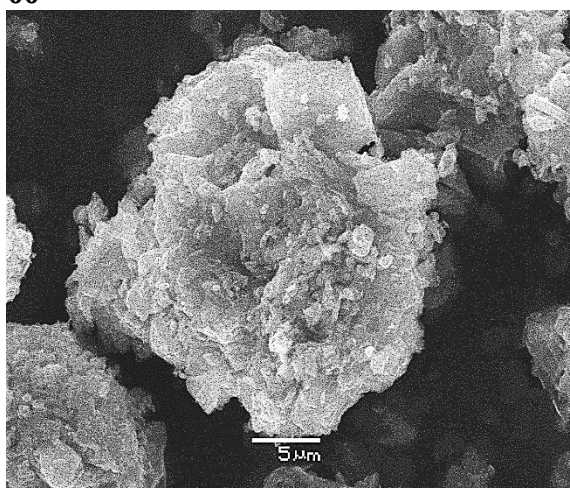


X3000

B-700

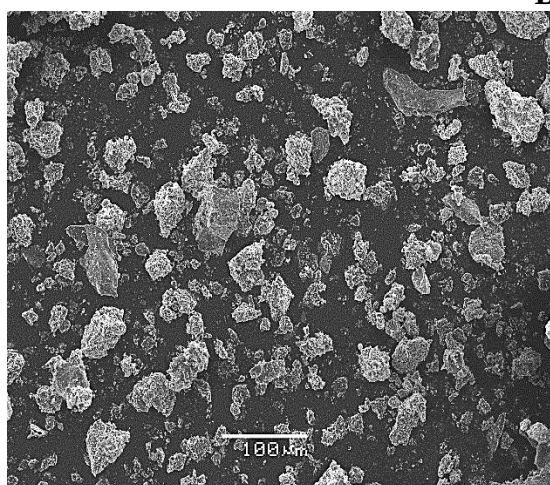


X500

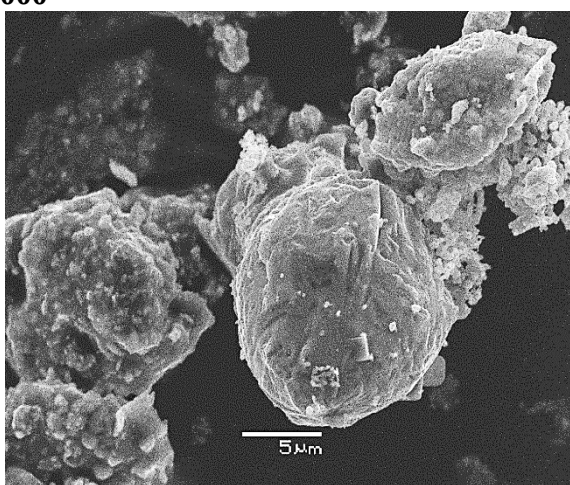


X3000

B-1000



X200



X3500

Figure II.18 : Clichés MEB des boues calcinées

Le lessivage de la boue brute ne libère pas des éléments dans le milieu extérieur vu que le pH de la suspension reste neutre. Or après cuisson, la suspension des différents matériaux obtenus devient plus basique, ce qui prouve le largage d'espèces dans le milieu extérieur.

Une capacité d'échange des cations considérable a été déterminée par titrage conductimétrique. La capacité d'échange cationique de la boue brute a été estimée à 46,4 meqg/100g de boue. Celle-ci augmente lorsque la boue est cuite à 600 °C jusqu'à une valeur de 56,08 meqg/100g. Au-delà de cette température de cuisson, le phénomène inverse se produit et l'échange cationique à 800 °C est inexistant. Nous pouvons avancer que les minéraux argileux à cette température se transforment en méta-kaolin.

La surface de la boue est hétérogène, mais une fois traitée, la surface est plus dégagée et les grains ont des dimensions plus volumineuses

L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence de différentes phases minéralogiques. Les plus cristallisées sont la calcite et le quartz quel que soit le traitement accompli. Les résultats de l'analyse spectrale IR concordent avec ceux de DRX. Les boues d'épuration ont une composition minéralogique intéressante si nous projetons de la valoriser dans le domaine des matériaux de construction.

Les propriétés de la surface des différents matériaux obtenus changent en fonction de la nature du traitement subi par la boue brute. La surface à caractère cationique devient de plus en plus importante lorsque nous augmentons la température de cuisson.

Nous notons l'importance de la surface développée par la boue d'épuration, où nous avons prouvé la présence de charges négatives sur la surface. Cette surface anionique démontre la capacité d'adsorption de cations sur ces sites.

A travers ces résultats nous constatons que les boues issues de la station d'épuration urbaine Rebahia ne sont pas toxiques, riches en matière organique peuvent être utilisées dans l'enrichissement de sols pauvres en matière organique. Le pH des boues légèrement basique, nous laisse préconiser l'utilisation de la boue résiduaire dans l'amendement des sols.

La nature des sites sur la surface de la boue brute et cuite ainsi que sa finesse nous permet d'explorer la possibilité de la valoriser comme adsorbant, alors que sa composition chimique et minéralogique nous incite à étudier sa valorisation dans le domaine des liants hydrauliques.

Références bibliographiques

- Kuklaá, R., Junga, P., & Ševčíkov, J. (2012). Particle size distribution of dried sewage sludge. *Acta universitatis agriculturae et silviculturae mendeliana brunensis*, IX(5).
- AFNOR. (1985). Agricultural and Horticultural Soils – Organic Soil Improvers – Definitions and Specifications. *Standard No. NF U 44-041*. (F. S. Association, Éd.)
- Amin, Z., Salihoğlu, N. K., Amin, Z., & Salihoğlu, N. K. (2020). Evaluation of free water removal from different sludge by solar energy utilization. *Environmental Engineering Research*, 26(3).
- Bardon, C. (1983). Recommandations pour la détermination expérimentale de la capacité d'échange de cations des milieux argileux. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 38, No. 5, septembre-octobre 1983, 38(5), 621-627.
- Belarbi, O., Rezig, M., Nekrouf, S., & Marouf, R. (2019). Properties and potentialities of the sewage sludge like renewable energy source in cement manufacture. *International Journal of Control, Energy and Electrical Engineering (CEEE)*, 8, 30-35.
- Bouchelta, C., Medjram, M. S., Bertrand, O., & Bellat, J. P. (2008). Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1), 70-77.
- CCME. (2006). *Canadian Environmental Quality Guidelines*. Canadian Council of the Ministers of the Environment, Winnipeg-MB.
- Chen, Y. (2003). Nuclear Magnetic Resonance, Infra-Red and Pyrolysis: Application of spectroscopic methodologies to maturity determination of composts. *Compost Science and Utilization*(11), 152–168.
- Cowan , C., Zachara, J., & Rescg , C. (1991). Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements. *Environ. Sci. Technol.*(25).
- Czechowska-Kosacka, A. (2019). Application of sewage sludge for the production of construction. . *MATEC Web of Conferences* . 252, p. 205025. EDP Sciences.

- Dridi, B., & Toumi, C. (1999). Influence d'amendements organiques et d'apport de boues sur les propriétés d'un sol cultivé. *Etude et gestion des sols*, 1(6), 7-14.
- Duggan, O., & Allen, S. J. (1997). Study of the physical and chemical characteristics of a range of chemically treated, lignite based carbons. . *Water Science and Technology*, 35(7), 21-27.
- Elbaz, A., Aboulfotoh, A. M., ElGohary, E., & Reham, M. (2020). Review Classification of sludge drying beds SDB (conventional sand drying beds CSDB, Wedge-wire, Solar, and Vacuum assisted and paved drying beds PDB). *J. Mater. Environ. Sci.*, 4(11), 593-608.
- El-Nahhal , I., Al-Najar , H., & El-Nahhal , Y. (2014). Physiochemical properties of sewage sludge from Gaza. *IJG*, 5, 586-594.
- Emmerich, W. L. (1982.). Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *Journal of Environmental Quality*., 2(11).
- Ghosh, S. N. (1978). Infra-red spectra of some selected minerals, rocks and products. . *Journal of Materials Science*, 13(9), 1877-1886.
- Haberhauer, G., Rafferty, B., Strebl, F., & Gerzabek , M. H. (1998). Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy. *Geoderma*, 83(3), 331–342.
- Harada, a., & Inoko , A. (1975). Cation-exchange properties of soil organic matter. *Soil Science and Plant Nutrition*, 4(21:). doi:DOI: 10.1080/00380768.1975.10432651
- Hess , K. R., Smith, W. D., Thomsen, M. W., & Yoder, C. H. (1995). An Introductory Infrared Spectroscopy Experiment. *Journal of chemical education*. 72(7), 655.
- Ioannidou, O. A., Zabaniotou, A. A., Stavropoulos, G. G., Islam, M. A., & Albanis, T. A. (2010). Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption. . *Chemosphere*, 80(11), 1328-1336.
- Jasmund, K., & Lagaly, G. (1993). *Tonminerale tmd Tone*. SteinkopffVerlag Darmstadt.

- Karamalidis, A. K., Psycharis, V., Nicolis, I., Pavlidou, E., Benazeth, S., & Voudrias, E. A. (2008). Characterization of stabilized/solidified refinery oily sludge and incinerated refinery sludge with cement using XRD, SEM and EXAFS. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 43(10), 1144-1156.
- Khnaïjer, B., Cherkaoui, E., Khamar, M., & Nounah, A. (2020). Characterization of the residual sludge from the wastewater treatment plant of JERADA. *EDP sciences*, 150, p. 02004.
- Lea, F. M. (1971). *The Chemistry of Cement and Concrete*. New York: Chemical Publ. Comp.
- Li, J., Zhu, M., Zhang, Z., Zhang, K., Shen, G., & Zhang, D. (2016). Characterisation of ash deposits on a probe at different temperatures during combustion of a Zhundong lignite in a drop tube furnace. *Fuel processing technology*, 144, 155-163.
- Li, X. F., Zhou, Y. S., & Ren, F. M. (2006). The composition and characteristics analysis method on sludge of Shanghai municipal sewage. *Environmental Monitoring in China*, 22(6), 48-50.
- Lindsay, W. L. (1979). *Chemical equilibria in soils*. (J. W. Sons, Éd.) N.Y.: A Wiley-interscience publication.
- Luna-López, J. A., Carrillo-López, J., Aceves-Mija, M., Morales-Sánchez, A., & Falcony, C. (2009). FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films. *Superficies y vacío*, 22(1), 11-14.
- Mahapatra, K., Ramteke, D. S., & Paliwal, L. J. (2012). Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 79-86.
- Martínez-García, C., Eliche-Quesada, D., Pérez-Vil, L., Iglesias-Godino, F. J., & Corpas-Iglesias, F. A. (2012). Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry. *Journal of environmental management*, 95.

- Meghari, A. R., & Omar, R. K. (2017). Physicochemical Characterization of Sewage Sludge of Gaza Wastewater Treatment Plant for Agricultural Utilization. . *IUG Journal of Natural Studies*.
- Misra, A., Tyagi, P. K., Singh, M. K., & Misra, D. (2006). FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes. *Diamond and related materials*, 15 (2-3), 385-388.
- Naamane, S., Rais, Z., Lachquar, M., & Taleb, M. (2014). Characterization of calcined sewage sludge for its incorporation in cement. . *Journal of Materials and Environmental Science*, 5(S1), 2212-2216.
- Ouatmane , A., Provenzano, M. R., Hafidi, M., & Senesi, N. (2000). Compost maturity assessment using calorimetry, spectroscopy and chemical analysis. *Compost Science and Utilization*(8), 124–134.
- Pambou, Y. B. (2016). Influence du conditionnement et de la déshydratation mécanique sur le séchage des boues d'épuration. *Doctoral dissertation*. Liège,, Belgique: Université de Liège.
- Pierrisnard, F., & Ambrosi, J.-P. (1996). caractérisation minéralogique, chimique et spéciation des métaux lourds dans les boues de la station d'épuration de la ville de Marseille. *Déchets - Sciences et Techniques*(4).
- Q, X., Song, G., Song, W., Yang, S., & Lu, Q. (2018). Combustion performance and slagging characteristics during co-combustion of Zhundong coal and sludge. . *Journal of the Energy Institute*, 91(3), 397-410.
- Ramdani, N., Hamou, A., Lousdad, A., & Al-Douri, Y. (2015). Physicochemical characterization of sewage sludge and green waste for agricultural utilization. . *Environmental technology*, 36(12), 1594-1604.
- Ramirez, K. G., Possan, E., Bittencourt, P. R., Carneiro , C., & Colombo, M. (2018). Physico-chemical characterization of centrifuged sludge from the Tamanduá water treatment plant (Foz do Iguaçu, PR). . *Matéria* , 23(3).
- Rodríguez, N. H., Ramírez, S. M., Varela, M. B., Guillem, M., Puig, J., Larrotcha, E., & Flores, J. (2010). Re-use of drinking water treatment plant (DWTP) sludge: characterization and technological behaviour of cement mortars with atomized sludge addition. *Cement and Concrete Research*, 40(5), 778-786.

- Ross, D. S., & Ketterings, Q. (1995). Recommended methods for determining soil cation exchange capacity. *Recommended soil testing procedures for the northeastern United States*, 2, 62-70.
- Shen, W., Li, Z., & Liu, Y. (2008). Surface chemical functional groups modification of porous carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1(1), 27-40.
- Smith, B. (1999). *Infrared Spectral Interpretation*. London, New York, Washington; DC: CRC Press.
- Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons.
- Vieira, C. M., Margem, J. I., & Monteiro, S. (2008). Alterações microestruturais de cerâmica argilosa incorporada com lodo de ETA. *Matéria*, 13(2), 275-281.
- Wang, L., Skreiberg, Ø., Becidan, M., & Li, H. (2016). Investigation of rye straw ash sintering characteristics and the effect of additives. *Applied energy*, 162, 1195-1204.
- Wang, Y., Wang, D., Dong, C., & Yang, Y. (2017). The behaviour and reactions of sodium containing minerals in ash melting process. *Journal of the Energy Institute*, 90(2), 167-173.
- Wu, C. Y., & Biswas, P. (1993). An equilibrium analysis to determine the speciation of metals in an incinerator. *Combustion and flame*, 93(1-2), 31-40.
- Yagüe, A., Valls, S., Vázquez, E., & Albareda, F. (2005). Durability of concrete with addition of dry sludge from waste water treatment plants. *Cement and concrete research*, 35(6), 1064-1073.
- Yudianti, R., Karina, M., Sakamoto, M., & Azuma, . (2009). DSC analysis on water state of salvia hydrogels. *Macromolecular research*, 17(12), 1015-1020.
- Zhao, L., Chen, D., & Xie, J. (2009, March). Sewage sludge solar drying practise and characteristics study. *In 2009 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference . IEEE.*, 1-5.

Zhu, H. M., Yan, J. H., Jiang, X. G., Lai, Y. E., & Cen, K. F. (2008). Study on pyrolysis of typical medical waste materials by using TG-FTIR analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 670-676.

CHAPITRE III

Valorisation de la boue urbaine dans les liants hydrauliques

‘ La science est bâtie avec des faits, comme une maison avec des pierres ; mais une accumulation de faits n’est pas plus une science qu’un tas de pierres n’est une maison. ’

Henri Poincaré

Sommaire

III.1 Introduction	70
III.2 Débouchés des boues urbaines dans l'industrie cimentière	70
III.3 Matériaux utilisés dans la confection des ciments CPJ	73
III.4 Comportement des boues cuites comme ajout dans la confection du ciment CPJ	74
4.1. Activité pouzzolanique des boues cuites	74
4.2. Finesse des ciments CPJ avec ajout de boues cuites	75
III.5 Comportement des pâtes de ciment à l'état durcissant	76
5.1. Expansion des ciments CPJ à base d'ajouts de boues cuites	76
5.2. Consistance des ciments CPJ à base d'ajout boues cuites	76
5.3. Temps de prise des ciments CPJ à base d'ajout boues cuites	77
III.6 Comportement des mortiers ciment à l'état durcit	79
6.1. Résistances mécaniques des ciments CPJ avec ajout de boues cuites	79
6.1.1 Résistance à la flexion	81
6.1.2 Résistance à la compression	81
6.2. Composition minéralogique des ciments CPJ avec ajout boues cuites hydratés à 28 jours d'échéance	83
6.3. Morphologie des ciments CPJ avec ajout de boues cuites hydratés à 28 jours d'échéance	85
III.7 Conclusion	88
Références bibliographiques	89

III.1. Introduction

Dans le chapitre II., les boues cuites ont montré plusieurs similarités physico-chimiques avec les liants hydrauliques en comportant la silice, l'alumine et l'oxyde de fer. Dans ce chapitre nous avons élaboré, à partir des matériaux disponibles, des ciments portland avec ajouts CPJII A/42,5 (classification des ciments Annexe I) afin d'étudier la possibilité d'incorporer les boues cuites dans les ciments composés.

Dans cette partie d'étude, les matériaux utilisés ont été essentiellement des matériaux de la cimenterie de Saida :

- Le clinker produit par la cimenterie à partir de matières premières locales : Argile et Calcaire.
- Le calcaire utilisé comme ajout inerte pour élaborer le CPJII A/42,5 est extrait d'une carrière à proximité de la cimenterie.
- Le gypse régulateur de prise provient de la plâtrière d'Oggaz Wilaya de Mascara.

Notre objectif est de présenter les principales caractéristiques physico-chimiques des ciments synthétisés avec incorporation des boues cuites, et évaluer les différentes propriétés des pâtes et mortiers à base de ces ciments. La figure III.1 décrit la chronologie des essais effectués.

III.2 Débouchés des boues urbaines dans l'industrie cimentière

Les ajouts minéraux pour béton et/ou au mortier de ciment sont définis comme des matériaux inorganiques, des matériaux pouzzolaniques et/ou des matériaux aux propriétés hydrauliques latentes qui, une fois finement broyés, peuvent être ajoutés au béton et/ou au mortier de ciment afin d'améliorer certaines propriétés spécifiques (Lavagna & Nisticò, 2022).

Les boues d'épuration urbaines peuvent être une alternative aux agrégats naturels dans la production de liants à des fins de construction (Ashwini, 2024). Ces résidus des stations d'épuration des eaux usées urbaines, soigneusement traitées se révèlent être un matériau efficace, soit en remplacement du ciment, soit en remplacement des agrégats dans la construction (Feitosa, et al., 2023).

La composition minéralogique des boues d'épuration est proche de celle de l'argile et du ciment Portland. Ces matériaux sont composés essentiellement des oxydes principaux : Silice (SiO_2), Alumine (Al_2O_3), Chaux (CaO) et oxyde ferrique (Fe_2O_3). Ces caractéristiques ont contribué dans leur utilisation dans la conception de béton pour la réhabilitation des structures endommagées (Abebaw & Alemu Mohammed, 2020). Les boues d'épuration ont été aussi

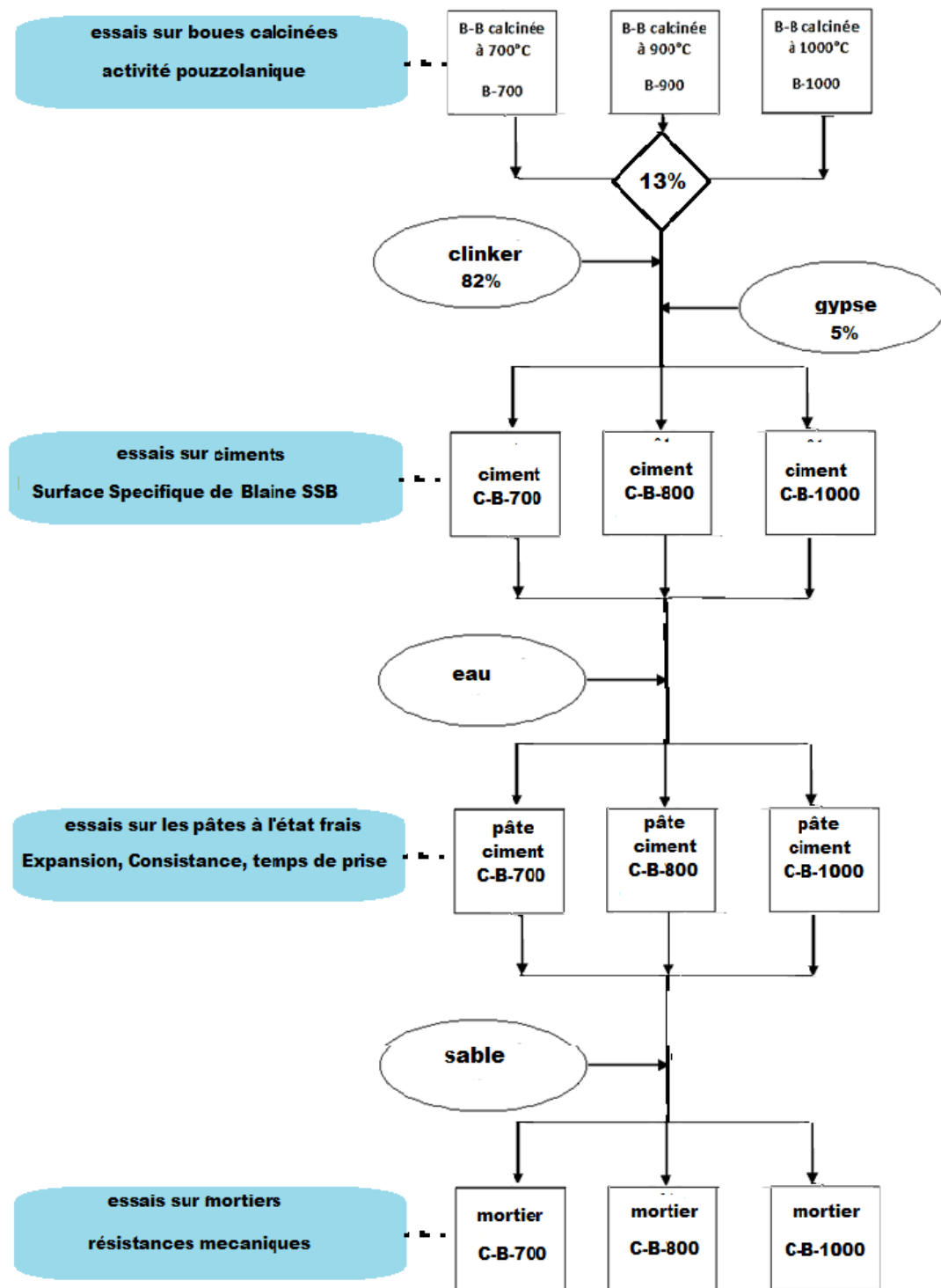


Figure III.1 : Chronologie des essais effectués sur les ciments CPJ boues cuites

valorisées comme matière première dans la fabrication du ciment Portland, comme ajouts pouzzolaniques, ainsi que substitut partiel des granulats fins dans le béton exposé à des températures élevées (Vembu & Ammasi, 2022). La calcination des boues d'épuration à des

températures élevées améliore davantage leur réactivité, ce qui permet de substituer ces cendres aux matériaux cimentaires à faible teneur en carbone ((Amminudin et al., 2020).

De nombreuses études (Yusuf, et al., 2012 ; Danish & Ozbakkaloglu, 2022 ; Mosaberpanah,et al., 2024) ont révélé que les cendres des boues d'épuration présentent une certaine activité pouzzolanique. Selon leur définition, les pouzzolanes sont des matériaux qui contiennent de la silice. Finement dispersées et en présence d'eau, les pouzzolanes réagissent avec la chaux à température ambiante et forment des composés qui présentent des propriétés de liants.

Le tableau III.1 englobe les différentes études effectuées sur l'effet de la température de calcination des boues d'épuration en leur utilisation comme matériaux de construction.

Tableau III.1 Revue sur les travaux réalisés pour la valorisation des boues d'épuration traitées thermiquement dans la production des liants

Auteurs	Température de cuisson (°C)	Utilisation
Payá, et al., 2019	550	substitution du ciment par les cendres obtenues
Chin, et al. 2016	800	obtention d'un mortier lisse en raison de la réactivité pouzzolanique des cendres de boues obtenues
Ing, et al., 2016	600	La composition chimique des cendres de boues obtenues est similaire à celle du ciment ; utilisées comme substitut partiel du ciment dans le béton.
Carrión, et al., 2014	800	substitution du ciment dans les blocs de béton préfabriqués
Donatello, et al., 2022	800 et 900	réduction de l'énergie de production de matériaux durables incorporés dans le béton
Jamshidi, et al., 2013	650	production d'un béton performant en substituant le sable par les cendres de boues d'épuration

III.3. Matériaux utilisés dans la confection des ciments CPJ

Le ciment CPJ synthétisé au niveau du laboratoire de contrôle de qualité de la cimenterie de Saida, est constitué des matériaux suivants (figure III.2) : 82 % de clinker, 5% de gypse et de 13% d'ajouts.

Le clinker utilisé dans cette étude est produit par la cimenterie de Saida. Il a été prélevé au niveau de la section sortie : refroidisseur clinker. Ce matériau synthétisé se présente sous forme de nodules de couleur noire.

Le gypse élément principal dans la confection des ciments vu qu'il joue le rôle de régulateur de prise, a été prélevé au niveau du hall de stockage. Ce matériau se présente sous forme de roche de couleur blanche à gris pâle.



**Nodules de clinker
prélevés**



**Roches de gypse
prélevées**



**Roches de calcaire
prélevées**

Figure III.2 : Matériaux utilisés dans la confection des ciments CPJ

Le calcaire est utilisé actuellement comme ajout inerte pour confectionner le ciment CPJ. Le prélèvement du calcaire de couleur blanche est effectué au niveau du hall de stockage. Le filler calcaire est extrait au niveau d'une carrière située à 2 km de la cimenterie. La composition chimique de ces matériaux est exposée dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Composition chimique en oxydes des matériaux utilisés

(%) massique	SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SO ₃	PAF
Calcaire	6,66	0,30	1,73	0,84	50,43	0,20	0,023	0,14	37,80
Clinker	21,60	1,00	6,00	3,28	66,56	1,07	0,119	0,15	0,39
Gypse	3,64	0,14	0,8	0,47	29,74	0,21	0,00	41,08	21,21

Les résultats obtenus montrent que le rapport CaO/SiO₂ dans le clinker produit par la cimenterie est de 3. Les composants principaux du gypse sont le trioxyde de soufre (SO₃) dont le taux est

évalué à 41,08%. Nous constatons aussi un taux de perte au feu notable. La moitié de la composition du calcaire est de la chaux avec un taux de perte au feu (PAF) considérable qui représente 37,80 %.

La détermination de la composition minéralogique du clinker a été effectuée par le calcul de BOGUE (annexe II) à partir de la composition chimique du clinker. La composition minéralogique calculée est donnée dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Composition minéralogique du clinker produit par la cimenterie de Saida.

Composition minéralogique (%)	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Clinker	55,08	20,57	10,35	9,98

Les phases cristallisées dans le clinker sont principalement les silicates de calcium, les aluminates de calcium et les alumino-ferrites de calcium. Le clinker issu de la cimenterie présente un taux d'alite (C₃S) de plus de 50 %, ce qui montre la qualité du clinker de la cimenterie de Saida et un taux de celite (C₃A) de plus de 10 %.

Les composants du ciment aux ajouts à confectionner sont introduits, selon les proportions déjà cités, dans l'enceinte du broyeur utilisé : un broyeur à disques de laboratoire type SODEMI, muni de trois anneaux. Nous avons opté pour le broyage d'une masse de base de 200 g. Donc nous avons pesé : 164 g de clinker, 26 g d'ajout et 10g de gypse. Les composants ont été pris tels qu'ils sont sans concassage ou broyage préalable.

III.4. Comportement des boues cuites comme ajout dans la confection du ciment CPJ

La valorisation des boues cuites comme ajout dans les ciments CPJ restent une alternative prometteuse. Pour ce faire, nous avons étudié les propriétés de ces résidus comme ajout cimentaire afin de vérifier leur réactivité.

III.4.1. Activité pouzzolanique des boues cuites

Il est nécessaire, avant toute utilisation dans le domaine cimentaire d'évaluer les propriétés pouzzolaniques des boues cuites qui permettront par la suite d'étudier la possibilité de les utiliser comme ajout dans la matrice cimentière.

La pouzzolane naturelle utilisée comme ajout doit respecter la norme ASTM C618 (ASTM, 1991). La somme des taux d'oxydes ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) doit être supérieure à 70 %. Selon le tableau III.4, les boues cuites aux différentes températures répondent à cette norme excepté celle cuite à basse température (B-700). Ces boues cuites sont riches en silice présentant un

rapport Si/Al avoisinant 4. La norme exige un taux d'humidité inférieur à 3% ainsi qu'un taux de perte au feu n'excédant pas 10 %. Il faut savoir que la perte au feu est une contrainte dans l'activité pouzzolanique des boues d'épuration, vu le taux de matière organique présente. Ainsi un traitement thermique poussé est sollicité. Nous constatons que la composition chimique des deux boues cuites aux températures élevées est conforme à la norme.

Tableau III.4 : Activité pouzzolanique des boues cuites utilisées

Solide	Calcaire (filler)	B-700	B-900	B-1000
SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ (%)	9,23	54,79	70,51	71,66
Si/Al	3,86	3,82	4,12	4,40
PAF	37,80	16,80	0	0
Activité pouzzolanique (g/l)	/	0,2346	0,2290	0,2486
Taux de Chaux fixé (%)	/	46,932	45,800	49,720
Humidité (%)	0,11	1,75	1,99	1,77

D'après les résultats obtenus, nous pouvons constater que la différence principale entre les boues cuites et l'ajout inerte réside dans la valeur de la perte au feu, un paramètre qui affecte à son tour la surface spécifique, ainsi que la distribution granulométrique des particules (Sow, 2016).

Les ajouts proposés possèdent une activité pouzzolanique. La boue urbaine cuite à 1000°C présente l'activité la plus importante comparée à celle des autres ajouts. La présence de la dolomite dans l'ajout préparé à partir de la cuisson de la boue à 700 °C améliore l'activité pouzzolanique de ce matériau. Cette activité diminue lorsque la température de calcination est de 900 °C soit après diminution de l'intensité de la phase dolomite jusqu'à sa disparition. Si nous revenons aux résultats obtenus avec les ajouts préparés par calcination des boues à 1000 °C, nous remarquons que l'activité pouzzolanique est plus élevée vu l'apparition des oxydes MgO et CaO ainsi que la diminution des phases cristallines inactives en présence de la chaux libre. Le même résultat a été obtenu par Cyril et col. (Cyret al. 2007).

III.4.2. Finesse des ciments CPJ avec ajout de boues cuites

La surface spécifique du ciment CPJ aux différents ajouts élaborés avec les boues cuites, est donnée dans le tableau suivant :

Tableau III.5 : Surface spécifique Blaine (SSB) des ciments CPJ aux différents ajouts boues cuites

CPJ aux ajouts	Calcaire	B-700	B-900	B-1000
SSB (m²/g)	0,3700	0,5481	0,6287	0,6835

A partir du tableau III.5, nous constatons qu'en utilisant les boues calcinées, la finesse du ciment élaboré est plus importante que celle du ciment témoin mais reste toujours inférieure à 1 m²/g, comme tous les ciments (Taylor, 1997). Nous pouvons avancer que l'ajout de la boue cuite favorise le broyage du ciment CPJ synthétisé. La boue calcinée à 1000 °C présente la finesse la plus élevée. Ceci peut être expliqué par la granulométrie très fine de ce solide. Ce résultat est très prometteur.

La finesse obtenue en utilisant les boues urbaines cuites est plus élevée que celle obtenue en adoptant les boues de dragage cuites comme ajout (Chikouche et al. 2016).

III.5. Comportement des pâtes de ciment à l'état durcissant

Les propriétés à l'état durcissant des pâtes de ciments composés de clinker et de boues cuites ont été évaluées afin d'étudier l'influence de notre ajout sur les mortiers de ciment.

III.5.1. Expansion des ciments CPJ à base d'ajouts de boues cuites

L'expansion des ciments CPJ aux boues calcinées est donnée dans le tableau suivant :

Tableau III.6 : Expansion des ciments obtenus CPJ avec l'ajout de boues cuites.

CPJ aux ajouts	calcaire	B-700	B-900	B-1000
Expansion (mm)	1,3	2,0	1,0	1,0

D'après les résultats obtenus (tableau III.6), nous pouvons dire que tous les ciments produits ont un bon comportement vis-à-vis de l'eau par rapport au témoin vu que le gonflement à froid n'a pas excédé 10 mm selon la norme (Cement, 2000). Les ciments CPJ aux ajouts boues cuites aux températures élevées présentent une très faible expansion donc une grande stabilité de volume de la pâte à ciment. Il faut savoir qu'une expansion de toute la masse du ciment pouvant dépasser 1%, peut alors être à l'origine de désordres à l'échelle d'une structure. Nous pouvons déduire que l'ajout de boues cuites aux températures élevées peut limiter l'expansion, même en milieu riche en sulfates (Garcés, et al., 2008).

III.5.2. Consistance des ciments CPJ à base d'ajout boues cuites

Les résultats obtenus lors de la détermination de la consistance normalisée sont regroupés dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Consistance des ciments CPJ avec ajout boues cuites

CPJ aux ajouts	calcaire	B-700	B-900	B-1000
Consommation d'eau (ml)	130	135	120	134
Consistance (%)	26	27	24	26,8

Nous pouvons tirer de ce tableau les remarques suivantes : la demande en eau pour la constitution d'une pâte normalisée, varie selon l'ajout utilisé. Celle-ci correspond à la plus petite valeur lorsque nous utilisons le calcaire comme ajout, par contre cette valeur augmente en substituant l'ajout conventionnel par les boues calcinées. Ceci est relatif à la finesse des ciments obtenus avec ajouts boues cuites comparé au ciment témoin. Une finesse importante du ciment demande un volume d'eau conséquent afin de mouiller toute la surface spécifique des fines particules (Belhachemi, 2005). Aussi ce comportement vis-à-vis de l'eau peut s'expliquer par la morphologie irrégulière des particules de boues cuites observées sur les clichés MEB (Chap. II). Cette particularité ne produit pas l'effet "lubrifiant" causé par friction interne dans la pâte de mortier fraîche (Monzoet al. 1994), comme c'est le cas des cendres volantes issues de la combustion du charbon, de forme sphérique.

D'autre part, la rugosité et l'irrégularité de la particule de boue cuite, l'accessibilité de sa porosité interne et de sa surface favorise probablement l'adsorption de l'eau (Monzoet al. 2003). Mais nous avons constaté que la valeur de la consistance chute dans le cas du mortier préparé avec ajout de la boue calcinée à 900°C, bien que la surface spécifique de ce liant est très élevée. Cela peut démontrer la formation d'un nouveau composé hydraté poreux à partir de la réaction de la boue cuite avec la chaux hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Ce composant précipite dans le milieu poreux (Chikouche et al. 2016).

Nous supposons que, ceci peut être dû à la forme des grains de ce matériau. Ce comportement a été expliqué par la forme sphérique des particules qui facilite l'empilement granulaire et réduit les frictions inter-granulaires (Lohtia et al. 1995). La forme des particules peut réduire aussi le rapport de la surface par le volume des particules, ce qui engendre une demande en eau dans le mélange, plus réduite (Badreddine-Bessa, 2004).

III.5.3. Temps de prise des ciments CPJ à base d'ajout boues cuites

Nous avons étudié le temps nécessaire pour la prise de la pâte de ciment en déterminant le début et fin de prise. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Temps de prise des ciments CPJ avec ajout boues cuites

CPJ aux ajouts		calcaire	B-700	B-900	B-1000
Temps de prise (min)	Début de prise	218	4800	145	130
	Fin de prise	268	1200	260	235

Les ciments Portland artificiels sont à prise lente (le début de prise se manifeste entre 45 minutes et 4 heures et la fin de prise se produit généralement entre 3 et 12 heures).

L'utilisation des boues cuites comme ajout a provoqué une accélération du début de prise de la pâte de ciment. Ceci reflète l'activité pouzzolanique de ces matériaux qui engendrent des ciments CPJ à prise rapide. Ceci peut être expliqué par l'introduction d'une silice libre active dans le mortier qui favorise la résistance de la pâte. La silice introduite contribue à l'augmentation de la surface de contact avec l'eau de gâchage. Ceci favorise la saturation du milieu, d'où le changement de cinétique de la réaction d'hydratation.

Mais l'effet inverse se produit lorsque nous utilisons la boue calcinée à 700 °C où nous pouvons constater un début de durcissement après 20 h. Nous pouvons attribuer ce phénomène à l'effet lubrifiant de ses particules qui a engendré un retard de prise considérable (Ferraris et al. 2001). Ce qui concorde avec la valeur de la consistance normalisée obtenue. Nous devons noter que cet ajout présente une perte au feu évalué à 16,80%. La matière organique influe négativement sur les propriétés physiques des pâtes de ciment. La présence de cette matière organique augmente la demande en eau de gâchage afin d'avoir une pâte consistante. Cette quantité importante d'eau est un élément qui retarde la prise.

La cinétique des réactions produites lors de l'hydratation du ciment devient aussi lente. Ceci est principalement causé par la consommation de la chaux par la boue lors de l'hydratation du ciment au lieu d'être consommée par le ciment pour former la portlandite Ca(OH)_2 , les silicates calciques hydratés (CSH), et l'ettringite $(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O})$ (Naamane et al. 2013).

Par contre l'utilisation comme ajout des autres boues cuites à 900 °C et 1000 °C ont accéléré le début de prise vu la finesse élevée de ces dernières comparés à ceux du calcaire (figure III.3). En effet, une surface spécifique élevée engendre des centres de nucléation et de croissance des produits d'hydratation, ce qui génère un accroissement dans la cinétique du phénomène de prise (Chikouche et al. 2016).

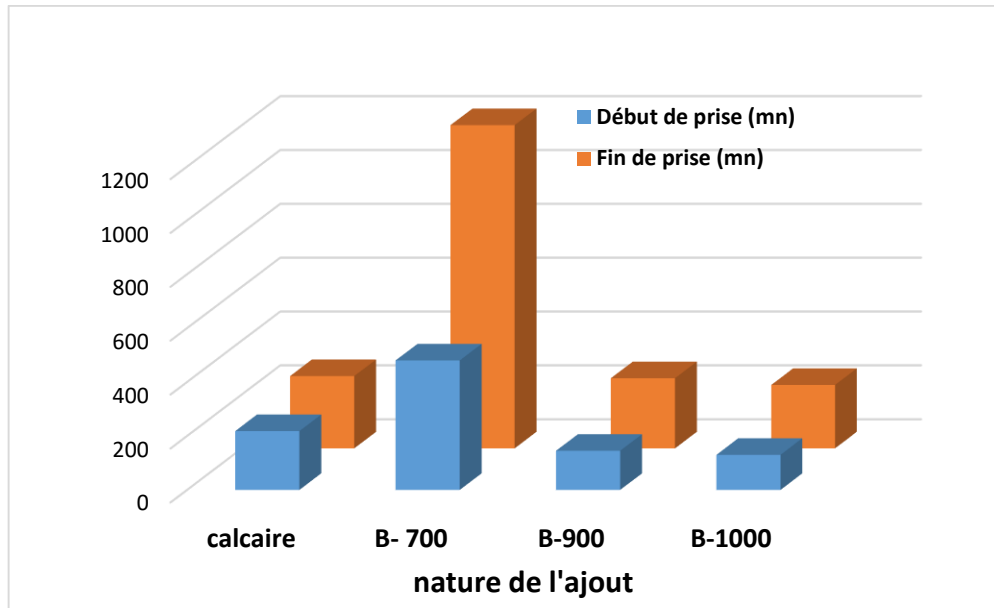


Figure III.3 : Evolution du temps de prise en fonction de la nature de l'ajout

Cependant, sur la figure III.3, nous pouvons constater aussi une augmentation des écarts entre le début et la fin de prise. Ceci peut être expliqué par la finesse des ajouts boues cuites (Pan et al. 2003).

L'utilisation des boues calcinées à 900°C et 1000 °C comme ajout présente un résultat prometteur par rapport à la boue calcinée à 700 °C et aussi par rapport à l'ajout témoin (calcaire).

III.6. Comportement des mortiers ciment à l'état durcit

L'évaluation des résistances mécaniques des produits solidifiés a été effectuée à différents échéances.

III.6.1. Résistances mécaniques des ciments CPJ avec ajout de boues cuites

Dans cette étude les ciments CPJ préparés par ajout de boues cuites ont été gâchés avec de l'eau afin de confectionner des éprouvettes. Le gâchage a provoqué une odeur nauséabonde insupportable mais une fois les éprouvettes à terme, aucune odeur n'a été ressentie. La solidification des boues dans une matrice cimentaire permet de stabiliser le déchet.

L'aspect physique des éprouvettes obtenues à terme possèdent des colorations différentes du ciment CPJ avec ajout calcaire (figure III.4). La couleur des éprouvettes des CPJ confectionnés avec ajout boues cuites (figure III.5) est plus prononcée que celle de l'éprouvette témoin. Nous constatons que la couleur de l'éprouvette du CPJ avec ajout boue calcinée à 900 °C est plus

sombre que celle de l'éprouvette du CPJ avec ajout boue calcinée à 700 °C. La plus spectaculaire est l'éprouvette du CPJ avec ajout boue calcinée à 1000 °C. Cette différence de coloration peut se comprendre vu la différence de composition chimique des boues cuites.

L'évaluation des résistances mécaniques de ces éprouvettes aux différentes échéances est résumée dans le tableau III.9.



Figure III.4 : Epreuve à 28 jours d'échéance du CPJ au calcaire



A) Ajout :B- 700



b) Ajout :B- 900



c) Ajout :B- 1000

Figure III.5 : Aspect des éprouvettes à 28 jours d'échéance des CPJ avec ajouts de boues cuites

Tableau III.9 : Résistances mécaniques des ciments CPJ avec ajout de boues cuites

CPJ aux ajouts	Résistance mécanique					
	Flexion / MPa			Compression / MPa		
	2J	7J	28J	2J	7J	28J
calcaire	3,20	5,55	7,05	13,59	31,79	44,41
B- 700	4,22	6,66	7,46	19,14	46,69	56,93
B- 900	4,31	6,27	6,85	25,50	41,53	59,71
B- 1000	4,94	6,23	7,16	20,96	41,20	49,53

Nous remarquons à partir des résultats obtenus que les ciments CPJ avec ajout boues cuites, développent une résistance mécanique plus importante que celle atteinte par le ciment CPJ ajout

calcaire. Ceci indique qu'à partir d'une température de cuisson des boues évaluée à 700°C, les boues cuites introduites comme ajout favorisent les propriétés mécaniques du ciment CPJ.

III.6.1.1 Résistance à la flexion

Les résultats ont montré (figure III.6) que la boue cuite a un effet favorable sur la résistance à la flexion.

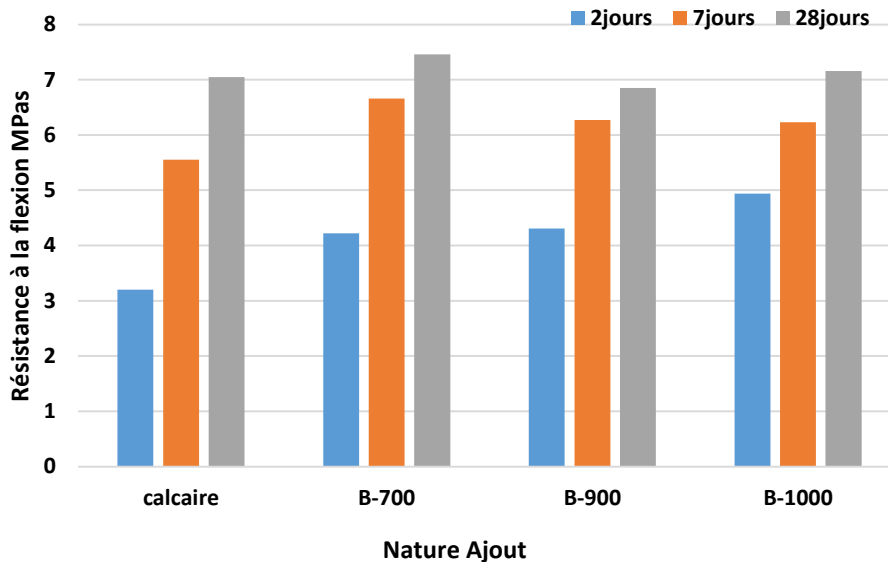


Figure III.6 : Evolution de la résistance à la flexion des ciments CPJ en fonction de la nature de l'ajout au cours des trois échéances

La résistance à la flexion du ciment CPJ aux ajouts de boue cuite à 1000 °C est plus élevée (4,94 MPa) après 48 heures de gâchage, comparé au ciment de référence ciment CPJ aux ajouts calcaire (3,2 MPa), probablement due à la quantité d'eau absorbée initialement par la boue calcinée à 1000 °C. La boue cuite à 700 °C utilisée comme ajout peut augmenter la résistance à la flexion du ciment par rapport au ciment référence de 16,67%. Une amélioration de la résistance à la flexion du ciment aux ajouts boue cuite à 700 °C, de 5,82 % a été constatée après 28 jours de gâchage. Alors qu'une faible perte en résistance de 2,84 % par rapport au CPJ calcaire a été enregistrée sur le ciment CPJ aux ajouts boue cuite à 900 °C. Ceci peut être dû à la faible consistance de la pâte du ciment aux ajouts boue cuite à 900 °C qui peut altérer la texture de la pâte obtenue telle que la formation d'agréats (Vouk et al. 2017).

Nous pouvons conclure que la boue cuite a un effet favorable sur la résistance à la flexion des ciments CPJ. Les meilleurs résultats ont été enregistrés pour l'ajout boue cuite à 700 °C.

III.6.1.2 Résistance à la compression

Les résistances mécaniques à la compression obtenues pour les différents CPJ ajout boues cuites aux différentes températures sont très satisfaisantes par rapport au ciment CPJ calcaire (figure

III.7). Ceci peut être interprété par la finesse appréciable des ciments avec ajout boues calcinées comparée à celle du ciment CPJ au calcaire.

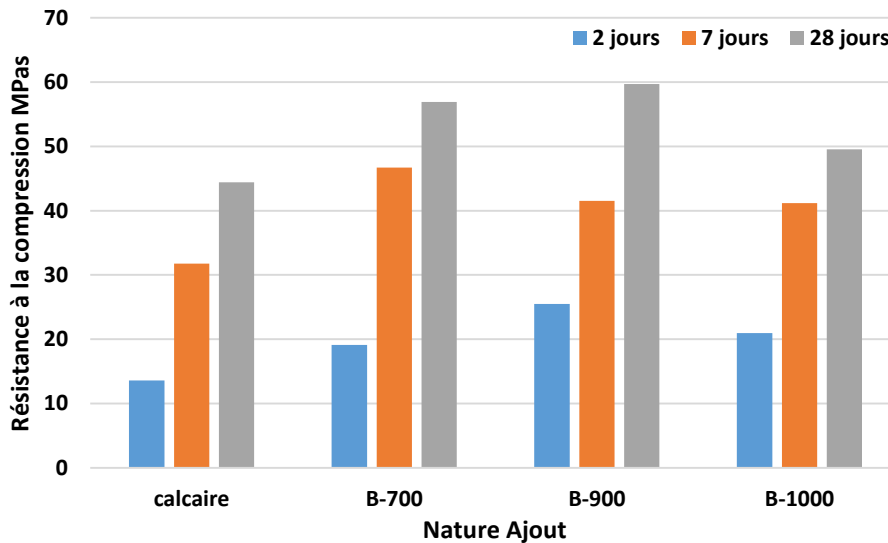


Figure III.7 : Evolution de la résistance à la compression des ciments CPJ en fonction de la nature de l'ajout au cours des trois échéances

Le mortier à 13% d'ajout B-900 présente la résistance la plus élevée à court terme de 87,64 % et à long terme de 34,95 % par rapport au ciment référence. Nous rappelons que la demande en eau de ce mortier est la plus basse. Ce qui peut expliquer ce résultat. En effet, une consommation d'eau élevée contribue à baisser les résistances mécaniques des ciments. Au regard de ces résultats, le caractère pouzzolanique le plus élevé se développe à long terme dans les ciments CPJ aux ajouts B-900.

Toutefois, l'augmentation de la résistance peut être expliquée par le fait que la surface spécifique du ciment est importante, c'est l'effet physique. Nous pouvons aussi avancer que l'hydratation de la celite et de la felite a pu être retardée. Ce qui active la formation des silicates hydratés. Autrement dit les boues calcinées sont des matériaux actifs. Cette activité est sûrement acquise par le taux de silice libre (activité pouzzolanique), c'est l'effet chimique.

Nous constatons que l'ajout B-1000 attribue des caractéristiques mécaniques de compression au ciment CPJ plus faibles que celles des autres ajouts boues calcinées à 700°C et à 900°C mais n'empêche que celles-ci sont plus importantes de 11,53 % de celles du ciment CPJ calcaire. L'ajout de B-1000 contient des phases plus cristallines que les autres boues calcinées. Les phases cristallisées sont inactives et n'interagissent pas avec la chaux (Chakchouk et al. 2006). Aussi cet ajout peut ne pas être un bon filler en générant une porosité qui affaiblit les propriétés mécaniques du ciment (Dossena, et al., 2019).

L'utilisation des boues calcinées comme ajout, a produit un ciment plus résistant que le ciment au calcaire.

Nous remarquons que les résistances mécaniques de compression obtenues pour les différents ciments CPJ élaborés, répondent aux normes du ciment CPJ 42,5 excepté celle de l'ajout B-900 qui possède les propriétés d'un ciment CPJ 52,5N.

III.6.2. Composition minéralogique des ciments CPJ avec ajout boues cuites hydratés à 28 jours d'échéance

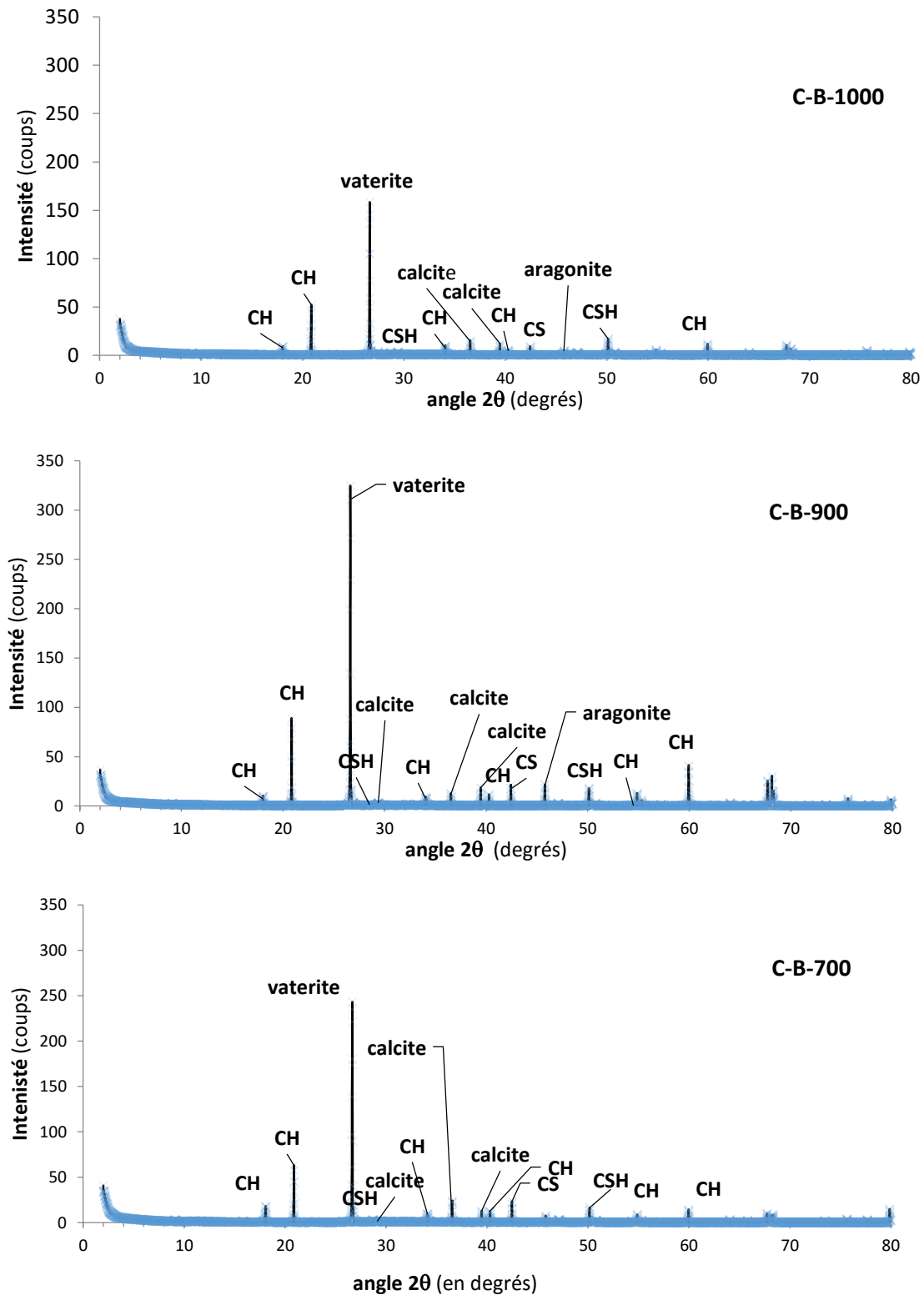
Les diffractogrammes des échantillons B-700, B-900 et B-1000 hydratés à long termes ont représentés sur la figure III.8. L'état hydraté correspond à une maturation de 28 jours dans l'eau.

Les anhydres du ciment se transforment après hydratation en composants hydratés tels que la portlandite (Ca(OH)_2) et la tobermorite CSH qui présentent des pics bien nets sur les différents diffractogrammes obtenus.

L'absence de pics correspondants au gypse laisse avancer que tout le gypse a été dissout et que la combinaison entre les sulfates, Ca, Al.

L'eau de gâchage a engendré la formation de l'ettringite qui n'est pas visible sur les trois diffratogrammes. Le même résultat a été reporté par M. Mejdí et al. (Mejdí, et al., 2020). L'analyse par diffraction des rayons X montre aussi l'apparition de la phase portlandite CH sur tous les échantillons hydratés à $2\theta = 18^\circ$, 21° , $34,9^\circ$ et 41° (Cyret al. 2007).

La calcite CaCO_3 a été détectée à $2\theta = 29,4^\circ$, $2\theta = 36,1^\circ$ et $2\theta = 39,46^\circ$ (Scrivener et al. 2018). La présence de la calcite peut être attribuée à la carbonatation partielle de la portlandite (Chow et al. 2014). Nous pouvons aussi constater l'apparition d'un polymorphe du CaCO_3 , la vaterite $2\theta = 26^\circ$ et l'aragonite à $2\theta = 45^\circ$ (Stepkowska et al. 2003 ; Yaseen et al. 2019).



CSH: tobermorite, CH: portlandite, CS: silicate de calcium

Figure III.8 : Diffractogrammes des éprouvettes ciments CPJ (échéance 28jours) en fonction de la nature de l'ajout

La calcite formée est un précipité qui peut réduire la porosité de la matrice hydratée (Silva et al. 2020). Cette phase minéralogique contribue favorablement dans l'amélioration de la résistance et de la dureté des pâtes de ciments (Šavija et al. 2016).

La structure principalement amorphe des CSH est difficilement détectée par diffraction des RX à $2\theta = 28,6^\circ$ et $2\theta = 50,1^\circ$ (Alpet et al. 2009 ; Cong et al. 1996). En comparant l'intensité de diffraction RX du premier pic de la portlandite ($2\theta = 18^\circ$) obtenue dans les trois mortiers, nous remarquons que l'intensité de ce pic dans le ciment C-B-1000 est la plus élevée (tableau III.10). L'ordre croissant de l'intensité du premier pic de la portlandite est comme suit :

$$\text{C-B-1000} > \text{C-B-900} > \text{C-B-700}$$

Tableau III.10 : Intensité DRX premier pic de la portlandite dans les CPJ ajouts boues cuites

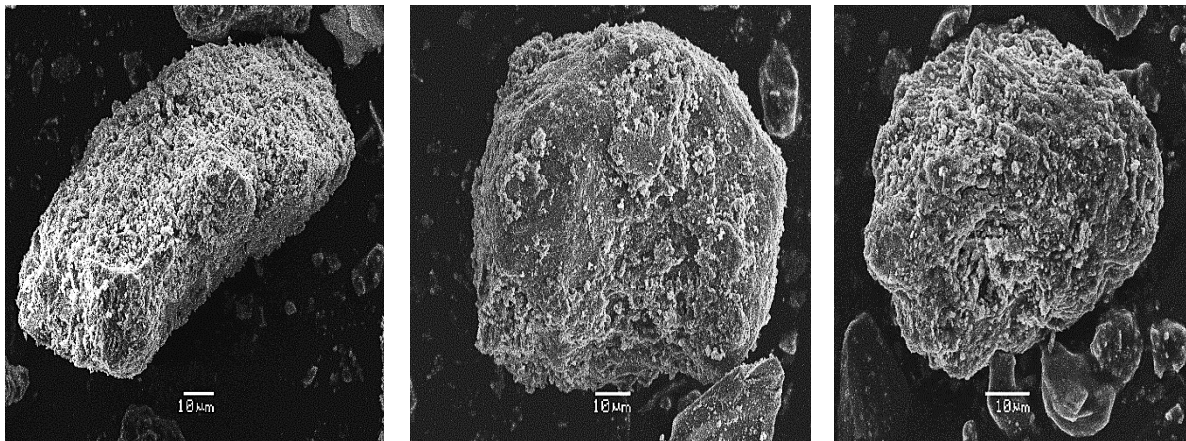
Mortier	Intensité DRX premier pic CH (cps)
C-B-700	9,11
C-B-900	9,84
C-B-1000	18,40

Ainsi, nous pouvons avancer que la calcination des boues d'épuration à températures élevées, favorise le processus d'hydratation des ciments (Chen et al. 2020).

III.6.3. Morphologie des ciments CPJ avec ajout de boues cuites hydratés à 28 jours d'échéance

L'analyse des images observées au MEB permet d'avoir des informations qualitatives sur les différentes phases du ciment hydraté et offre une meilleure vision de leur répartition. Les clichés MEB présentés dans la figure III.9 montrent l'aspect des grains du ciment hydraté majoritairement de forme angulaire. Ces grains sont recouverts de produits d'hydratation sous forme de cristaux massifs que nous ne pouvons différencier de la surface.

Ces particules sont issues de l'hydratation du ciment et peuvent représenter la phase C-S-H (Chinet al. 2016). La formation de la phase C-S-H procure au liant sa résistance initiale. La surface du ciment hydraté C-B-900 est plus lisse que celle des autres ciments C-B-700 et C-B-1000 (figure III.10). La texture de la surface est probablement le résultat de la réaction des cendres de boues d'épuration à activité pouzzolanique avec la portlandite. Les particules formées remplissent les vides et les pores du mortier. Ce qui augmente la résistance du mortier (Luo et al. 2009). Ceci explique la résistance élevée obtenue par le ciment aux ajouts boues calcinées à 900°C .



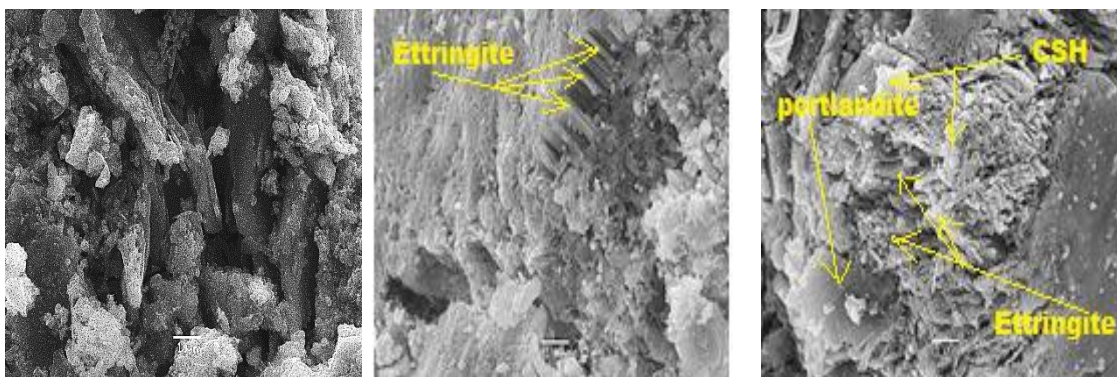
a) C-B-1000 X 1000

b) C-B-900 X 1100

b) C-B-700 X 1600

Figure III.9 : Clichés MEB des grains du ciment avec ajouts boues calcinées hydraté

La présence de la portlandite dans les différents ciments hydratés est identifiée par MEB (figure III.11-III.13) sous forme de plaques hexagonales (Diamond, 2001). Ces plaques sont enrobées par les phases hydratées.



a) C-B-1000

b) C-B-900

c) C-B-700

Figure III.10 : Cliché MEB de la surface des ciments hydratés X10000

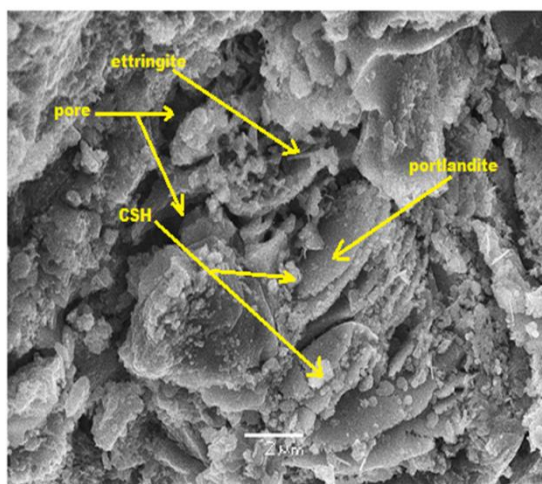


Figure III.11 : Cliché MEB C-B-700 X7000

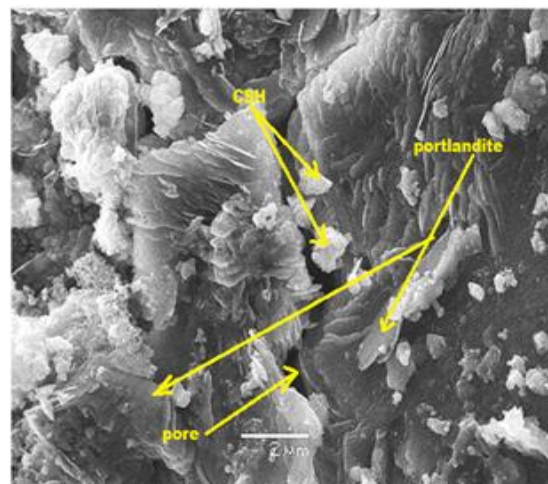


Figure III.12 : Cliché MEB C-B-900 X 8000

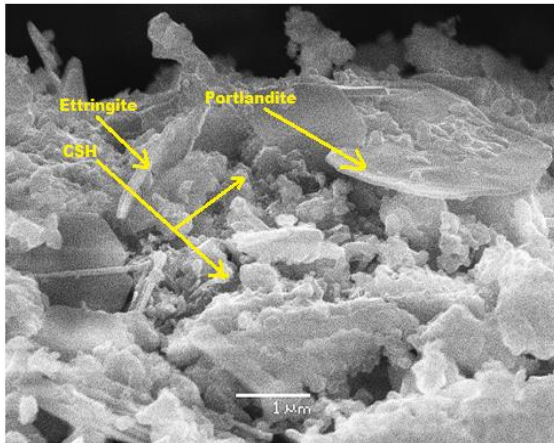


Figure III.13 : Cliché MEB C-B-1000 X17000

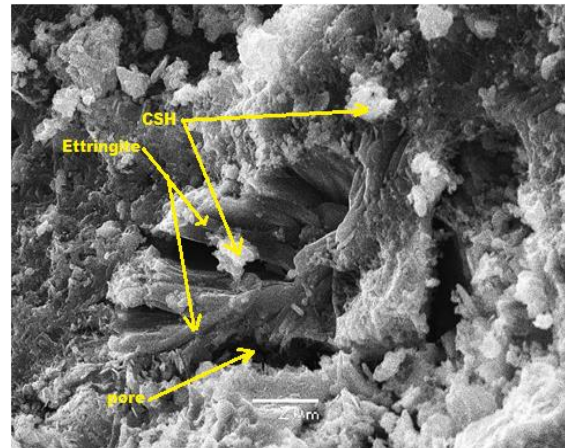
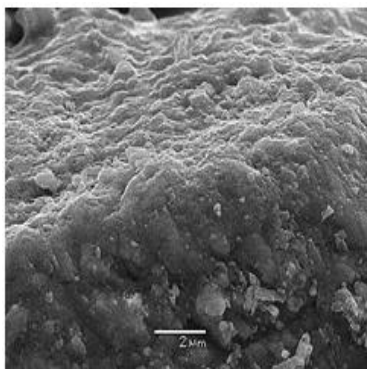


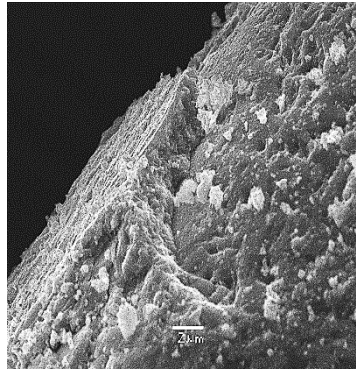
Figure III.14 : Cliché MEB C-B-1000 X7500

Une structure poreuse est observée sur les clichés MEB (figures III.11, III.12 et III.14). Nous observons clairement la présence d'hydrates de silicate de calcium (CSH) sous forme d'amas granuleux dense qui domine la microstructure des ciments hydratés (figure III.15).

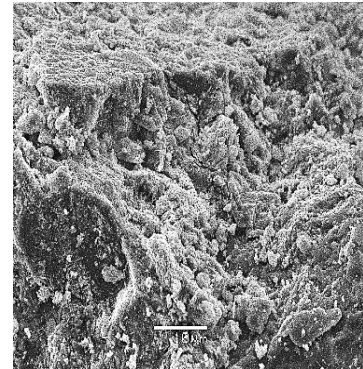
Il a été démontré que les particules sous forme d'aiguilles sont des hydrates de silicates de calcium (Trägårdhet al. 2007). Cette phase est le produit de l'activité pouzzolanique des cendres de boues d'épuration et de la portlandite libérée par l'hydratation du ciment (Tantawy et al. 2013). Les cristaux sous forme d'aiguille comblent les pores du mortier (figures III.9b, III.9c et III.13).



a) C-B-700 X 9000



b) C-B-900 X 5500



c) C-B-1000 X 1900

Figure III.15 : Clichés MEB de la surface des grains de ciments hydratés couverte par la phase CSH

Les aiguilles d'ettringite sont détectées sur tous les ciments hydratés quelque soit l'ajout adopté. La réduction des pores améliore la résistance du mortier. Les grains de ciment sont liés les uns aux autres par ces cristaux, responsables de l'augmentation de la résistance à court terme et la réduction des temps de prise (Maltese et al. 2006).

III.7. Conclusion

Les boues cuites possèdent une activité pouzzolanique considérable, ce qui indique le taux important de silice active que renferment ces matrices. L'incorporation des boues cuites comme ajout dans la matrice cimentaire améliore considérablement la surface spécifique du ciment CPJ obtenu.

L'ajout des boues cuites modifie le processus d'hydratation des pâtes de ciment. Cet effet est dépendant de la nature de l'ajout utilisé. Les ciments produits ont un bon comportement vis-à-vis de l'eau par rapport au témoin vu que le gonflement à froid n'a pas excédé 10 mm. La consistance de la pâte varie selon la nature de l'ajout.

Le début de prise de la matrice cimentière obtenue après incorporation des boues cuites est plus rapide que celui du ciment CPJ calcaire. Donc les ciments obtenus sont à prise rapide. Alors que le début de durcissement se fait à des temps plus prolongés que celui du ciment produit par la cimenterie de Saida. Nous pouvons conclure que les ciments CPJ obtenus peuvent être utilisés dans les ouvrages qui demandent un durcissement lent des ciments, excepté le cas du ciment CPJ aux ajouts boue calcinée à 1000 °C.

L'utilisation des boues calcinées comme ajout améliore les résistances mécaniques. Le ciment CPJ aux ajouts : boue calcinée à 900 °C présente la meilleure résistance à la compression.

Les diffractogrammes obtenus montrent la présence des phases hydratées : la portlandite CH et les hydrates des silicates de calcium CSH qui sont lisibles sur les clichés MEB.

Références bibliographiques

- Abebaw, D., & Alemu Mohammed, T. (2020). Tensile strength characteristics of sewage sludge as partial replacement of fine aggregate in concrete at elevated temperature. *Global Scientific Journals GSJ*, 8(4).
- Alp, I., Deveci, H., Yazıcı, E. Y., Türk, T., & Süngün, Y. H. (2009). Potential use of pyrite cinders as raw material in cement production: results of industrial scale trial operations. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 144-149.
- Amminudin, A. L., Ramadhansyah, P. J., Doh, S. I., Mangi, S. A., & Haziman, W. M. (2020). Effect of dried sewage sludge on compressive strength of concrete. *IOP conference series: materials science and engineering*, 712.
- Ashwini, L. (2024). SEWAGE SLUDGE: POTENTIAL USE AND VARIOUS TESTING ON CONCRETE. *i-manager's Journal on Civil Engineering*, 136(3).
- ASTM. (1991). Standard Speciation for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete, ASTM C618-91. 4.02, 303–305.
- Badreddine-Bessa, A. (2004). Etude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques, mécaniques et de durabilité des mortiers. *Doctoral dissertation*. Cergy-Pontoise.
- Belhachemi, B. (2005). Influence de la surface spécifique Blaine sur les résistances d'un ciment pouzzolanique. *Colloque Méditerranéen sur les Matériaux CMEDIMAT*, (pp. 6-7). Oran, Algérie.
- Carrión, M. T., Brotons, F. B., Bernabeu, J. P., Pérez, J. M., Zornoza, E., Rosado, M. V., & Garcés, P. (2014). Potential use of sewage sludge ash (SSA) as a cement replacement in precast concrete blocks. *Materiales de Construcción*, 64(313).
- Cement, C. E. (2000). Part 1: Compositions, specifications and conformity criteria for common cements. *European standard EN*, 197-1.
- Chakchouk, A., Samet, B., & Mnif, T. (2006). Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material. *Applied Clay Science*, 33, 79–88.

- Chen, Y., He, X., Zhang, S., Tan, X., & Wan, Y. (2020). Strength and microstructure properties of solidified sewage sludge with two types of cement-based binders. *Scientific Reports*, 10(1), 1-12.
- Chikouche, M. A., Ghorbel, E., & Bibi, M. (2016). The possibility of using dredging sludge in manufacturing cements: optimization of heat treatment cycle and ratio replacement. *Construction and Building Materials*, 106, 330-341.
- Chin, S. C., Ing, D. S., Kusbiantoro, A., Wong, Y. K., & Ahmad, S. W. (2016). Characterization of sewage sludge ASH (SSA) in cement mortar. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(4).
- Chow, P. L., & Barbhuiya, S. (2014). Hydration and microstructural properties of cement paste containing nano and microsilica. *Sustainable Solutions in Structural Engineering and Construction*, 433-438.
- Cong, X., & Kirkpatrick, R. J. (1996). ²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate. *Advanced Cement Based Materials*, 3(3-4), 144-156.
- Cyr, M., Coutand, M., & Clastres, P. (2007). Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 37(8), 1278-1289.
- Danish, A., & Ozbakkaloglu, T. (2022). Greener cementitious composites incorporating sewage sludge ash as cement replacement: A review of progress, potentials, and future prospects. *Journal of Cleaner Production*, 371.
- Donatello, S., Aleksandra, A., & Zahara, P. (2022). Background research for the revision of EU Green Public Procurement criteria for Buildings. *JRC Science for Policy Report*.
- Dossena, M. H., Bevilaqua, D., Silva, L. L., Fiori, M. A., Batiston, E. R., & Mello, J. M. (2019). Evaluation of Mechanical Properties of Sealing Mortar with Partial Replacement of Portland Cement by Stone Crusher Waste. *Materials Research*, 22.
- Feitosa, M. C., Ferreira, S. R., Delgado, J. M., Silva, F. A., Oliveira, J. T., Oliveira, P. E., & Azevedo, A. C. (2023). Use of sewage sludge for the substitution of fine aggregates for concrete. *Journal of Composites Science*, 7(1).

- Ferraris, C. F., Obla, K. H., & Hill, R. (2001). The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. . *Cement and concrete research*, 31(2), 245-255.
- Garcés, P., Carrión, M. P., García-Alcocel, E., Payá, J., Monzó, J., & Borrachero, M. V. (2008). Mechanical and physical properties of cement blended with sewage sludge ash. . *Waste management*, 28(12), 2495-2502.
- Ing, D. S., Chin, S. C., Guan, T. K., & Suil, A. (2016). The use of sewage sludge ash (SSA) as partial replacement of cement in concrete. *ARP Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(6).
- Jamshidi, A., Jamshidi, M., Mehrdadi, N., Shasavandi, A., & Pacheco-Torgal, F. (2013). Mechanical performance of concrete with partial replacement of sand by sewage sludge ash from incineration. *Materials Science Forum* , 730.
- Lavagna, L., & Nisticò, R. (2022). An insight into the chemistry of cement—a review. . *Applied Sciences*, 13(1).
- Lohtia, R., Joshi, R. C., & Ramachandran, V. (1995). *Concrete admixtures handbook—properties, science, and technology*.
- Mejdi, M., Saillio, M., Chaussadent, T., Divet, L., & Tagnit-Hamou, A. (2020). Hydration mechanisms of sewage sludge ashes used as cement replacement. *Cement and Concrete Research*, 135, 106115.
- Monzo, J., Paya, J., & Peris-Mora, E. (1994). A preliminary study of fly ash granulometric influence on mortar strength. *Cement and concrete research*, 24(4), 791-796.
- Monzó, J., Payá, J., Borrachero, M. V., & Girbés, I. (2003). Reuse of sewage sludge ashes (SSA) in cement mixtures: the effect of SSA on the workability of cement mortars. *Waste Management*, 23(4), 373-381.
- Mosaberpanah, M. A., Olabimtan, S. B., Balkis, A., Oluwole, B. O., & Ajuonuma, C. S. (2024). Effect of Biochar and Sewage Sludge Ash as Partial Replacement for Cement in Cementitious Composites: Mechanical, and Durability Properties. *Sustainability*, 16(4).

- Naamane, S., Rais, Z., & Taleb, M. (2013). Influence de l'ajout de la boue obtenue après épuration des eaux usées sur les caractéristiques physico-chimiques des ciments. . *Matériaux & Techniques*, , 101(7), 703.
- Pan, S. C., Tseng, D. H., Lee, C. C., & Lee, C. (2003). Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties. *Cement and Concrete Research*, 33(11), 1749-1754.
- Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., & Soriano, L. (2019). Sewage sludge ash. *New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete* Woodhead Publishing.
- Šavija, B., & Luković, M. (2016). Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities. *Construction and Building Materials*, 117, 285-301.
- Scrivener, K., Snellings, R., & Lothenbach, B. (Éds.). (2018). *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*. Crc Press.
- Silva, L. A., Nahime, B. O., Lima, E. C., Akasaki, J. L., & Reis, I. C. (2020). XRD investigation of cement pastes incorporating concrete floor polishing waste. *Cerâmica*, 66, 373-378.
- Sow, M. (2016). Réalisation d'éco-ciments par la valorisation de cendres volantes de charbon non conventionnelles issues de centrales thermiques Spreader Stoker. (Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).
- Stepkowska, E. T., Pérez-Rodríguez, J. L., Sayague, M. J., & Martinez-Blanes, J. M. (2003). Calcite, vaterite and aragonite forming on cement hydration from liquid and gaseous phase. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 73(1), 247-269.
- Taylor, H. F. (1997). *Cement chemistry*. (Vol. 2). London: Thomas Telford.
- Vembu, P. R., & Ammasi, A. K. (2022). Strength and durability of dry sewage sludge (DSS) as a replacement for fine aggregates. *Materials Today: Proceedings*, , 61.
- Vouk, D., Serdar, M., & Vučinić, A. A. (2017). Use of incinerated sewage sludge ash in cement mortars: case study in Croatia. *Tehnicki vjesnik/Technical Gazette*, 24(1).
- Yaseen, S. A., Yiseen, G. A., & Li, Z. (2019). Elucidation of calcite structure of calcium carbonate formation based on hydrated cement mixed with graphene oxide and reduced graphene oxide. . *ACS omega*, 4(6), 10160-10170.

Yusuf, R. O., Noor, Z. Z., Din, M. D., & Abba, A. H. (2012). Use of sewage sludge ash (SSA) in the production of cement and concrete—a review. . *International Journal of Global Environmental Issues*, 12.

CHAPITRE IV

Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

'Le monde ne sera pas détruit par ceux qui font le mal, mais par ceux qui les regardent sans rien faire.'

Albert Einstein

Sommaire

IV.1 Introduction	94
IV.2 Pesticide karateka 05 EC	94
2.1. Usage et principales propriétés physico-chimiques de la phase active du karateka (Lambda cyhalothrine)	94
2.2. Etude spectrale de Lambda cyhalothrine	94
IV.3. Etude de l'Adsorption du pesticide karateka 05EC sur la boue urbaine brute	96
3.1 Les Conditions optimales d'adsorption	98
3.2 Cinétique d'adsorption	99
3.2.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption	100
3.3 Isothermes d'adsorption	107
3.3.1 Modélisation des isothermes d'adsorption	108
3.3.1.a Modèle de Langmuir	108
3.3.1.b Modèle de Freundlich	109
3.3.1.c Modèle de Dubinin–Radushkevich (D-R)	111
3.3.1.d Modèle de Langmuir-Freundlich (LF)	112
3.3 Etude thermodynamique	115
3.4 Conclusion	117
IV.4 Etude de l'Adsorption du pesticide karateka 05EC sur la boue calcinée	118
4.1 Détermination des conditions optimales de l'adsorption	118
4.1.1 Effet du pH du milieu	118
4.1.2 Cinétique d'adsorption	120
4.2 Isothermes d'adsorption	125
4.2.1 Modélisation des isothermes d'adsorption sur la boue calcinée	126
4.2.1.1 Modèle de Langmuir	126
4.2.1.2 Modèle de Freundlich	127
4.2.1.3 Modèle de Dubinin–Radushkevich (D-R)	128
4.2.1.4 Modèle de Langmuir-Freundlich (LF)	128
4.3 Etude thermodynamique	130
4.4 Conclusion	132
IV.5 Conclusion	133
Références Bibliographiques	135

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, la capacité d'adsorption d'un micropolluant organique, un pesticide très utilisé dans le domaine de l'agriculture, sur la boue urbaine brute et calcinée (700, 900 et 1000 °C) a été étudiée.

Le pesticide sélectionné pour cette étude est un insecticide appartenant à la famille des pyréthrinoides ($C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$) : « Lambda cyhalothrine ». L'insecticide est commercialisé comme pesticide sous le nom de karatéka 05 EC.

Ce pesticide a été sélectionné en fonction de sa forte utilisation en agriculture en Algérie (Moussaoui et al., 2012) et de par le monde (Ansari, et al., 2012) (Fetoui et al., 2009) (Iyyadurai, et al., 2014) (Oudou & Hansen, 2002).

Bien que son efficacité a été prouvée, mais il s'avère toxique (Anadon et al., 2006) (Ansari, et al., 2012) (Aouey, et al., 2017); (Fetoui et al., 2009) et occurrent dans les milieux aquatiques (Hocinat, 2018) (Werner & Young, 2018) (Carazo-Rojas, et al., 2018) (Khalil, et al., 2020). L'étude spectrale du pesticide commercialisé a été effectuée en premier lieu. Ensuite, une étude cinétique sur le pouvoir de sorption des boues cuites a été réalisée afin de déterminer la dose optimale de l'adsorbant synthétisé pour le traitement des eaux chargées de résidus organiques, le pH optimal du milieu, ainsi que la modélisation de la cinétique d'adsorption. Enfin, l'étude thermodynamique nous a permis de déterminer la nature du processus d'adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues urbaines calcinées.

IV.2. Pesticide karateka 05 EC

Le pesticide karatéka 05 EC est un produit phytosanitaire d'usage agricole contre les déprédateurs : carpocapse, cératite et la teigne, qui touchent : l'arboriculture fruitière, les agrumes et l'olivier. L'insecticide est commercialisé par la firme SARL phytoplus représentée par la société Alger phyto sous le numéro d'homologation n° 0644036. Ce produit est contenu dans un flacon en polystyrène de 250 ml sous forme d'émulsion avec une concentration de 50 g/l, très utilisé en Algérie même dans les zones urbaines (Moussaoui, *et al.*, 2012).

IV.2.1. Usage et principales propriétés physico-chimiques de la phase active du karateka (Lambda cyhalothrine)

La substance active Lambda cyhalothrine est constituée de deux des quatre formes énantiomères de la cyhalothrine. Lambda cyhalothrine est une forme synthétique de type II (présence de groupement nitrile en position C α de la molécule) des pyréthrinoides (Laskowski, Physical and chemical properties of pyrethroids, 2002). Il s'agit d'une molécule à large spectre

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

contre les insectes ravageurs des cultures (Hutson, & Roberts, 1985) (Fetoui *et al.* 2009), fortement stable à la lumière du soleil (Oudou, & Hansen, 2002), fortement hydrophobe et un coefficient de partage Octanol-eau très élevé.

Cette matière active agit au niveau du système nerveux et provoque la paralysie et la mort après contact et ingestion sur un grand nombre d'insectes à des doses très faibles. Elle présente une action frénatrice sur les acariens phytophages ainsi qu'une action ovicide sur les œufs de lépidoptères (papillons) (Ansari, et al., 2012 ; Fetoui et al., 2012).

Malheureusement, les pyréthrinoides synthétiques ont été détectées dans les milieux aquatiques ; une conséquence de la pulvérisation directe des plans d'eau, du ruissèlement agricole, de l'épandage des forêts et la bioaccumulation dans les sédiments en raison du coefficient d'adsorption élevé des pyréthrinoides synthétiques (Werner et al., 2018). Ceci induit un important impact toxique sur divers organismes aquatiques (Khalil, et al., 2020). Aux Etats unis, un taux de 0,11-0,14 μ g/l de lambda cyhalothrine a été détecté sur les terres agricoles (He, Troiano, Wang, & Goh, 2008).

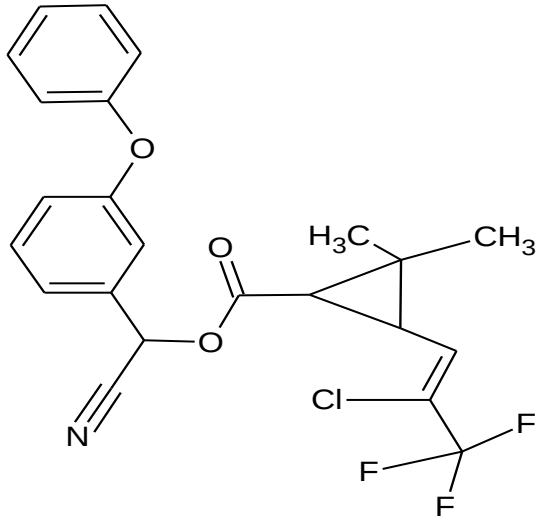
L'existence du groupe alpha-cyano dans la structure des pyréthroides de type II, procure à ces composants un coefficient de partage octanol-eau très élevé (Wauchope et al., 1992 ; Tomlin, 2003) et donc une hydrophobicité élevée (faible solubilité dans l'eau : 8.10^{-4} mg/l à 25°C) (Laskowski, Physical and chemical properties of pyrethroids., 2002). Par conséquent, leur accumulation sur les sédiments est plus élevée (Werner et al., 2008).

Les résidus de ce type de pesticides ont été détectés aussi dans les poussières, les aliments et dans des environnements résidentiels (Melnik, et al., 2012, Trunnelle, et al., 2014).

La molécule sélectionnée Lambda cyhalothrine, son usage ainsi que ses principales propriétés physico-chimiques sont présentés dans le tableau IV.1

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

Tableau IV.1 : Présentation de la phase active Lambda cyhalothrine du pesticide 05EC (Sanco, 2011).

Nomenclature de l'IUPAC	(S)-cyano (3-phenoxyphenyl) methyl (1S,3R)-3-[(1Z)-2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-yl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate
Structure moléculaire	
Formule chimique	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$
Masse molaire	449,85 g/mol
Nombre d'isomères	2
Densité relative	1,3
Solubilité dans l'eau à 20°C	4.10^{-3} mg/l
Solubilité dans l'eau à 25°C (Meylan, Howard, & Boethling, 1996)	8.10^{-4} mg/l
Coefficient de partage octanol -eau (l/kg) à 20°C (Wauchope, Buttler, Hornsby, Augustijn-Beckers, & Burt, 1992) (Tomlin, 2003)	10^7

IV.2.2. Etude spectrale de Lambda cyhalothrine

Une bande d'absorption correspondant à une longueur d'onde de 220 nm a été détectée en effectuant un balayage du domaine UV. Une longueur d'onde de 218 nm a été utilisée dans les travaux de Sherrif et al. (Sherrif, et al. , 2017)

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

La courbe d'étalonnage a été tracée à partir de quatre solutions étalons du pesticide commercial : 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm et 20 ppm.

Pour ce domaine de concentration [5 – 20 ppm] du pesticide, la courbe d'étalonnage est linéaire après un calcul de régression avec un coefficient de corrélation estimé à $R^2 = 0,9976$ (figure IV.1).

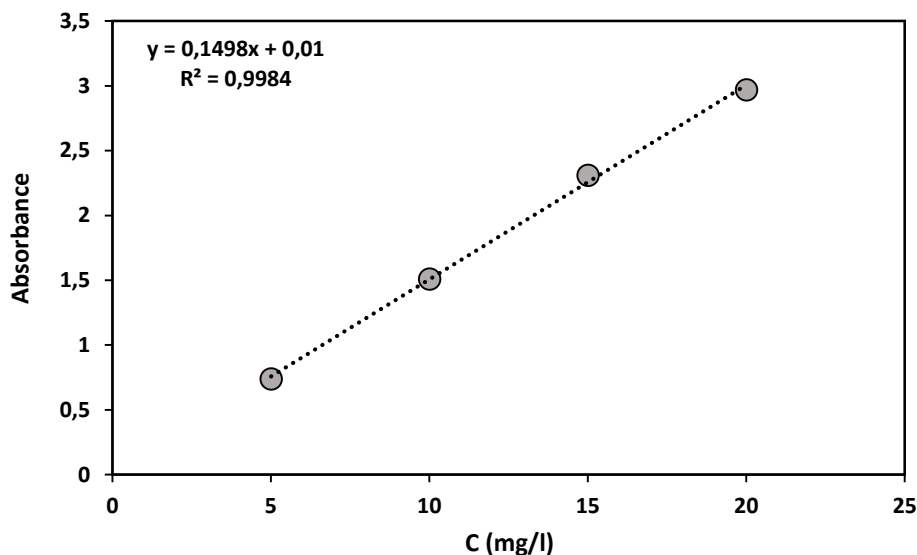


Figure IV.1 : Droite d'étalonnage relative au pesticide karatéka

La droite obtenue est une équation linéaire sous la forme :

$$\text{Abs} = 0,1498 \times C + 0,01 \quad (\text{IV.1})$$

Celle-ci obéit à la loi de Beer et Lambert.

IV.3. Etude de l'Adsorption du pesticide karateka 05EC sur la boue urbaine brute

Nous présentons dans cette partie, les résultats de l'étude de la capacité de la boue urbaine brute à piéger lambda cyhalothrine. Plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir le temps de la mise en équilibre, le pH et la température du milieu.

Les résultats de la cinétique d'adsorption ont été analysés en appliquant les trois modèles cinétiques pseudo premier- ordre, la cinétique du pseudo-second ordre et la diffusion intra-particulaire. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées en utilisant les modèles de : Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich et Langmuir-Freundlich.

IV.3.1 Les Conditions optimales d'adsorption

Les équilibres d'adsorption de la phase active lambda cyhalothrine du pesticide commercial karatéka 05 EC, ont été déterminés sur 0,1gramme de boues résiduaires urbaines, à température ambiante pendant de 3 heures, temps d'agitation a été jugé suffisant afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption (Jianlong *et al.*, 2000 ; Denizli *et al.*, 2004).

IV.3.1.a Effet du pH du milieu

Les solutions du pesticide Karateka (30 ppm) ont été mises en contact avec l'adsorbant à raison de 0,1g dans 20 mL de solution. Le pH exploré varie de 2 à 9. Le temps d'agitation est fixé à 3h. La figure IV.2 représente la variation de l'adsorption de Lambda Cyhalothrine en fonction du pH.

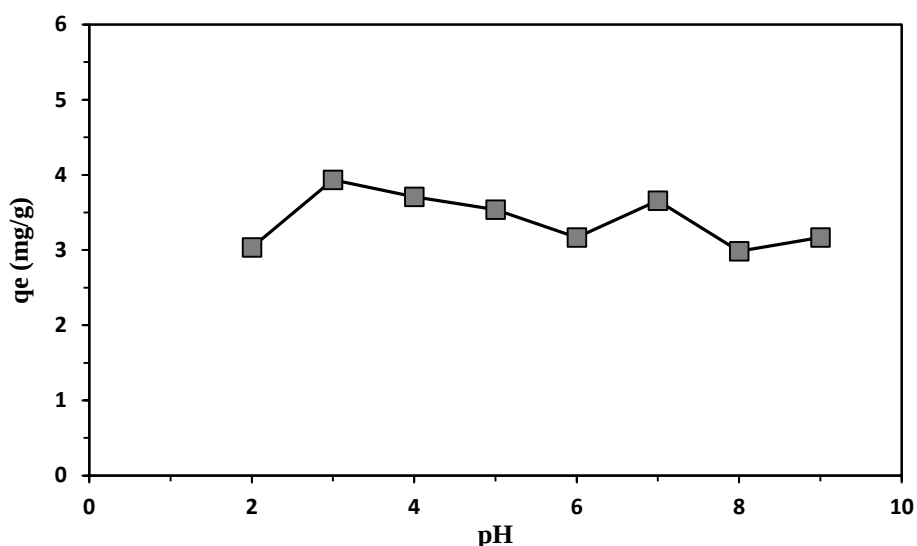


Figure IV.2 : Effet du pH sur l'adsorption de Lambda-cyhalothrine sur la boue urbaine brute. (m = 0,1g, C₀ = 30 mg/L, temps d'agitation t=3h, T= 20°C)

La quantité adsorbée la plus élevée du pesticide est estimée à 3,93 mg/g de boue urbaine, est obtenue dans un milieu à pH=3. Au-delà de ce pH, la quantité adsorbée diminue légèrement. Le pH basique défavorise la fixation de Lambda cyhalothrine sur la surface de la boue urbaine. Le comportement d'adsorption de Lambda cyhalothrine par la boue résiduaire, est similaire à celui observé dans plusieurs travaux notamment sur des sols comportant (1,15–2,46%) de matière organique (Ali & Baugh , Sorption–desorption studies of six pyrethroids and mirex on soils using GC/MS-NICI, 2003).

L'effet du pH de la solution sur le phénomène d'adsorption est légèrement faible vu que Lambda cyhalothrine est une substance non ionique, le même constat a été reporté par Sheng

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

et al (Sheng *et al.*, 2005) sur leurs travaux effectués sur un herbicide : le Diuron $C_9H_{10}Cl_2N_2O$, une molécule non ionique. Les travaux de Sun et al (Sun *et al.*, 2011) sur l'herbicide non ionique le Norflurazon $C_{12}H_9ClF_3N_3O$ ont démontré aussi le faible effet du pH sur l'adsorption d'une molécule non ionique.

Selon les résultats des travaux de Juin Lu et al (Liu, et al., 2009), les points de charge négatifs des halogènes contenus dans Lambda : le chlore et le fluor, expliquent l'interaction de l'insecticide avec la surface de la boue en milieu acide. Cette surface est chargée positivement en ce milieu vu que son pH_{PZC} est de 6,8.

IV.3.2 Cinétique d'adsorption

L'effet du temps de contact sur le phénomène d'adsorption a été étudié en effectuant une cinétique de fixation du pesticide (Lambda cyhalothrine) sur la boue urbaine à différentes températures.

La figure IV.3 élucide les résultats obtenus qui révèlent que le temps nécessaire à l'équilibre est atteint au bout d'une heure. Lambda cyhalothrine se fixe sur la surface de la boue urbaine brute dès les premiers instants (2-15min).

Cette phase rapide est due au nombre élevé des sites vacants dans la première période du procédé d'adsorption. Alors qu'après 15 min de temps de contact la quantité adsorbée décroît. Ceci peut être attribué à la difficulté des molécules de pesticides d'occuper les sites superficiels restés vacants qui peut être due aux forces répulsives. Le procédé d'adsorption devient ainsi plus lent qu'au début du procédé. Ces résultats concordent avec les travaux de (Ayuba & Nyijime, 2021). Ce phénomène de surface peut aussi être attribué au caractère hydrophobe de Lambda cyhalothrine (Al-Qodah *et al.*, 2007)

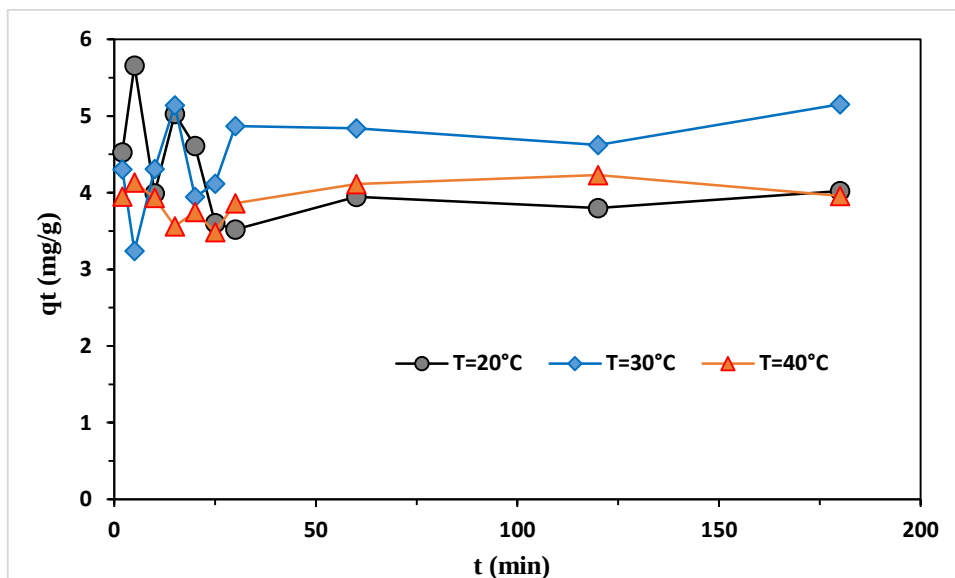
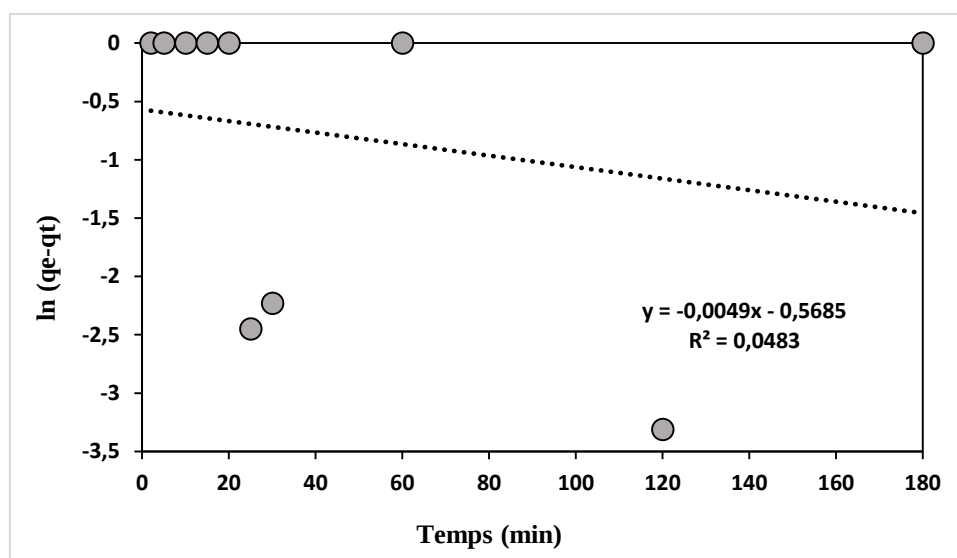


Figure IV.3 : Cinétique d'adsorption de L-C sur la boue urbaine brute à différentes températures ($m = 0,1\text{g}$, $C_0 = 30\text{ mg/l}$, $\text{pH}=3$)

Au-delà de cette période, la quantité adsorbée diminue et reste à peu près constante. La quantité adsorbée à l'équilibre est évaluée à $3,95\text{ mg/g}$ alors que la quantité adsorbée maximale est évaluée à $5,66\text{ mg/g}$ à $t = 5\text{ min}$ dans les conditions ambiantes $T=20^\circ\text{C}$.

La température du milieu peut influencer la cinétique établie. L'évolution de la quantité d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue urbaine au cours du temps est la même quelle que soit la température du milieu. Nous constatons que la température n'a pas un effet notoire sur l'adsorption du pesticide par la boue. Les quantités de Lambda cyhalothrine adsorbées aux différentes températures sont proches.



IV.3.2.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

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

A. Modèle pseudo premier ordre

Dans le modèle pseudo premier ordre (modèle de Lagergren), la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à l'instant t . L'adsorption peut être réversible. La loi de vitesse s'écrit :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - kt \quad (\text{IV.2})$$

La modélisation du tracé $\ln (q_e - q_t) = f(t)$ est donnée sur la figure IV.4.

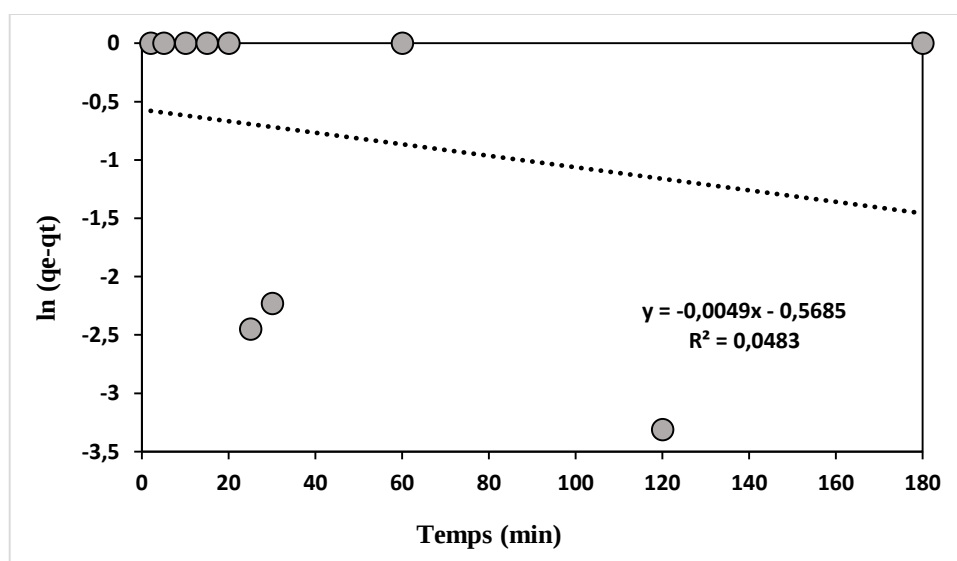


Figure IV.4 : Cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption de L-C sur la boue urbaine brute ($m = 0,1\text{g}$, $C_0 = 30\text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$, $T= 20^\circ\text{C}$)

La cinétique d'adsorption de la cyhalothrine sur la boue urbaine ne peut être modélisée en utilisant le modèle du pseudo premier ordre. Les valeurs obtenues sont erronées (tableau IV.2). Le modèle pseudo premier ordre est généralement utilisé dans le cas de la physisorption sur des adsorbants homogènes (Torres-Pérez *et al*, 2008). Aussi dans la majorité des études présentes dans la littérature, il a été prouvé que le modèle du pseudo premier ordre ne peut ajuster tout le domaine du temps de contact mais seulement la période initiale (20 à 30 min) du procédé d'adsorption (KM *et al.* , 2006 ; Ho & McKay, 1998)

B. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre représente la relation qui lie le rapport entre le temps d'agitation et la capacité de rétention à ce temps.

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

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{IV.3})$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \dots \dots \dots (\text{IV.4})$$

Où :

K_2 : constante de vitesse apparente du pseudo second ordre,

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

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

On peut par la suite déterminer la vitesse initiale d'adsorption qui correspond à $K_2 q_e^2$ (mg/g.mn).

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

$$\frac{t}{q_t} = f(t) \quad (\text{IV.4})$$

Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation q_e .

Les paramètres K_2 et q_e sont déduits de l'équation de droite comme suit :

$$\begin{cases} t/q_t = (1/q_e) \cdot t + 1/K_2 q_e^2 \\ Y = ax + b \end{cases} \quad (\text{IV.5})$$

La courbe $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps t est représentée dans la figure IV.5.

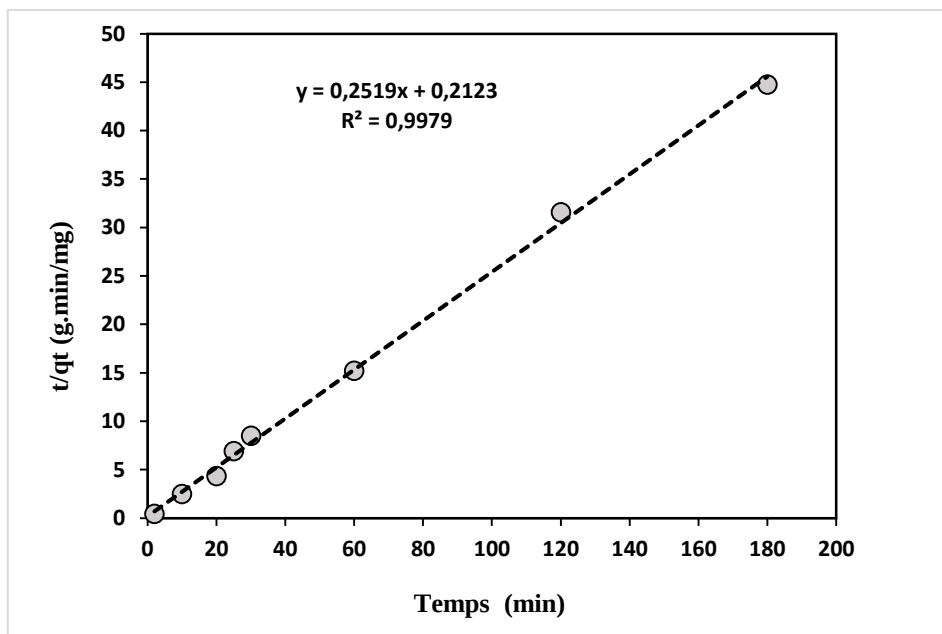


Figure IV.5 : Cinétique du pseudo second ordre d'adsorption de L-C sur la boue urbaine brute

La courbe obtenue après corrélation, est une droite. Le coefficient de régression du modèle pseudo second ordre est de $R^2 = 0,9979$. Ceci indique que ce modèle est plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption de Lambda cyhalothrine sur la boue urbaine. Le modèle pseudo second ordre décrit généralement le mécanisme de chimisorption sur des adsorbants hétérogènes, mettant en jeu des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre la boue urbaine brute et le pesticide. Ce modèle est ajusté à une adsorption rapide sur les sites actifs. La vitesse initiale de sorption h reliant la constante de vitesse K_2 à la quantité de polluant adsorbée a été aussi évaluée.

Les résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption du pesticide Lambda Cyhalothrine par la boue urbaine brute sont résumés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques du procédé d'adsorption de L-C sur la boue urbaine brute.

Modélisation cinétique Boue urbaine brute	Pseudo premier ordre	Pseudo second ordre
K_1 (min^{-1})	0,0049	/
K_2 ($\text{g} / \text{mg} \cdot \text{min}$)	/	0,298
q_e (mg/g)	/	3,969
R^2	0,048	0,9979

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

h (g/mg.min)	/	4,6944
$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	3,944	3,944

C. Modèle d'Elovich

Si le modèle d'Elovich est vérifié, le tracé de son équation :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{IV.6})$$

sera une droite : de pente $(1/\beta)$ et d'ordonnée à l'origine $(1/\beta \ln(\alpha\beta))$.

Les résultats expérimentaux modélisés par l'équation d'Elovich (figure IV.6) ne sont pas linéarisés. Il est clair que le modèle n'est pas validé dans le procédé d'absorption de lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute.

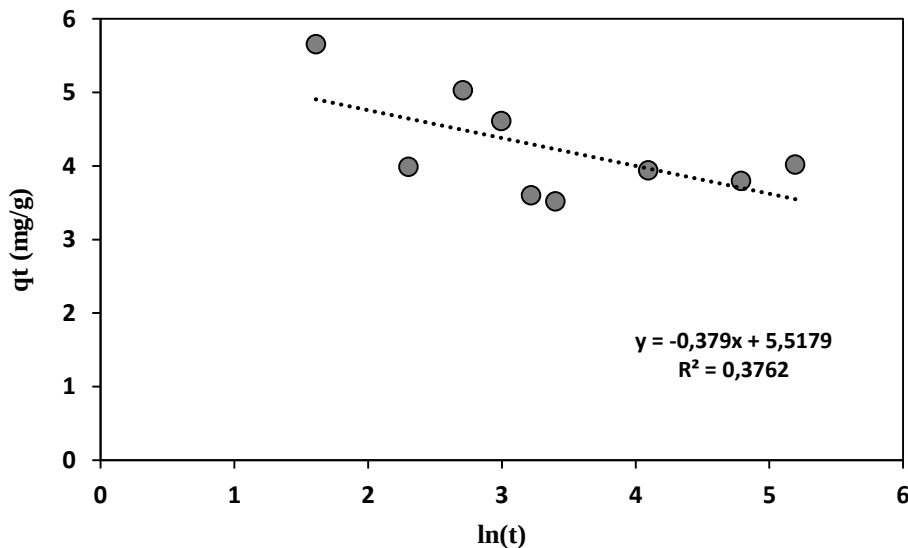


Figure IV.6 : Cinétique d'adsorption de L-C sur la boue urbaine brute selon le modèle d'Elovich ($m = 0,1\text{g}$, $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $\text{pH}=3$, $T=20^\circ\text{C}$)

D. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Ce modèle, présenté au début des années 60 (Weber & Morris, 1962 ; Weber & Morris, 1963), considère que le processus d'adsorption est influencé par le phénomène de diffusion par convection dans la solution de l'adsorbé. Le modèle est basé sur la diffusion par transfert de masse de film liquide, dans lequel le taux de sorption est lié à la racine carrée ($t^{1/2}$) du temps de contact selon l'équation :

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{IV.7})$$

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

Les valeurs de la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire K_{id} et l'épaisseur de la couche limite C sont déterminées à partir de la pente et de l'intersection du graphique $q_t = f(t^{1/2})$, respectivement.

Les résultats du modèle développé par Webber et Morris sont représentés sur la figure IV.7.

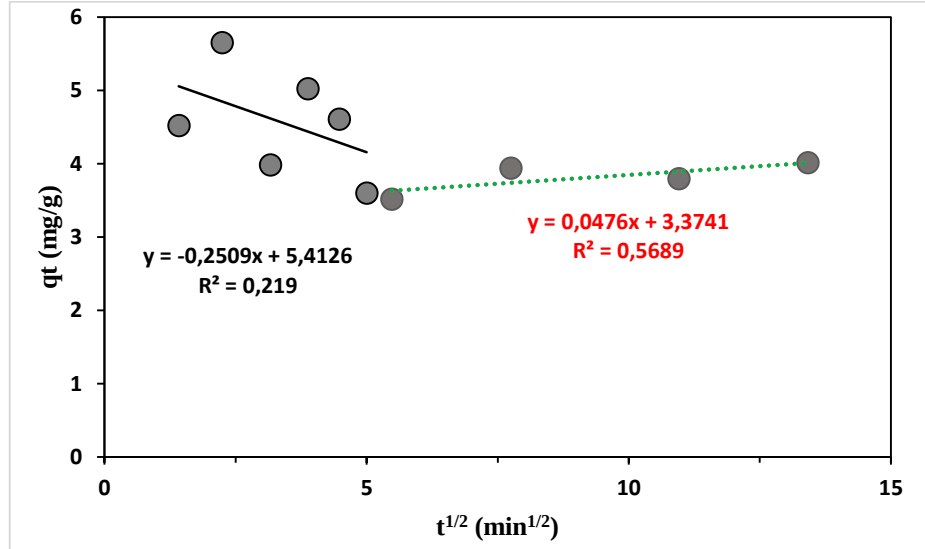


Figure IV.7 : Modélisation avec le modèle de la diffusion intra-particulaire de la cinétique d'adsorption de L-C sur la boue urbaine brute (m = 0,1g, C₀ = 30 mg/l, pH=3, T= 20°C)

Généralement, si la diffusion intra-particulaire était l'étape déterminante dans le processus d'adsorption, la droite correspondante devrait passer par l'origine (Ocampo-Pérez *et al.*, 2012). Or, Le tracé de la courbe : $Q_t = f(t^{1/2})$ n'est pas linéaire et met en évidence deux tronçons bien distincts. Une première portion non linéaire sur l'intervalle [2, 25 min], suivie par un plateau sur l'intervalle [30, 180 min].

Cette segmentation révélerait l'existence de deux étapes successives d'adsorption. La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules de soluté, l'adsorbant migre de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Le premier tronçon n'est pas linéaire, ce qui indique que la sorption est affectée suivant plusieurs processus (Basibuyuk & Forster, 2003 ; Sassi, et al., 2022). Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas d'adsorption de micropolluants organiques sur des boues d'épuration traitées (Feng, *et al.*, 2010).

Le plateau correspond à un état d'équilibre : la diffusion ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbant dans la solution. Le résultat de l'affinement du tracé de la variation de q_t en fonction de la racine carrée du temps du deuxième tronçon (Tableau IV.3) n'est pas satisfaisant. Le coefficient de régression de la

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

deuxième zone est évalué à 0,589. Par conséquent, le processus de diffusion intra-particulaire n'est pas le mécanisme déterminant de l'adsorption de lambda cyhalothrine par la boue brute. Mêmes résultats ont été reportés pour l'adsorption d'herbicides par un bio-adsorbant traité (Muhammad & Aondofa, 2019). Ces résultats confirment que le modèle cinétique de diffusion intra-particulaire n'est pas adapté pour décrire l'adsorption du pesticide lambda cyhalothrine (30ppm) par la boue d'épuration brute. Les travaux de Fan et al (Fan, et al., 2017) démontrent que la concentration initiale de l'adsorbat peut influencer le processus d'adsorption.

Une concentration plus élevée de l'adsorbat peut changer le mécanisme d'adsorption. Rojas et al (Rojas et al., 2014), ont démontré que plus l'hydrophobicité des pesticides est élevée, plus l'effet de la couche limite est important (Épaisseur de la couche limite est plus élevée). Par contre, l'inverse est observé sur l'effet de l'hydrophobicité des pesticides sur la vitesse de diffusion. Lambda cyhalothrine est un pesticide hydrophobe avec une faible solubilité dans l'eau et par conséquent son affinité pour la matière solide est plus élevée, ce qui rend ces composés moins mobiles (Rojas *et al.*, 2015).

Tableau IV.3 : Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire du procédé d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute.

Modélisation	Zone 1	Zone 2
Diffusion intra-particulaire	[2, 25min]	[30, 180min]
Boue urbaine brute		
K_{id} (mg /g. min^{1/2})	-0,2509	0,0476
C (mg/g)	5,4126	3,3741
R²	0,14	0,589

E. Modèle de diffusion dans le film liquide

Le processus d'adsorption peut être contrôlé par la diffusion dans le film liquide (couche limite), identifié par l'équation cinétique de Boyd formulée comme suit (Altaher *et al.*, 2014) :

$$\ln \left(1 - \left(\frac{qt}{q_e} \right) \right) = K_d t \quad (IV.8)$$

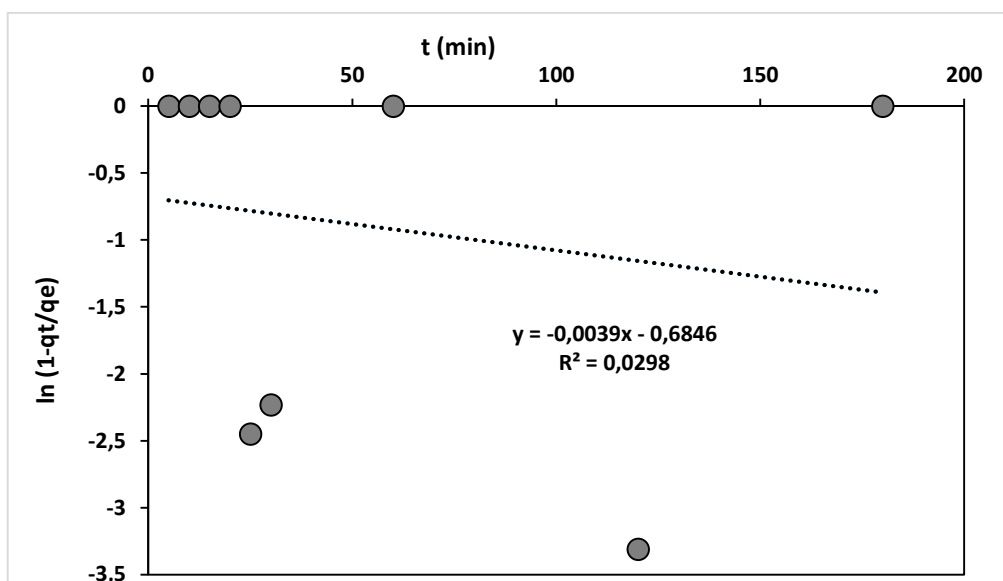


Figure IV.8 : Diffusion dans le film de la cinétique d'adsorption de L-C sur la boue urbaine brute ($m = 0,1\text{g}$, $C_0 = 30\text{ mg/l}$, $\text{pH}=3$, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$)

Le graphe de Boyd n'est pas linéaire (Figure IV.8), ce qui montre que le mécanisme de diffusion dans le film n'influe pas sur le taux d'adsorption de lambda cyhalothrine par la boue brute urbaine.

IV.3.3 Isothermes d'adsorption

Les isothermes de sorption de lambda cyhalothrine par la boue urbaine brute pour différentes températures (20, 30 et 40 $^\circ\text{C}$) sont présentées sur la Figure IV.9. D'après la classification de Giles *et al.* (Giles et al., 1960), toutes les isothermes montrent une allure du type L (dite de Langmuir). La forme L des isothermes de sorption signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et l'adsorbat pour occuper les sites de sorption.

L'isotherme de cette classe présente, à faible concentration, une concavité tournée vers le bas. Les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. L'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales. Ce type d'isotherme peut également apparaître lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible (Piekarski *et al.*, 2022).

D'une façon générale, pour une concentration donnée, plus la solubilité du soluté est faible, meilleure sera sa faculté à être adsorbée.

Lorsque nous augmentons la concentration initiale du pesticide 05 EC, le taux d'adsorption augmente. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles, en quatre principales classes,

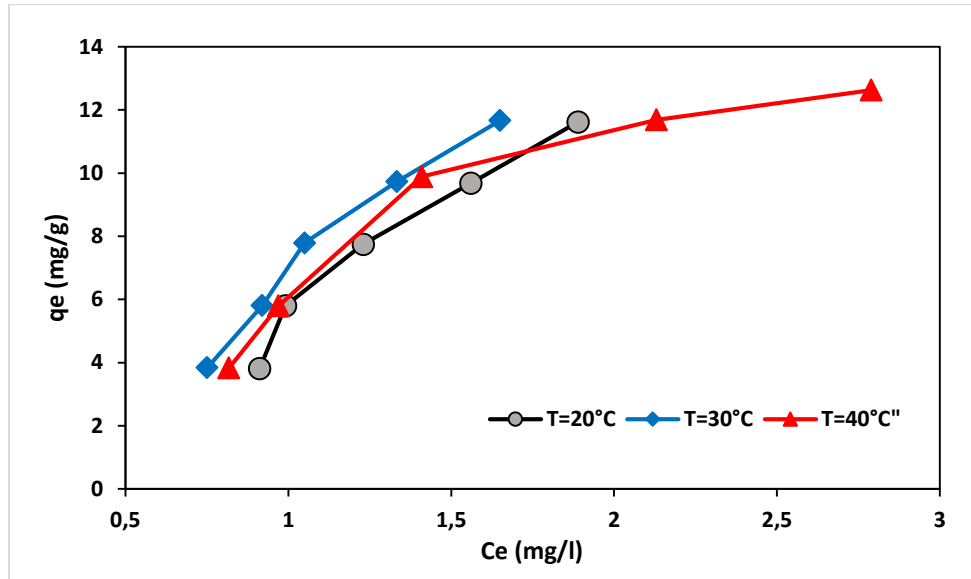


Figure IV.9 : Isothermes d'adsorption L-C sur la boue urbaine brute à différentes températures (pH =3, t =3h)

pour les solutés à solubilité limitée. En utilisant cette classification, l'isotherme expérimentale obtenue à température ambiante ainsi qu'à 40 °C est de type L.

IV3.3.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des isothermes de sorption permet de préciser la validité et surtout les limites d'application des modèles afin de générer une base de données en termes de capacités de sorption.

Nous examinons trois modèles d'adsorption, proposés pour décrire les isothermes. La représentativité d'un modèle théorique vis à vis de données expérimentales est basée principalement sur le coefficient de corrélation R^2 .

IV.3.3.1.a Modèle de Langmuir

En ce modèle, la quantité adsorbée et la concentration en solution sont liées par la relation :

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (IV.9)$$

Où

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

q_e : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

K_L : Constante de Langmuir correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg)

q_m : Capacité maximale d'adsorption du soluté sur la phase solide (mg/g)

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

Cette formulation est vérifiée sous les hypothèses suivantes (Álvarez-*et al.*, 2017 ; Zainal, 2010):

- un seul type de sites de surface ; c'est-à-dire la surface de l'adsorbant est idéalement uniforme,
- l'adsorption est limitée à la monocouche ;
- réaction instantanée et réversible ;
- pas d'interaction entre les espèces adsorbées.

Les deux constantes K_L et b peuvent être calculées à partir de la forme linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{IV.10})$$

en traçant $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e (figure IV.10).

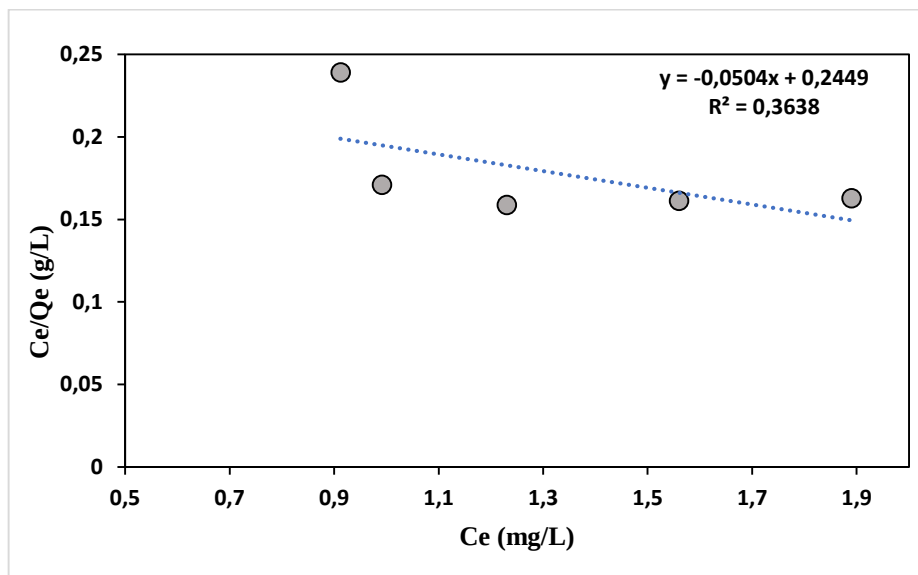


Figure IV.10 : Isotherme d'adsorption de Lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute selon le modèle de Langmuir ($m = 0,1\text{g}$, $C_0 = 30\text{ mg/l}$, $\text{pH}=3$, $T = 20^\circ\text{C}$)

IV.3.3.1.b Modèle de Freundlich

Ce modèle suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène contrairement au modèle de Langmuir, avec une distribution énergétique non uniforme de plusieurs types de sites d'adsorption et que l'adsorption des solutés peut se faire en multicouche (Kyzas, *et al.*, 2018) (Adamson, 1990). La forme non linéaire du modèle est décrite par l'équation suivante (Freundlich, 1906) :

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (IV.11)$$

Les paramètres K_F et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire suivante (Dada et al. , 2012) :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (IV.12)$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée (mg/g),

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

K_F : coefficient de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption,

$1/n$: Constante de Freundlich qui donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

Il est généralement admis que des faibles valeurs de $1/n < 1$ sont caractéristiques d'une bonne adsorption. Alors que des valeurs élevées de K_F signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est important (Haghsereht & Lu, 1998).

La capacité maximale d'adsorption peut être déterminée selon Halsey (Halsey, 1952) (Hamdaoui & Naffrechoux , 2007):

$$q_m = K_F \cdot C_0^{1/n} \quad (IV.13)$$

Où C_0 est la concentration initiale de l'adsorbant (mg/ L) et q_m est l'adsorption maximale de Freundlich (mg/g)

Pour ajuster les paramètres de cette équation, on trace ($\ln q_e$) en fonction de ($\ln C_e$) (figure IV.11). K et n sont respectivement obtenus à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente.

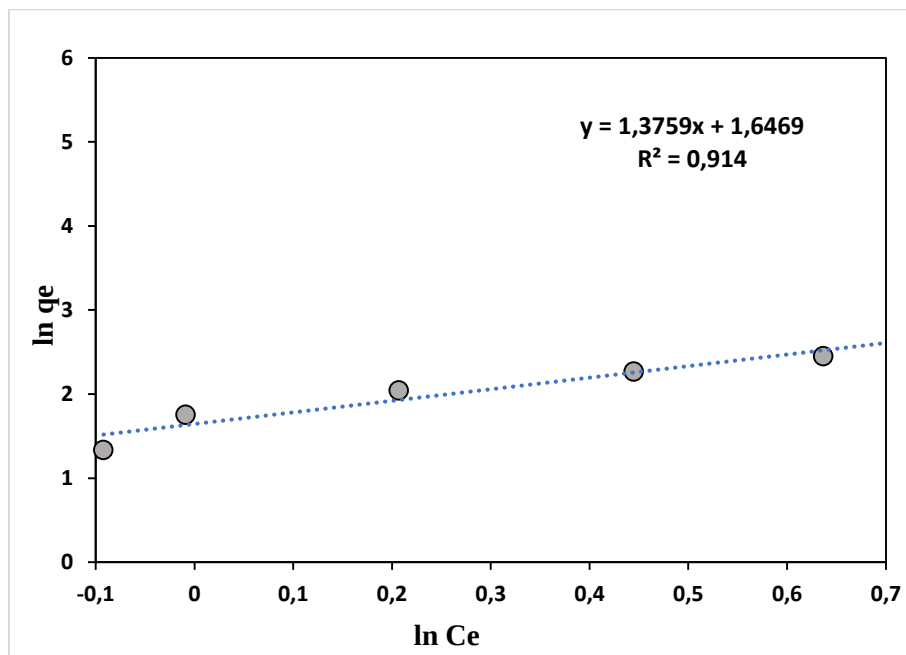


Figure IV.11 : Isotherme d'adsorption de L-C sur la boue urbaine brute selon le modèle de Freundlich. ($m = 0,1g$, $C_0 = 30$ mg/L, $pH = 3$, $T = 20^\circ C$)

IV.3.3.1.c Modèle de Dubinin–Radushkevich (D-R)

Le modèle de Dubinin–Radushkevich (Dubinin, 1947) est utilisé afin de mettre en évidence l'hétérogénéité de l'énergie d'adsorption sur les sites d'adsorption. Cette équation est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption (Yılmaz *et al.*, 2022). Cette approche a été à l'origine appliquée pour distinguer entre la physisorption et la Chimisorption (Jnr & Spiff, 2005). L'équation est décrite sous sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \ln Q_D - K_D \varepsilon^2 \quad (\text{IV.14})$$

ε est le potentiel de Polanyi (constante de l'isotherme de Dubinin) correspondant à :

$$\varepsilon = RT \ln [1 + 1/C_e] \quad (\text{IV.15})$$

T est la température absolue (K), R est la constant des gaz parfaits (J/mol K) et C_e est la concentration d'adsorption à l'équilibre (mg/L).

A partir de l'équation (15), Q_D représente la capacité maximum théorique d'adsorbat adsorbé à la surface du solide (mg/g), K_D est la constante de Dubinin- Radushkevich (mol^2/kJ^2) qui représente l'énergie d'adsorption.

La détermination de la constante K_D permet de calculer l'énergie libre E dégagée au niveau de la surface du matériau pendant l'adsorption des molécules d'adsorbat. Elle représente l'adsorption de la molécule sur l'adsorbant suite à son transfert depuis la solution. La constante K_D et E (kJ/mol) sont liés par la relation (Özcan *et al.*, 2006):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_D}} \quad (\text{IV.16})$$

Ainsi, en traçant $\ln q_e$ en fonction de ε^2 (figure 11), il est possible d'obtenir la valeur de Q_D (mg/g) et K_D . E permet de savoir si l'adsorption suit un mécanisme d'échange d'ions ou si c'est une adsorption physique. Si E est comprise entre 8 et 16 kJ.mol^{-1} , le processus suit une adsorption par échange d'ions, tandis que pour les valeurs de $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, le processus d'adsorption est de nature physique et si $E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$, le processus est dominé par la diffusion intraparticule. (Mobasherpour *et al.*, 2012 ; Amin, *et al.*, 2015).

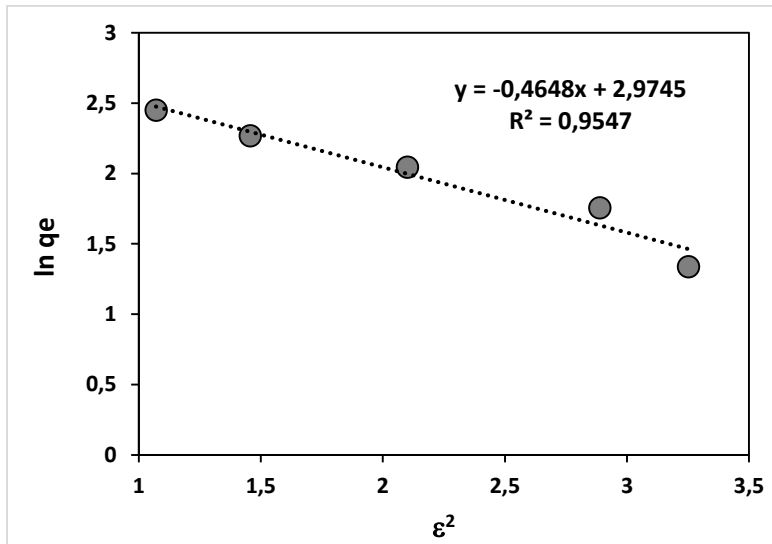


Figure IV.12 : Isotherme d'adsorption de Lambda cyhalothrine sur la boue urbaine brute selon le modèle de Dubinin–Radushkevich. ($m = 0,1$ g, $C_0 = 30$ mg/L, $pH = 3$, $T = 20^\circ C$)

IV.3.3.1.d Modèle de Langmuir-Freundlich (LF)

Le modèle de Langmuir-Freundlich (L-F) appelé aussi modèle de Sips (Sips, 1948) est une combinaison des équations de Langmuir et de Freundlich, il se présente par l'expression suivante (Hamdaoui & Naffrechoux, 2007) :

$$q_e = \frac{Q_m(K_{LF}C_e)^{1/n}}{1+(K_{LF}C_e)^{1/n}} \quad (IV.17)$$

K_{LF} : Constante de Langmuir-Freundlich (L/mg).

n : Coefficient d'hétérogénéité.

L'isotherme L-F est admissible pour les systèmes où les surfaces sont hétérogènes à l'aide d'un indice d'hétérogénéité n , qui est autorisée à varier entre 0 et 1. La valeur de n pour un matériau homogène est de 1, et elle est inférieure à 1 pour les matériaux hétérogènes.

Les résultats de ce modèle sont figurés dans le tableau IV.4 et représentés graphiquement dans la figure IV.13.

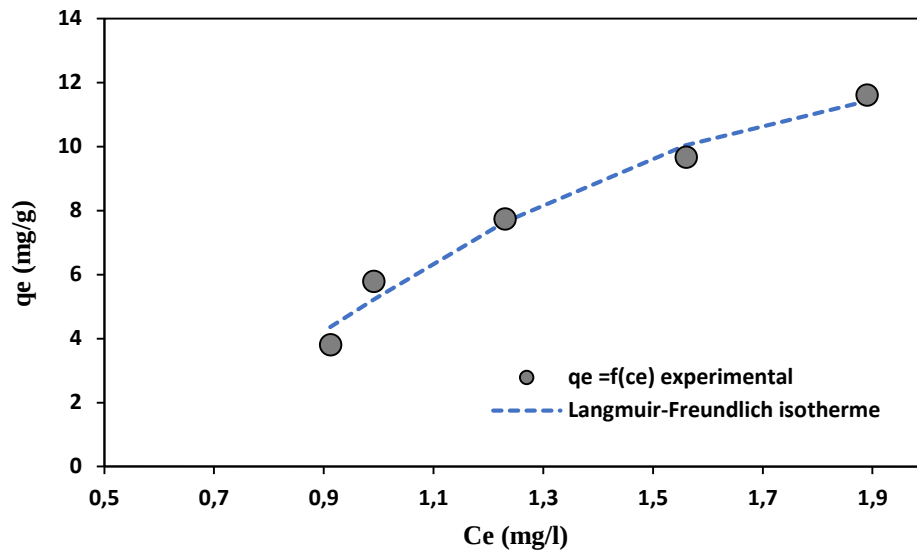


Figure IV.13 : Isotherme d'adsorption de L-C sur la boue urbaine brute selon le modèle de Langmuir-Freundlich ($m = 0,1g$, $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $pH=3$, $T = 20^\circ C$)

Le tableau IV.4 regroupe les paramètres des modèles d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich, sur la boue urbaine à température ambiante après linéarisation des isothermes d'adsorption (figures IV.10, 11, 12 et 13).

Tableau IV.4 : Paramètres de linéarisation des modèles d'adsorption de la boue urbaine

Langmuir	$q_m \text{ (mg/g)}$	Ins
	$K_L \text{ (L/mg)}$	Ins
	R^2	0,3638
Freundlich	$1/n$	1,3758
	$K_F \text{ (mg/g (L/mg)}^{1/n})$	5,19
	R^2	0,914
Dubinin–Radushkevich (D-R)	$q_m \text{ (mg/g)}$	558,972
	$q_D \text{ (mg/g)}$	19,58
	$K_D \text{ (mol}^2/\text{kJ)}$	2,7584
	$E \text{ (kJ/mol)}$	1,0372
Langmuir-Freundlich (L-F)	R^2	0,9547
	$Q_m \text{ (mg/g)}$	13,4651
	$1/n$	3,3739
	$K_{LF} \text{ (L/mg)}^{1/n}$	0,8816
	R^2	0,9576

Ins : insignifiant

Une bonne linéarisation peut être jugée par le carré du coefficient de corrélation R^2 . Ce facteur exprime l'adéquation entre les points expérimentaux et le modèle après optimisation des paramètres (Threepanich & Praipipat, 2021 ; Threepanich & Praipipat, 2022).

La droite obtenue par linéarisation selon le modèle de Langmuir présente une pente négative. Ce résultat est considéré comme insignifiant en terme d'adsorption. Ceci est dû aux

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

hypothèses formulées pour le modèle de Langmuir qui ne prend pas en compte les interactions adsorbat-adsorbat. On peut déduire que l'adsorption de λ -cyhalothrine par la boue urbaine brute ne se fait pas en monocouche.

Le tableau IV.4 démontre que l'isotherme de Freundlich $\ln q_e = f(\ln C_e)$ est plus appropriée que celle de Langmuir pour affiner les données expérimentales sur tout le domaine des concentrations étudié. Le facteur R^2 est égal à 0,914. La valeur de $1/n > 1$, ce qui montre une adsorption faible (Gomri, 2018). Cela signifie que l'adsorption devient légèrement difficile avec l'augmentation de la concentration de λ -cyhalothrine. Le même résultat a été publié par Benicha et al dans leurs travaux sur l'adsorption d'un insecticide pyréthroïde sur deux sols agricoles marocains (Benicha, Ayadi, & Mrabet, 2022). Même constat a été illustré par les travaux de Ali et al. (Ali & Baugh, 2003). Un bon accord entre les données expérimentales et le modèle de Freundlich, a été prouvé dans le cas de l'adsorption d'herbicides cationiques (Pateiro-Moure *et al.*, 2009), et de λ -cyhalothrine (Peng, *et al.*, 2019) sur des sols de différentes compositions ainsi que les pesticides organophosphorés (Copaja & Gatica-Jeria, 2021). Le modèle de Freundlich a été le plus approprié pour décrire aussi l'adsorption des pesticides non ioniques sur les zéolithes pauvres en alumine (Ho S., 2022). Le facteur de corrélation obtenu par ce modèle est inférieur à celui obtenu par les modèles de D-R et de L-F. Aussi, la valeur de la quantité maximale de λ -cyhalothrine adsorbée par la boue urbaine brute q_m déterminée par le modèle de Freundlich est supérieure à la valeur expérimentale et celle obtenue par les modèles L-F et D-R.

La linéarisation de l'isotherme par le modèle de D-R a donné un coefficient de régression de 0,9547, ce qui confirme la validité de cette isotherme pour l'adsorption de λ -cyhalothrine par la boue urbaine brute.

La valeur de l'énergie E est faible, inférieure à 8 kJ/mol. On peut déduire que l'adsorption de λ -cyhalothrine par la boue urbaine brute est une physisorption. Même résultat a été rapporté par Sheriff et al. (Sherrif et al., 2017)

Le modèle de Freundlich-Langmuir montre une meilleure corrélation du modèle à trois paramètres avec les résultats expérimentaux obtenus avec un facteur de corrélation R^2 égal à 0,9576.

IV.3.3.2 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° de la sorption de lambda cyhalothrine par la boue brute urbaine sont calculés à partir des équations suivantes (Özer, Tümen, & Bildik, 1997) (Kilic, Apaydin-Varol, & Pütün, 2011):

La variation de l'énergie libre ΔG° selon la relation de Vant'Hoff (Harkins & Jura, 1944):

$$\ln(K_d) = -\Delta G^\circ / RT \quad (IV.18)$$

La variation de l'entropie ΔS° est donnée à partir de l'équation d'Eyring (Nandi, Goswami, & Purkait, 2009):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (IV.19)$$

A partir des deux équations suscitées, l'expression de $\ln K_d$ peut être écrite comme suit :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (IV.20)$$

Où R : constante des gaz parfaits 8,31 (J/mol K),

T : température (K),

K_d : constante de distribution de sorption (L/mol).

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

K_d représente le coefficient de distribution de l'adsorption. Il est donné par (Liu, et al., 2015)

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (IV.21)$$

Nous présentons dans la figure IV.14, les corrélations des tracés $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour différentes concentrations initiales de lambda cyhalothrine sur les boues urbaines.

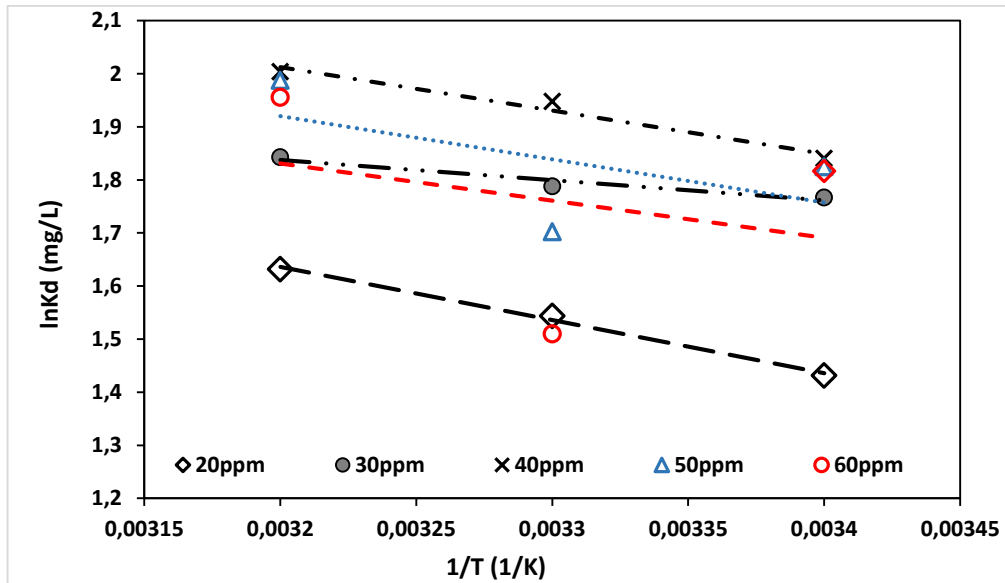


Figure IV.14 : Evolution du facteur de distribution du pesticide L-C LnK_d en fonction de $1/T$ sur la boue urbaine brute ($m = 0,1\text{g}$, $\text{pH} = 3$)

Le tableau IV.5 regroupe les paramètres de linéarisation de l'équilibre de distribution de L-C à différentes concentrations C_i sur la boue urbaine brute.

Tableau IV.5 : Paramètres de linéarisation de l'équilibre de distribution L-C

C_i (ppm)	R^2	Fonction d'équation
20	0,9952	$y = -1001,2x + 4,8397$
30	0,9402	$y = -380,32x + 3,0544$
40	0,9684	$y = -816,86x + 4,6265$
50	0,3223	$y = -812,03x + 4,5183$
60	0,0942	$y = -700,48x + 4,0724$

Les résultats des paramètres thermodynamiques d'absorption du pesticide lambda cyhalothrine de la boue urbaine brute, sont présentés sur le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Grandeurs thermodynamiques d'adsorption de L-C sur la boue urbaine brute.

C_o (mg/L)	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole/ K)	ΔG (kJ/mol)		
			293K	303K	313K
20	8,324	0,040	-3,465	-3,868	-4,270
30	3,162	0,025	-4,278	-4,532	-4,786
40	6,791	0,038	-4,479	-4,863	-5,248

La valeur positive de ΔH montre que la réaction de fixation du pesticide est endothermique. La valeur faible de cette grandeur thermodynamique (< 40 kJ/mole) démontre que le processus

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

d'adsorption est physique (Kara, et al., 2003). Guohong (Guohong, 2006) a étudié le mécanisme d'adsorption à partir de l'enthalpie ΔH . Les forces de Van der Waals sont mises en jeu lorsque la valeur de ΔH est comprise dans l'intervalle 4-10 kJ/mole. Une valeur de 5 kJ/mol peut être, d'après ces auteurs, attribuée à une liaison hydrophobe. Alors qu'une valeur de ΔH comprise dans l'intervalle 2-40 kJ/mole peut être assignée à une bande hydrogène. L'interaction dipôle – dipôle est mise au-devant si l'enthalpie est dans la rangée 2-9 kJ/mol.

Le tableau IV.6 révèle que le mécanisme interaction dipôle –dipôle est le plus approprié. La plus faible concentration initiale de lambda cyhalothrine enregistrée, la valeur la plus élevée de ΔH (tableau IV.6). Les valeurs de ΔS sont positives démontrant un degré de liberté élevé (désordre élevé) du système boue urbaine brute- lambda cyhalothrine. Toutes les valeurs de l'énergie ΔG aux différentes températures, sont des valeurs négatives, ce qui prouve que le processus d'adsorption est spontané. Le procédé d'adsorption avec des valeurs de ΔG dans l'intervalle -40 à 0 kJ mol⁻¹ correspond à une physisorption spontanée (Jaycock & Parfitt, 1981). Le même constat a été obtenu par l'étude de l'adsorption du pesticide malathion sur les cendres volantes (Singh, et al., 2010)

IV.3.4 Conclusion

L'adsorption du karateka sur la boue urbaine est favorisée dans un milieu très acide pH=3 pour une durée de contact de 3 heures. Le phénomène d'adsorption s'accroît lorsque la température est de plus en plus élevée. L'isotherme d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue urbaine ne peut être modélisée que par le modèle Dubinin–Radushkevich et celui à trois paramètres Langmuir-Freundlich.

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et d'Elovich ont été utilisés pour analyser les données expérimentales d'adsorption de L-C dans les conditions optimales d'adsorption, à savoir : pH optimal = 3. D'après les valeurs du coefficient de corrélation, la cinétique d'adsorption du pesticide est mieux gouvernée par le modèle cinétique du pseudo-second ordre avec une constante de vitesse K estimée à 0,298 g.min/mg.

La fixation spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) du pesticide lambda cyhalothrine sur l'adsorbant boue urbaine brute est endothermique ($\Delta H^\circ > 0$).

Le procédé d'absorption de lambda cyhalothrine par la boue urbaine brute est thermodynamiquement favorable, spontané et endothermique. La valeur positive de la variation d'entropie démontre l'accroissement du désordre sur l'interface solide –liquide

IV.4 Etude de l'Adsorption du pesticide karateka 05EC sur la boue urbaine calcinée

Dans cette partie, l'étude de la capacité d'adsorption de lambda cyhalothrine par la boue calcinée à différentes températures a été entreprise.

Plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir le temps de la mise en équilibre, le pH et la température du milieu. Les résultats de la cinétique d'adsorption ont été analysés en appliquant les trois modèles cinétiques pseudo-premier ordre, modèle la cinétique du pseudo-second ordre et modèle de diffusion intraparticulaire. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées en utilisant les modèles de : Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich et Langmuir-Freundlich.

IV.4.1 Détermination des conditions optimales de l'adsorption

Les équilibres d'adsorption de la phase active lambda cyhalothrine du pesticide commercial karatéka 05 EC, ont été déterminés à température ambiante, sur 0,1 gramme de boues résiduaires urbaines calcinées. Un temps d'agitation de 3 heures a été adopté dans cette partie similaire à celui utilisé avec l'adsorbant boue urbaine brute.

IV.4.1.1 Effet du pH du milieu

Les solutions du pesticide Karateka (30 ppm) ont été mises en contact avec l'adsorbant à raison de 0,1g dans 20 mL de solution. Le pH exploré varie de 2 à 9. Le temps d'agitation est fixé à 3heures.

La figure IV.15 représente l'effet du pH du milieu sur l'adsorption de Lambda-cyhalothrine sur la boue calcinée à : 700, 900 et 1000 °C.

La figure IV.14 indique que la rétention de L-C par la boue calcinée à 700, 900 et 1000 °C, est favorable à pH acide et commence à diminuer à partir du pH neutre. Par contre, aucun effet appréciable n'a été enregistré pour l'adsorption de lambda cyhalothrine par la boue calcinée à 700°C. Le taux d'adsorption se caractérise par une capacité d'adsorption appréciable sur tout l'intervalle de pH.

L'influence du pH sur l'adsorption de lambda cyhalothrine est due particulièrement à la charge superficielle des adsorbants. A pH acide, une présence de charge positive favorise la rétention des anions et à pH basique, les anions y sont retenus.

En effet, sur la cendre de boue obtenue à 700°C, la quantité adsorbée la plus élevée est atteinte à pH =4 (5,25 mg/g). Les résultats ont montré que le pH sur la gamme [2-9], n'a pas eu d'impact

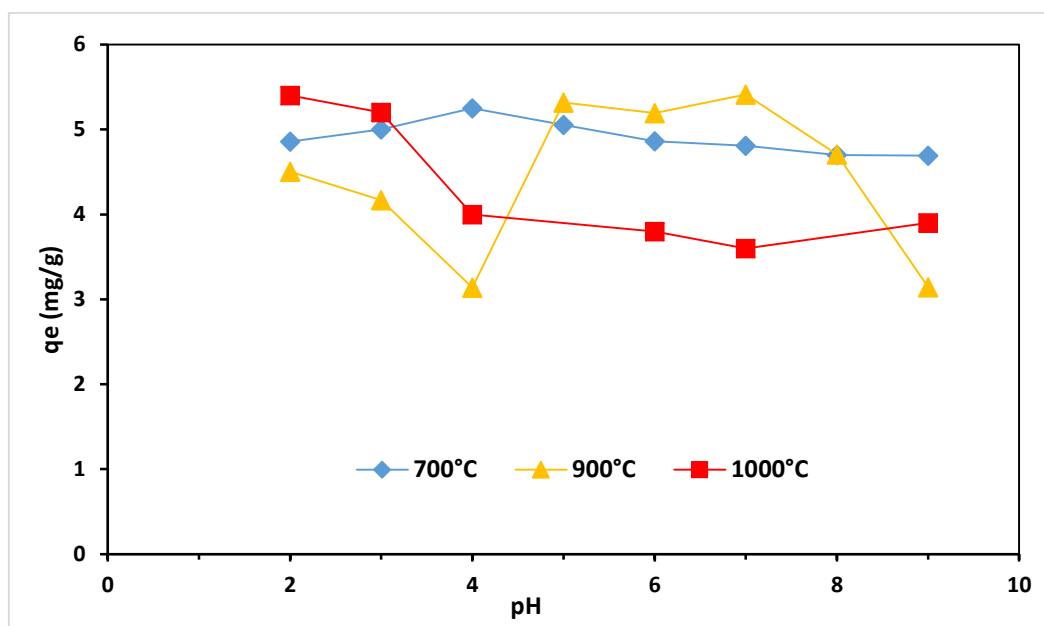


Figure IV.15 : Effet du pH sur l'adsorption de L-C sur la boue calcinée à 700, 900, 1000 °C ($m = 0,1g$, $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, temps d'agitation $t = 3h$, $T = 20^\circ\text{C}$)

significatif, bien que la quantité de lambda cyhalothrine adsorbée sur la boue cuite à 700°C à $\text{pH} > 4$ est légèrement plus faible.

A $\text{pH}=5$ (5,32 mg/g), le taux d'adsorption du pesticide Karateka est à son maximum sur la cendre de boue obtenue à 900°C . La quantité du pesticide adsorbée sur la cendre de boue obtenue à 1000°C est très élevée en milieu très acide. Ce taux d'adsorption diminue au-delà du $\text{pH} = 2$ (5,4 mg/g) pour atteindre une valeur de 3,9 mg/g à $\text{pH} = 9$.

Nous concluons que l'adsorption de lambda cyhalothrine sur les cendres de boue urbaine obtenues aux températures étudiées supérieures à 700°C , est favorisée dans un milieu très acide. Le pH du milieu n'affecte pas directement la sorption d'un pesticide non ionique mais peut avoir des effets indirects sur la nature du carbone organique (Liyanage *et al.*, 2006 ; Sheng *et al.*, 2005)

Le tableau IV.7 englobe le pH optimal du milieu pour l'adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues urbaines calcinées.

Tableau IV.7 : valeurs optimales du pH du milieu pour l'adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues urbaines calcinées

Adsorbant	B700	B900	B1000
pH optimal	4	5	2

IV.4.1.2 Cinétique d'adsorption

Les équilibres d'adsorption de la phase active L-C du pesticide commercial karatéka 05 EC sur les boues cuites à différentes températures 700, 900 et 1000 °C ont été déterminées. Cette étude a été menée à température ambiante. La figure IV.16 élucide les résultats obtenus qui révèlent que le temps nécessaire à l'équilibre est atteint au bout de trois heures.

Le processus d'adsorption de Lambda Cyhalothrine sur les différents adsorbants est relativement moyen. L'évolution de la quantité adsorbée du pesticide de concentration 30 ppm sur les boues cuites au cours du temps a été établie aux valeurs de pH optimales déterminées (tableau IV.7).

La cinétique d'adsorption de la solution de pesticide de concentration initiale évaluée à 30 ppm en contact avec une masse de 0,1 g de boue calcinée est illustrée sur la figure IV.16.

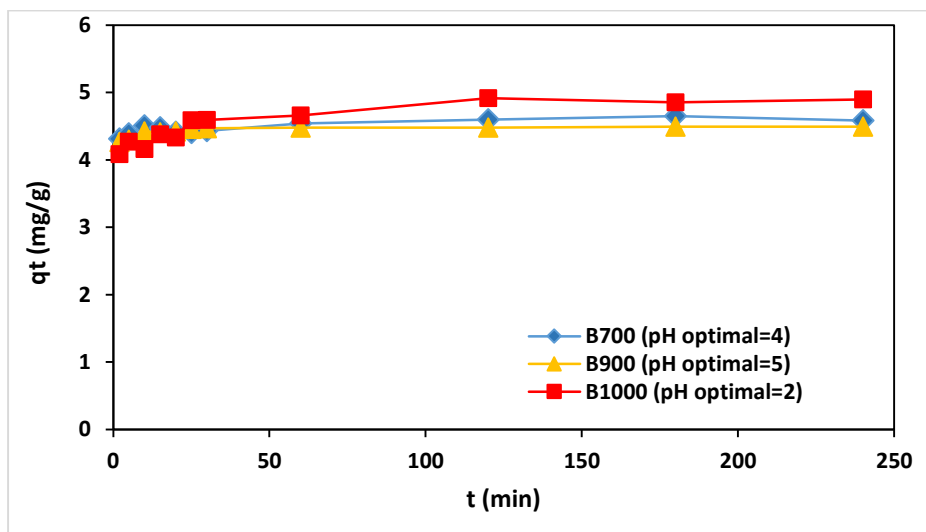


Figure IV.16 : Cinétique d'adsorption de L-C sur la boue calcinée ($m = 0,1\text{g}$, $C_0 = 30\text{ mg/l}$, $T=20^\circ\text{C}$)

D'après la figure IV.16, la cinétique d'adsorption du pesticide sur les trois matrices atteint l'état d'équilibre après un temps de contact de 2 heures. Les quantités adsorbées à l'équilibre, sur B700, B900 et B1000 sont respectivement, 4,652 ; 4,491 et 4,856 mg/g.

IV.4.1.2.1 Modèle pseudo premier ordre

Le modèle pseudo premier ordre n'a pas pu être linéarisé (tableau IV.8) sur les cinétiques d'adsorption du pesticide sur les trois matrices étudiées B700, B900 et B1000.

IV.4.1.2.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre représenté par la courbe $\frac{t}{qt}$ en fonction du temps t pour les différentes boues calcinées, est présenté dans la figure IV.17.

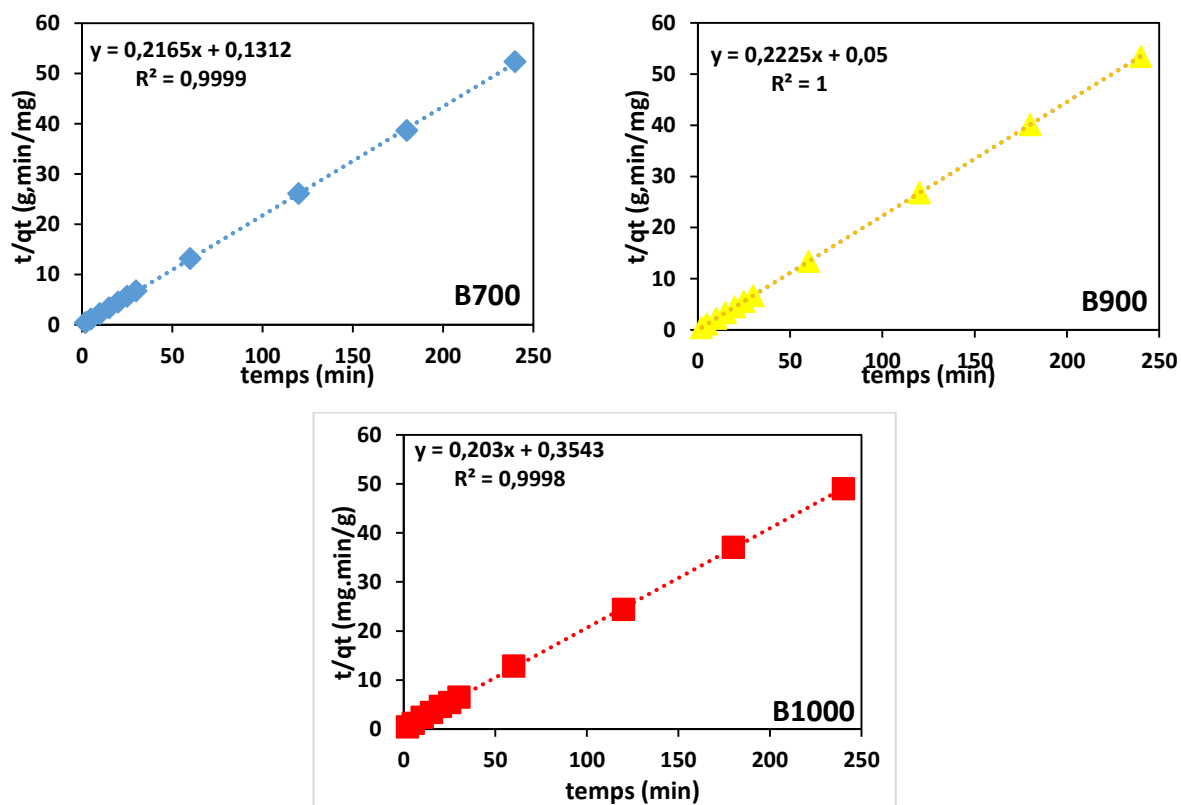


Figure IV.17 : Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre L-C sur les boues calcinées à ($m = 0,1g$, $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $T=20^\circ\text{C}$)

Les courbes obtenues après corrélation, sont linéaires. Le coefficient de régression du modèle pseudo second ordre R^2 est très proche de l'unité. Ainsi le modèle pseudo second ordre décrit parfaitement la cinétique d'adsorption de Lambda cyhalothrine sur la boue calcinée. Donc le mécanisme de chimisorption est privilégié sur les boues calcinées. Ce résultat est similaire reporté par Igwe. et al. (Igwe, *et al.*, 2012), qui ont étudié la sorption de deux herbicides sur les cendres volantes de chaudières. L'adsorption dépendra dans ce cas principalement des sites d'adsorption disponibles plutôt que de la concentration du pesticide en solution. Ce modèle cinétique incluse la diffusion externe du film liquide, l'adsorption de surface et la diffusion intra particules.

Les résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption du pesticide L-C par la boue calcinée aux différentes températures, ainsi que la vitesse initiale de sorption h reliant la constante de vitesse K_2 à la quantité de polluant adsorbée, sont résumés dans le tableau IV.8.

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

Tableau IV.8 : Paramètres de linéarisation de la cinétique d'adsorption de L-C sur les boues urbaines calcinées.

	Paramètres cinétiques	B700	B900	B1000
Modèle pseudo premier ordre	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	4,652	4,494	4,856
	K_1 (min^{-1})	Ins	Ins	Ins
	R^2	0,0036	0,4014	0,64
Modèle pseudo second ordre	K_2 (g /mg. min)	0,3573	0,9901	0,1163
	q_e (mg/g)	4,619	4,494	4,926
	R^2	0,9999	1	0,9998
	h (mg /.g. min)	7,6219	20	2,8225

Ins : Résultat insignifiant

Le tableau IV.8 montre que la vitesse initiale du processus d'adsorption de λ -cyhalothrine par la B900 est la plus élevée. Ceci est illustré aussi par les pentes des droites de linéarisation obtenues par le modèle du pseudo second ordre (figure IV.17). La capacité d'adsorption à l'équilibre du pesticide sur la boue calcinée à 1000 °C est la plus importante comme nous pouvons le constater sur la figure IV.16. La constante d'adsorption K_2 sur la B900 est la plus importante comparée à celles des deux autres adsorbants. Ceci indique que le processus d'adsorption du pesticide sur B900 est plus rapide. Ainsi le pesticide L-C est facilement adsorbée sur la boue calcinée à 900°C.

IV.4.1.2.3 Modèle d'Elovich

Les résultats expérimentaux modélisés par l'équation d'Elovich (équation. 7), sont linéarisés (figure IV.18). L'intersection des droites ainsi que leurs pentes nous ont permis de calculer les constantes d'Elovich qui sont reportées sur le tableau IV.9.

Le coefficient de corrélation obtenu par la modélisation Elovich est meilleur que celui obtenu par le modèle pseudo premier ordre (tableau IV.8) mais plus faible que celui trouvé par application du modèle pseudo second ordre. Seulement, les paramètres cinétiques du modèle Elovich sont très élevés (tableau IV.9) : $1,2740 \cdot 10^{29}$ mg/g. min sur B700, $1,3434 \cdot 10^{34}$ mg/g.min sur B900 et $1,6623 \cdot 10^8$ mg/g.min sur B1000. Ces résultats démontrent que le processus

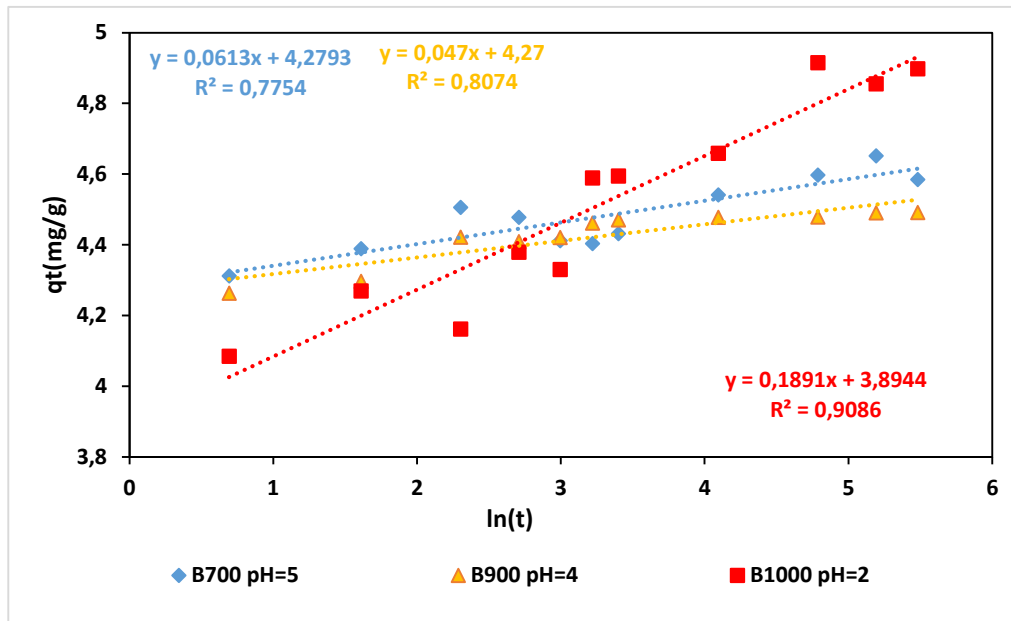


Figure IV.18 : Modélisation avec le modèle d'Elovich de la cinétique d'adsorption de L-C sur la boue urbaine calcinée ($m = 0,1g$, $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $T=20^\circ\text{C}$)

d'adsorption prend beaucoup de temps afin d'atteindre l'équilibre (Ajala , Nwosu , & Ahmed, 2018).

Tableau IV.9 : Paramètres de linéarisation cinétique du modèle Elovich

Modèle Elovich			
Paramètres cinétiques	B700	B900	B1000
$q_{e \text{ exp}} \text{ (mg/g)}$	4,652	4,494	4,856
$\alpha \text{ (mg/g. min)}$	$1,2740 \cdot 10^{29}$	$1,3434 \cdot 10^{34}$	$1,6623 \cdot 10^8$
$\beta \text{ (mg/g)}$	16,3132	21,2766	5,2882
R^2	0,7754	0,8074	0,9086

IV.4.1.2.4 Modèle de la diffusion intra-particulaire

Les valeurs de la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire et l'épaisseur de la couche limite (équation 9) sont déterminés à partir du tracé $q_t = f(t^{1/2})$ (figure IV.19).

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

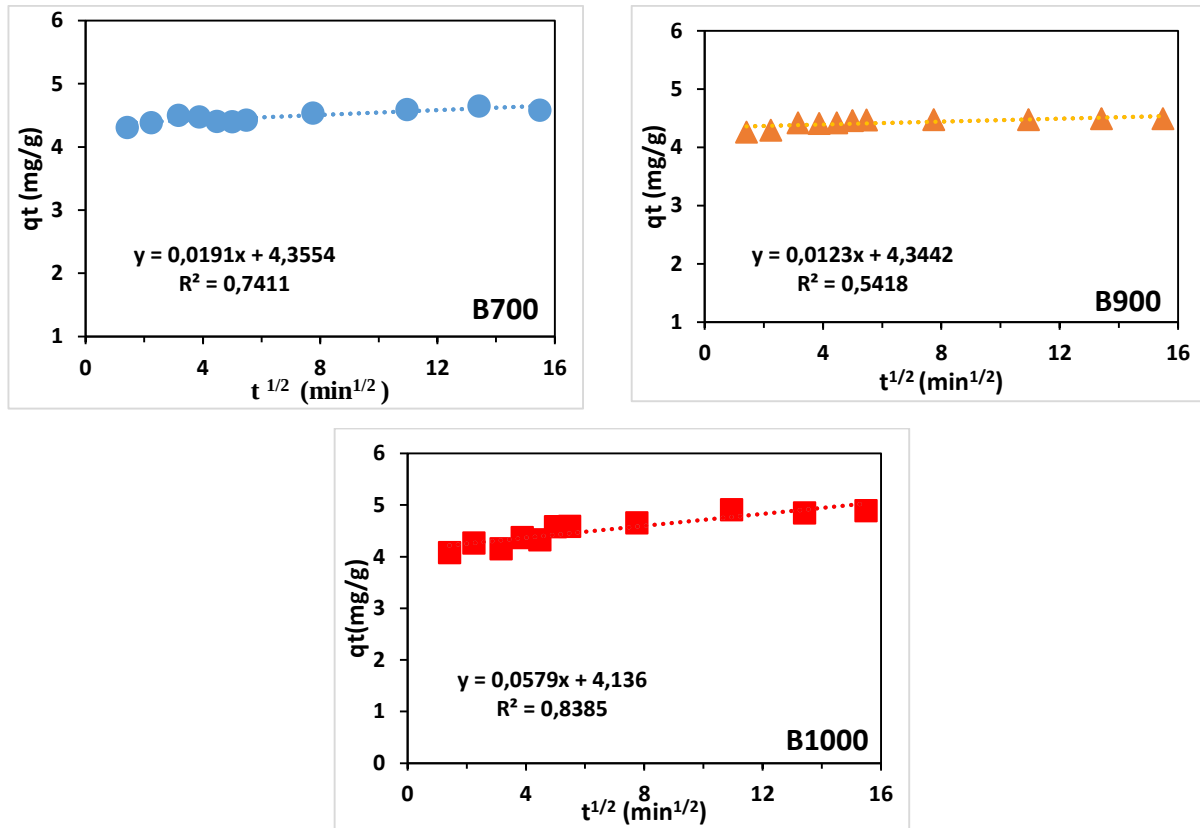


Figure IV.19 : Cinétique d'adsorption de L-C sur la boue calcinée avec le modèle de la diffusion intra-particulaire ($m = 0,1g$, $C_0 = 30$ mg/l, $T=20^\circ C$)

Le coefficient de corrélation évalué pour B900 est faible (figure IV.18). Le modèle intra-particulaire ne peut être appliqué à cette matrice adsorbante. Par contre celui obtenu dans le cas de B1000 est relativement élevé ($> 0,8$). Ce qui suggère que le modèle intra-particulaire correspond assez bien à la cinétique d'adsorption de L-C sur cette matrice. D'autre part, la valeur du paramètre C (tableau IV.10) indique que l'effet de l'épaisseur de la couche limite influe sur la cinétique d'adsorption du pesticide sur les boues calcinées. On note ainsi une plus grande contribution de la surface de sorption. Le modèle de diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape déterminant la vitesse du processus d'adsorption.

Tableau IV.10 : Paramètres de cinétique de la diffusion intra-particulaire

Diffusion intra-particulaire			
Paramètres cinétiques	B700	B900	B1000
K_{id} (mg /g. min ^{1/2})	0,0191	0,0123	0,0579
C (mg/g)	4,3554	4,3442	4,136
R^2	0,7411	0,5418	0,8385

IV.4.2 Isothermes d'adsorption

La Figure IV.20 présente les isothermes de sorption de lambda cyhalothrine par la boue calcinée aux différentes températures. Les isothermes ont été élaborées pour différentes températures (20, 30 et 40 °C). D'après la classification de Giles *et al.* (Giles, MacEwan, Nakhwa, & Smith, 1960), toutes les isothermes obtenues dans le cas des boues calcinées à 700°C et 900°C, montrent une allure du type S. Cette classe d'isotherme caractérise les composés cycliques peu solubles avec une adsorption coopérative. Les isothermes de ce type sont plus courantes lorsque l'adsorbant développe une grande affinité au solvant. La direction initiale de courbure dans l'isotherme de type S indique que l'adsorption devient plus facile à mesure que la concentration augmente. Les isothermes de type S sont caractérisées par une pente raide, et comme la concentration d'adsorbat augmente, la capacité d'adsorption se rapproche d'un premier plateau qui est attribué à la saturation provoquée par la première monocouche. Puis, au fur et à mesure que la concentration augmente, un réarrangement vertical des molécules adsorbées se produit, et des sites plus actifs deviennent disponibles pour l'adsorption (Moreira, et al., 2021). Par conséquent, les nouveaux sites d'adsorption disponibles conduisent à une nouvelle augmentation de la capacité d'adsorption, et un deuxième plateau se forme. Celui-ci est attribué à une deuxième couche. Ces isothermes de type S peuvent aussi être le résultat d'un effet compétitif entre le solvant et l'adsorbat vis-à-vis des sites actifs d'adsorption disponibles (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017).

L'isotherme expérimentale obtenue dans le cas de la boue calcinée à 1000°C est de type L. Selon la classification de Sposito (Sposito, 1989), ce type d'isotherme se caractérise par une pente croissante en fonction de la concentration de la substance en solution (Figure IV.19). C'est le résultat d'une affinité relativement élevée de la phase solide vis-à-vis de la substance adsorbée, et d'une diminution du nombre de sites d'adsorption. L'isotherme obtenue à 40°C est par contre de type H. Ceci traduit une extrême affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant conduisant à une capacité d'adsorption très élevée. L'isotherme de type H est assez rare et se produit uniquement lorsqu'il existe une très forte affinité entre le pesticide et le sol (Giles *et al.* 1960). Il est à noter que la capacité de sorption du pesticide L-C sur les différentes matrices augmente lorsque la température est supérieure à 20°C.

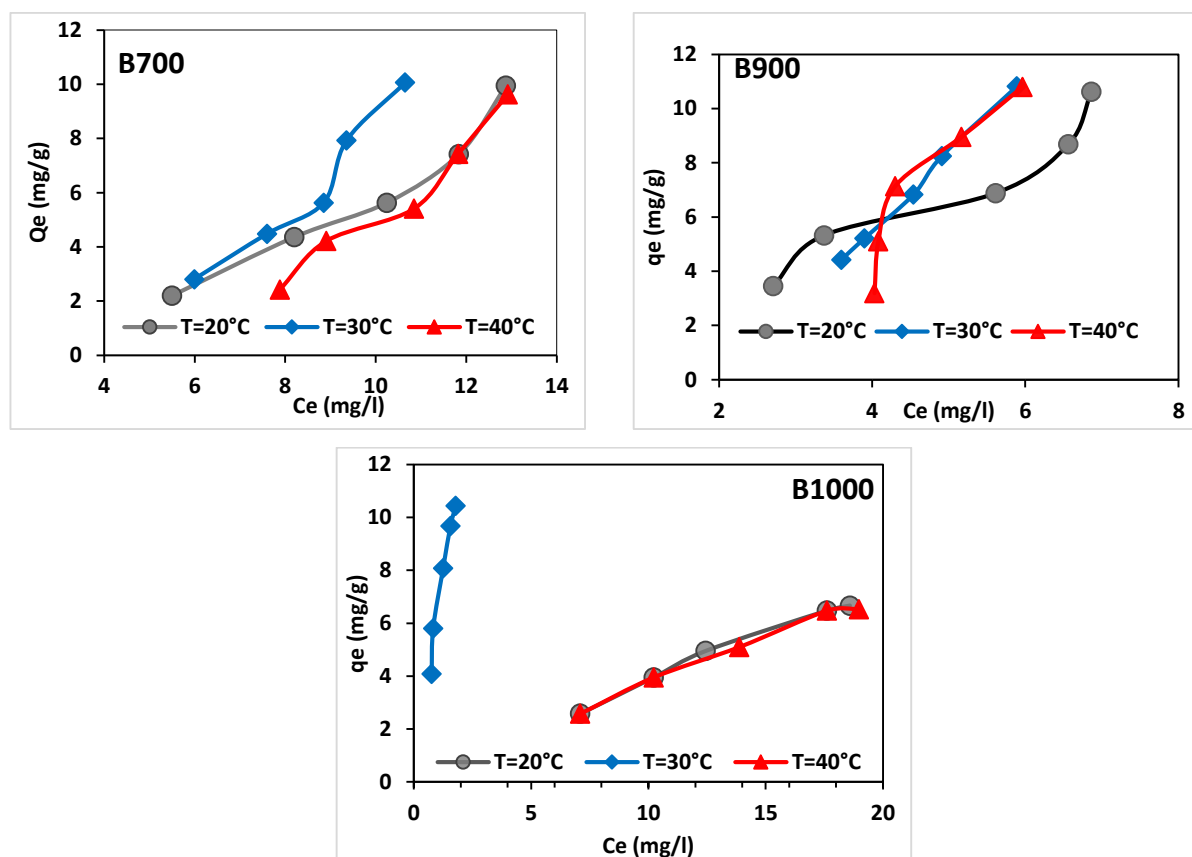


Figure IV.20 : Isothermes d'adsorption de lambda cyhalothrine à différentes températures sur les boues calcinées ($m = 0,1g$)

IV.4.2.1 Modélisation des isothermes d'adsorption sur la boue calcinée

Les modèles choisis de Langmuir et Freundlich sont les plus utilisés dans la modélisation des isothermes de sorption des pesticides ainsi que les modèles linéaires : Dubinin–Radushkevich et Langmuir-Freundlich (Aguer *et al.*, 2000 ; Dolaptsoglouet *al.*, 2007).

IV.4.2.1.1 Modèle de Langmuir

Les constantes K_L et q_m (équation 11) ont été déterminées à partir du tracé $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e (figure IV.21).

Les résultats d'équilibre d'adsorption de L-C par la boue calcinée n'ont pas pu être ajustés par le modèle de Langmuir (tableau IV.11).

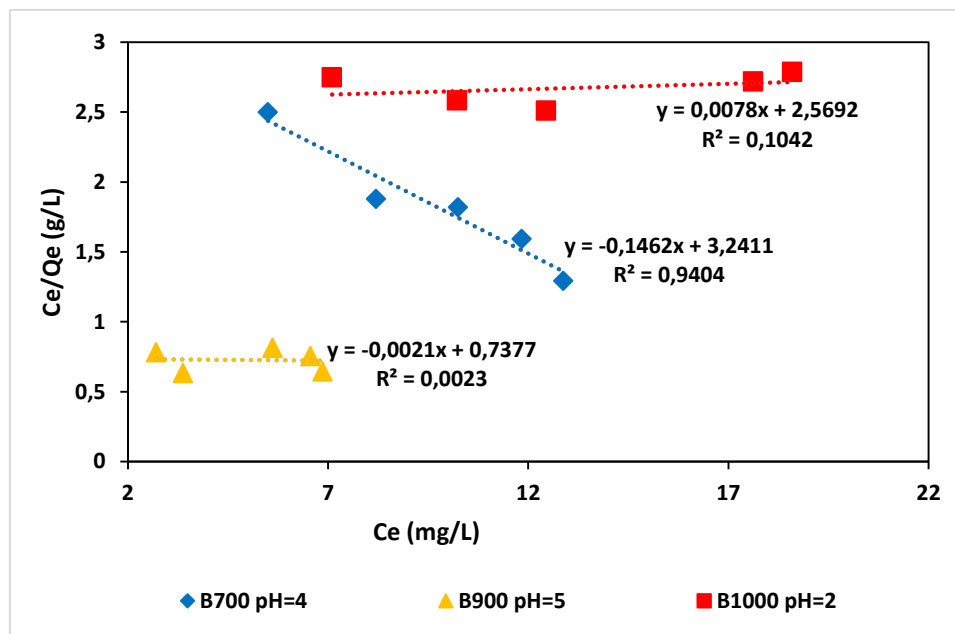


Figure IV.21 : Isothermes d'adsorption de L-C sur les boues calcinées selon le modèle de Langmuir ($m = 0,1g$, $T = 20^\circ C$)

IV.4.2.1.2 Modèle de Freundlich

L'application de l'équation linéaire de l'isotherme de Freundlich (équation 13) aux données expérimentaux (figure IV.22) mène à conclure que cette modélisation peut être considérée comme convenable pour décrire le processus de rétention de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées (tableau IV.11). L'adsorption maximale de Freundlich (q_m) est déterminée selon l'équation 14.

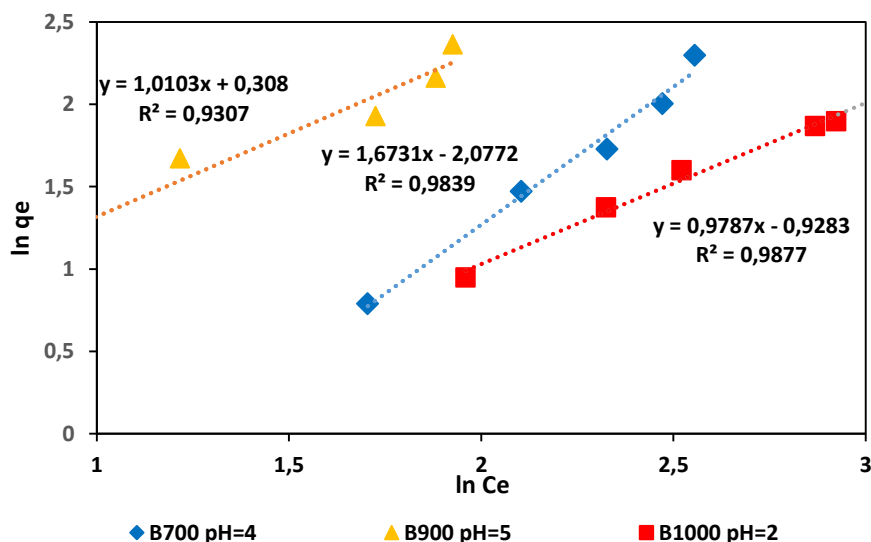


Figure IV.22 : Isothermes d'adsorption de L-C sur les boues calcinées selon le modèle de Freundlich. ($m = 0,1g$, $T = 20^\circ C$)

IV.4.2.1.3 Modèle de Dubinin–Radushkevich (D-R)

Le tracé de $\ln q_e$ en fonction de ε^2 (figure IV.23) permet d'évaluer la capacité maximum d'adsorption dans les micropores Q_D (équation 15) et l'énergie d'adsorption E (équation 17).

La linéarisation de l'équation de Dubinin-Radushkevich obtenue sur la figure IV.23 a été confirmée en fonction du facteur de corrélation R^2

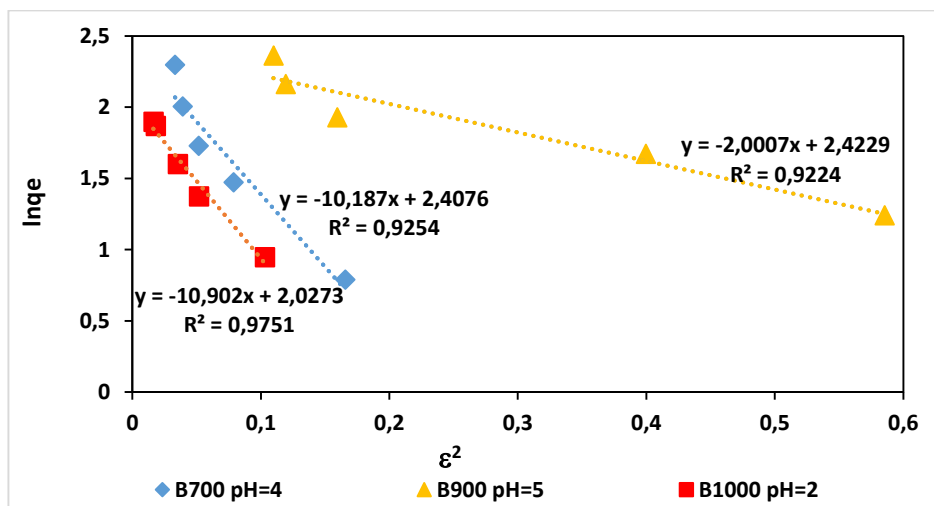


Figure IV.23 : Isothermes d'adsorption de L-C sur les boues calcinées selon le modèle de Dubinin–Radushkevich ($m = 0,1g$, $C_0 = 30 \text{ mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$)

IV.4.2.1.4 Modèle de Langmuir-Freundlich (LF)

La linéarisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir-Freundlich (L-F) (équation 18) est représentée graphiquement sur la figure IV.24.

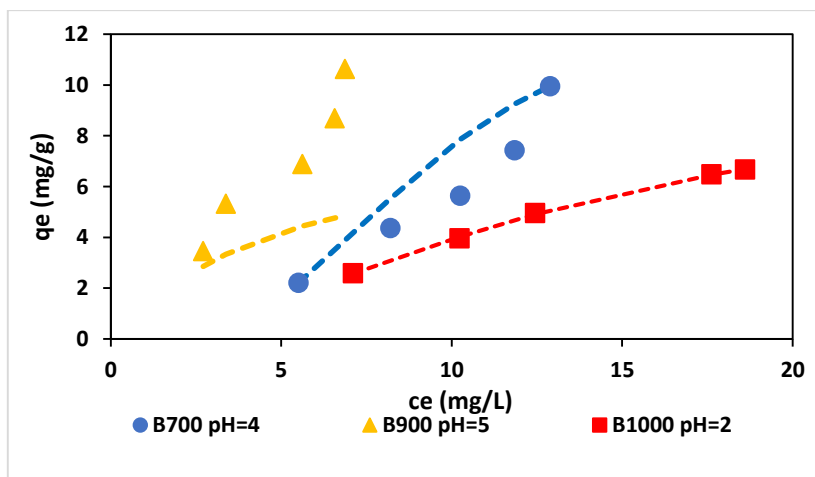


Figure IV.24 : Isothermes d'adsorption de L-C sur les boues calcinées selon le modèle de Langmuir-Freundlich ($m = 0,1g$, $T = 20^\circ\text{C}$)

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

Les paramètres des modèles d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich et Langmuir-Freundlich, sur la boue calcinée aux différentes températures sont regroupés dans le tableau IV.11.

Tableau IV.11 : Paramètres de linéarisation des modèles d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue calcinée

Modèle	Paramètres	B700	B900	B1000
Langmuir	b (mg/g)	Ins	Ins	128,205
	K_L (L/mg)	Ins	Ins	0,0030
	R^2	0,9404	0,0023	0,1042
Freundlich	1/n	1,6731	1,0103	0,9787
	K_F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	0,1253	1,3607	0,3952
	R^2	0,9839	0,9307	0,9877
Dubinin–Radushkevich (D-R)	qm (mg/g)	37,0956	42,2764	11,0275
	qD (mg/g)	11,1073	11,2785	7,5936
	K_D (mol/kJ ^{1/2})	10,187	2,0007	10,902
	E (kJ/mol)	0,2215	0,4999	0,2142
	R^2	0,9254	0,9224	0,9751
Langmuir-Freundlich (L-F)	qm (mg/g)	13,1793	7,2210	10,0622
	1/n	3,2100	1,2238	1,8238
	K_{LF} (L/mg) ^{1/n}	3,2100	0,2612	0,0780
	R^2	0,99	0,82	0,99

Ins : insignifiant

Le modèle de Langmuir ne peut être appliqué au procédé d'adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées. Ce qui démontre que le phénomène d'adsorption du pesticide étudié sur les boues calcinées ne s'effectue pas en monocouches.

L'adsorption de L-C sur les différentes boues calcinées est décrite d'une manière satisfaisante par le modèle de Freundlich vu le coefficient de corrélation $R^2 > 0,93$ (tableau IV.11). Ainsi les isothermes d'adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées sont de type L. Plusieurs études ont prouvé que le modèle de Freundlich est le plus adéquat pour décrire les données d'équilibre d'adsorption des pesticides (Igwe, *et al.*, 2012, Igwe, *et al.*, 2018). La valeur obtenue de $1/n < 1$ dans le cas de la boue calcinée à 1000°C, démontre une forte adsorption à faible concentration de l'adsorbat mais dont l'évolution diminue lorsque les concentrations sont élevées (Al-Ghouti & Da'ana, 2020).

Le modèle de D-R décrit bien les résultats expérimentaux si l'on se fie au facteur de corrélation ($R^2 > 0,92$). Pareil à la boue urbaine brute, l'énergie E est inférieure à 8 kJ/mol. Le traitement thermique de la boue brute n'influe pas sur le procédé d'adsorption qualifié par une physisorption.

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich-Langmuir présente un meilleur facteur de corrélation $R^2 > 0,9576$ dans le cas des boues calcinées à 700°C et à 1000°C.

IV.4.3 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du pesticide Karateka 5EC par les boues calcinées à 700, 900 et 1000 °C sont déterminés graphiquement en traçant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température du milieu $1/T$ selon l'équation 19.

Nous présentons dans la figure IV.25, les corrélations des tracés $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ sur la boue calcinée.

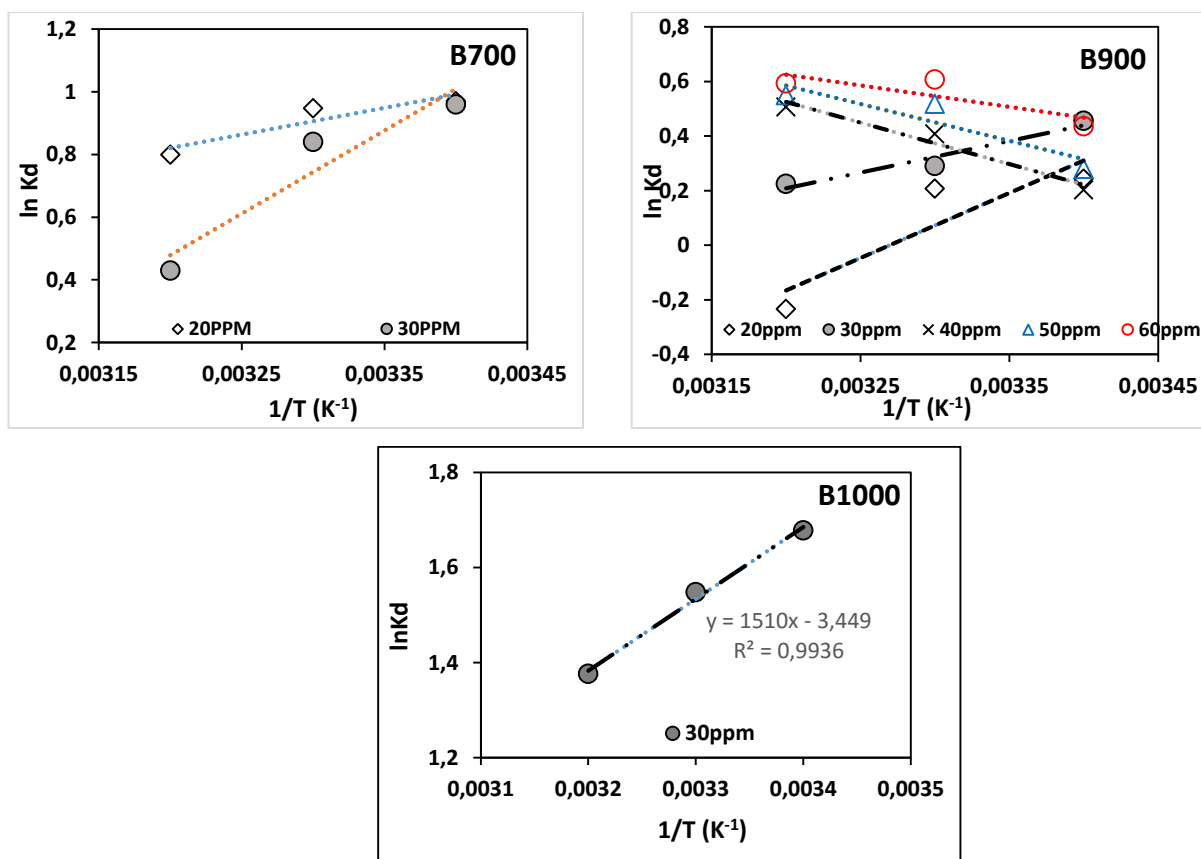


Figure IV.25 : Evolution du facteur de distribution $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ sur la boue calcinée ($m = 0,1g$)

Le tableau IV.12 regroupe les paramètres de linéarisation de l'équilibre de distribution de λ cyhalothrine à différentes concentrations C_0 sur la boue calcinée.

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

Tableau IV.12 : Paramètres de linéarisation de l'équilibre de distribution de lambda cyhalothrine

C ₀ (ppm)	B700		B900		B1000	
	R ²	Equation	R ²	Equation	R ²	Equation
20	0,8452	y=850x-1,899	0,8068	y= 2382,5x - 7,7895	0,9936	y = 1510x - 3,449
30	0,9093	y=2650x-8,0017	0,9415	y = 1152x - 3,4775		
40			0,9604	y = -1519x + 5,3857		
50			0,8365	y=-1351,9x+4,9112		
60			0,6834	y = -785x + 3,1369		

Nous avons linéarisé la fonction $\ln K_d$ avec un bon coefficient de corrélation dans le cas des solutions de concentration inférieures ou égales 40 ppm. Au-delà de cette concentration, la linéarisation était médiocre.

Les paramètres thermodynamiques (équations 21 et 22) du processus d'adsorption de lambda cyhalothrine à différentes concentrations sur la boue calcinée, ont été déterminés à partir des équations de linéarisation obtenues (tableau IV.12). Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux IV.13, IV.14 et IV.15.

Tableau IV.13 : Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption de L-C sur B700.

B700	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole/K)	ΔG (kJ/mol)		
			293K	303K	313K
20 ppm	-7,067	-0,016	-0,0024	-0,0023	-0,002
30 ppm	-22,032	-0,066	-0,0025	-0,002	0,00012

La valeur négative de ΔH° montre que la réaction de fixation du pesticide est exothermique. A partir des valeurs de ΔG° croissantes, nous constatons que le processus d'adsorption est défavorisé par le chauffage.

Les valeurs négatives de l'entropie, reflètent qu'aucun changement crucial ne s'est produit dans la structure interne de l'adsorbant durant l'adsorption du pesticide (Alkan et al., 2007) .

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue calcinée à 900°C, sont regroupés dans le tableau IV.14.

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

Tableau IV.14 : Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées à 900°C.

B900 C₀ (ppm)	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole/K)	ΔG (kJ. mol⁻¹)		
			293k	303k	313k
20	-19,808	-0,065	-0,0008	-0,0001	0,00046
30	-9,578	-0,029	-0,0011	-0,0008	-0,0005
40	12,629	0,045	-0,0005	-0,0005	-0,0014
50	11,24	0,041	-0,0007	-0,0011	-0,0015
60	6,526	0,026	-0,0011	-0,0014	-0,0016

La valeur positive de ΔH° montre que la réaction de fixation du pesticide sur la boue calcinée à 900°C est exothermique et redevient endothermique lorsque la concentration du pesticide dépasse 30 ppm. La valeur négative de ΔG° indique que le procédé d'adsorption est spontané aux différentes températures.

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue calcinée à 1000°C, sont regroupés dans le tableau IV.15.

Tableau IV.15 : Grandeurs thermodynamiques d'adsorption de L-C sur B1000.

B1000	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole/ K)	ΔG (kJ/mol)		
			293K	303K	313K
30 ppm	-12,554	-0,029	-4,152	-3,866	-3,579

La valeur négative ΔH° montre que la réaction de fixation du pesticide sur la boue calcinée à 1000°C, est exothermique. Le procédé d'adsorption de lambda cyhalothrine sur cette matrice solide est spontané vu les valeurs négatives obtenues de ΔG° aux différentes températures. Les valeurs décroissantes de ΔG° au fur et mesure que la température du milieu augmente, démontrent que le processus d'adsorption est défavorisé par l'élévation de la température. Les valeurs de ΔG° inférieures à 0 kJ/mol, confirment que lambda cyhalothrine est physisorbée par la boue calcinée à 1000°C. D'autre part, le processus d'adsorption de L-C sur la B1000 est réversible vu les valeurs négatives de ΔS° .

IV.4.4 Conclusion

Les matrices adsorbantes étudiées ont une faible capacité d'adsorption du pesticide karateka 05 EC. Celle-ci ne dépasse pas 4,86 mg/g. Le modèle du pseudo second ordre est appliqué parfaitement à la cinétique d'adsorption des trois matrices solides. C'est le meilleur modèle

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

pour interpréter la cinétique d'adsorption des pesticides (Garba, Abdullahi, Haruna, & Gana, 2021). L'étude thermodynamique révèle un comportement différent de la matrice boue calcinée à 900° C par rapport aux deux autres matrices.

Pour une durée de contact de 3heures, l'adsorption du karateka sur la boue urbaine calcinée est favorisée dans un milieu acide dont le pH diffère selon la température de calcination (pH= 4, 2 et 5). Le phénomène d'adsorption s'accroît lorsque la température est de plus en plus élevée. L'isotherme d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue calcinée peut être modélisée par le modèle de Freundlich et le modèle à trois paramètres Langmuir-Freundlich. La boue calcinée à 900°C présente la valeur de constante de vitesse K la plus élevée des trois matrices étudiées (0,990 1g.min/mg).

Le procédé d'absorption de L-C par la boue urbaine calcinée est thermodynamiquement favorable, spontané et endothermique. La valeur positive de la variation d'entropie démontre l'accroissement du désordre sur l'interface solide –liquide Ce résultat correspond aux travaux de Zeng sur l'adsorption de lambda cyhalothrine sur des polymères macroporeux (Zeng, et al., 2015).

L'élévation de la température du milieu favorise l'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue calcinée. La valeur positive de ΔS° indique l'accroissement du désordre à l'interface solide-liquide durant l'adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées.

IV.5 Conclusion

L'adsorption du karateka sur la boue urbaine brute ainsi que sur les boues calcinées, est favorisée dans un milieu très acide pour une durée de contact de 3 heures.

	Boue brute	B700	B900	B1000
pH	3	4	5	2

La quantité adsorbée à l'équilibre q, sur les quatre adsorbants est de

	Boue brute	B700	B900	B1000
Q (mg/g)	3,93	4,652	4,491	4,856

Lambda cyhalothrine a plus d'affinité aux boues calcinées aux températures élevées qu'à la boue brute. Le phénomène d'adsorption s'accroît lorsque la température est de plus en plus élevée. L'isotherme d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue brute ainsi que sur la boue calcinée aux différentes températures : 700, 900 et 1000 °C, a pu être modélisée par le modèle de Freundlich. Ceci traduit l'affinité de la boue et ses cendres à lambda cyhalothrine.

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

La cinétique d'adsorption du pesticide sur la boue urbaine brute ainsi que sur la boue calcinée, est mieux gouvernée par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. A partir de ce modèle, les constantes de vitesse K à 20°C ont été déterminées et estimées à :

	Boue brute	B700	B900	B1000
Constante de vitesse K à 20°C (g.min/mg)	0,298	0,3573	0,9901	0,1163

Le procédé d'adsorption du micropolluant lambda cyhalothrine est plus rapide sur les boues calcinées aux températures inférieures à 1000°C.

L'étude thermodynamique du procédé d'adsorption de lambda cyhalothrine a démontré que La fixation spontanée du pesticide lambda cyhalothrine sur les quatre adsorbants est endothermique. Les paramètres estimés à 20°C de l'adsorption de 30ppm de lambda cyhalothrine sur 1mg d'adsorbant démontrent que

	Boue brute	B700	B900	B1000
ΔH (kJ/mole)	3,162	-22,032	-9,578	-12,554
ΔS (kJ/mole/ K)	0,025	-0,066	-0,029	-0,029
ΔG (kJ/mole)	-4,278	-0,0025	-0,0011	-4,152

Le procédé d'adsorption de lambda cyhalothrine est exothermique sur les boues calcinées par contre le procédé est plutôt endothermique sur la boue brute. Le procédé est spontané quel que soit l'adsorbant utilisé. Le désordre est élevé dans le cas de la boue brute.

A partir de ces résultats, la boue peut être valorisée comme adsorbant de micropolluant organique tel que lambda cyhalothrine ainsi que les cendres issues de la calcination de la boue urbaine.

Références Bibliographiques

- Adamson, A. W. (1990). *Physical Chemistry of Surfaces*. (J. Wiley&Sons, Éd.)
- Aguer, J. P., Cox, L., Richard, C., Hermosin, M. C., & Cornejo, J. (2000). Sorption and photolysis studies in soil and sediment of the herbicide napropamide. *Journal of Environmental Science & Health Part B*, 35(6), 725-738.
- Ajala , O. J., Nwosu , F. O., & Ahmed, R. K. (2018). Adsorption of atrazine from aqueous solution using unmodified and modified bentonite clays. . *Applied water science*, 8, 1-11.
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, 393, 122383.
- Ali, M. A., & Baugh , P. J. (2003). Sorption–desorption studies of six pyrethroids and mirex on soils using GC/MS-NICI. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 83(11), 923-933.
- Al-Qodah, Z., Shawaqfeh, A. T., & Lafi, W. K. (2007). Adsorption of pesticides from aqueous solutions using oil shale ash. *Desalin*, 208, 294–305.
- Altaher, H., Khalil, T. E., & Abubeah, R. (2014). The effect of dye chemical structure on adsorption on activated carbon: a comparative study. *Coloration Technology*. 130(3), 205-214.
- Álvarez-Torrellas, S., Peres, J. A., Gil-Álvarez, V., Ovejero, G., & García, J. (2017). Effective adsorption of non-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials. *Chemical Engineering Journal*, 320, 319-329.
- Amin, M. T., Alazba, A. A., & Shafiq, M. (2015). Adsorptive removal of reactive black 5 from wastewater using bentonite clay: isotherms, kinetics and thermodynamics. *Sustainability*, , 7(11), 15302-15318.
- Anadon, A., Martinez, M., Martinez, M. A., Diaz, M., & Martinez-Larranaga, M. R. (2006). Toxicokinetics of lambda-cyhalothrin in rats. *Toxicology Letters*, 165(1), 47-56.
- Ansari, R. W., Shukla, R. K., Yadav, R. S., Seth, K., Pant, A. B., Singh, D., . . . Khanna, V. K. (2012). . Involvement of dopaminergic and serotonergic systems in the neurobehavioral toxicity of lambda-cyhalothrin in developing rats. *Toxicology letters*, 211(1), 1-9.

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

- Aouey, B., Derbali, M., Chtourou, Y., Bouchard, M., Khabir, A., & Fetoui, H. (2017). Pyrethroid insecticide lambda-cyhalothrin and its metabolites induce liver injury through the activation of oxidative stress and proinflammatory gene expression in rats following acute and subchronic exposure. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(6), 5841-5856.
- Ayuba, A. M., & Nyijime, T. A. (2021). Removal of pendimethalin herbicide from aqueous solution using untreated bambara groundnut hulls as a low-cost adsorbent. . *J Mater Environ Sci.*, 12, 15-26.
- Basibuyuk, M. E., & Forster, C. F. (2003). An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. . *Process Biochemistry*, 38(9), 1311-1316.
- Benicha, M., Ayadi, M., & Mrabet, R. (2022). Etude d'adsorption-désorption de la deltaméthrine dans deux sols agricoles contrastés du Loukkos au Nord-Ouest du Maroc. . *African and Mediterranean Agricultural Journal-Al Awamia*, 135, 16-36.
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., & Reynel-Ávila, H. E. (Éds.). (2017). *Adsorption processes for water treatment and purification* (Vol. 256). Berlin: Springer International Publishing.
- Caceres-Jensen, L., Rodriguez-Becerra, J., Escudey, M., Joo-Nagata, J., Villagra, C. A., Dominguez-Vera, V., & Cornejo-Huentemilla, M. (2020). Nicosulfuron sorption kinetics and sorption/desorption on volcanic ash-derived soils: Proposal of sorption and transport mechanisms. . *Journal of hazardous materials.*, 385, 121576.
- Carazo-Rojas, E., Pérez-Rojas, G., Pérez-Villanuev, M., Chinchilla-Soto, C., Chin-Pampillo, J. S., Aguilar-Mora, P., . . . Vryzas, Z. (2018). Pesticide monitoring and ecotoxicological risk assessment in surface water bodies and sediments of a tropical agagro-ecosystem. *Environmental pollution*, 241, 800-809.
- Copaja, S. V., & Gatica-Jeria, P. (2021). Effects of clay content in soil on pesticides sorption process. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 66(1), 5086-5092.
- Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., & Dada, , O. I. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. . *IOSR Journal of applied chemistry*, 3(1), 38-45.

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

- Denizli, A., Cihangir, N., Rad, A. Y., Taner, M., & Alsancak, G. (2004). Removal of chlorophenols from synthetic solutions using *Phanerochaete chrysosporium*. *Process Biochemistry*, 39(12), 2025-2030.
- Dolaptsoglou, C., Karpouzas, D. G., Menkissoglu-Spiroudi, U., Eleftherohorinos, I., & Voudrias, E. A. (2007). Influence of different organic amendments on the degradation, metabolism, and adsorption of terbuthylazine. . *Journal of environmental quality*, 36(6), 1793-1802.
- Dubinin, M. M. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. . *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 55, 327-329.
- Fan, S., Wang, Y., Wang, Z., Tang, J., Tang, J., & Li, X. (2017). Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 601-611.
- Feng, Y., Zhang, Z., Gao, P., Su, H., Yu, Y., & Ren, N. (2010). . Adsorption behavior of EE2 (17 α -ethinylestradiol) onto the inactivated sewage sludge: Kinetics, thermodynamics and influence factors. . *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 970-976.
- Fetoui, H., & Gdoura, R. (2012). Synthetic pyrethroid increases lipid and protein oxidation and induces glutathione depletion in the cerebellum of adult rats: ameliorative effect of vitamin C. *Human & Experimental Toxicology*, 31(11), 1151-1160.
- Fetoui, H., Garoui, E. M., & Zeghal, N. (2009). Lambda-cyhalothrin-induced biochemical and histopathological changes in the liver of rats: ameliorative effect of ascorbic acid. *Experimental and Toxicologic Pathology*. 61(3), 189-196.
- Freundlich, H. (1906). Concerning adsorption in solutions. *J. Phys. Chem.*, 57, 385–470.
- Garba, Z. N., Abdullahi, A. K., Haruna, A., & Gana, S. A. (2021). Risk assessment and the adsorptive removal of some pesticides from synthetic wastewater: a review. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 10, 1-18.
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). Studies in adsorption. Part XI. 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.), . *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 786, 3973-3993.

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

- Gomri, F. (2018). *Etude des interfaces solide-liquide: application à l'adsorption des micropolluants*. Thèse de doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1, SETIF.
- Guohong, X. (2006). Study on the adsorption thermodynamics of carbofuran in soil. *JOURNAL OF ANHUI AGRICULTURAL SCIENCES*, 34(18), 4695.
- Haghseresht, F., & Lu, G. Q. (1998). Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. . *Energy & Fuels*, 12(6), 1100-1107.
- Halsey, G. D. (1952). The role of surface heterogeneity in adsorption. . *Advances in catalysis*, 4, 259-269.
- Hamdaoui, O., & Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II. Models with more than two parameters. . *Journal of hazardous materials*, 147(1-2), 401-411.
- Harkins, W. D., & Jura, G. (1944). The decrease (π) of free surface energy (γ) as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and the existence of two condensed phases in films on solids. . *The Journal of Chemical Physics*, 12(3), 112-113.
- He, L. M., Troiano, J., Wang, A., & Goh, K. (2008). Environmental chemistry, ecotoxicity, and fate of lambda-cyhalothrin. Reviews of environmental contamination and toxicology. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 71-91.
- Ho, S. (2022). Low-Cost Adsorbents for the Removal of Phenol/Phenolics, Pesticides, and Dyes from Wastewater Systems: A Review. . *Water*, 14(20), 3203.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. . *Process safety and environmental protection*, 76(4), 332-340.
- Hocinat, A. (2018). Biodégradation de quelques composés organiques volatils et certains pesticides par des actinomycètes provenant d'un sol agricole et de boues activées. . *Thèse de doctorat*. Constantine, Algerie: Université des frères Mentouri.
- Hutson, D. H., & Roberts, T. R. (1985). Progress in pesticides biochemistry. (J. W. Sons, Éd.) *Insecticides*, 5.

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

- Igwe, J. C., Nwadike, F. C., & Abia, A. A. (2012). Kinetics and equilibrium isotherms of pesticides adsorption onto boiler fly ash. *Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology*, 6(1), 21-29.
- Igwe, J. C., Okoronkwo, N. E., Eze, S. I., & Aghalibe, C. U. (2018). Isotherm and kinetic studies of chlorpyrifos adsorption onto agricultural by-products. *Chem. Res. J.*, 3(5), 1-14.
- Iyyadurai, R., Peter, J. V., Immanuel, S., Begum, A., Jasmine, S., & Abhilash, K. P. (2014). Organophosphate-pyrethroid combination pesticides may be associated with increased toxicity in human poisoning compared to either pesticide alone. *Clinical Toxicology*, 52(5), 538-541.
- Jaycock, M. J., & Parfitt, G. D. (1981). *Chemistry of interfaces*. E. Horwood.
- Jianlong, W. Y., Horan, N., & Stentiford, E. (2000). Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresource Technology*, 75(2), 157-161.
- Jnr, M. H., & Spiff, A. I. (2005). Equilibrium sorption study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^{+} in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK f) waste biomass. *Acta Chim. Slov*, 52, 174-181.
- Kara, M., Yuzeer, H., Sabah, E., & Celik, M. S. (2003). Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water research*, 37(1), 224-232.
- Khalil, S. R., Abd Elhakim, Y., Abd El-fattah, A., Farag, M. R., Abd El-Hameed, N. E., & Abd Elhakeem, E. M. (2020). Dual immunological and oxidative responses in *Oreochromis niloticus* fish exposed to lambda cyhalothrin and concurrently fed with Thyme powder (*Thymus vulgaris* L.): Stress and immune encoding gene expression. *powder (Thymu Fish & shellfish immunology)*, 100, 208-218.
- Kilic, M., Apaydin-Varol, E., & Pütün, A. E. (2011). Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 189(1-2), 397-403.
- KM, A. E., MR, E. S., NM, A. M., & IM, I. (2006). Modeling the sorption kinetics of cesium and strontium ions on zeolite A. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, 7(2), 21-27.

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

- Kyzas, G. Z., Deliyanni, E. A., Matis, K. A., Lazaridis, N. K., Bikiaris, D. N., & Mitropoulos, A. C. (2018). Emerging nanocomposite biomaterials as biomedical adsorbents: an overview. , . *Composite Interfaces*, 25(5-7), 415-454.
- Laskowski, D. A. (2002). Physical and chemical properties of pyrethroids. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 49-170.
- Liu, J., Lü, X., Xie, J., Chu, Y., Sun, C., & Wang, Q. (2009). Adsorption of lambda-cyhalothrin and cypermethrin on two typical Chinese soils as affected by copper. . *Environmental Science and Pollution Research*, 16(4), 414-422.
- Liu, Y., Chen, J., Chen, M., Zhang, B., Wu, D., & Cheng, Q. (2015). Adsorption characteristics and mechanism of sewage sludge-derived adsorbent for removing sulfonated methyl phenol resin in wastewater. . *RSC advances*, 5(93), 76160-76169.
- Liyanage, J. A., Watawala, R. C., Aravinna, A. P., Smith, L., & Kookana, R. S. (2006). Sorption of carbofuran and diuron pesticides in 43 tropical soils of Sri Lanka. . *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(5), 1784-1791.
- Magdy, Y. M., Altaher, H., & ElQada, E. (2018). Removal of three nitrophenols from aqueous solutions by adsorption onto char ash: equilibrium and kinetic modeling. *Applied water science*, 8, 1-15.
- Melnyk, L. J., McCombs, M., Brown, G. G., Raymer, J., Nishioka, M., Buehler, S., . . . Michael, L. C. (2012). Melnyk, L. J., McCombs, M., Brown, G. G., Raymer, J., Nishioka, M., Buehler, S., ... & Michael, L. C. Community duplicate diet methodology: A new tool for estimating dietary exposures to pesticides. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(1), 85-93.
- Meylan, W. M., Howard, P. H., & Boethling, R. S. (1996). Improved method for estimating water solubility from octanol/water partition coefficient. *Environmental toxicology and chemistry: An International Journal*, 15(2), 100-106.
- Mobasherpour, I., Salahi, E., & Pazouki, M. (2012). Comparative of the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(4), 439-446.
- Moreira, W. M., Viotti, P. V., Vieira, M. G., Baptista, C. M., Scaliante, M. H., & Gimenes, M. L. (2021). Hydrothermal synthesis of biobased carbonaceous composite from a blend

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

- of kraft black liquor and tannin and its application to aspid paracetamol removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 608, 125597.
- Moussaoui, Y., Tuduri, L., Kerchich, Y., Meklati, B. Y., & Eppe, G. (2012). Atmospheric concentrations of PCDD/Fs, dl-PCBs and some pesticides in northern Algeria using passive air sampling. *Chemosphere*, 88 (3), 270-277.
- Muhammad, A. A., & Aondofa, N. T. (2019). Paraquat dichloride adsorption from aqueous solution using carbonized Bambara groundnut (*Vigna subterranean*) shells. . *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, 12(1), 167-177.
- Nandi, B. K., Goswami, A., & Purkait, M. K. (2009). Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. . *Journal of hazardous materials*, 161(1), 387-395.
- Ocampo-Pérez, R., Rivera-Utrilla, J., Gómez-Pachec, C., Sánchez-Polo, M., & López-Peñalver, J. J. (2012). Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase. *Chemical engineering journal*, 213, 88-96.
- Oudou, H. C., & Hansen, H. (2002). Sorption of lambda-cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin and fenvalerate to quartz, corundum, kaolinite and montmorillonite. *Chemosphere*, 49(10), 1285-1294.
- Özcan, A., Öncü, E. M., & Özcan, A. S. (2006). Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 277(1-3), 90-97.
- Özer, A., Tümen, F., & Bildik, M. (1997). Cr (III) removal from aqueous solutions by depectinated sugar beet pulp. . *Environmental technology*, 18(9), 893-901.
- Pateiro-Moure, M., Pérez-Novo, C., Arias-Estévez, M., Rial-Otero, R., & Simal-Gándara, J. (2009). Effect of organic matter and iron oxides on quaternary herbicide sorption–desorption in vineyard-devoted soils. . *Journal of colloid and interface science*, 333.
- Peng, Y., Xiao, D., Yu, G., Feng, Y., Zhao, X., Li, J., . . . Zhang, Q. (2019). Effect of an eco-friendly o/w emulsion stabilized with amphiphilic sodium alginate derivatives on lambda-cyhalothrin adsorption–desorption on natural soil minerals. *Journal of Environmental Sciences*, 78, 230-238.

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

- Piekarski, J., Ignatowicz, K., & Dąbrowski, T. (2022). Application of an Adsorption Process on Selected Materials, Including Waste, as a Barrier to the Pesticide Penetration into the Environment. *Materials*, 15(13), 4680.
- Rojas, R., Morillo, J., Usero, J., Vanderlinden, E., & El Bakouri, H. (2015). Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hydrology*, 520, 461-472.
- Rojas, R., Vanderlinden, E., Morillo, J., Usero, J., & El Bakouri, H. (2014). Characterization of sorption processes for the development of low-cost pesticide decontamination techniques. *Science of the total environment*, 488, 124-135.
- Sanco, D. G. (2011). *Review report for the active substance Lambdacyhalothrin Finalised in the Standing Committee on Plant Health at its meeting on 19 October 2000 in view of the inclusion of lambdacyhalothrin in Annex I of Directive 91/414/EEC*. European commission directorate-general health & consumer protection.
- Sassi, M., Bestani, B., Guibal, E., & Sassi, S. (2022). Valorization of Dairy Sludge in Water Treatment: Assessment of Biosorption of an Industrial Dye (A-BG). *Emerging Challenges in Environment and Earth Science*, 2, 56-57.
- Sheng, G., Yang, Y., Huang, M., & Yang, K. (2005). Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. *Environmental Pollution*, 134(3), 457-463.
- Sherrif, S. S., Madadi, V., Mbugua, J. K., & Kamau, G. N. (2017). Adsorption of Lambda Cyhalothrin on to Athi River Sediments: Apparent Thermodynamic Properties. *Mod Chem Appl*, 5(213), 2.
- Singh, V. K., Singh, R. S., Tiwari, P. N., Singh, J. K., Gode, F., & Sharma, Y. C. (2010). Removal of malathion from aqueous solutions and waste water using fly ash. *Journal of Water Resource and Protection*, 2(4), 322.
- Sips, R. (1948). On the structure of a catalyst surface. *The journal of chemical physics*, 16(5), 490-495.
- Sposito, G. (1989). Surface-reactions in natural aqueous colloidal systems. *Chimia*, 43(6), 169-176.

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

- Sun, K., Keiluweit, M., Kleber, M., Pan, Z., & Xing, B. (2011). Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure. . *Bioresource technology*, 102(21), 9897-9903.
- Threepanich, A., & Praipipat, P. (2022). Efficacy study of recycling materials by lemon peels as novel lead adsorbents with comparing of material form effects and possibility of continuous flow experiment . *Environmental Science and Pollution Research*, 1-14.
- Threepanich, A., & Praipipat, P. (2021). Powdered and beaded lemon peels-doped iron (III) oxide-hydroxide materials for lead removal applications: Synthesis, characterizations, and lead adsorption studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106007.
- Tomlin, C. D. (2003). *The Pesticide Manual 13th Edn*. Alton, UK : British Crop Protection Council.
- Torres-Pérez, J., Solache-Ríos, M., & Colín-Cruz, A. (2008). Sorption and desorption of dye remazol yellow onto a Mexican surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff and a carbonaceous material from pyrolysis of sewage sludge. *Water, Air, and Soil Pollution*, 187(1), 303-313.
- Trunnelle, K. J., Bennett, D. H., Tulse, N. S., Clifton, M. S., Davis, M. D., Calafat, A. M., . . . Hertz-Picciotto, I. (2014). Urinary pyrethroid and chlorpyrifos metabolite concentrations in Northern California families and their relationship to indoor residential insecticide levels, part of the Study of Use of Products and Exposure Related Behavior (SUPERB). *Environmental science & technology*, 48(3), 1931-1939.
- Wauchope, R. D., Buttler, T. M., Hornsby, A. G., Augustijn-Beckers, P. W., & Burt, J. P. (1992). The SCS/ARS/CES Pesticide properties database for environmental decision-making. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 123, 1–155.
- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1962). Advances in water pollution research: The use of adsorption for the removal of biologically-resistant pollutants from wastewaters. . (P. P. Oxford, Éd.) *Proceedings of the first international conference on water pollution symposium*, 2, 231-266.
- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.

Chapitre IV : Valorisation de la boue urbaine dans l'adsorption d'un micropolluant organique : λ -cyhalothrine

- Werner, I., & Moran, K. (2008). Effects of pyrethroid insecticides on aquatic organisms. . *Synthetic pyrethroids: Occurrence and behavior in aquatic environments*, 991, 310-335.
- Werner, I., & Young, T. M. (2018). Pyrethroid insecticides—Exposure and impacts in the aquatic environment. Della Sala DA, . 119-126. (G. MI, Éd.)
- Yilmaz, M., Eldeeb, T. M., Hassaan, M. A., El-Nemr, M. A., & El-Nemr, A. (2022). Adsorption of Acid Red 35 (AR35) dye onto Mandarin Biochar-TETA (MBT) derived from Mandarin peels. *Under Review at Environmental Processes*. .
- Zainal, I. G. (2010). Biosorption of Cr (VI) from Aqueous Solution Using New Adsorbent: Equilibrium and Thermodynamic Study. . *E-Journal of Chemistry*, 7(S1), S488-S494.
- Zeng, J., Peng, Y., Pan, J., Gao, H., Wu, R., Yin, Y., & Yan, Y. (2015). Convenient synthesis of micron-sized macroporous polymers with dents on their surfaces and excellent adsorption performance for λ -cyhalothrin. *Chemical Engineering Journal*, 266, 1-11.

CHAPITRE V

Adsorption du colorant MR3X sur la boue urbaine et ses cendres

‘ Le problème de l’environnement n’est pas un problème de science. C’est un problème de responsabilité humaine. ’

Paul Crutzen – Prix Nobel de chimie (1995)

Sommaire

V.1. Introduction	145
V.2. Présentation du colorant textile MR3X	145
V.3. Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption	146
V.4. Courbe d'étalonnage de MR3X	146
V.5 Détermination des conditions optimales de l'adsorption du MR3X sur la boue urbaine	147
5.1 Influence du pH du milieu	147
5.2 Cinétique d'adsorption	148
5.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption	150
5.4 Isothermes d'adsorption du colorant MR3X sur la boue urbaine	151
5.5 Modélisation des isothermes d'adsorption sur la boue urbaine	153
5.6 Détermination des paramètres thermodynamiques	155
V.6. Détermination des conditions optimales de l'adsorption du MR3X par les cendres de boue urbaine	156
6.1 Influence du pH du milieu	156
6.2 Cinétique d'adsorption	157
6.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption	160
6.4 Isothermes d'adsorption du MR3X par les cendres de boue urbaine	161
6.5 Modélisation des isothermes d'adsorption sur les cendres de boue	161
6.6 Détermination des paramètres thermodynamiques	165
V.7. Conclusion	167
Références Bibliographiques	168

V.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre l'étude relative à la capacité d'adsorption du colorant textile MR3X 'Jaune Procion' sur les la boue urbaine et les cendres de boues obtenues après calcination à 900°C et 1000°C.

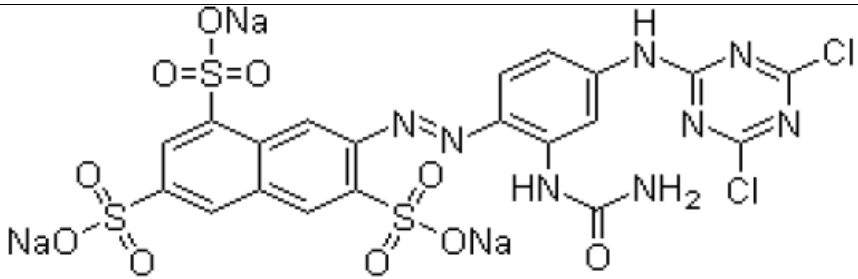
Pour cela, nous avons en premier lieu effectué l'étude spectrale de la solution colorée de MR3X procuré de l'entreprise textile de Ghazaouet. Ensuite, nous avons déterminé l'effet des paramètres suivants : le pH de la phase aqueuse, la concentration initiale de l'adsorbat et du temps de contact entre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

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

V.2 Présentation du colorant textile MR3X

Dans ce travail, nous nous sommes intéressées à l'étude du colorant MR3X, c'est un composé organique dont le nom est Trisodium 7-[2-[(aminocarbonyl) amino]-4-[(4,6-dichloro-1, 3, 5-triazin-2-yl)amino]phenyl]azo]naphthalene-1,3,6-trisulphonate. Le tableau V.1 résume les principales caractéristiques physico-chimiques du colorant.

Tableau V.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du colorant MR3X

Nom Usuel	Jaune procion
Formule empirique	$C_{20}H_{11}Cl_2N_8O_{10}S_3 \cdot Na_3$
Structure	
Masse moléculaire (g/mole)	759,41
Constante d'hydrolyse	$6,0 \cdot 10^{-4}$ à pH = 10 et T=25°C
λ_{max} (nm)	400
Colorant	Anionique
Utilité	Indicateur coloré redox, colorant textile, médecine, antiseptique

V.3 Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption

Nous avons choisi la solution de colorant de concentration 30 ppm afin d'élaborer la courbe d'étalonnage.

Après le balayage du domaine visible, la courbe d'absorption a été tracée (Figure.V.1). La longueur d'onde maximale du colorant MR3X correspondant à la bande d'absorption maximale $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$.

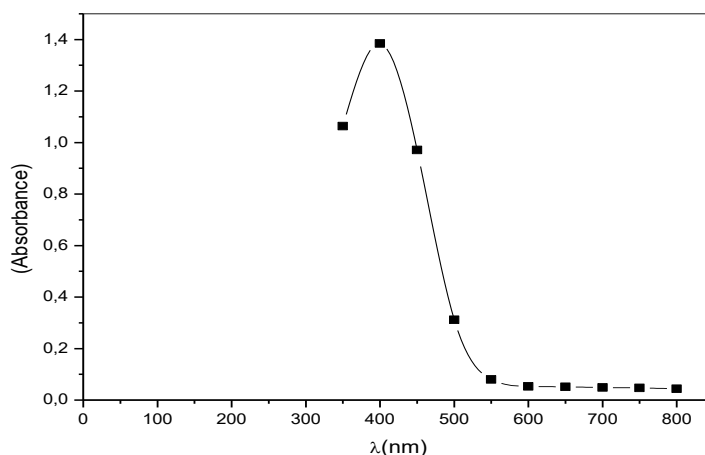


Figure V.1 : Courbe d'absorption du colorant MR3X.

V.4 Courbe d'étalonnage de MR3X

Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution à partir d'une solution mère de MR3X à 100 ppm. Nous avons établi la courbe d'étalonnage du colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est vérifiée. Le tableau V.2 présente la courbe d'étalonnage du colorant.

Tableau V.2 : Courbe d'étalonnage du colorant MR3X

Concentration C (ppm)	0	5	10	15	20	25	30
Absorbance	0	0,08	0,16	0,224	0,284	0,384	0,431

Le coefficient de corrélation du tracé de la courbe d'étalonnage calculé est $R^2 = 0,99375$. Pour un domaine de concentration $[0 - 30 \text{ ppm}]$ du MR3X, la courbe d'étalonnage (Figure V.2) est linéaire. Celle-ci obéit à la loi de Beer et Lambert. Le calcul de régression donne la droite optimale d'équation : $y = 0,01446 x + 0,00632$.

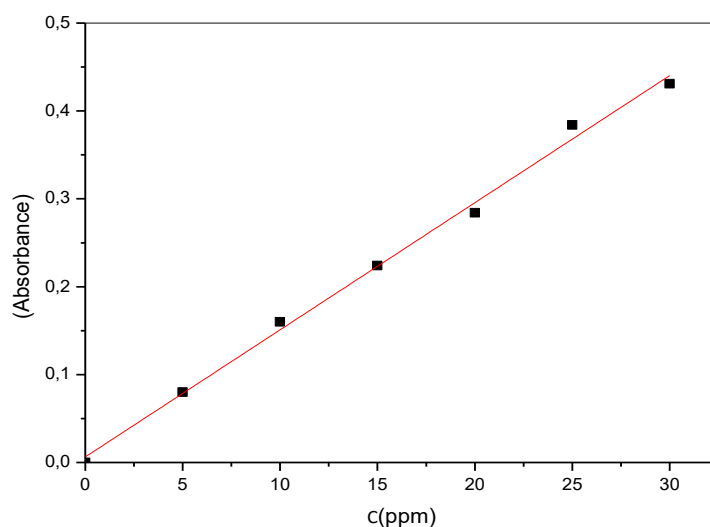


Figure V.2 : Courbe d'étalonnage du colorant MR3X

V.5 Détermination des conditions optimales de l'adsorption du MR3X sur la boue urbaine

Nous avons utilisé comme adsorbants : la boue urbaine pour la décoloration de la solution de MR3X. Pour cela, nous avons étudié l'effet des paramètres pH, temps de contact, concentration initiale et température.

V.5.1 Influence du pH du milieu

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du colorant MR3X par la boue urbaine a été effectuée en utilisant des solutions du colorant MR3X (30 mg/L) mise en contact avec l'adsorbant à raison de 0,1 g dans 20 mL de solution. Le résultat de cette expérience est montré dans la figure V.3.

Nous remarquons que la quantité adsorbée du colorant MR3X la plus élevée est atteinte à $\text{pH} = 2$. Au-delà de cette valeur du pH, la quantité adsorbée du MR3X diminue jusqu'à $\text{pH} = 7$, puis elle se stabilise en milieu basique. Le pH optimal pour l'adsorption du colorant est de $\text{pH} = 2$.

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

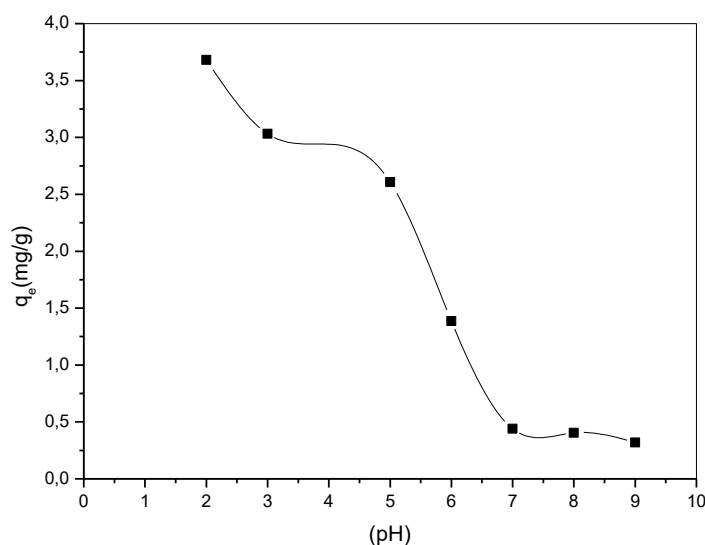


Figure V.3 : Effet du pH sur l'adsorption du colorant MR3X par la boue urbaine.

$C = 30$ ppm, temps d'agitation $t = 3$ h

Ceci concorde avec le PZC mesuré de la boue, évalué à $\text{pH} = 6,8$. Donc au-delà de cette valeur, les sites deviennent chargés négativement. Ainsi une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du colorant. Nous élaborons dans ce qui suit l'isotherme au pH optimal trouvé.

V.5.2 Cinétique d'adsorption

Le temps de contact est nécessaire pour établir l'adsorption entre le colorant et la boue urbaine. L'évolution de la quantité adsorbée du MR3X de concentration 30 ppm au cours du temps est illustrée sur la figure V.4.

La courbe obtenue est croissante et se termine par un palier. La partie croissante de la courbe montre qu'il y a abattement de la quantité de colorant dans la solution en fonction du temps et donc une adsorption du MR3X sur la surface de la boue. Le palier indique que l'équilibre a été atteint après 2h d'agitation. La quantité adsorbée à l'équilibre équivaut à 3,68 mg/g de boue.

L'effet de la température du milieu est nécessaire pour avantager ou défavoriser l'adsorption entre le colorant MR3X et la boue urbaine, ainsi qu'il nous permet de calculer par la suite les chaleurs d'adsorption.

Les résultats obtenus par l'étude de la cinétique d'adsorption à différentes températures : 30°C et 40°C sont tracés sous forme de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact $q_t = f(t)$ (figure V.5).

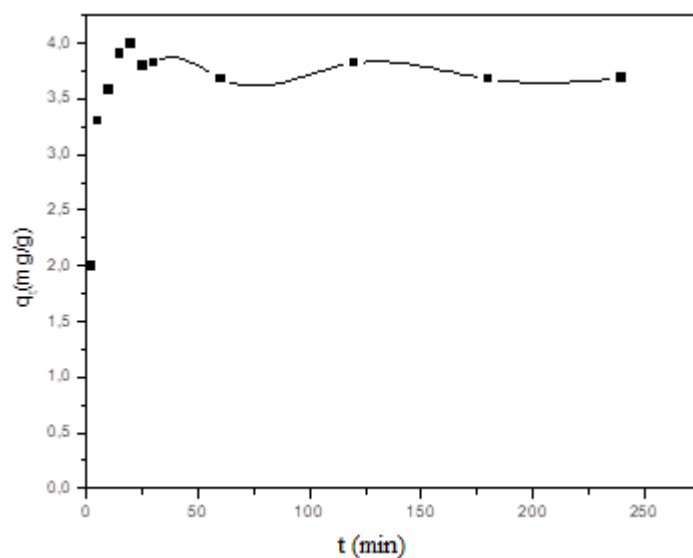


Figure V.4 : Cinétique d'adsorption du MR3X sur la boue urbaine

$C = 30$ ppm, $pH = 2$, T° ambiante = 20°C

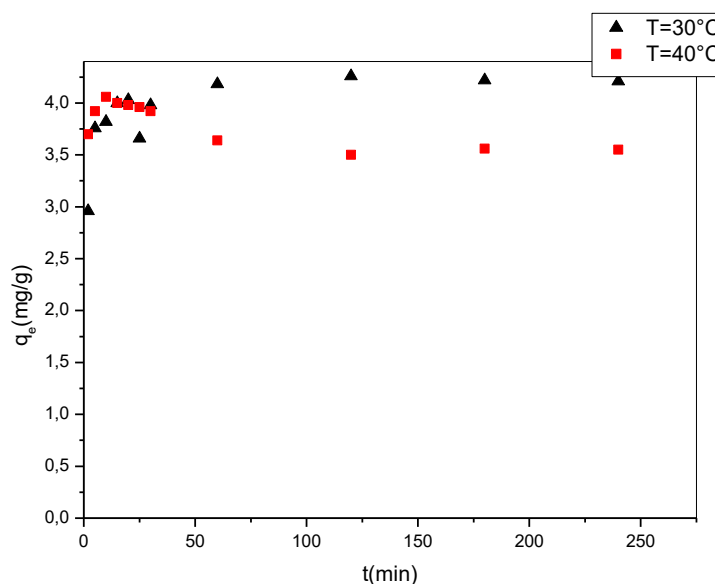


Figure V.5 : Evolution de la cinétique d'adsorption de la boue urbaine à différentes températures ($T = 30, 40^\circ C$), $C = 30$ ppm, $pH = 2$.

Les courbes de la cinétique d'adsorption présentent les mêmes allures (figures V.4 et V.5). Les quantités adsorbées augmentent avec le temps de contact. Au-delà de 60 min, les quantités

adsorbées sont sensiblement constantes. A 30 °C, la quantité adsorbée du colorant sur la boue urbaine à l'équilibre est de 4,26 mg/g plus élevée que celle obtenue à 20 °C.

V.5.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption

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

✓ La loi de vitesse du modèle de pseudo premier ordre s'écrit : $\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1.t$
 Nous élaborons l'ordre de cinétique du phénomène d'adsorption du MR3X sur la boue urbaine à 20°C. La figure V.6 représente la droite obtenue en traçant $\ln [(q_e - q_t)]$ en fonction du temps ; $-K$ est la pente de cette droite.

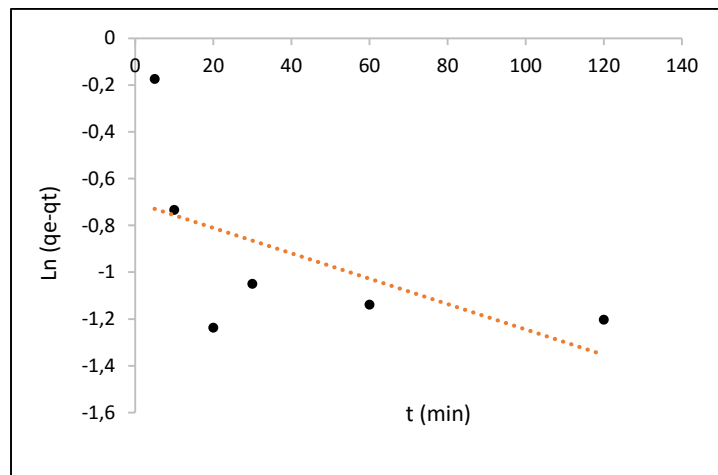


Figure.V.6 : Linéarisation du pseudo premier ordre de la cinétique d'adsorption du colorant sur la boue urbaine à température ambiante

Le modèle cinétique du pseudo second ordre représente la relation qui lie le rapport entre le temps d'agitation et la capacité de rétention à ce temps ($t/q_t = f(t)$) (figure V.7).

Les constantes cinétiques déterminées à partir des linéarisations de la droite de cinétique aux différents modèles sont regroupés dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Constantes cinétiques d'adsorption du MR3X sur la boue urbaine obtenues pour les différents modèles cinétiques.

	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	q_{exp} (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	K_2 (g.min/mg)	R^2	q_{cal} (mg/g)
Boue brute	3,78	-	-	0,507	0,99	3,816

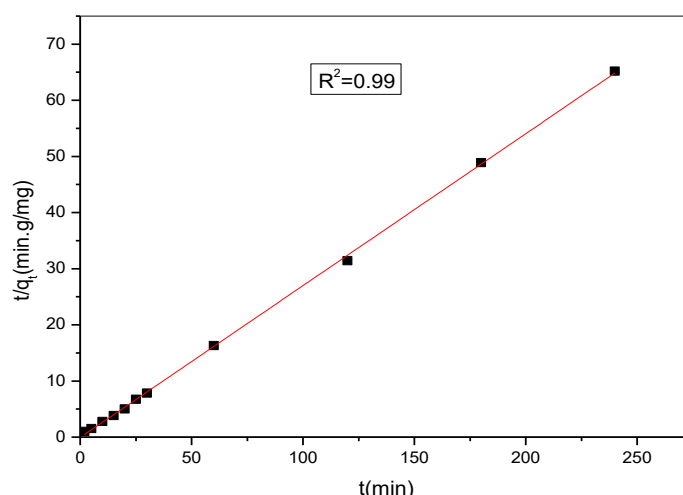


Figure V.7 : Linéarisation du pseudo second ordre de la cinétique d'adsorption du colorant sur la boue urbaine à température ambiante

En comparant les deux modèles (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre), nous constatons que le modèle qui présente des coefficients de corrélation R^2 proches de l'unité (0,99) et que la quantité adsorbée q_e expérimentale et celle calculée sont voisines, est celui du pseudo-second ordre.

On peut déduire donc que le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption de MR3X sur la boue urbaine, ce modèle préconise que l'adsorption par interaction de charges entre l'adsorbant et l'adsorbat soit de nature chimique.

V.5.4 Isothermes d'adsorption du colorant MR3X sur la boue urbaine

Nous avons étudié les équilibres d'adsorption du colorant MR3X sur la boue résiduaire urbaine. Cette étude a été menée à température ambiante. ($T = 20^\circ\text{C}$) et à différentes températures (30°C et 40°C). Un temps d'agitation de 2 h a été jugé suffisant afin d'atteindre l'équilibre. L'isotherme d'adsorption du MR3X est obtenue en traçant la quantité adsorbée (q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) : $q_e = f(C_e)$ (figure V.8).

Lorsque nous augmentons la concentration initiale du MR3X, le taux d'adsorption augmente. En utilisant la classification de Giles, l'isotherme expérimentale obtenue est de type S. L'isotherme de cette classe présente, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules, Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

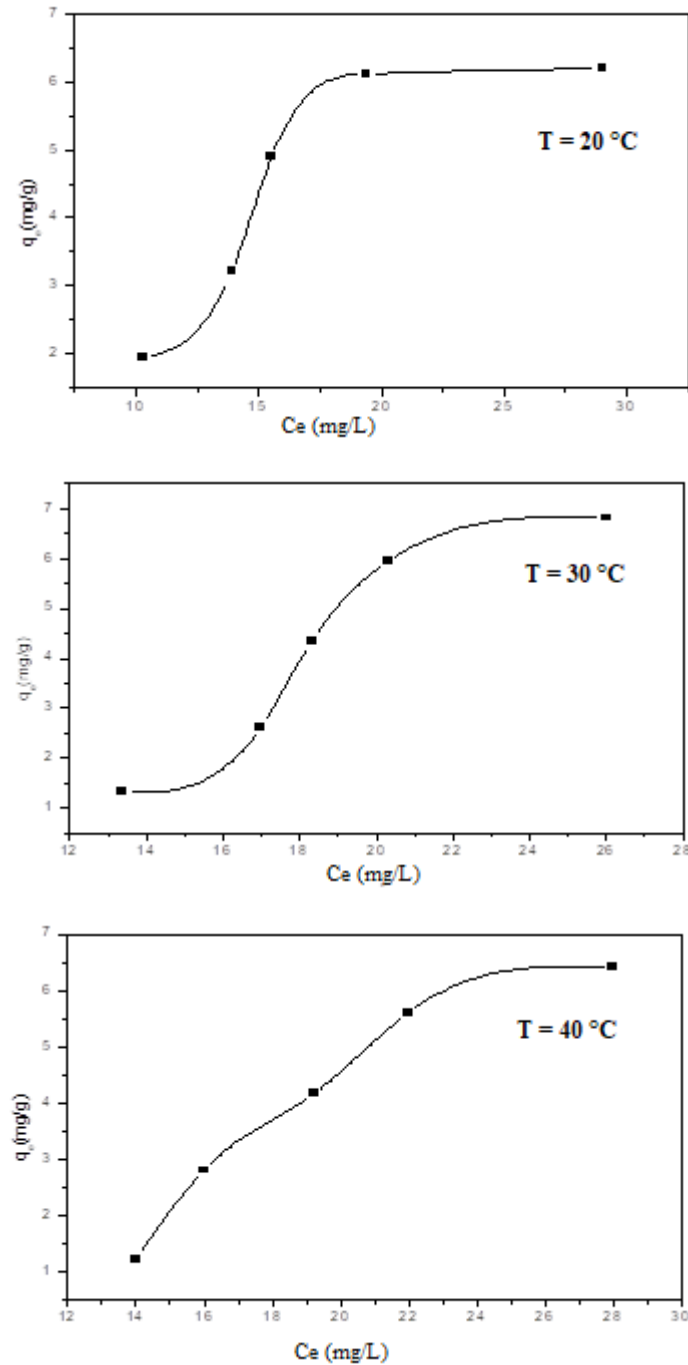


Figure V.8 : Isothermes d'adsorption du colorant MR3X sur la boue urbaine à différentes températures ($C_0 = 20-60$ mg/L, pH = 2, temps = 2h, T = 20, 30 et 40 °C).

On remarque, d'après cette figure, que la quantité adsorbée de colorant MR3X augmente au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente. Les quantités adsorbées maximales de colorant enregistrées sont pratiquement les mêmes pour les trois températures sauf une légère augmentation notée à l'isotherme de 30 °C, où q_e atteint 7 mg/g.

On constate également que l'allure des courbes est de type S selon la classification de Giles et col., (Giles et al., 1960) ce type d'isothermes résulte d'une adsorption coopérative, les

molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Elles ont donc tendance à être adsorbée en rangées ou en groupes (Hassnain *et al.*, 2007 ; Yue *et al.*, 2009).

V.5.5 Modélisation des isothermes d'adsorption sur la boue urbaine

Nous allons appliquer les deux modèles d'adsorption classiques ceux de Langmuir et de Freundlich à nos données expérimentales (figure V.9).

Le tableau V.4 regroupe les paramètres de modélisation d'adsorption du MR3X par les modèles de Langmuir et Freundlich sur la boue étudiée.

Tableau V.4 : Modélisation d'adsorption de Langmuir et de Freundlich à pH= 2 du MR3X sur la boue urbaine.

Langmuir	qm (mg/g)	Ins.
	b (L/mg)	Ins.
	Equation	y = 5,84491 x -0,10117
	R²	0,93
Freundlich	1/n	1,145
	K_f	0,16
	Equation	y = 1,14508 x - 1,80479
	R²	0,88

Ins. : Insignifiant

Le tableau V.4 démontre que les modèles de Langmuir et de Freundlich ne lissent pas bien les points expérimentaux. Les isothermes de type S prennent en considération les interactions adsorbat-adsorbat, ce qui n'est pas le cas des modèles classiques appliqués. Pour cela on a eu recours au modèle Langmuir-Freundlich combiné à trois paramètres dont l'équation est la suivante :

$$q_e = \frac{Q_0 (K_{lf} C_e)^{1/n}}{1 + (K_{lf} C_e)^{1/n}}$$

Où

Q_0 : quantité maximale adsorbée mg/g

K_{Lf} : constante L-F

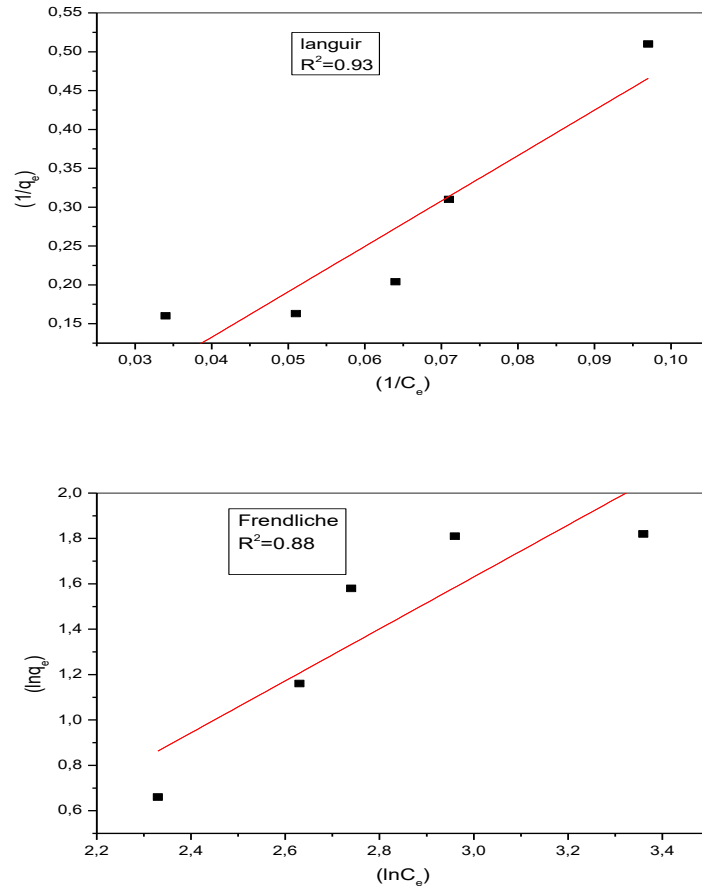


Figure V.9 : Linéarisation des modèles d'adsorption du MR3X sur la boue urbaine Selon les équations de Langmuir et de Freundlich

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

MX-3R	Q_0 mg/g	K_{LF}	$1/n$	R^2
B. Brute	6,583	0,0772	4,748	0,946

D'après ces valeurs, on constate que le modèle L-F combiné décrit bien notre isotherme d'adsorption puisque le coefficient de régression égale 0,94 et que la valeur de n est égale à 0,57, ceci indique que l'adsorption de MX-3R par la boue brute est très favorable. Une approche est très importante c'est que la quantité de colorant adsorbée calculée est très proche de celle issue de l'expérience.

V.5.6 Détermination des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du MR3X par la boue urbaine sont déterminés graphiquement en traçant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température du milieu. Les températures choisies sont 20, 30 et 40 °C.

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

Nous présentons dans la figure V.10, les corrélations des tracés $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour différentes concentrations initiales de MR3X sur les boues urbaines.

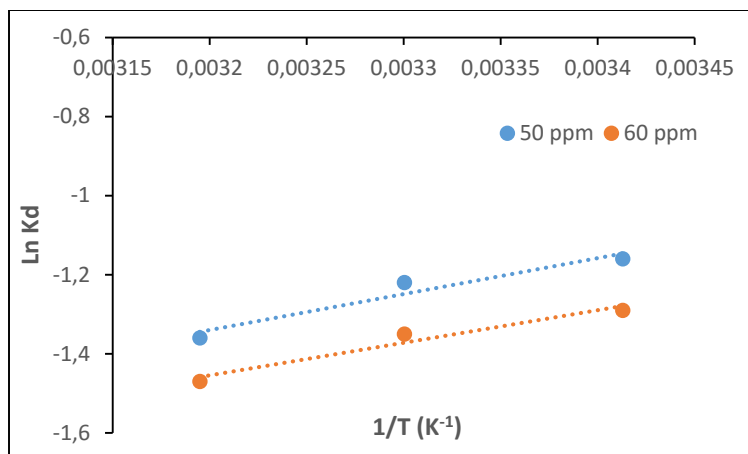


Figure V.10 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption du MR3X sur la boue urbaine

	Fonction d'équation	R ²
50 ppm	$y = 822,06 x - 4,085$	0,96
60 ppm	$y = 912 x - 4,261$	0,94

Les paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau V.5.

D'après le tableau V.5, les valeurs négatives de ΔH° montrent que la réaction de fixation du MR3X par la boue brute est exothermique, c.-à-d. que la réaction d'adsorption ne nécessite pas un apport de chaleur de l'extérieur pour son déroulement, elle est réalisable à température

Tableau V.5 : Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du MR3X sur la boue urbaine

C_0 ppm	ΔH° (kJ/mole)	ΔS° (J. mole ⁻¹ . K ¹)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)		
			293 K	303 K	313 K
50	-6,831	-33,946	3,115	3,454	3,794
60	-7.584	-35,408	2,790	3,144	3,498

ambiante. Le signe négatif des valeurs de l'entropie ΔS° indique que le désordre est vérifié mais il existe dans la solution, c.-à-d. que les molécules de colorant sont en agitation à grande échelle, donc ils créent un grand désordre, mais ce dernier diminue au fur et à mesure que les molécules s'approchent de solide. Cependant les valeurs de l'enthalpie libre sont positives, ceci indique que le processus d'adsorption de MR3X n'est pas influencé par le chauffage.

V.6 Détermination des conditions optimales de l'adsorption du MR3X par les cendres de boue urbaine

Nous procédons dans une seconde partie de cette étude à la détermination de la capacité d'adsorption du colorant MR3X par les cendres de boue obtenues après calcination à différentes températures 900 et 1000 °C.

V.6.1 Influence du pH du milieu

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du colorant MR3X par les cendres de boue urbaine obtenues par calcination à 900 et 1000 °C, a été effectuée en utilisant des solutions du colorant MR3X (30 mg/L) mise en contact avec l'adsorbant à raison de 0,1 g dans 20 mL de solution.

La figure V.11 indique que la quantité adsorbée la plus élevée est atteinte à pH = 2 (pH optimal) sur la boue traitée à 900°C. Au-delà de cette valeur du pH, nous constatons une diminution de la quantité adsorbée en fonction de l'augmentation du pH. Or lorsque nous utilisons l'adsorbant B-1000, parallèlement à l'élévation de la valeur du pH, la quantité adsorbée du colorant augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne le point pH = 3 (pH optimal). Au-delà de cette valeur du pH, la quantité adsorbée diminue.

Ainsi quel que soit la température de calcination de la boue, les cendres obtenues adsorbent facilement le colorant MR3X dans les milieux fortement acides.

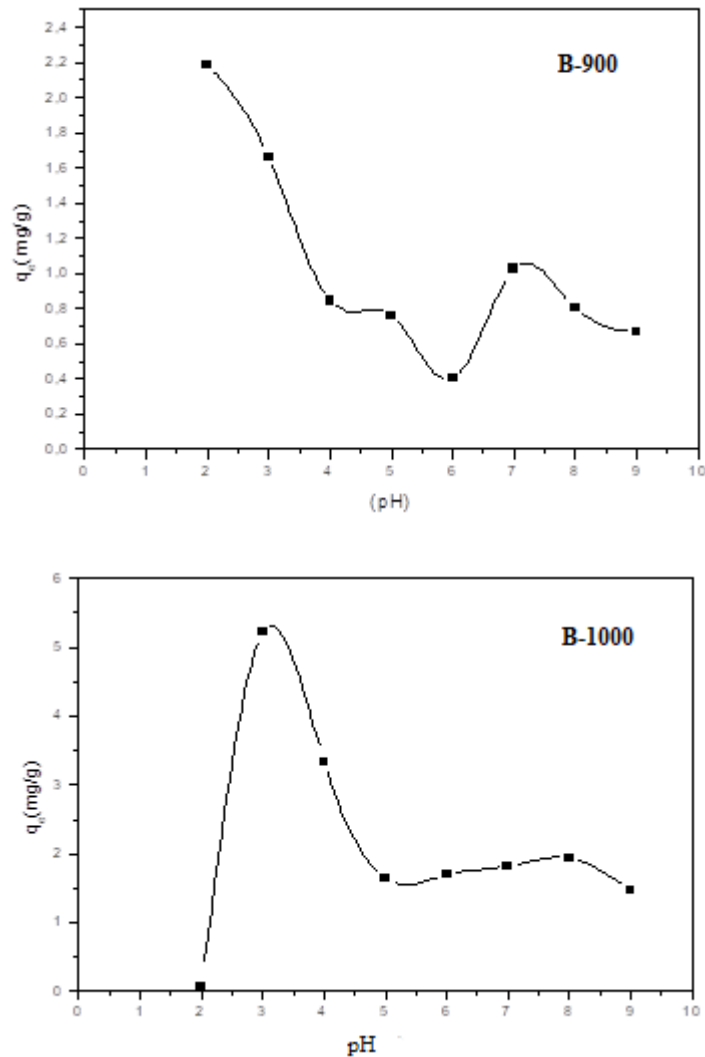


Figure 11 : Effet du pH sur l'adsorption du colorant MR3X par les cendres de boue.

$C_o = 30$ ppm, temps d'agitation $t = 2$ h.

V.6.2 Cinétique d'adsorption

Le temps de contact est nécessaire pour établir l'adsorption entre le colorant MR3X et les boues calcinées à différentes températures.

Les résultats obtenus par la cinétique d'adsorption sont tracés sous forme de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact $q_t = f(t)$ (figure V.12).

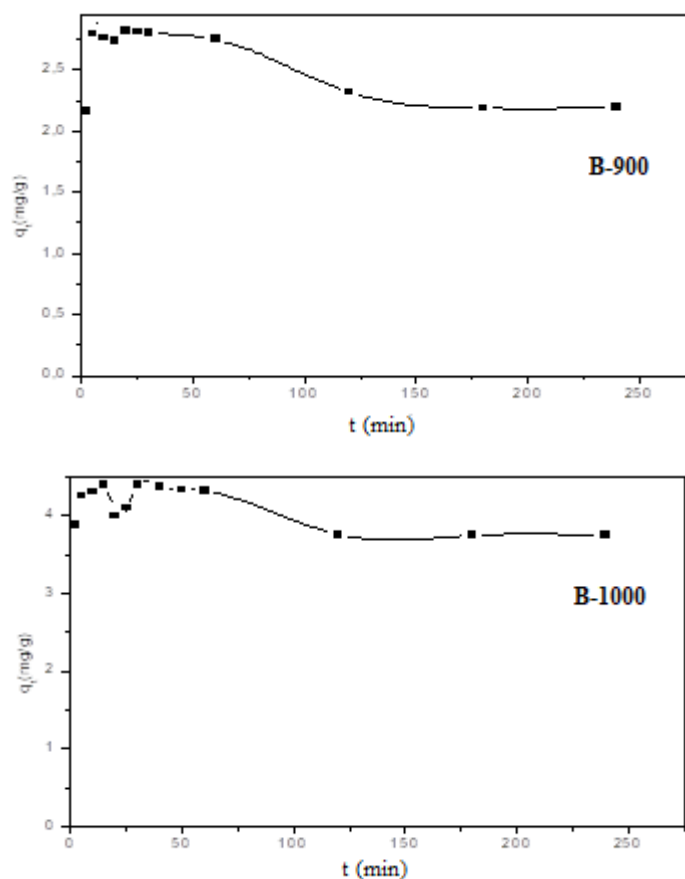


Figure V.12 : Cinétique d’adsorption du MR3X sur les cendres de boue obtenues après calcination à 900 °C et 1000 °C.

La courbe obtenue est croissante et se termine par un palier. La partie croissante de la courbe montre qu’il y a abattement de la quantité de colorant dans la solution en fonction du temps et donc une adsorption du MR3X sur la surface des cendres de la boue. Le palier indique que l’équilibre a été atteint après 2h d’agitation sur la surface des cendres de boue obtenues à 900°C. La quantité adsorbée à l’équilibre équivaut à 2,18 mg/g de cendres de boue. Alors que sur la surface des cendres de boue calcinée à 1000°C, l’équilibre de l’adsorption est atteint après une durée plus courte estimée à 2h, pour une valeur adsorbée de MR3X estimée à $q_e = 3,75$ mg/g de cendres de boue.

La température de contact peut influencer sur la cinétique d’adsorption du colorant MR3X sur les cendres de boues calcinées. Pour cela, nous avons étudié la cinétique d’adsorption à différentes températures du milieu : 30 °C et 40 °C. Les résultats obtenus sont donnés sous forme de tracés de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact $q_t = f(t)$ (figure V.13).

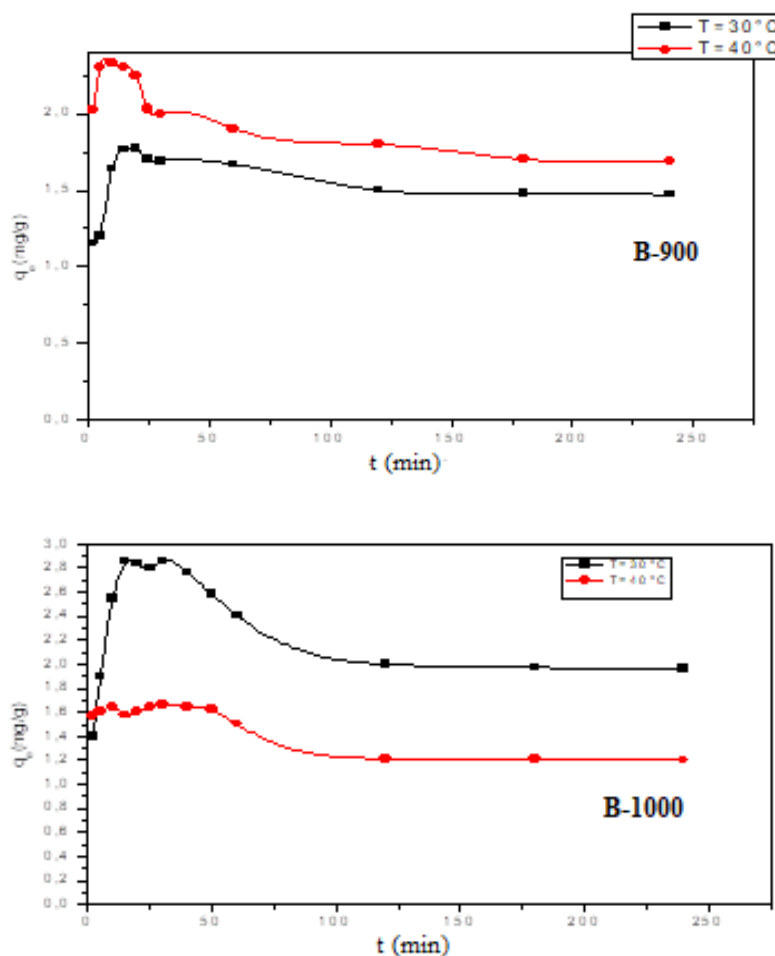


Figure V.13 : Evolution de la cinétique d'adsorption aux températures 30°C et 40°C des cendres de boue.

Les courbes de la cinétique d'adsorption présentent les mêmes allures que celle de la figure V.12. Les quantités adsorbées augmentent avec le temps de contact, au-delà de 2h, les quantités adsorbées sont sensiblement constantes.

La montée de milieu de 40 °C diminue le rendement de l'adsorption sur les cendres de boue obtenues à 1000°C, par rapport à la température ambiante. Alors que sur les cendres de boue B-900, la quantité adsorbée est plus élevée lorsque nous augmentons la température d'adsorption.

A 30 °C, la quantité adsorbée du colorant sur les cendres de boue B-1000 est estimée à 1,97 mg/g à l'équilibre. Les solides B-900 adsorbent sur leur surface 1,7 mg/g lorsque la température du milieu atteint 40 °C. Les valeurs d'adsorption obtenues sont plus faibles que celles atteintes pour l'adsorption des cendres à température ambiante à l'équilibre.

V.6.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Dans cette partie, nous avons appliqué les deux modèles de cinétique, le pseudo premier ordre et le pseudo second ordre. Le pseudo premier ordre n'a pas pu être linéarisé. Le modèle appliqué au pseudo second ordre donne les résultats exposés dans la figure V.14

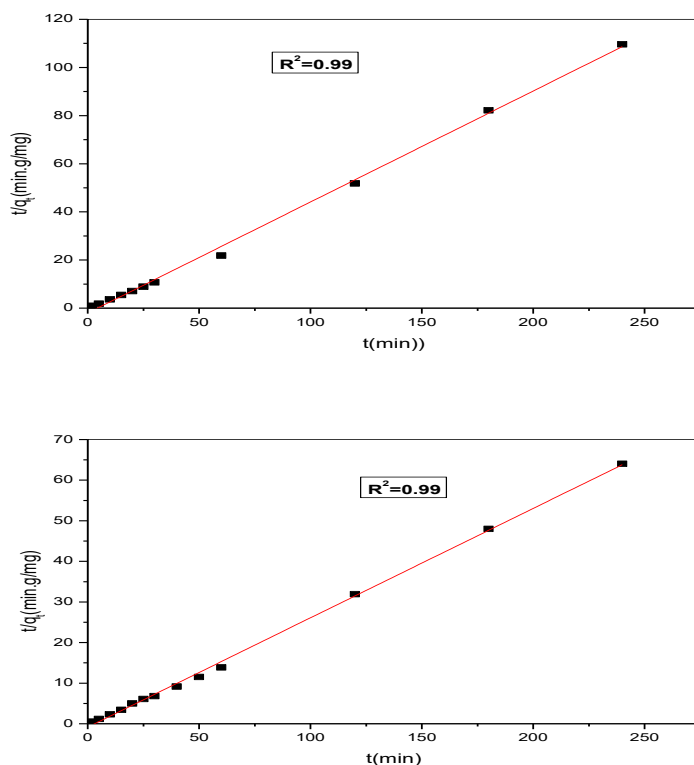


Figure V.14 : Linéarisation du pseudo second ordre pour les cendres B- 900 et B-1000.

Les constantes cinétiques déterminées à partir des linéarisations de la droite de cinétique aux différents modèles sont regroupés dans le tableau V.6 pour les différentes cendres de boue calcinée respectivement.

Tableau V.6 : Constantes cinétiques d'adsorption du MR3X sur B- 900 et B-1000.

Boue calcinée	K_2 (g.min/mg)	R^2
B-900	0,105	0,99
B-1000	0,086	0,99

Nous pouvons avancer que la cinétique d'adsorption du colorant par les deux solides à température ambiante suit le modèle de pseudo second ordre.

V.6.4 Isothermes d'adsorption du MR3X par les cendres de boue urbaine

Nous avons étudié les équilibres d'adsorption du colorant MR3X sur les cendres de boue urbaine obtenues. Cette étude a été menée à des températures de milieu de 20, 30 et 40 °C. Un temps d'agitation de 2 heures a été jugé suffisant afin d'atteindre l'équilibre.

L'isotherme d'adsorption du MR3X est obtenue en traçant la quantité adsorbée (q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) : $q_e = f(C_e)$.

On constate que lorsque nous augmentons la concentration initiale du MR3X, le taux d'adsorption augmente. En utilisant la classification de Giles, l'isotherme expérimentale obtenue à température ambiante est de type S pour tous les matériaux utilisés (figure V.15). L'isotherme de cette classe présente, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules, ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

En augmentant la température du milieu, nous constatons que l'isotherme d'adsorption garde la même allure que celle obtenue à température ambiante. Seulement une exception est remarquée lors de l'adsorption du colorant à 40°C, sur B-900. L'isotherme est de type L (figure V.16).

V.6.5 Modélisation des isothermes d'adsorption sur les cendres de boue

Nous avons appliqué les deux modèles d'adsorption classiques : de Langmuir et de Freundlich, ainsi que le modèle à trois paramètres de Langmuir-Freundlich combiné, à nos données expérimentales issues de l'adsorption de colorant par les boues calcinées (figure V.17 et 18) à température ambiante.

Le tableau V.7 regroupe les paramètres de modélisation d'adsorption du MR3X par les modèles de Langmuir, Freundlich et L-F sur les cendres de boue obtenues à différentes températures.

Vue les valeurs des coefficients de régression enregistrés et les équations des droites obtenues, on conclue que les deux modèles classiques utilisés ne sont pas applicables sur les isothermes obtenues par l'adsorption du colorant sur les cendres de boue calcinée. C'est le même constat trouvé dans le cas de la boue brute. Par ailleurs, le modèle de Langmuir-Freundlich combiné donne une description satisfaisante aux données expérimentales, car le coefficient de corrélation trouvé est respectivement égal à 0,92 et 0,94 pour B-1000 et B-900. D'autre part, la quantité expérimentale q_e retenue de colorant est presque égale à celle calculée par le modèle L-F.

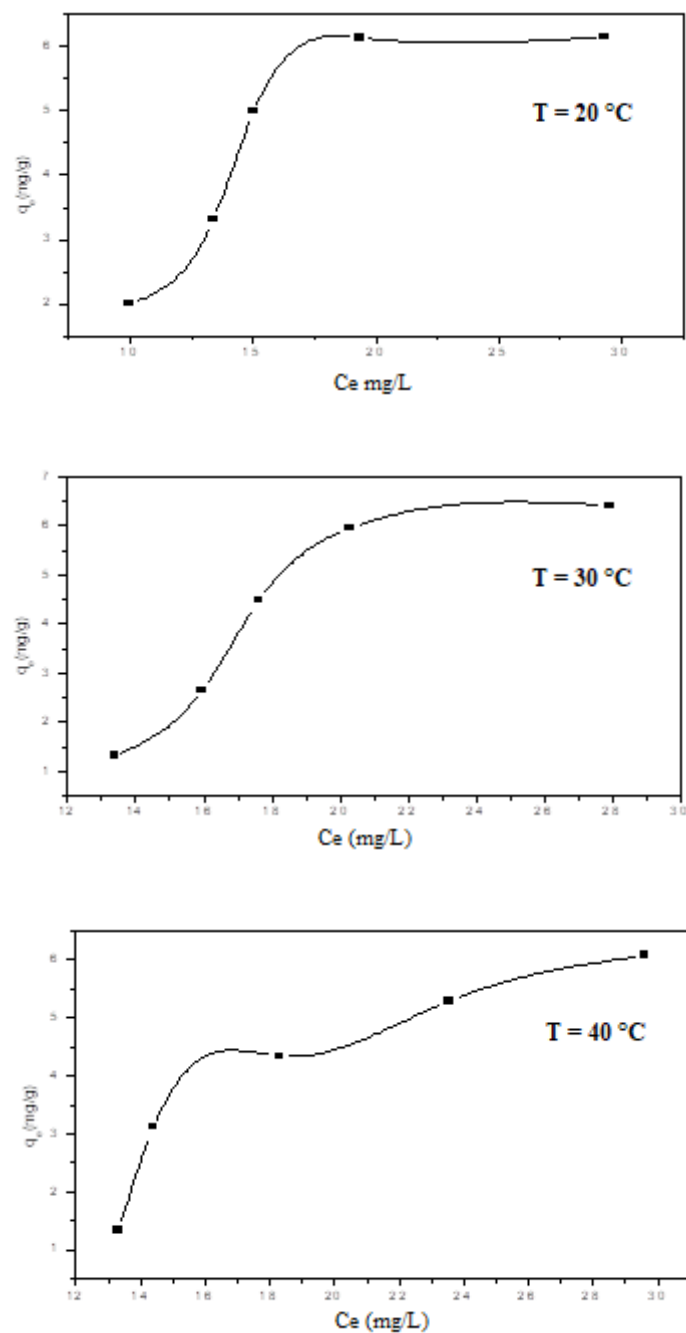


Figure V.15 : Isothermes d'adsorption du MR3X à différentes températures sur B-900.

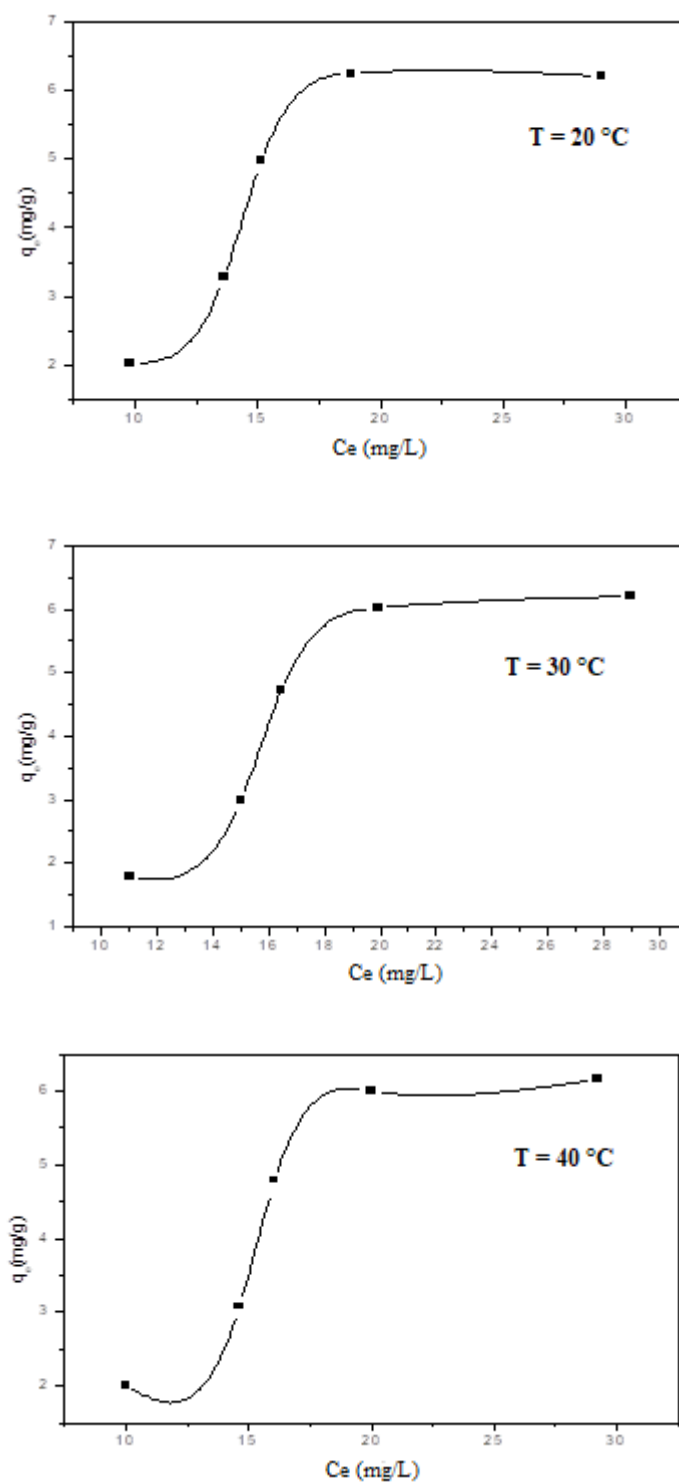


Figure V.16 : Isothermes d'adsorption du MR3X à différentes températures sur B-1000.

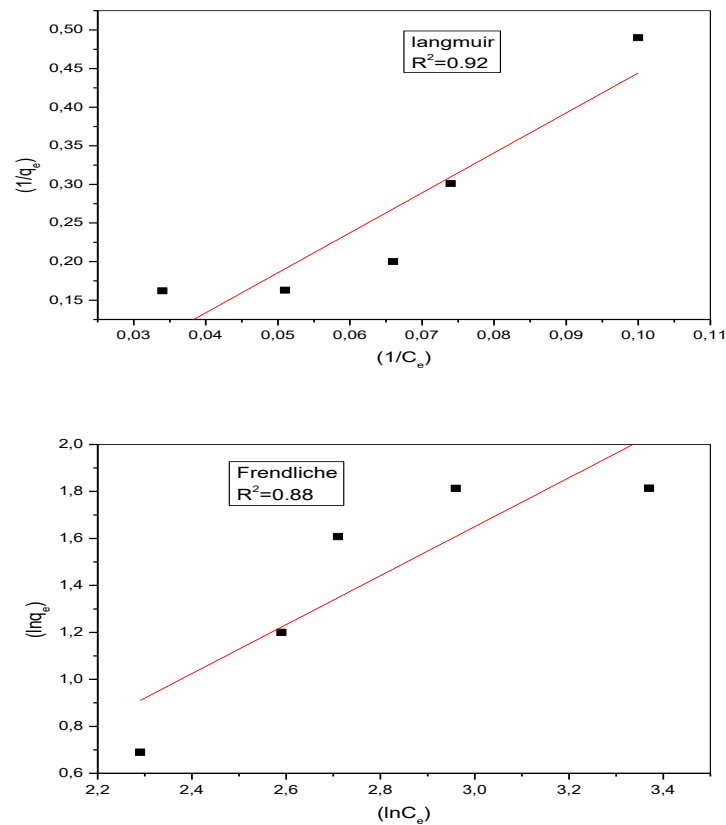


Figure V.17 : Linéarisation des modèles d'adsorption du MR3X sur B-900.

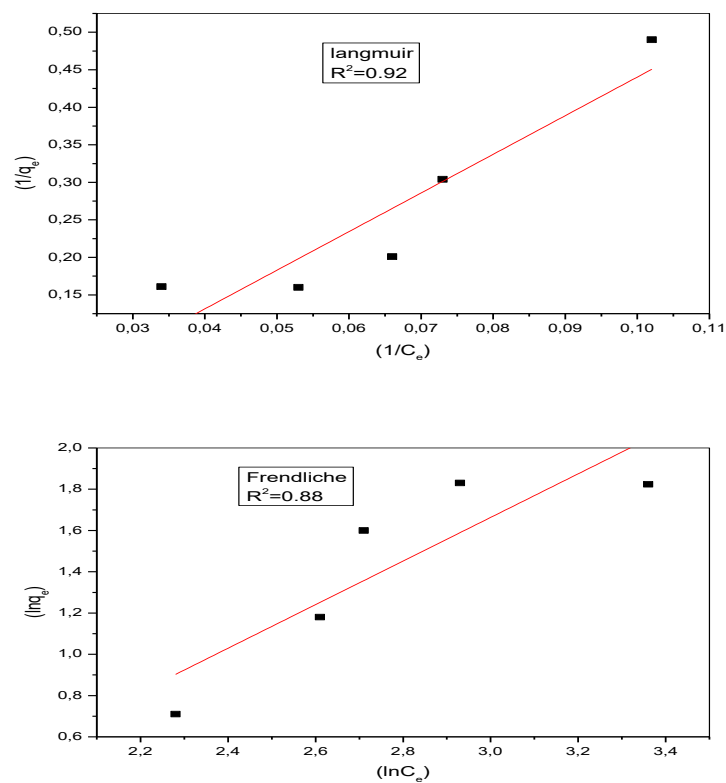


Figure V.18 : Linéarisation des modèles d'adsorption du MR3X sur B-1000.

Tableau V.7 : Modélisation d'adsorption de Langmuir et de Freundlich du MR3X sur les cendres de boue obtenues à différentes températures.

	B-900	B-1000
Langmuir	Qm (mg/g) Ins.	Ins
	b (L/mg) Ins.	Ins
	Equation $y = 5,176 x - 0,07$	$y = 5,148 x - 0,074$
	R² 0,92	0,92
Freundlich	1/n 1,042	1,056
	K_f 0,228	0,221
	Equation $y = 1,042 x - 1,476$	$y = 1,056 x - 1,506$
	R² 0,88	0,88
L-F	Qm (mg/g) 6,484	6,638
	1/n 4,707	4,449
	K_{L-F} 0,0874	0,0805
	R² 0,946	0,925

Ins. : Insignifiant.

V.6.6 Détermination des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du MR3X par les solides issus de la calcination de la boue obtenues sont déterminés graphiquement en traçant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température du milieu T.

K_d représente le coefficient de distribution de l'adsorption, il est donné par $K_d = q_e/C_e$

Nous présentons dans les figures V.19, 20, respectivement les tracés de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ selon deux concentrations initiales de MR3X (40 et 50 ppm) pour B-900 et B-1000.

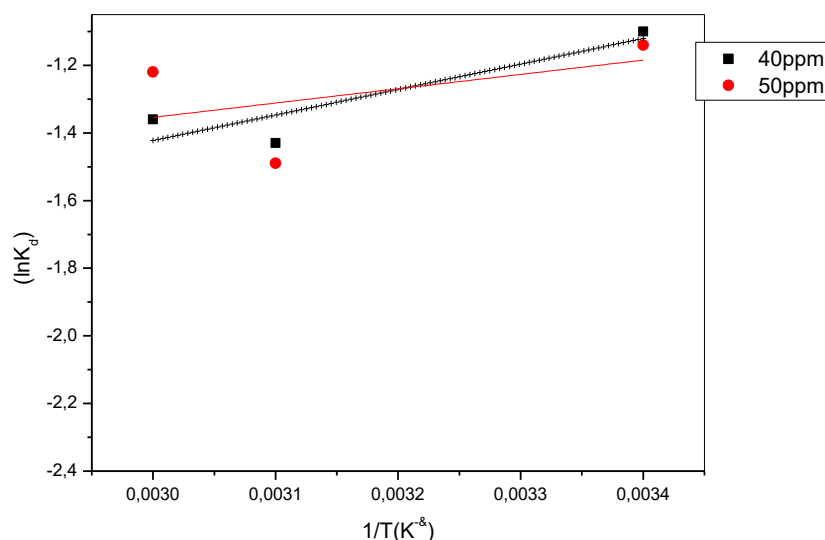


Figure V.19 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour B-900.

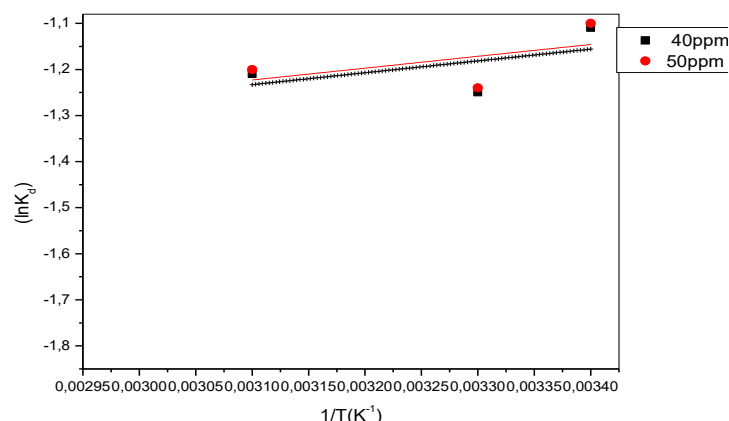


Figure V.20 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour B-1000.

Les paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau V.8.

La première des choses qui ressort du tableau V.8, c'est que les boues calcinées ont pratiquement le même comportement comme celui de la boue brute vis-à-vis du colorant MX3R. Le phénomène d'adsorption est exothermique selon les valeurs négatives de l'enthalpie ainsi que les valeurs de l'entropie. Quant à l'énergie libre, toutes ses valeurs sont positives où l'augmentation de la température du milieu a un effet négatif sur l'adsorption du colorant. Ce constat a été observé dans les travaux de Al-Fiydh et col., en adsorbant le colorant vert brillant par un composite ternaire $Fe_3O_4/Cds/MWCNTs$ (Al-Fiydh et al. 2024) ainsi que ceux de Ouni

et col., qui ont adsorbé le bleu de méthylène par le sulfure de zinc sous forme de nanoparticules (Ouni et al. 2024).

Tableau V.8 : Grandeurs thermodynamiques d'adsorption du MR3X sur B-900 et B-1000.

Boue	C ₀ ppm	ΔH° (kJ/mole)	ΔS° (J. mole ⁻¹ . K ¹)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)			
				293K	303K	313K	R ²
B-900	40	-13,718	-56,05	2,704	3,265	3,825	0,94
	50	-14,549	-58,70	2,650	3,237	3,824	0,95
B-1000	40	-5,820	-31,90	3,526	3,845	4,164	0,91
	50	-4,157	-23,61	2,760	2,996	3,232	0,92

V.7 Conclusion

L'adsorption du jaune procion sur la boue urbaine est favorisée dans un milieu très acide pH=2 pour une durée de contact de 2 heures. A T = 30 °C, le phénomène d'adsorption s'accroît. La modélisation de la cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo second ordre avec une constante de vitesse K estimée à 0,507 g.min/mg. L'isotherme d'adsorption du MR3X sur la boue urbaine est de type S. Les paramètres thermodynamiques obtenus montrent que le processus d'adsorption est exothermique et spontané uniquement à des faibles températures inférieures à 30 °C.

L'adsorption du colorant sur les cendres de boue urbaine est favorisée dans un milieu très acide pour la même durée de 2 heures. A T = 40 °C, le phénomène d'adsorption s'accroît en utilisant des cendres obtenues à 900 °C. Or, lorsque nous augmentons le gradient de température, le phénomène inverse se produit en utilisant comme adsorbant les cendres obtenues à 1000 °C. La modélisation de la cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo second ordre avec une constante de vitesse K₂ estimée à 0,105 g.min/mg sur B-900 et K₂ = 0,086 g.min/mg lorsque nous optons pour B-1000. L'isotherme d'adsorption du MR3X sur les cendres de boue urbaine est de type S. Les paramètres thermodynamiques obtenus montrent que le processus d'adsorption est exothermique pour les deux adsorbants. L'adsorption du colorant sur les cendres de boue n'est pas aussi efficace que celle obtenue sur la boue brute bien que B-1000 présente à peu près le même taux d'adsorption.

Références Bibliographiques

- Al-Fiydh M. N., Najm, H., F., Karam, F. F., Baqir, S. J. (2024) Thermodynamics, kinetic study and equilibrium isotherm analysis of cationic dye adsorption by ternary composite, *Results in chemistry*, 10, 101680.
- Giles, C.H., Mac Ewan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. (1960) Studies in adsorption. Part XI. 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, *Journal of Chemical Society*, 3973–3993.
- Hassnain Isa M., Lee Siewlang, Faridha A. H. Asaari, Hamidi A. Aziz, N. Adam Ramli, Jaya Paul A. Dhas. (2007) Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash, dyes and pigments, V74 (2).
- Ouni, S., Yahia, F., BelHaj M., N., Bouzidi, M., Alshammari, A. S., Bonilla-Petriciolet Adrian, Mohamed M., Khan, Z. R., Chaaben, N., Haouari M. (2024) Effective removal of textile dye via synergy of adsorption and photocatalysis over ZnS nanoparticles: Synthesis, modeling, and mechanism, *Heliyon*, 10, e36949.
- Yue Q. Y., Li Q., SU Y., Gao B. Y., Li J. (2009) Two step kinetic study on the adsorption and desorption of reactive dyes at cationic polymer/bentonite, *Journal of Hazardous Materials* 165.

CONCLUSION GENERALE

L'ingérence des boues urbaines au niveau des stations d'épuration cause un problème majeur aux dites stations et à l'environnement de point de vue général. Leur mise en décharge ou simplement leur incinération est une solution couteuse.

Nous proposons dans ce travail de valoriser ce déchet inerte ainsi que ces cendres comme matière adsorbante de micropolluants dans le domaine de traitement des eaux usées. Le gain économique sera sans équivoque très rentable.

Le travail que nous avons mené a contribué en premier lieu, à caractériser la composition de la boue urbaine et de ses cendres obtenues après calcination à 900°C et à 1000°C. Ces matériaux solides ont été utilisés, par la suite, en vue de piéger des micropolluants organiques. Grâce à la spectrométrie de fluorescence X, nous avons pu accéder à la composition chimique de la boue ainsi que des nouveaux matériaux obtenus. Une fois que les différents matériaux obtenus sont caractérisés, nous avons récupéré des micropolluants organiques très toxiques : le lambda cyhalothrine, phase active de l'insecticide Karateka 05EC et le colorant MR3X.

La boue est constituée essentiellement d'oxydes majeurs : la chaux CaO , la silice SiO_2 et d'un taux moyen en alumine Al_2O_3 . Les cendres de boue engendrées de la calcination à 900°C et 1000°C sont composées des mêmes éléments majeurs.

Leur caractérisation par spectrométrie infrarouge démontre que seulement la phase minérale est présente. C'est la phase minérale de la boue urbaine.

L'addition de la boue cuite à 900 et 1000°C au ciment portland a été bénéfique, ceci est due à l'activité pouzzolanique considérable que possèdent les boues cuites d'une part, et d'autre part l'incorporation des boues cuites comme ajout dans la matrice cimentaire, améliore considérablement la surface spécifique du ciment CPJ obtenu.

Les ciments produits à base de boues cuites ont montré un bon comportement vis-à-vis de l'eau par rapport au témoin vu que le gonflement à froid n'a pas excédé 10 mm. La consistance de la pâte varie selon la nature de l'ajout.

Le début de prise de la matrice cimentière obtenue après incorporation des boues cuites est plus rapide que celui du ciment CPJ calcaire. Donc les ciments obtenus sont à prise rapide. Alors que le début de durcissement se fait à des temps plus prolongés que celui du ciment produit par la cimenterie de Saida. Nous pouvons conclure que les ciments CPJ obtenus peuvent être utilisés dans les ouvrages qui demandent un durcissement lent des ciments. Le ciment CPJ aux ajouts : boue calcinée à 900 °C présente la meilleure résistance à la compression.

L'adsorption du karateka sur la boue urbaine ainsi que ses cendres est favorisée dans un milieu très acide pour une durée de contact de 2 heures. La modélisation de la cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo second ordre avec une constante de vitesse K estimée à 0,147 g.min/mg. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du pesticide sur la boue, montrent que le processus d'adsorption est endothermique et spontané.

La modélisation de la cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo second ordre avec une constante de vitesse k_2 estimée à 0,1889 g.min/mg sur les cendres obtenues à 900°C et $k_2 = 0,2631$ g.min/mg lorsque nous optons pour les cendres obtenues à 1000 °C. Les paramètres thermodynamiques obtenus montrent que le processus d'adsorption est exothermique et spontané.

En ce qui concerne l'adsorption du colorant MR3X, l'adsorption du jaune procion sur la boue urbaine et ses cendres est favorisée dans un milieu très acide pour une durée de contact de 2 heures. La modélisation de la cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo second ordre avec une constante de vitesse k_2 estimée à 0,507 g.min/mg, à 0,105 g.min/mg sur les cendres obtenues à 900 °C et $k_2 = 0,086$ g.min/mg lorsque nous optons pour les cendres obtenues à 1000 °C. Les paramètres thermodynamiques obtenus montrent que le processus d'adsorption est spontané et exothermique pour les trois matrices adsorbantes.

L'adsorption du colorant sur les cendres de boue n'est pas aussi efficace que celle obtenue sur les boues urbaines. Les cendres de boue obtenues à 1000 °C présentent la plus grande affinité d'adsorption par rapport aux cendres de boue obtenues à 900 °C.

Cendres (900°C) < cendres (1000°C)

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

Les boues urbaines, non coûteuses assimilés aux déchets ménagers peuvent donc présenter aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux usées. En effet, il est possible de les utiliser comme adsorbants pour le traitement des eaux chargées en pesticides et dans la décoloration des effluents textiles.

Aussi, si dans l'avenir, l'état préconise l'incinération de ces boues comme dans les pays occidentaux, les cendres générées par ce processus peuvent être aussi utilisées comme adsorbants de ces micropolluants organiques. Donc dans les deux cas, ces nouvelles matrices solides présentent l'avantage d'être à la fois obtenues à prix nul et efficaces.

Annexe I

CLASSIFICATION DES CEMENTS (EN197-1:2001, 2001)

Désignations	Types de ciments	Teneur en clinker	Teneur en % de l'un des constituants suivants : laitier, pouzzolanes, cendres, calcaires, schistes, fumées de silice	Teneur en constituants secondaires
CPA-CEM I	Ciment Portland	95 à 100%		0 à 5%
CPJ-CEM II/A	Ciment Portland composé	80 à 94%	de 6 à 20 % de l'un quelconque des constituants, sauf dans les cas où le constituant est des fumées de silice auquel cas la proportion est limitée à 10 % (*).	0 à 5%
CPJ-CEM II/B		65 à 79%	de 21 à 35 % avec les mêmes restrictions que ci-dessus (*)	0 à 5%
CEM III/A	Ciment de haut-fourneau	35 à 64%	36 à 65 % de laitier de haut-fourneau.	0 à 5%
CEM III/B		20 à 34%	66 à 80 % de laitier de haut-fourneau	0 à 5%
CEM III/C		5 à 19%	81 à 95 % de laitier de haut-fourneau	0 à 5%
CEM IV A	Ciment pouzzolanique	65-89	11 à 35% de l'un quelconque des constituants	0-5

Annexes

CEM IV B	Ciment pouzzolanique	45-64%	36-55% de l'un quelconque des constituants	0-5
CEM V A	Ciment composé	40-64%	18 à 30% de laitier de haut-fourneau et 16 à 30% de pouzzolane naturelle ou naturelle calcinée, cendre volante siliceuses.	0-5
CEM V B		20-38	31 à 50% laitier de haut-fourneau et même pourcentage de pouzzolane naturelle ou naturelle calciné, cendre volante siliceuses.	0-5

(*) Le pourcentage de fillers est limité à 5%.

EN197-1:2001. (2001). *Ciment-Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, Norme Européenne*. (A. F. Normalisation, Éd.) Afnor.

Annexe II

Détermination de la composition minéralogique potentielle du clinker (Bogue, 1929)

BOGUE a élaboré une méthode de calcul permettant de déterminer, sur la base d'une analyse chimique, la composition minéralogique du clinker.

Le calcul consiste à construire chaque type minéralogique à partir de la teneur en oxyde qui lui est spécifique.

En se basant sur certaines hypothèses, Bogue a développé une méthode qui permet de connaître la composition potentielle en minéraux principaux C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF d'un clinker, ou d'un ciment à partir de sa composition chimique.

Les hypothèses de départ de Bogue sont les suivantes :

- Toutes les réactions dans le four sont complètes.
- Tout le fer se combine avec l'alumine pour former le C_4AF
- Toute l'alumine se combine avec la chaux et avec le fer pour former le C_3A et le C_4AF .
- Toute la chaux se combine avec le fer, l'alumine et la silice pour former le C_4AF , le C_3A , le C_2S et le C_3S .
- La chaux combinée est la différence entre la chaux totale et la chaux libre.
- La substitution élémentaire dans les phases cristallines est négligée.

Système : C_3S _ C_2S _ C_3A _ C_4AF

$$C_3S = 4,071(\% \text{ CaO}) - 7,6024 (\% \text{ SiO}_2) - 1,4297(\% \text{ Fe}_2\text{O}_3) - 6,7187(\% \text{ AL}_2\text{O}_3)$$

$$C_2S = 2,8675(\% \text{ SiO}_2) - 0,7544 (C_3S)$$

$$C_3A = 2,6504(\% \text{ AL}_2\text{O}_3) - 1,692(\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$$

$$C_4AF = 3,0432 (\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$$

Système: CaO _ C_3S _ C_3A _ C_4AF

$$C_3S = 3,8012 (\% \text{ SiO}_2)$$

$$C_3A = 2,6504(\% \text{ AL}_2\text{O}_3) - 1,692(\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$$

$$C_4AF = 3,0432 (\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$$

Système: C_2S _ C_3A _ C_5A_3 _ C_4AF

$$C_2S = 2,8675(\% \text{ SiO}_2)$$

$$C_3A = 3,6133 (\% \text{ CaO}) - 6,7478(\% \text{ SiO}_2) - 3,313 (\% \text{ AL}_2\text{O}_3) - 2,961 (\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$$

$$C_5A_3 = 4,8803(\% \text{ SiO}_2) + 4,313 (\% \text{ AL}_2\text{O}_3) + 0,9178 (\% \text{ Fe}_2\text{O}_3) - 2,6133 (\% \text{ CaO})$$

$$C_4AF = 3,0432 (\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$$

Bogue, R. H. (1929). *Calculation of the compounds in Portland cement*. (Vol. 1). Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition.