

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ahmed Draïa - Adrar



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département d'Hydrocarbures et Energies Renouvelables

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master en :
Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Thème :

Bio-élimination d'un colorant industriel en milieu aqueux.

Préparé par :

Mme. BRAHIMI Khadidja Romaiassa Née SERRADJ

Membres de jury d'évaluation :

Mr. RAHMOUNI Mostafa	Président	MAA	Univ. Adrar
Mr. IDDOU Abdelkader	Encadr eur	Pr.	Univ. Adrar
Mr. BENABDELKEBIR Abbas	Examineur	MAA	Univ. Adrar

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la santé, la volonté, le courage et la patience pour mener à terme ma formation et pourvoir réaliser ce travail.

Mes remerciements s'adressent particulièrement au Professeur IDDOU Abdelkader, pour son encadrement de qualité, sa motivation professionnelle, ses conseils et critiques constructives, ses corrections, sa gentillesse et sa patience ainsi que pour le temps qu'il a consacré à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont également au Docteur KHELIFI Omar chef de département d'Hydrocarbures et Energies Renouvelables pour son aide et sa compréhension durant toute l'année universitaire ; ainsi qu'aux membres de jury pour leur temps consacré à juger ce travail.

J'adresse également mes remerciements à tous les enseignants du département des d'Hydrocarbures et Energies Renouvelable qui ont déployé leurs efforts pour assurer une formation aussi complète, pour aider et soutenir toute la promotion le long du cycle.

Je remercie aussi mon époux BRAHIMI Hamza et mon amie LADJEL Handa de m'avoir soutenu moralement, pour leurs conseils et pour être avec moi dans les moments difficiles.

Enfin, mes vifs remerciements vont à toutes les personnes qui m'ont aidé et soutenue de près comme de loin particulièrement les ingénieurs de laboratoire pour leur disponibilité.



Dédicaces

je dédie ce travail :

*'A l'homme, mon précieux cadeau de Dieu, qui doit a vie ma
réussite et tout mon respect,
mon cher père.*

*A la femme, qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes
exigence, qui n'a epargné aucun effort pour me rendre heureuse,
mon adorable mère.*

*A mes chères sœurs HIBA et SOUMIA, mon petit frère SOHAYB Je prie Dieu
pour les protéger.*

A mon grand-père, ma grand-mère et ma belle mère qui m'a beaucoup aidé et Soutenu.

A mon epoux HAMZA.

A mon cher fils Mohamed Ishak.

A mes tentes, mes oncles, mes beaux frères et mes belle soeures.

A ma copine HANDA

A la mémoire de feu CHENINE IMANE .



SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

INRODUCTION	1
--------------------	----------

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES EAUX USEES ET LEUR TRAITEMENT

I.1/-DEFINITION	3
I.2/-ORIGINES DES EAUX USEES	3
I.2.1/-Origine domestique	3
I.2.2/-origine industrielle	4
I.2.3/-origines pluviales	4
I.2.4/-origine agricole	5
I.3/-LA POLLUTION DES EAUX USEES	6
I.3.1/- les principaux types de pollution	6
I.4/-Paramètres physico-chimiques des eaux usées	8
I.4.1/-Paramètres organoleptiques	8
I.4.2/Paramètres physico-chimique	8
I.4.3/-Les paramètres bactériologique	11
I.4/-EPURATION DES EAUX USEES	13
I.4.1/-Prétraitement	13
1) Dégrillage	13
2) Dessablage	13
3) Dégraissage	14
I.4.2/-Traitement primaire	14
I.4.3/-Traitement secondaire	15
I.4.4/-Traitement tertiaire	16

CHAPITRE II

L'ADSORPTION

II.1/-DEFINITION	17
II.2/-PRINCIPE DE L'ADSORPTION	17
II.3/-TYPES D'ADSORPTION	18

1)	l'adsorption physique	18
2)	l'adsorption chimique	18
3)	Adsorption électrostatique (échange d'ions)	18
II.4/-MODELISATION DE L'EQUILIBRE D'ADSORPTION		19
1)	représentation des isothermes	19
2)	Classification des isothermes d'adsorption	19
II.5/-MODELISATION DE L'EQUILIBRE DE L'ADSORPTION		20
1)	Modèle de Langmuir	20
2)	Modèle de Freundlich	22
3)	Modèle de Temkin	22
II.6/-MATERIAUX ADSORBANTS		23
1)	Zéolithes	23
2)	Gels de silice	23
3)	Charbon activé	24
a)	Charbon en poudre	24
b)	Charbon en grain	24
4)	Alumines activées	24
5)	Biosorbants	25
II.7/- APERCU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES RECHERCHES PORTANT SUR L'ELIMINATION DES COLORANTS PAR ADSORPTION		25
CHAPITRE III		
MATERIEL ET METHODES – RESULTATS ET DISCUSSIONS		
III.1. MATERIELS ET METHODES		28
1)	Choix du matériau adsorbant	28
2)	Préparation des solutions	28
3)	Adsorption du colorant textile	28
4)	Cinétique d'élimination	28
III.2. RESULTATS ET DISCUSSION		29
1)	Cinétique d'élimination	29
2)	Modélisation cinétique	30
3)	Isotherme d'adsorption	31
CONCLUSION		36
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE		37

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

- Figure 1.** Schéma de fonctionnement d'une station d'épuration
- Figure 2.** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain
- Figure 3.** Types d'isothermes
- Figure 4.** Cinétique d'élimination du colorant
- Figure 5.** Modélisation cinétique selon le pseudo-premier ordre
- Figure 6.** Modélisation cinétique selon le pseudo-second ordre
- Figure 7.** Isotherme d'adsorption du colorant bleu Bezaktiv sur le matériau P200
- Figure 8.** Isotherme d'adsorption du colorant bleu Bezaktiv sur le matériau P200-400
- Figure 9.** Modélisation isotherme selon Nesnst (matériaux P200)
- Figure 10.** Modélisation isotherme selon Langmuir (matériaux P200-400)
- Figure 11.** Modélisation isotherme selon Freundlich (matériaux P200-400)
- Tableaux 1.** Paramètres des modèles cinétiques

INTRODUCTION

Ces dernières années, la demande en eau est en augmentation croissante. Cette augmentation s'explique d'une part, par le développement des tissus urbains et des agglomérations rurales, l'extension de l'agriculture, l'amélioration du niveau de vie, le développement rapide des activités industrielles et d'autre part, par la raréfaction des ressources pérennes. Cette situation engendre un grand volume d'eau usée rejetée dans le milieu récepteur sans traitement préalable. Ce volume a été estimé à 500 millions de m³ en l'an 2000 et devrait atteindre 900 millions de m³ à l'horizon 2020. Une grande partie de ces eaux usées est rejetée soit dans l'océan atlantique et le littoral Méditerranéen (environ 57%) soit dans le réseau hydrographique, ou encore épandue sur le sol. [1]

Cette pollution est due au rejet de certains composés chimiques dangereux peu ou non biodégradables (hydrocarbures, composés phénoliques, métaux lourds, colorants, insecticides...) par différentes industries : chimiques, textiles, tannerie, agroalimentaires, pharmaceutiques... etc. L'impact de ces effluents d'origine industrielle sur la faune et la flore est très néfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être. [1-3]

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. En général, ces colorants de synthèse présentent un aspect pratique et économique plus attractif mais également une source de pollution plus importante. Le textile est le secteur industriel le plus polluant et le plus consommateur d'eau. Les colorants de synthèse, toxiques pour la plupart, sont largement utilisés dans l'industrie du textile. Ces substances sont classées en deux familles, les colorants solubles et insolubles dans l'eau. Les colorants solubles dans l'eau sont néfastes pour l'environnement, 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 et leur couleur affectent énormément l'efficacité des traitements classiques appliqués. [4-7]

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tels que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption ...[6]

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux. Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tel que (l'écorce de hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco, de coton, les noyaux de tamarin...). [7]

L'objectif de notre travail est d'étudier la possibilité de l'adsorption d'un colorant industriel dans un milieu aqueux sur un bio adsorbant. Le premier chapitre de cette mémoire présente une synthèse bibliographique où nous détaillerons les origines des eaux usées, leurs pollutions et leurs traitements dans les stations des épuration, le deuxième chapitre sera consacré pour une étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption et la modélisation des équilibres d'adsorption et aussi pour un aperçu bibliographique sur les recherches qui ont utilisés l'adsorption comme technique dans l'élimination des colorants industriels. Dans Le troisième chapitre nous discuterons les résultats relatifs à l'adsorption du colorant industriel utilisé sur le bio adsorbant choisis. Nous terminerons notre travail par une conclusion.

CHAPITRE I**GENERALITES SUR LES EAUX USEES ET LEUR TRAITEMENT****I.1-DEFINITION :**

les eaux résiduaires urbaines (ERU), ou eaux usées, sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine. Une eau usée est généralement un mélange de matières polluantes répondant à ces catégories, dispersées ou dissoutes dans l'eau qui a servi aux besoins domestiques ou industriels. Donc sous la terminologie d'eau résiduaire, on groupe des eaux d'origines très diverses qui ont perdu leurs puretés ; c'est-à-dire leurs propriétés naturelles par l'effet des polluants après avoir été utilisées dans des activités humaines (domestiques, industrielles ou agricoles).[1]

I.2-ORIGINES DES EAUX USEES :

On peut classer comme eaux usées, les eaux d'origine urbaines constituées par des eaux ménagères (lavage corporel et du linge, lavage des locaux, eaux de cuisine) et les eaux vannes chargées de fèces et d'urines ; toute cette masse d'effluents est plus ou moins diluée par les eaux de lavage de la voirie et les eaux pluviales. Peuvent s'y ajouter suivant les cas les eaux d'origine industrielle et agricole. L'eau, ainsi collectée dans un réseau d'égout, apparaît comme un liquide trouble, généralement grisâtre, contenant des matières en suspension d'origine minérale et organique à des teneurs extrêmement variables. En plus des eaux de pluies, les eaux résiduaires urbaines sont principalement d'origine domestique mais peuvent contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle d'extrême diversité. Donc les eaux résiduaires urbaines (ERU) sont constituées par :

- Des eaux résiduaires ou eaux usées d'origine domestique, industrielle et/ou agricole
- Des eaux pluviales ou de ruissellement urbain. [1]

I.2.1-Origine domestique :

Les effluents domestiques sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines : urines, fèces (eaux vannes) et eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères).

Ces eaux sont généralement constituées de matières organiques dégradables et de matières minérales, ces substances sont sous forme dissoute ou en suspension. Elles se composent essentiellement par des eaux de vanne d'évacuation de toilette. Et des eaux ménagères d'évacuation des cuisines, salles de bains.

Elles proviennent essentiellement :

- Des eaux de cuisine qui contiennent des matières minérales en suspension provenant du lavage des légumes, des substances alimentaires à base de matières organiques (glucides, lipides, protéides) et des produits détergents utilisés pour le lavage de la vaisselle et ayant pour effet la solubilisation des graisses ;
- Des eaux de buanderie contenant principalement des détergents ;
- Des eaux de salle de bain chargées en produits utilisés pour l'hygiène corporelle, généralement des matières grasses hydrocarbonées ;
- Des eaux de vannes qui proviennent des sanitaires (w.c), très chargées en matières organiques hydrocarbonées, en composés azotés, phosphatés et microorganisme. [1]

I.2.2/-origine industrielle :

L'eau résiduaire industrielle désigne l'eau qui provient des activités industrielles. Elle est différente des eaux usées domestiques et ses caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus de matières organiques, azotées ou phosphorées, elle peut également contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures. Certaines d'entre elles doivent faire l'objet d'un prétraitement de la part des industriels avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte. Elles sont mélangées aux eaux domestiques que lorsqu'elles ne présentent plus de danger pour les réseaux de collecte et ne perturbent pas le fonctionnement des stations de traitement [2].

I.2.3/-origines pluviales:

Elles peuvent aussi constituer la cause de pollutions importantes des cours d'eau, notamment pendant les périodes orageuses. L'eau de pluie se charge d'impuretés au contact de l'air (fumées industrielles), puis, en ruisselant, des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huiles de vidange, carburants, ...).

En outre, lorsque le système d'assainissement est dit "unitaire", les eaux pluviales sont mêlées aux eaux usées domestiques. En cas de fortes précipitations, les contraintes de préservation des installations d'épuration peuvent imposer un déversement de ce "mélange" très pollué dans le milieu naturel.

Enfin, dans les zones urbaines, les surfaces construites rendent les sols imperméables et ajoutent le risque d'inondation à celui de la pollution [2].

I.2.4/-origine agricole:

Les activités agricoles libèrent plusieurs types de polluants dans l'environnement. Ces polluants ont des répercussions sur les écosystèmes aquatiques en raison de leur importation à partir des exploitations, du transport le long du cycle hydrologique et de la concentration dans les plans d'eau. Les voies de pollution types sont les suivantes :

- la percolation dans les eaux souterraines
- le ruissellement de surface, l'eau de drainage, et l'écoulement vers les cours d'eau, les rivières et les estuaires;
- l'adsorption sur les sédiments issus de l'érosion d'origine naturelle ou humaine vers des ruisseaux riches en sédiments [3]
- Des apports directs dus aux traitements des milieux aquatiques et semi-aquatiques tels que le désherbage des plans d'eau, des zones inondables (faucardage chimique) et des fossés, ainsi que la démoustication des plans d'eau et des zones inondables (étangs et marais).
- Des apports indirects dus en particulier à l'entraînement par ruissellement, aux eaux de rinçage des appareils de traitement, aux résidus présents dans des emballages non correctement rincés ou détruits, aux eaux résiduelles des usines de fabrication et de conditionnement.[1].

Les produits utilisés dans l'activité agriculture provoque des risques pour l'environnement et plus particulièrement pour la qualité des eaux. Il s'agit principalement :

- Des fertilisants (engrais minéraux du commerce ou déjections animales produites ou non sur l'exploitation) ;
- Des produits phytosanitaires (herbicides, fongicides, insecticides,...). [1]

I.3/-LA POLLUTION DES EAUX USEES :

Une eau polluée est une eau qui a subi du fait de l'activité humaine [2] et qui due à toute substance physique, chimique ou biologique rejetée dans une eau naturelle qui perturbe l'équilibre de cette eau, induit d'importantes nuisances (mauvaise odeur, fermentation, inconforts divers, risques sanitaires, etc.) et qui se répercute, à court ou à long terme, sur notre organisme à travers la chaîne alimentaire de laquelle nous dépendons [4].

I.3.1/- les principaux types de pollution

1) Pollution organique

La pollution organique est la plus répandue, elle est engendrée par le déversement des eaux usées domestiques ou des eaux résiduaires provenant de diverses industries agroalimentaires, abattoirs, laiteries, fromageries, sucreries, industries, bois et papeteries [5]

2) Pollution physique

Il s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variés dans l'eau, qui lui confèrent un caractère trouble. On distingue aussi les matières décantées (plus lourdes que l'eau), les matières flottables (plus légères que l'eau) et les matières non séparables (de même densité que l'eau). [4]

a) Pollution thermique

Cette pollution est due à l'élévation de la température de l'eau. L'eau se chauffe, le taux de l'oxygène diminue ; par conséquent une asphyxie s'installe chez les organismes aquatiques.[5]

b) Pollution radioactive

La radioactivité libérée dans l'eau peut provenir d'une radioactivité naturelle (certaines eaux d'origine profonde) ou d'une contamination liée à des retombées atmosphériques (explosions nucléaires) ; des champs de rayonnement d'origine industrielle ou enfin des contaminations accidentelles de l'eau à partir des rejets d'installation des centrales nucléaires. [5]

c) Pollution mécanique

Elle provient du lessivage des sols par des pluies abondantes et des travaux et de revêtements qui rendent le sol imperméable provoquant une concentration des écoulements et des volumes entraînant de boues importants. [5]

3) Pollution chimique

La pollution chimique de l'eau est due essentiellement aux déversements de polluants organiques et des sels de métaux lourds par les unités industrielles. L'enrichissement des sols pour intensifier l'agriculture par diverses catégories d'engrais et de pesticides est également à l'origine de la pollution chimique des sources et des nappes souterraines ; Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuse.

Les polluants chimiques sont classés en cinq catégories.

- Les polluants chimiques dits indésirables (nitrate, les composés phosphorés et les sels ammoniacaux).
- Les polluants chimiques toxiques.
- Les pesticides et produits apparentés.
- Les hydrocarbures.
- Les détergents.[4]

4) Pollution biologique

Les eaux usées contiennent tous les microorganismes excrétés avec les matières fécales. Cette flore entérique normale est accompagnée d'organismes pathogènes. L'ensemble de ces organismes peut être classé en quatre grands groupes, par ordre croissant de taille : les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes [2]. Ce grand nombre de microorganismes peut proliférer dans l'eau qui sert d'habitat naturel ou comme un simple moyen de transport pour ces microorganismes. L'importance de la pollution dépend également des conditions d'hygiène des populations, mais aussi des caractéristiques écologiques et épidémiologiques. [4]

La pollution biologique devient très dangereuse lorsque les eaux usées sont rejetées dans un milieu pouvant être utilisé comme moyen de loisir (eau de mer ; lac ; rivière etc.) La présence de microorganismes pathogènes (*E. coli* ; Streptocoques fécaux ; salmonelle ; vibrions) peut être à l'origine des maladies infectieuses (fièvre typhoïde ; choléra) [5]

I.4/-paramètres physico-chimiques des eaux usées

I.4.1/-paramètres organoleptiques

1) turbidité

La turbidité est inversement proportionnelle à la transparence de l'eau, elle est de loin le paramètre de pollution indiquant la présence de la matière organique ou minérale sous forme colloïdale en suspension dans les eaux usées. Elle varie suivant les matières en suspension (MES) présentes dans l'eau. [6]

2) la couleur

La coloration d'une eau peut être soit d'origine naturelle, soit associée à sa pollution. La coloration d'une eau est donc très souvent synonyme de la présence de composés dissous et corrélativement la présence de solutés induit une coloration qui ne se limite pas au seul domaine du visible [4]

3) l'odeur

L'eau d'égout fraîche a une odeur fade qui n'est pas désagréable, par contre en état de fermentation, elle dégage une odeur nauséabonde [4].

I.4.2/paramètres physico-chimique

1) la température

Les paramètres d'analyse dont les valeurs sont liées à la température (conductivité notamment) Il est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision. En effet, celle-ci joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz, dans la dissociation des sels dissous donc sur la conductivité électrique, dans la détermination du pH pour la connaissance de l'origine de l'eau et des mélanges éventuels. Elle agit aussi comme un facteur physiologique influençant sur le métabolisme de croissance des micro-organismes vivant dans l'eau. [5]

2) le potentiel d'hydrogène

Le pH (potentiel hydrogène) est une des caractéristiques fondamentales de l'eau. Il est déterminé à partir de la quantité d'ions d'hydrogène hydronium (H^+) ou d'ions hydroxyde (OH^-) contenus dans la substance. Quand les quantités de ces deux ions sont égales, l'eau (ou la substance) est considérée comme neutre. Le pH d'une substance varie entre 1 et 14. Au-dessus de 7, la substance est considérée comme basique. Au-dessous de 7, la substance est acide. [5]

3) la conductivité

La conductivité est la propriété que possède une eau de favoriser le passage d'un courant électrique. Elle est due à la présence dans le milieu d'ions qui sont mobiles dans un champ électrique. Elle dépend de la nature de ces ions dissous et de leurs concentrations. La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1 cm^2 . L'unité de conductivité est le siemens par mètre (S/m). [1]

4) l'oxygène dissous

L'oxygène est toujours présent dans l'eau. Sa solubilité est fonction de la pression partielle dans l'atmosphère et de la salinité. La teneur de l'oxygène dans l'eau ne dépasse rarement 10 mg/L. Elle est fonction de l'origine de l'eau ; l'eau usée domestique peut contenir de 2 à 8 mg/L. [4]

5) les matières solides en suspension

L'eau contient de nombreux composés qui peuvent se regrouper en trois catégories :

- Les MES : ces produits peuvent être d'origine minérale (sable, limons, argiles) ou organique (produits de la décomposition des matières végétales ou animal, acides humiques ou fulviques) et les microorganismes tels que bactéries, plancton, algues et virus.
- Les matières colloïdales : ce sont des particules de plus petites taille que les MES (supérieure à 1 micron) dont la décantation est lente.
- Matières dissoutes : ce sont généralement des cations ou des anions, on peut trouver notamment des gaz comme O_2 , CO_2 , H_2S ...etc... [7]

6) La demande biochimique en oxygène(DBO₅) :

La demande biochimique en oxygène est définie comme étant la quantité d'oxygène consommée dans les conditions de l'essai (incubation à 20°C et à l'obscurité après un temps de 5 jours) pour assurer par voie bactérienne l'oxydation biologique de matière organique dite biodégradables. [7]

7) La demande chimique en oxygène(DCO) :

La demande chimique en oxygène représente tout ce qui peut être oxydé, en particulier certains sels minéraux oxydables (sulfures, sulfites) et la majeure partie des composés organiques. La DCO est la quantité d'oxygène consommée par les matières existantes dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. Elle correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau, quelque soit leur origine organique ou minérale. [7]

8) La biodégradabilité

La biodégradabilité traduit l'aptitude d'un effluent à être décomposé ou oxydé par les microorganismes qui interviennent dans le processus d'épuration biologique des eaux. Le rapport DCO/DBO₅ donne une première estimation de la biodégradabilité de la matière organique d'un effluent. On convient généralement des limites suivantes :

- $DCO/DBO_5 < 2$: l'effluent est facilement biodégradable ;
- $2 < DCO/DBO_5 < 3$: l'effluent est biodégradable ;
- $DCO/DBO_5 > 3$: l'effluent n'est pas ou très peu biodégradable. [8]

9) L'azote

L'azote se trouve naturellement dans l'environnement (air, eau et sol). Il joue un rôle primordial dans de nombreux processus biologiques. La forme gazeuse ou azote atmosphérique (N₂) provient principalement de l'atmosphère terrestre contenant 78% d'azote. L'azote atmosphérique ne peut pas être utilisé par la plupart des organismes, seuls certaines bactéries et quelques algues unicellulaires sont capables de le fixer. Cette fixation permet de convertir l'azote atmosphérique en azote minéral (NH₄, NH₃).

L'azote minéral peut être également originaire de la décomposition de l'azote organique composé de protéines, de l'urée des acides humiques, etc. La minéralisation de l'azote organique donne lieu à la formation d'ammonium (NH_4^+) qui sera transformé en nitrites (NO_2^-) [8].

a) l'ammonium

L'ammonium (NH_4^+) est un bon traceur de la pollution domestique (rejets humains). [8]

b) les nitrites

Les nitrites (NO_2^-) est la forme intermédiaire entre l'ammonium et les nitrates, issus de processus de nitrification. Sa présence dans le milieu aquatique est à l'origine d'un déséquilibre d'oxygénation de la flore bactérienne dans le milieu aquatique, ou à des températures faibles ralentissant les processus bactériens. [8]

c) les nitrates

Les nitrates (NO_3^-), représentent la forme oxydée finale de l'azote après l'étape de la nitrification correspondant à la transformation des NO_2^- en NO_3^- . Les concentrations élevées de ce composé proviennent principalement du lessivage des sols agricoles (engrais), des rejets urbains et industriels. [8]

10) le phosphore

Le phosphore peut exister dans les eaux en solution ou en suspension, à l'état minéral ou organique. Les composés phosphorés qui, sans hydrolyse ou minéralisation, répondent au test spectrophotométrique sont considérés comme étant des orthophosphates. L'hydrolyse en milieu acide fait apparaître le phosphore hydrolysable et minéralisation, le phosphore organique. Chaque fraction (phosphore en solution ou en suspension) peut être séparée analytiquement en orthophosphates, phosphore hydrolysable et phosphore organique. [1]

I.4.3/- Paramètres bactériologique

Les eaux usées contiennent tous les micro-organismes (champignons, helminthes, protozoaires, bactéries et virus) dont certains sont pathogènes.[4], Les bactéries sont ubiquitaires dans la nature car il s'agit probablement des premiers êtres vivants apparus sur la terre (archéobactéries). Seules quelques dizaines d'espèces sont adaptées à l'homme : la plupart sont inoffensives ou même utiles, étant commensales et faisant partie des flores cutanées, digestive, buccale, génitale ; certaines sont pathogènes, opportunistes ; une minorité est régulièrement pathogène. [1].

1) Germes indicateurs de pollution :**a) Les coliformes :**

Sont des micro-organismes appartenant à la famille des *Enterobacteriaceae* que nous retrouvons partout dans notre environnement, dans notre corps, de même que dans celui de tous les êtres vivants. L'ensemble de ces coliformes se nomme coliformes totaux. Le terme « coliforme » correspond à des organismes en bâtonnets, non sporogènes, Gram négatif, oxydase négatifs facultativement anaérobies, capables de fermenter le lactose avec production de gaz en 24 à 48 heures à une température comprise entre 36 °C et 37 °C. Elles existent dans la matière fécale mais se développent également dans les milieux naturels. [5]

b) les coliformes fécaux :

Les coliformes fécaux, ou coliformes thermotolérants, sont un sous-groupe des coliformes totaux. Ce sont des bâtonnets Gram (-), aérobies et facultativement anaérobies ; non sporulant, capables de fermenter le lactose avec production de l'acide et de gaz à 36 et 44°C en moins de 24 heures. Ceux qui produisent de l'indole dans l'eau peptonée contenant du tryptophane à 44°C, sont souvent désignés sous le nom d'*Escherichia coli*. [5]

c) Les streptocoques

Les streptocoques appartiennent à la famille des *streptococcaceae*. Ce sont des cocci à Gram positif arrondis ou ovoïdes ou rarement allongés en bâtonnets. Les streptocoques nécessitent pour leur multiplication de nombreux facteurs de croissance qui sont présents dans la gélose au sang frais. [5]

d) Les streptocoques fécaux

Les streptocoques fécaux sont un sous-groupe des streptocoques, en grande partie d'origine humaine. Cependant, certaines bactéries classées dans ce groupe peuvent être trouvées également dans les fèces animales, ou se rencontrent sur les végétaux. Ils sont néanmoins considérés comme indicateurs d'une pollution fécale et leur principal intérêt réside dans le fait qu'ils sont résistants à la dessiccation. Ils apportent donc une information supplémentaire sur une pollution. L'identification de streptocoques fécaux donnera une confirmation importante du caractère fécal de pollution. [5]

e) Les clostridiums

Le genre *clostridium* est un genre bactérien regroupant des bacilles gram positif anaérobies souvent sporulés anaérobies stricts pour la plupart, mobiles en général par l'intermédiaire de flagelles péritriches. [5]

f) Les clostridiiums sulfito-réducteurs

Les Anaérobies Sulfito-Réducteurs (ASR) sont des germes telluriques (présents dans le milieu extérieur : sol, eau, air, etc. capables d'y résister très longtemps sous forme de spores, présents également dans la flore intestinale de l'homme et des animaux. Ils se développent dans des conditions d'anaérobiose (absence d'oxygène). Les spores de ces germes sont très résistantes à la chaleur. A la différence des Coliformes, ces spores survivent dans l'eau pendant longtemps, car elles sont plus résistantes à l'action des facteurs chimiques et physiques que les formes végétatives. Elles peuvent ainsi fournir des indications sur une pollution éloignée ou intermittente. [5]

I.4-EPURATION DES EAUX USEES

I.4.1-Prétraitement

1) dégrillage

Le dégrillage et le tamisage permettent de retirer de l'eau les déchets insolubles tels que les branches, les plastiques... En effet, ces déchets ne pouvant pas être éliminés par un traitement biologique ou physico-chimique, il faut donc les éliminer mécaniquement. Pour ce faire, l'eau usée passe à travers une ou plusieurs grilles dont les mailles sont de plus en plus serrées. Celles-ci sont en général équipées de systèmes automatiques de nettoyage pour éviter leur colmatage, et aussi pour éviter le dysfonctionnement de la pompe (dans les cas où il y aurait un système de pompage). [7]

2) dessablage

Le dessablage permet, par décantation, de retirer les sables mélangés dans les eaux par ruissellement ou amenés par l'érosion des canalisations. Ce matériau, s'il n'était pas enlevé, se déposerait plus loin, gênant le fonctionnement de la station et provoquant une usure plus rapide des éléments mécaniques comme les pompes. Les sables extraits peuvent être lavés avant d'être mis en décharge, afin de limiter le pourcentage de matières organiques, sa dégradation provoquant des odeurs et une instabilité mécanique du matériau.[7]

3) Dégraissage

C'est généralement le principe de la flottation qui est utilisé pour l'élimination des huiles. Son principe est basé sur l'injection de fines bulles d'air dans le bassin de déshuilage, permettant de faire remonter rapidement les graisses en surface (les graisses sont hydrophobes). Leur élimination se fait ensuite par raclage de la surface. Le dessablage et le déshuilage se réalisent le plus souvent dans un même ouvrage : les sables décantent au fond de celui-ci tandis que les graisses remontent en surface. [7]

I.4.2/-traitement primaire

1) décantation

Permet aux matières en suspension de se déposer par simple gravité sous forme de boues, recueillies ensuite par pompage de fond. [9]

2) floculation-coagulation

La turbidité et la couleur d'une eau sont principalement causées par des particules très petites dites particules colloïdales. Ces particules, qui peuvent rester en suspension dans l'eau durant de très longues périodes. On élimine ces matières par des procédés de coagulation et de floculation. Le but principal de la coagulation est de déstabiliser ces particules pour favoriser leur agglomération. Cette agglomération est, généralement, caractérisée par l'injection et la dispersion rapide de réactifs chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements ultérieurs (décantation et/ou filtration). Après avoir été déstabilisées, les particules colloïdales ont tendance à s'agglomérer lorsqu'elles entrent en contact les unes avec les autres, pour former des micro floes puis des floes plus volumineux et décantables. [10]

3) filtration

La filtration est un procédé physique destiné à clarifier un liquide qui contient des MES en le faisant passer à travers un milieu poreux. Les solides en suspension ainsi retenus par le milieu poreux s'y accumulent; il faut donc prévoir un nettoyage du filtre. La filtration, habituellement précédée des traitements de coagulation, de floculation et de décantation, permet d'obtenir une bonne élimination des bactéries, de la couleur, de la turbidité et, indirectement, de certains goûts et odeurs. [10]

I.4.3/-Traitement secondaire

1) traitement biologique

L'objectif principal de l'épuration biologique (l'épuration secondaire) est d'éliminer le plus possible les polluants biodégradables et non décantables contenus dans l'eau usée. La technique utilise l'activité des bactéries présentes dans l'eau, elle consiste à mettre la matière organique contenue dans les eaux usées au contact d'une masse bactérienne active en présence d'oxygène.[10]

2) lagunage

Le lagunage utilise la capacité épuratrice de plans d'eau peu profonds. Les eaux usées sont envoyées dans une série de bassins. L'oxygène est apporté par les échanges avec l'atmosphère. La pollution organique se dégrade sous l'action des bactéries présentes dans le plan d'eau. Ce mode d'épuration permet d'éliminer 80 à 90 % de la DBO, 20 à 30 % de l'azote et contribue à une réduction très importante des germes. Il a cependant l'inconvénient d'utiliser des surfaces importantes.[11]

3) boues activés

Il s'agit d'un système d'épuration aérobie, c'est-à-dire nécessitant un apport d'oxygène. La culture bactérienne est maintenue dans un bassin aéré et brassé. Les matières organiques contenues dans l'eau se transforment en carbone (sous la forme de dioxyde de carbone - CO_2) sous l'action des bactéries. Les résidus ainsi formés, contenant ce stock de bactéries, sont appelés « boues ». Après un temps de séjour dans un bassin d'aération, l'effluent est renvoyé dans un clarificateur, appelé aussi décanteur secondaire. Ensuite, les boues sont soit envoyées dans une unité de traitement spécifique, Les traitements par boues activées éliminent de 85 à 95 % de la DBO5, selon les installations. C'est le traitement biologique le plus simple et le plus fréquemment utilisé actuellement.[11]

4) cultures fixes

La technique des lits bactériens consiste à faire ruisseler les eaux à traiter sur un support solide où se développe une culture de micro-organismes épurateurs, le « film biologique » ou « biofilm ». Le rendement maximum de cette technique est de 80 % d'élimination de la DBO.[11]

5) bio-filtration

La bio-filtration utilise une culture bactérienne fixée sur un support granulaire. Le milieu granulaire sert à la fois de filtre et de support aux cultures bactériennes. Cette installation offre donc la possibilité de réaliser conjointement la dégradation des matières polluantes et la clarification des eaux usées. Quel qu'il soit, le matériau retenu doit se caractériser par son action filtrante et permettre une fixation maximale des cultures biologiques. Un système d'aération apporte l'oxygène nécessaire à l'intérieur du filtre. Cette technique élimine environ 90 % de la DBO et peut également éliminer l'azote. [11]

I.4.4/-traitement tertiaire

Le traitement tertiaire n'est pas toujours réalisé. Il peut être effectué par ozonation, par un traitement aux UV ou pour des petites capacités de station d'épuration par une filtration sur sable (sable siliceux et de granulométrie spécifique). Le traitement tertiaire peut aussi inclure un ou plusieurs des processus suivants:

- désinfection par le chlore ou l'ozone (pour éliminer les germes pathogènes).
- neutralisation des métaux en solution dans l'eau : en faisant varier le pH de l'eau dans certaines plages, on obtient une décantation de ces polluants. [7]

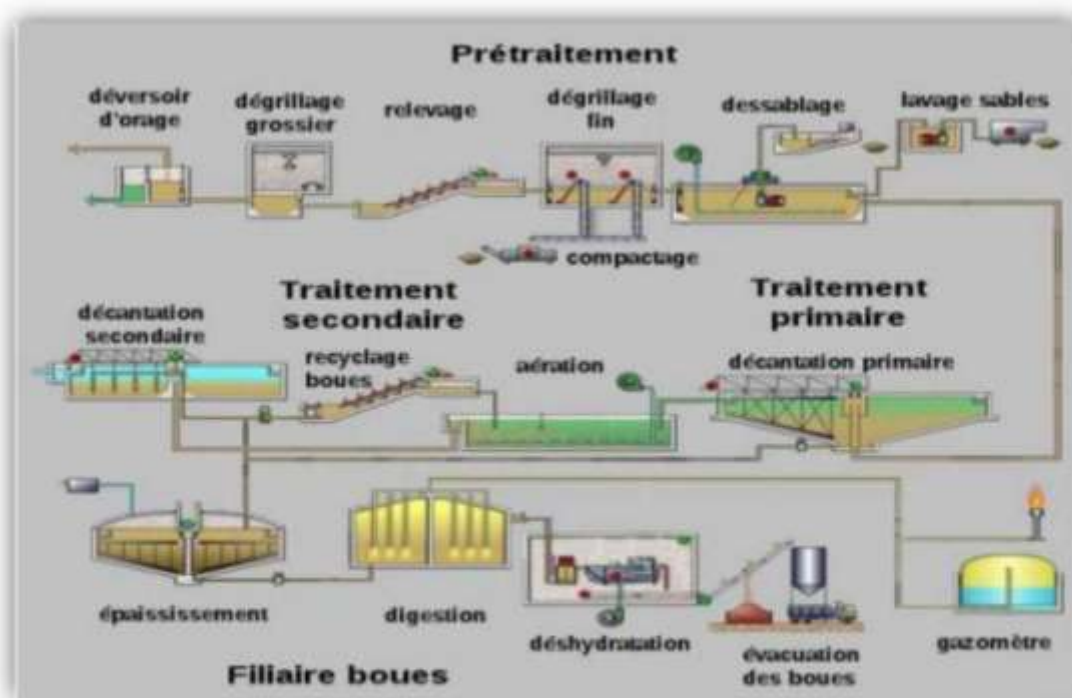


Figure 1. Schéma de fonctionnement d'une station d'épuration

CHAPITRE II

L'ADSORPTION

II.1/-DEFINITION

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz); les molécules viennent se fixer sur la surface poreuse du solide provoquant ainsi une augmentation de la concentration du fluide au voisinage de celle-ci. Le solide sur lequel l'adsorption se produit est appelé 'adsorbant' et le fluide qui va s'adsorber 'adsorbat'. L'adsorption se traduit ainsi comme un processus de remplissage des pores dont le facteur de contrôle est le volume de ces derniers [12].

II.2/-PRINCIPE DE L'ADSORPTION

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbants) de fixer sur leur surface certains matériaux (adsorbat). [13]

Ce phénomène exothermique rend compte de la 'fixation' de molécules gazeuses (espèces adsorbables) à la surface d'un solide (adsorbant) sous l'effet de forces d'interaction. Celles-ci peuvent être de deux types : les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) et les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées)[12]

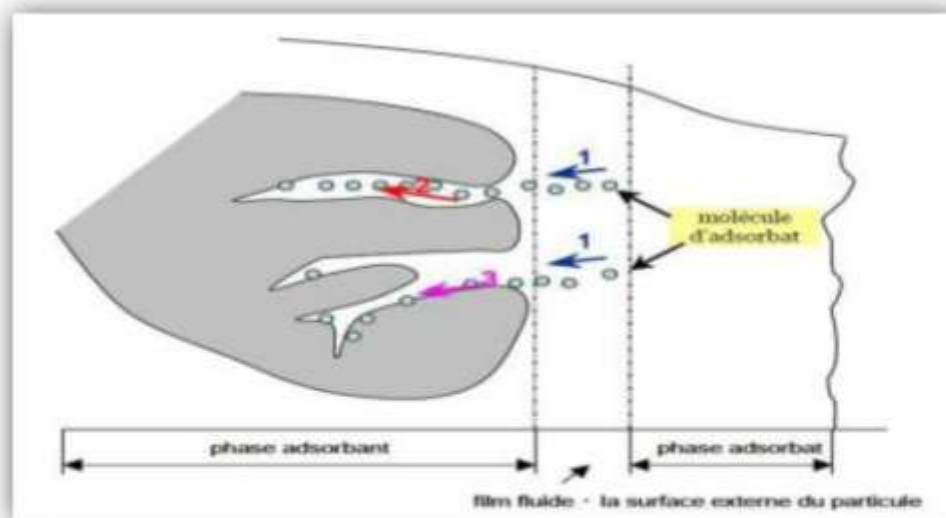


Figure 2. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain : 1) diffusion externe ; 2) diffusion interne (dans les pores) ; 3) diffusion de surface

II.3/-TYPES D'ADSORPTION

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique "physisorption" et l'adsorption chimique "chimisorption" [14]

1) adsorption physique

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physiques entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase liquide se trouvant au contact du solide.[14]

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Walls.

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal.mol^{-1} tout au plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé. [15]

2) l'adsorption chimique

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat 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. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [16].

3) Adsorption électrostatique (échange d'ions)

Ce terme est réservé pour les interactions de type force coulombienne entre les ions et les groupements fonctionnels chargés et elle est également classée comme un échange d'ions. [12]

II.4/-MODELISATION DE L'EQUILIBRE D'ADSORPTION

1) représentation des isothermes

a) Les isothermes de type I :

Correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètres inférieurs à 20 Å. Elles sont typiques d'une adsorption en monocouches [12]

b) Les isothermes de type II :

Au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + III (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe). [12]

c) Les isothermes de type III :

Reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).[12]

d) Les isothermes de type IV :

Peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. A des pressions relatives élevées, la condensation du gaz a lieu dans les pores et par conséquent, lorsqu'à la même température, on diminue la pression. [12]

e) Les isothermes de type V :

Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules d'adsorbat entre elles, qu'entre molécules d'adsorbat et adsorbants. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure. [12]

2) Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente les quantités adsorbées de soluté en fonction de la concentration de ce dernier en solution à une température donnée. L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés ont été classés par Giles et coll. en quatre principales classes. [14]

- la forme C, dite de « partition constante » ;
- la forme L, dite de « Langmuir » ;
- la forme H, dite de « haute affinité » ;
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

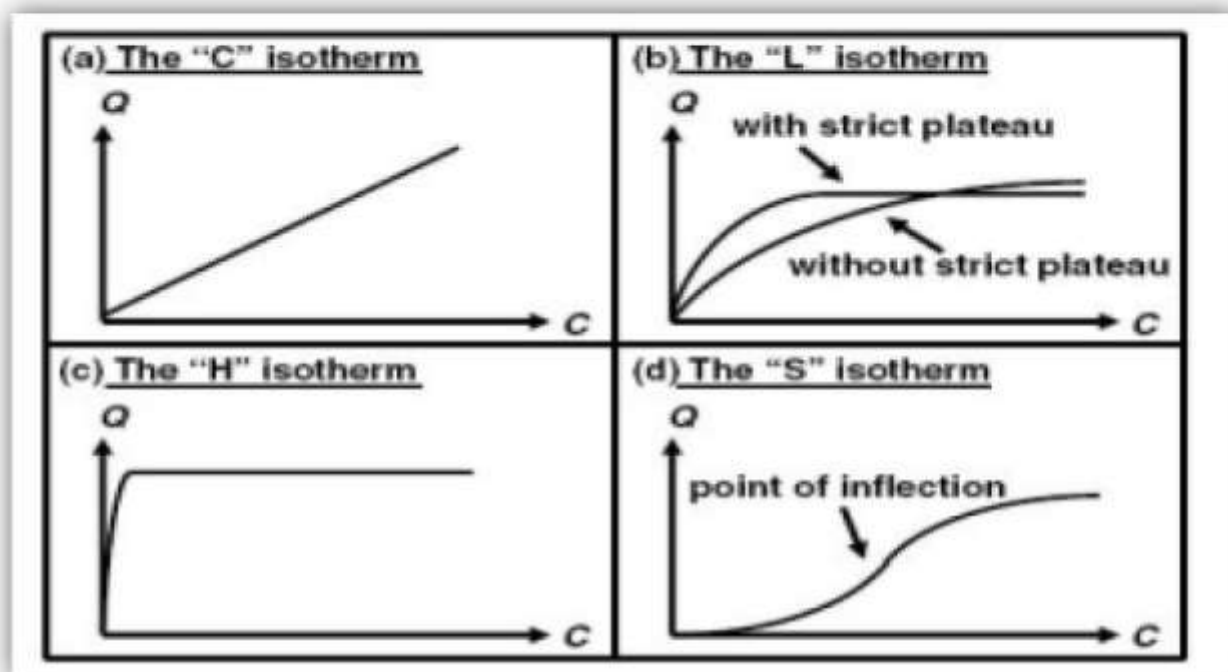


Figure 3. Types d'isothermes

II.5/-MODELISATION DE L'EQUILIBRE DE L'ADSORPTION

1) Modèle de Langmuir

La théorie de LAGMUIR (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) ;

- Le nombre des sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de LANGMUIR est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivant [10] :

$$Q_e = (Q_m \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (1)$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $(K_L \cdot C_e)$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de LANGMUIR se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$Q_e = Q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (2)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $(K_L \cdot C_e)$ devient largement supérieur à 1. Cela implique tend vers q_m . La linéarisation de l'équation (1) conduit à l'équation suivante [17]

$$1/Q_e = 1/Q_m + 1/(Q_m \cdot K_L \cdot C_e) \quad (3)$$

Q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

Q_m : Quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g) ;

K_L : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Le rapport R_L comme une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que R_L tend vers zéro R_L ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable que R_L tend vers 1 ($R_L \rightarrow 1$) Défini par :

$$R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_0) \quad (4)$$

Où :

K_L : constante de Langmuir et C_0 est la concentration initiale maximale de l'adsorbat. (Mg/L).

2) Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des Isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience.

La constante K_F est égal à la valeur de Q_e lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

La représentation de $\log Q_e$ en fonction de $\log C_e$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. K_F et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

$$Q_e = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (5)$$

Où

Q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption.

C_{eq} : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution.

K_F : constante de Freundlich correspondant à l'énergie d'adsorption.

n : constante. n a une valeur supérieure à 1, en général compris entre 2 et 10. [18]

3) Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin est basée sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface solide.

L'équation de Temkin formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquides. La forme de l'isotherme de Temkin à l'équilibre s'écrit [24] :

$$Q_e = (R.T/b) \ln(a) \quad (6)$$

Sous sa forme linéaire :

$$Q_e = B \cdot \ln a + B \cdot \ln C_e \quad (7)$$

Où : avec $B = RT/b$

a Et b sont des constantes caractéristiques du système adsorbat/adsorbant

En posant (qe) en fonction de $(\ln Ce)$ on obtient une droite de pente B et d'ordonnée à l'origine $(B \cdot \ln a)$, cela permet la détermination des deux paramètres de Temkin, a et b . [17]

II.6/-MATERIAUX ADSORBANTS

1) Zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux de formule globale $(AlO_2 M nSiO_2)$ où M est souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Les zéolithes peuvent être utilisées comme adsorbants ou catalyseurs. En tant qu'adsorbant, elles disposent d'une surface spécifique comprise en 100 et 800 m^2/g et permettent par tamisage de retenir préférentiellement un adsorbat. Ses applications sont assez vastes : déshumidification de l'air, séparation oxygène / azote, traitement des vapeurs de COV, séparation d'hydrocarbures, purification du dihydrogène, purification et ou désulfuration du gaz naturel. [19]

2) Gels de silice

Le gel de silice est un hydroxyde de silicium synthétique $Si(OH)_4$ amorphe. Deux grandes familles se distinguent : les gels de silice macroporeux et les microporeux. Ces écarts de texture poreuse sont liés aux méthodes de préparation employées pour les synthétiser. Vues leurs propriétés hydrophiles, les gels de silices ont utilisés pour des opérations de séchage au même titre que les alumines activées. Les gels de silice sont également utilisés comme phase stationnaire pour la chromatographie. La surface spécifique des gels macroporeux varient entre 300 et 400 m^2/g . Pour les gels microporeux, la surface spécifique varie plutôt entre 600 et 800 m^2/g .

3) Charbon activé

Le charbon activé élimine les impuretés de l'eau à cause de sa grande surface par unité de volume et sa forme poreuse engendrée par son activation. On peut produire du charbon activé à partir de matériaux comme le bois, la tourbe, la noix de coco et les résidus du pétrole. Le charbon activé utilisé dans le traitement des eaux est surtout produit à partir du charbon, du coke ou de la lignine.

a) Charbon en poudre

Le charbon en poudre se présente sous forme de grains de dimensions comprises entre 10 et 50 μm et est utilisé généralement en combinaison avec les traitements de clarification. Introduit en continu dans l'eau avec des réactifs de floculation, il se trouve inversé dans les floes, éliminé ensuite par décantation et/ou filtration. Il est impossible de le régénérer lorsqu'il est récupéré en mélange avec les boues.

b) Charbon en grain

On constate de larges variétés dont il est fondamental de tenir compte lors du choix du charbon, sa granulométrie varie de 0,45 à 2,2 mm. Il est souvent utilisé sous forme de lit traversé par l'eau à traiter; l'eau débarrassée progressivement de ses polluants rencontre des fractions de charbon actif de moins en moins saturées et donc de plus en plus actives.[20]

4) Alumines activées

L'alumine activée généralement à 1000°C est principalement utilisée pour ses propriétés hydrophiles permettant de sécher des gaz ou des liquides. Sa surface spécifique avoisine les 300 - 400 m^2/g . Il s'agit d'une forme déshydratée de l'hydroxyde d'aluminium III. En phase liquide cet adsorbant permet de piéger des composés organiques volatils présents dans l'eau comme les hydrocarbures chlorés. L'alumine activée est également connue pour purifier l'air ambiant de l'eau et du dioxyde de carbone. Elle est dans ce cas utilisée dans un procédé dans lequel la régénération se fait en élevant la température ou en abaissant la pression (Température Swing Adsorption ou Pressure Swing Adsorption). La société Air liquide l'utilise par exemple pour prétraiter l'air avant séparation cryogénique. [19]

5) Biosorbants

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tels que l'écorce de pin, l'écorce de hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco et de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosses de riz, la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures et les champignons.

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel. Ces derniers regroupent les matériaux d'origine végétale, qui sont riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent.

Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, pectines, la lignine et les protéines.[20]

II.7/- APERCU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES RECHERCHES PORTANT SUR L'ELIMINATION DES COLORANTS PAR ADSORPTION

En 2001 Markovska et Meshko [21], ont étudié L'adsorption de colorants basiques à partir de solutions aqueuses sur des grains activés et la zéolite naturelle. Cette étude est réalisée en utilisant une colonne à lit fixe pour éliminer deux colorant Maxilon Goldgelb GL EC 400% (MG-400) et Maxilon Schwarz FBL-01 300% (MS-300). Un programme été développé basé sur le modèle de contrôle de diffusion pour analyser les résultats obtenus. Les résultats expérimentaux ont montré que le modèle de contrôle de diffusion solide (SDC) décrivant l'adsorption de soluté unique dans un lit fixe est basé sur le modèle cinétique de la force d'entraînement linéaire (LDF). La différence finie a été utilisée pour transformer l'équation aux dérivées partielles en un ensemble d'équations différentielles ordinaires. Généralement, l'accord entre la rupture expérimentale et simulée à travers les courbes semble être satisfaisant.

En 2013, Huriye et Osman [22] ont utilisé les écailles de poisson pour l'adsorption de colorant (TELON Red FLR). Les écailles de poisson sont lavées et séchées à 110°C, ils ont mélangé 1g d'adsorbant avec 100ml de solution colorante à différentes concentrations (20-1000mg/l) et à un temps de contact prédéterminé (0,5,10,20,30,60 et 120min) ; le pH a été ajusté avec NaOH et H₂SO₄.

Les taux d'élimination dans des conditions optimales sont respectivement à 475.25mg/g et 95.25%. Les auteurs ont conclu que le colorant toxique AR337 peut être éliminé en utilisant des déchets biologiques tels que des écailles de poisson qui sont abondantes et disponibles à bas prix.

En 2014, Kassale et Abdallah [23] appliquent des supports naturels (coton, bois et carapaces de crevettes) dans l'adsorption de deux colorants (Bleu de Méthylène et Rouge de Congo). Après modification chimique des supports, l'adsorption du colorant a donné des résultats comme suit : Le Bleu de Méthylène atteint l'équilibre dans une heure dans un milieu acide alors l'adsorption de ce colorant cationique par ces supports est de types physisorption d'autre part 85% d'adsorption est observée dans 2 heures pour une concentration initiale de 50mg/l dans un milieu acide pour le chitosane.

En 2017, Ouazani et al [24] ont utilisé un biomatériau (boue de station d'épuration industrielle) pour éliminer le colorant (Noir Bezaktiv) dans un milieu aqueux. Les résultats obtenus confirment que l'adsorption du Noir Bezaktiv est favorisée dans un milieu acide car le rendement maximal R=94% est observé pour une valeur de pH=3 et le temps d'équilibre trouvé est d'une heure. La boue considérée comme un déchet peut être utilisée dans la dépollution des eaux usées industrielles.

En 2018, Kifline et Anatole [25] ont utilisé les téguments de *Cucumeropips manni naudin* pour l'adsorption du Bleu de Méthylène. Le pourcentage d'adsorption passe de 24.25% à 80.63% lorsque la masse d'adsorbant passe de 10 à 400mg, à partir de 800mg la valeur est constante. Cette adsorption est en monocouche car le modèle de Langmuir donne des coefficients R²→1, les résultats de cette expérience indiquent que l'adsorption de BM sur BCM est favorable et que le BCM est un adsorbant potentiel pour l'élimination de BM en milieux aqueux.

Dans la même année (2018) [26] Fouad et Smail ont présenté une étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique sur le carton usagé et de la sciure de bois.

Dans l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption, ils ont trouvé que le taux de rétention de colorant augmente avec l'augmentation du pH et les deux adsorbants ont pratiquement le même comportement avec une rétention maximale du colorant au pH situé entre 6 et 7. Le mécanisme de la rétention est plus rapide avec le carton usagé que la sciure de bois.

Aussi en 2018 Rahmah et Amjed [27], ont fait l'étude des caractéristiques d'adsorption d'une sciure à faible cout pour l'élimination du colorant Direct Bleu 85 des solutions aqueuses. Les résultats obtenus dans cette étude montrent que le temps de contact optimale (adsorbat/adsorbant) est de 90min à pH=2.2. Selon les valeurs ΔH , ΔS et ΔG les auteurs ont conclu que la sciure de bois a une efficacité comme adsorbant pour l'élimination du colorant (DB85).à partir de solution aqueuses.

En 2020 Rosalya et Wong [28] ont proposé la moelle de banane traitée pour l'élimination de Bleu de Méthylène. Le rendement d'adsorption est remarquable R=87.32% aussi la cinétique suit le modèle pseudo-seconde ordre et l'isotherme est adéquate au modèle de Langmuir qui montre que le processus serait une chimisorption avec une adsorption homogène en monocouche.

En 2021 Aldes et Neza [29] ont utilisé le composite NiAl LDH/Biochar dans l'élimination de Bleu de Méthylène à partir d'une solution aqueuse. Le pH initial de la solution, le temps de contact, la concentration initiale de la solution colorante et la température sont des facteurs qui influencent l'adsorption. Dans cette étude Aldes et Neza ont même fait la désorption du Bleu de Méthylène avec plusieurs solvants tels que (l'éthanol, acétone, l'eau et acide chlorhydrique) et la régénération de l'adsorbant par lavage à l'eau plusieurs fois et un séchage à 110°C. Le cycle d'adsorption était conduit trois fois. L'adsorption du BM sur NiAl LDH/Biochar suit un modèle d'adsorption cinétique de pseudo-second ordre et classer comme adsorption physique ; le NiAl LDH/Biochar a des propriétés de réutilisation élevées est utilisé comme adsorbant potentiel pour éliminer le Bleu de Méthylène.

CHAPITRE III**MATERIEL ET METHODES – RESULTATS ET DISCUSSIONS****III.1. MATERIELS ET METHODES****1. Choix du matériau adsorbant**

Le matériau choisi pour cette étude est d'origine biologique. Il s'agit des palmes du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.). Après avoir nettoyé et séché les palmes, ils ont été soumis à un broyage pour obtenir différentes granulométries (<200 μ m, 200-400 μ m et >400 μ m). Les matériaux obtenus sont noté : P200 ; P200-400 et P400.

2. Préparation des solutions

Le colorant textile utilisé comme modèle de pollution provient de l'entreprise SOITEXHAM d'Oran. Il s'agit du bleu bezaktiv.

Une solution mère à 500mg/L a été préparée et utilisée pour la préparation des différentes solutions filles nécessaires.

La longueur d'onde d'absorption du colorant a été déterminée par balayage de 400 jusqu'à 800 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. La valeur enregistrée est située aux environs de 603nm.

4. Adsorption du colorant textile

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en mode batch dans des flacons de 250 mL, à température ambiante et à une vitesse d'agitation d'environ 400 rpm. Pour se faire, une masse de 0,5g de chaque matériau a été mise en contact avec 50mL de la solution du colorant de concentration connue. Après agitation magnétique pendant un temps de contact suffisant, les suspensions sont filtrées et les filtrats sont analysés par spectrophotométrie UV-Visible pour déterminer la concentration résiduelle du polluant. Une courbe d'étalonnage est réalisée pour chaque analyse.

3. Cinétique d'élimination

La détermination du temps contact correspondant à un état d'équilibre entre la phase liquide et solide est très importante. Dans une série de flacons une masse de 50mg de chaque matériau est mise en contact avec une solution à 50mg/L du colorant pendant des temps allant de 0 à 300 minutes. Après chaque temps, les suspensions sont filtrées et les filtrats analysés par spectrophotométrie à 603 nm.

III.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Cinétique d'élimination

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.

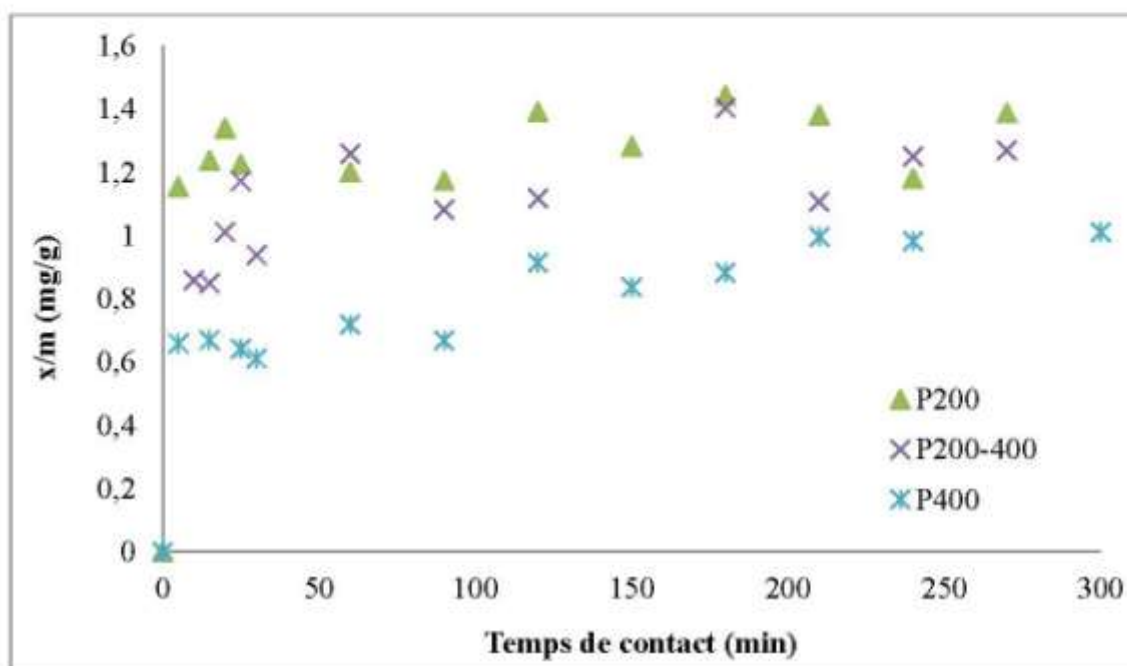


Figure 4. Cinétique d'élimination du colorant

La cinétique d'adsorption du colorant sur les matériaux présente deux zones distinctes : une première très rapide qui s'étale jusqu'à 30 minutes. Au cours de cette phase, le colorant occupe toute la surface des matériaux pour annoncer la deuxième phase qui est une phase de saturation et qui est située au-delà de 30 minutes.

Nous remarquons par ailleurs, des fluctuations qui tendent à disparaître avec la diminution de la granulométrie. Il faut noter que la granulométrie présente un effet sur l'élimination du colorant. Plus la granulométrie diminue, plus l'élimination est importante. Les fluctuations observées sont dues à l'hétérogénéité des matériaux dans le cas des grosses particules.

Le temps choisi pour le reste de notre travail est de 30 minutes ; c'est un temps jugé suffisant pour atteindre l'équilibre entre la phase solide (adsorbant) et le polluant (adsorbé) dans la solution.

2. Modélisation cinétique

Les résultats de la cinétique d'adsorption ont été modélisés selon trois modèles : pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

Il s'avère d'après cette modélisation (Figure 5 et 6), que l'adsorption du colorant bleu bezaktiv est bien adéquate avec le modèle cinétique pseudo-second ordre avec des coefficients de régression de plus de 98%.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que les valeurs des quantités adsorbées obtenus expérimentalement sont proches de celles calculées dans le cas du modèle cinétique du pseudo-second ordre.

Tableau 1. Paramètres des modèles cinétiques

Modèles	Q_e^{exp}	P200	P200-400	P400
		Q_e^{theo}	1,38	1,27
Pseudo-premier ordre	k_1	0,0199	0,0145	0,0137
	R^2	0,836	0,864	0,811
	Q_e^{theo}	1,33	1,27	1,04
Pseudo-second ordre	k_2	0,3396	0,1158	0,0470
	R^2	0,984	0,985	0,980

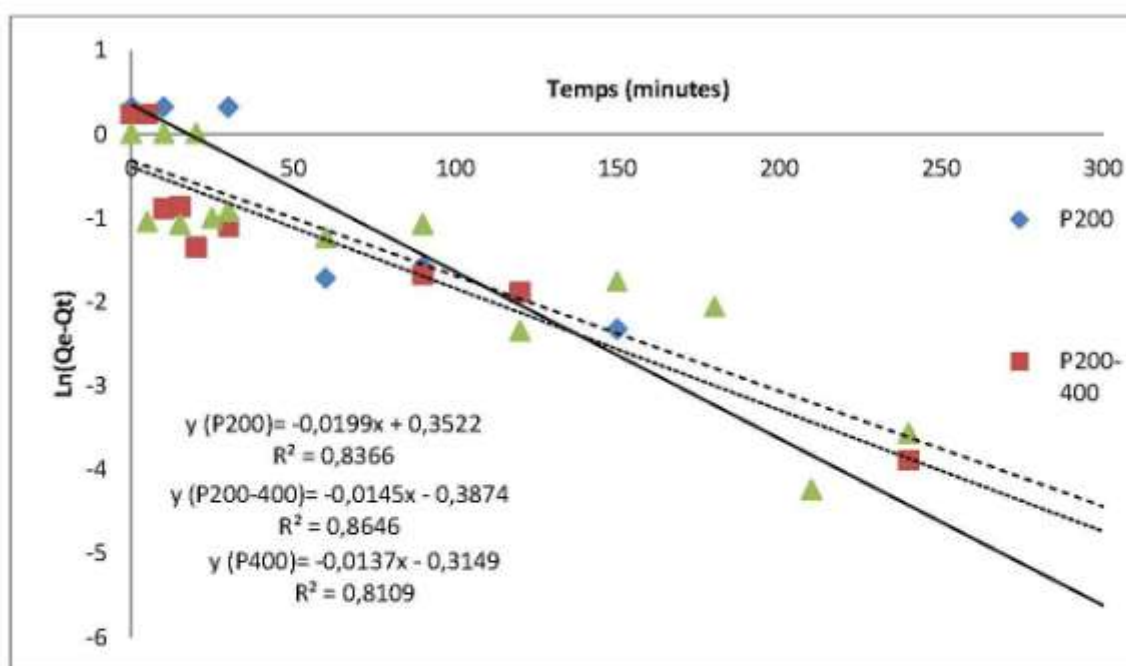


Figure 5. Modélisation cinétique selon le pseudo-premier ordre

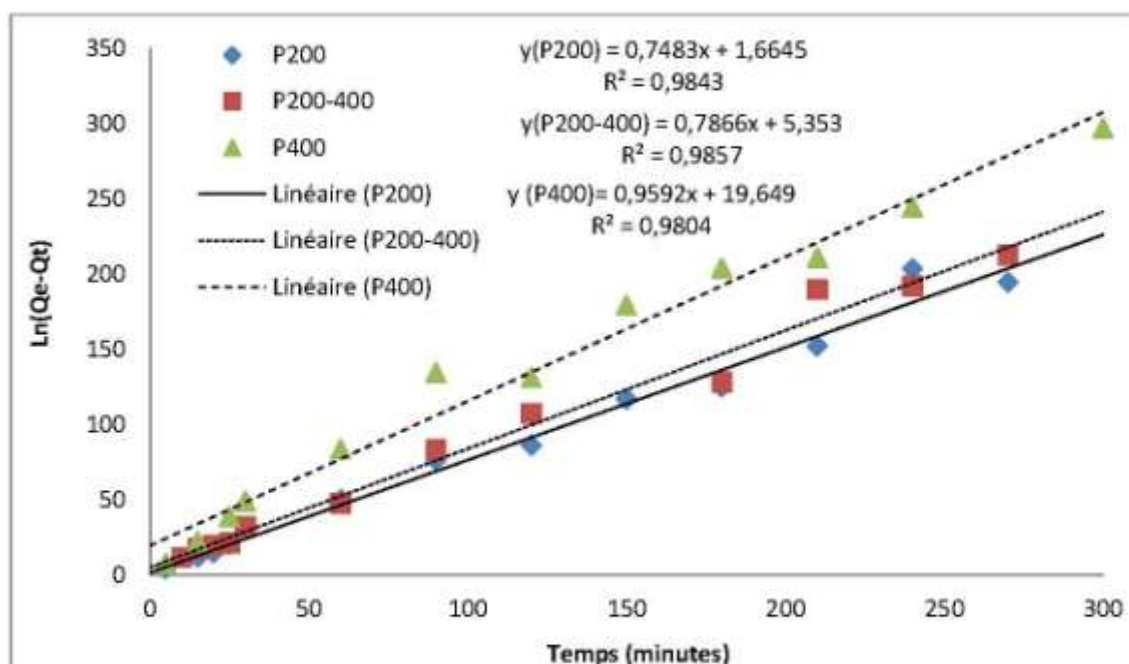


Figure 6. Modélisation cinétique selon le pseudo-second ordre

3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes ont été établies à deux granulométries différentes et à température ambiante.

Les résultats sont présentés sur les figures 7 et 8.

Le tracé de la variation de x/m en fonction de la concentration à l'équilibre pour les deux cas : P200 et P200-400, a donné deux types d'isothermes. Concernant l'adsorption sur le matériau P200, l'isotherme est de type C dite de partition constante, et expliquant l'affinité partagée entre la phase solide et la phase liquide ; cette isotherme sera modélisée selon le modèle de Nernst. Quant à l'adsorption sur le matériau P200-400, elle semble être de type L, selon la classification de Gilles, avec une partie initiale de l'isotherme qui semble être presque verticale et l'apparition d'un plateau indiquant sa saturation ; ces données seront modélisés selon Freundlich et Langmuir.

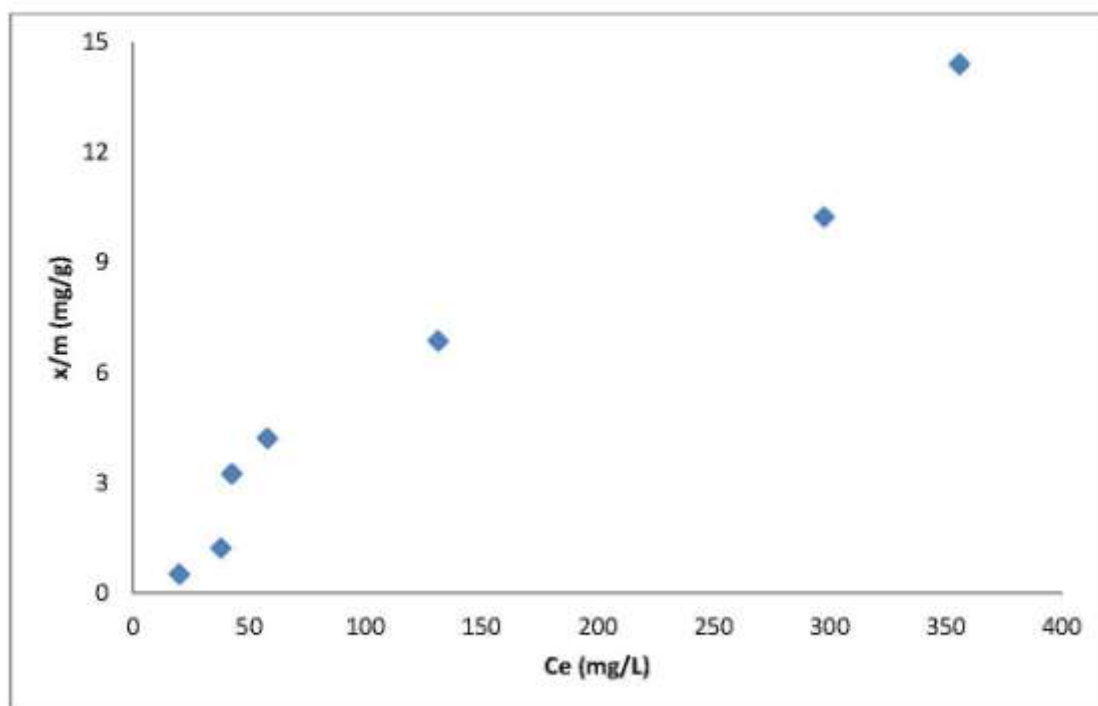


Figure 7. Isotherme d'adsorption du colorant bleu Bezaktiv sur le matériau P200

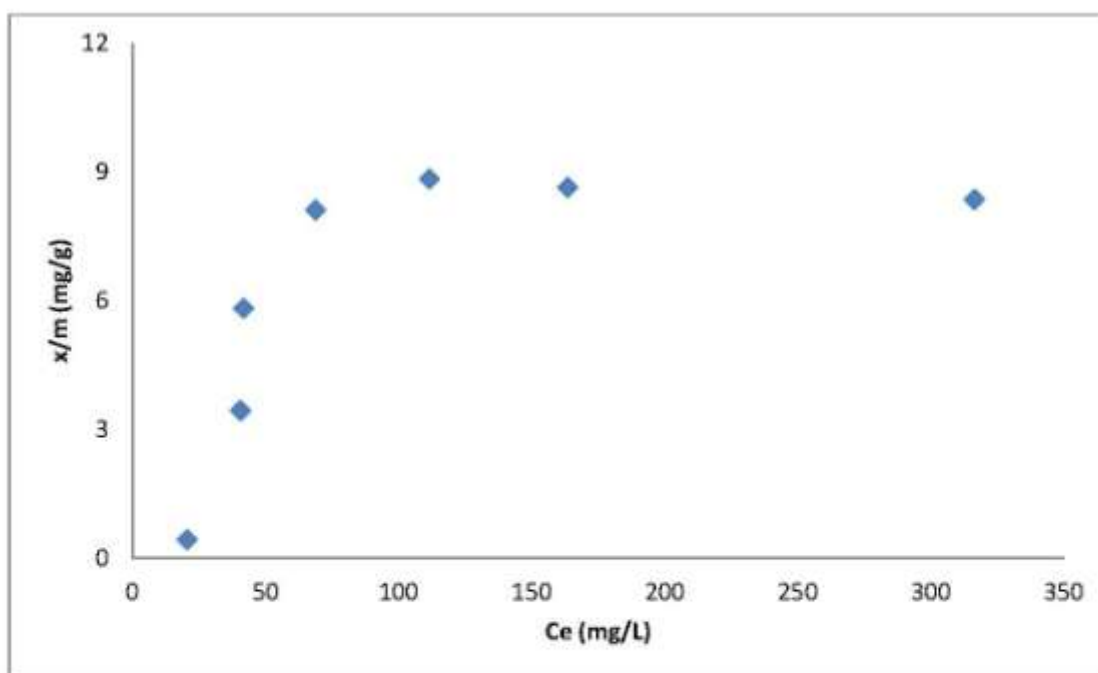


Figure 8. Isotherme d'adsorption du colorant bleu Bezaktiv sur le matériau P200-400

Modélisation Isotherme selon Nernst

Le modèle de Nernst est exprimé par :

$$\frac{x}{m} = k \cdot C_e \quad (8)$$

K : Coefficient de partage entre la concentration adsorbée sur les particules et celle restée en solution.

La modélisation selon Nernst (Figure 9), a donné une équation avec un coefficient de régression de 0,94 pour le matériau P200, indiquant l'adéquation de nos données à ce modèle. En effet, 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. La valeur du coefficient de partage est de 0,04.

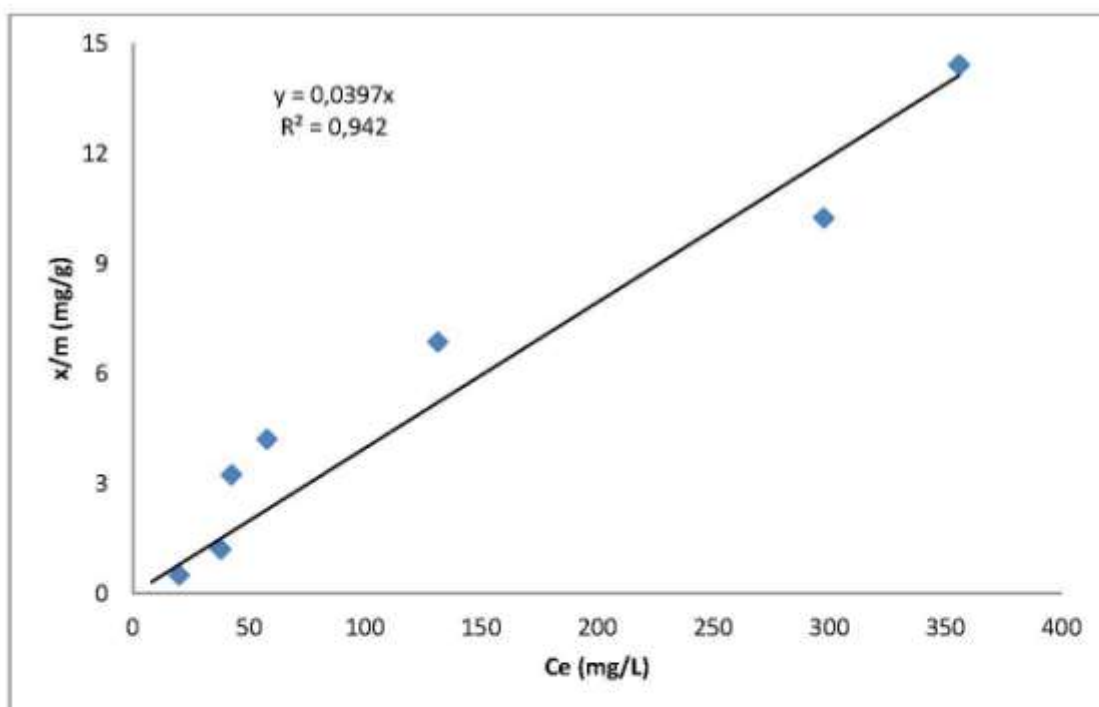


Figure 9. Modélisation isotherme selon Nernst (matériau P200)

Modélisation Isotherme selon Langmuir

La modélisation, des résultats obtenus avec le matériau P200-400 (Figure 10), selon Langmuir a donné une équation avec un coefficient de régression de 0,62. Cela indique la non adéquation de ces données à ce modèle.

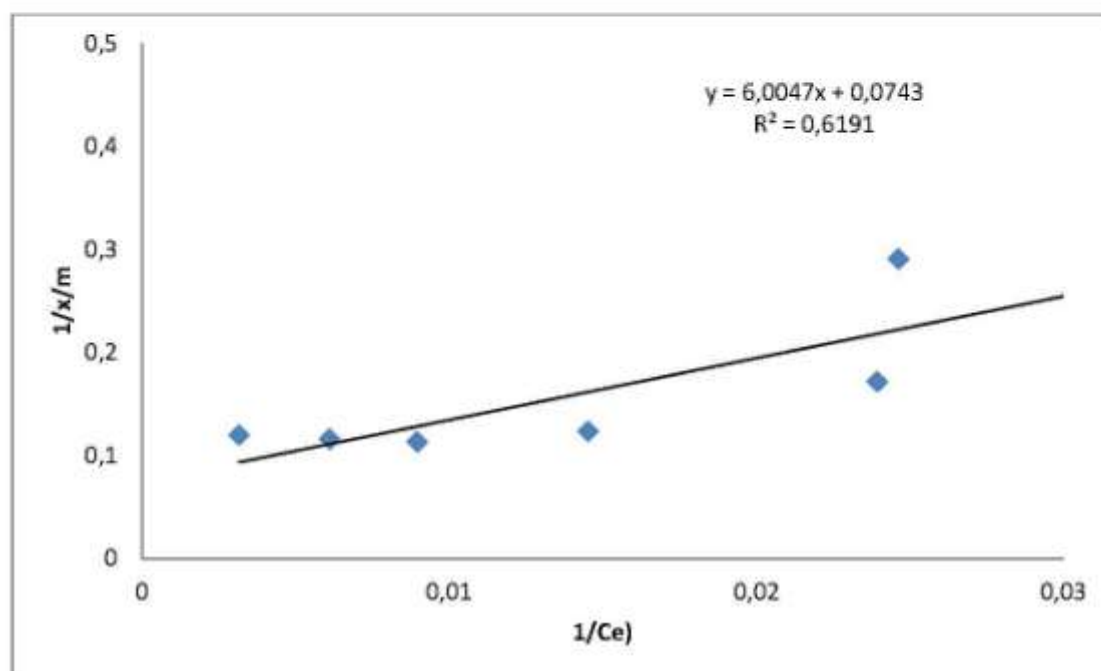


Figure 10. Modélisation isotherme selon Langmuir (matériau P200-400)

Modélisation Isotherme selon Freundlich

La modélisation selon Freundlich (Figure 11), a donné une équation avec un coefficient de régression de 0,57, ce qui indique, et comme le modèle précédent, la non adéquation de nos données à ce modèle.

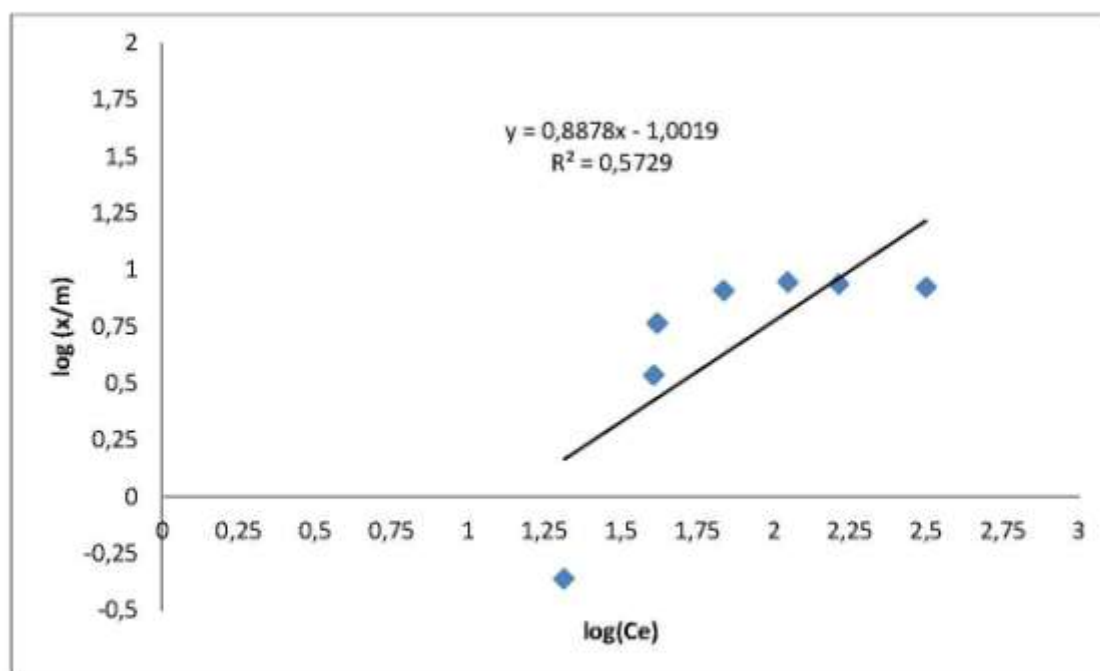


Figure 11. Modélisation isotherme selon Freundlich (matériau P200-400)

Malgré la forme de l'isotherme qui avait l'allure d'un type L, cette non adéquation nous renseigne sur la nécessité d'appliquer d'autres modèles pour la modélisation mathématique de nos résultats.

CONCLUSION

Cette étude a permis, à travers un travail au laboratoire, de mettre en évidence la possibilité d'exploiter certains matériaux considérés comme déchets, et ce pour une utilisation, en particulier, dans le traitement des eaux usées industrielles.

Le choix du matériau exploité a été dicté par l'activité du laboratoire qui s'intéresse aux ressources naturelles sahariennes. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés aux palmes de palmiers dattier très abondants dans la région qui est à vocation phoenicicole. Ce déchet a été utilisé sans traitement préalable mais à différentes granulométries. La valorisation choisie est l'étude de l'élimination d'un colorant industriel Bleu Bezaktiv en solution aqueuse.

L'étude a montré :

- Un effet de la granulométrie sur l'élimination du colorant. En effet, plus la granulométrie est fine plus l'élimination est importante ;
- L'élimination a été menée au pH de la suspension (pH mesuré de 6) ;
- Une cinétique d'élimination assez rapide donnant un temps de contact de 30 minutes ;
- La modélisation cinétique a donné une adéquation au modèle pseudo-second ordre ;
- L'isotherme d'adsorption a été de type C pour le matériau P200, ce qui a conduit à une modélisation adéquate avec le modèle de Nernst traduisant une évolution linéaire de l'adsorption et donc une affinité partagée entre la phase liquide et la phase solide ;
- La modélisation des résultats obtenus avec le matériau P200-400, a été infructueuse en utilisant les modèles de Freundlich et Langmuir ;

Cette étude mérite son élargissement en modifiant le matériau par divers procédés chimiques, physiques ou combinés. Par ailleurs, il est aussi intéressant de varier les conditions opératoires dans lesquelles s'opère le processus d'adsorption.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Gros claudé, Gérard, dir. (1999) L'eau, tome 1 : Milieu naturel et maîtrise et tome 2 : Usages et polluants. Versailles, Institut National de la recherche Agronomique (Coll. « Un point sur ... »), p204. et p210. (ISBN 2-7380-0855-0 et 2-7380-0864-X)
- [2] Kesbi Rafika Etude des performances épuratoires d'une STEP de l'ouest Algérien Cas de la nouvelle STEP d'Ain Témouchent (2016)
- [3] l'Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture, Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau (2017)
- [4] B. Meriem, B. Hanane, L. Lamia, Inventaire des études scientifiques relatives à la réutilisation des eaux usées dans le domaine piscicole (2014)
- [5] B. Lyliia, M. Nacera, Suivi des paramètres physico-chimiques et biologiques des eaux brutes et traitées de la STEP Est de Tizi-Ouzou (2018)
- [6] M. Mohammed Saïd élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes,(2016)
- [7] A. Aines, Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de certains Polluants,(2011)
- [8] B. Batoul Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Cheliff (Algérie), l'université de PERPIGNAN VIA DOMITIA et l'université de MOSTAGANEM, (2018)
- [9] ONEMA, Etablissement publics du ministère en charge du développement (France), La diminution des rejets polluants est une affaire de société. Industriels, agriculteurs, usagers domestiques, nous utilisons tous de l'eau et participons à sa pollution.
- [10] B. Madani, traitement et épuration de l'eau, le prétraitement des eaux de consommation, l'université de TLEMCEN.
- [11] <https://www.senat.fr/rap/102-215-2/102-215-269.html>
- [12] F. Nabila, Modélisation des phénomènes de transfert de matière/adsorption dans les particules Poreux, (2013)

- [13] Institut nationale de recherche et de sécurité (INRS), traitement des gazes dangereux captés sur les lieux de travailles, ED 4263, (2005)
- [14] A.S. Djouher, Adsorption d'un colorant sur un matériau naturel, (2018)
- [15] B. Nouzha, Elimination du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la Bentonite et le Charbon Actif en poudre, (2007)
- [16] B. Faouzia, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, (2014)
- [17] K. Aazzeddine, M. Abd Albasset, Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile.
- [18] K. Imane, Elimination d'un colorant anionique par adsorption,(2014)
- [19] C. Romain, modélisation multi paramètre du phénomène d'adsorption pour la détermination des temps de percée des cartouches de masques à gaz, l'université de LORRAINE, (2014)
- [20] D. Chawki, Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, (2014)
- [21] L. Markovska, V. Meshko, V. Noveski, M. Marinkovski, Solid diffusion control of the adsorption of basic dyes onto granular activated carbon and natural zeolite in fixed bedcolumns, 66(7)463–475(2001)
- [22] Huriye. A, Osman Cem. A, Deniz. U, Ayla. O, Adsorption of Telon Red FRL From Aqueous Solutions On Fish Scale, 18 – 21, (2013)
- [23] A. Abdelbaki, A. Albourine, Elimination des colorants de l'industrie des textiles par adsorption sur des support naturels modifiés, (2014)
- [24] F. Ouazani, A. Iddou, A. Aziz, Adsorption isotherme du colorant industriel « NOIR BEZAKTIV » en solution aqueuse, 47-56 (2017)
- [25] K. Kifline Milebudi, K. K. M. Anatole, N. V. Philippe, B. I. LOPAK, E.B. Gracien, M. M. Blaise, Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis manni* Naudin, 558-575, (2018)

Références Bibliographique

- [26] B. F. Mekhalef, K. Smail, L. Abdelkader , D.B. Kumar , Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois, 31(2), 109–126, (2018)
- [27] A. Rahmah Hashim , A. Mirza Oda , O. Alaa Rasheed , M. Ameer Salem, M. Teeba, Study of Adsorption Characteristics a Low-Cost Sawdust for the Removal of Direct Blue 85 Dye from Aqueous Solutions, 724 – 732, (2018)
- [28] H. Rosalyza, Y. Wong Jie, C. Chong Chi , J. Nur Farhana , J. Rohayu , A. Aishah, S. Herma Dina, Methylene Blue Adsorption onto Cockle Shells-Treated Banana Pith: Optimization, Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Studies, 368 – 378, (2020)
- [29] L. Aldes, R. Neza, J. Rabellia, T. Tarmizi, H. Nurlisa, High Reusability of NiAl LDH/Biochar Composite in the Removal Methylene Blue from Aqueous Solution, 421 – 434, (2021)

Résumé

L'étude a pour objectif l'application de matériaux d'origine biologique dans le domaine de l'épuration des eaux usées. L'étude s'est intéressée à la modélisation cinétique et à l'établissement des isothermes d'adsorption afin d'estimer la capacité d'adsorption maximale des matériaux. Donc, dans ce travail nous avons utilisé le procédé d'adsorption pour éliminer un colorant industriel dans un milieu aqueux. Les résultats obtenus ont permis de déterminer la cinétique d'adsorption qui est du second ordre à la vue des coefficients de corrélation et à l'adéquation de la capacité expérimentale à la capacité calculée. Quant aux isothermes d'adsorption le modèle le plus adéquat est celui de Nernst connu pour le partage du soluté entre la phase solide et la phase liquide. Les modèles d'adsorption selon Freundlich et Langmuir ne sont pas adéquats.

Mots clés : Eaux usées, colorant, matériaux naturels, adsorption, modèle de Nernst.

Abstract

The objective of the study is the application of materials of biological origin in the field of wastewater treatment. The study looked at kinetic modeling and the establishment of absorption isotherms in order to estimate the maximum absorption capacity of materials. So in this work we used the adsorption process to remove an industrial dye in an aqueous medium. The results obtained made it possible to determine the adsorption kinetics which is second order in view of the correlation coefficients and the adequacy of the experimental capacity to the calculated capacity. As for the adsorption isotherms, the most adequate model is that of Nernst known for the partition of the solute between the solid phase and the liquid phase. The adsorption models according to Freundlich and Langmuir are not adequate.

Keywords: Wastewater, dye, natural materials, adsorption, Nernst model.

ملخص

الهدف من الدراسة هو تطبيق مواد أصل بيولوجي في مجال معالجة مياه الصرف الصحي. تناولت الدراسة النمذجة الحركية وتأسيس متساوي درجة حرارة الامتصاص من أجل تقدير قدرة امتصاص المواد القسوى. لذلك في هذا العمل استخدمنا عملية الامتزاز لإزالة الصبغة الصناعية في وسط مائي. أتاحت النتائج التي تم الحصول عليها تحديد حركية الامتزاز وهي الدرجة الثانية في ضوء معاملات الارتباط وكفاية السعة التجريبية للقدرة المحسوبة. أما بالنسبة لتساوي حرارة الامتزاز ، فإن أنسب نموذج هو نموذج Nernst المعروف بتقسيم المذاب بين الطور الصلب والمرحلة السائلة. نماذج الامتزاز وفقاً لـ Freundlich و Langmuir ليست كافية.

الكلمات المفتاحية: مياه الصرف الصحي ، صبغ ، مواد طبيعية ، امتصاص ، نموذج Nernst