

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE d'ORAN Mohamed
Boudiaf



FACULTE D'ARCHITECTURE ET DE GENIE CIVIL
DEPARTEMENT D'HYDRAULIQUE

École doctorale : Construction et aménagement de l'espace
Option : Hydraulique

MEMOIRE
Présenté par

M^r. BELGHAOUTI TAYEB

Pour l'obtention du diplôme de Magister en Hydraulique

Thème

**Caractérisation physico-chimique et valorisation
d'une boue de station d'épuration**

Soutenu le / / devant la commission d'examen composée de :

Président	M ^r BEKKA Ahmed.	Professeur	USTO
Encadreur	M ^{me} MOKHTARI- BELKHADEM Fatiha	Maitre de conférences. A	USTO
Co-encadreur	M ^{me} KOUADRI HABBAZ Mazouri	Maitre assistante. A	USTO
Examineur	M ^r KHALDI Abdelkrim	Maitre de conférences. A	USTO
Examineur	M ^r BOUDJENANE Nasr-edinne	Maitre de conférences. A	USTO

Année universitaire : 2012/2013

Remerciements

Avant de présenter les résultats de ce modeste travail, qu'il me soit permis de remercier tous ceux ou celles qui ont contribué de près ou de loin à sa réalisation soit au niveau scientifique mais aussi personnel, et sans qui, mon travail n'aurait pu aboutir.

Je remercie avant tout Allah tout puissant, de m'avoir guidé toutes ces années d'études et de m'avoir donné la volonté, la patience, le courage pour terminer ce travail.

*Mes remerciements vont d'abord à mes promoteurs Mmes **M·Kouadri Habbaz** et **F·Belkhadem**, pour avoir accepté de diriger ce travail tout le long de sa réalisation, leur patience et leurs encouragements.*

*Je tiens à présenter mes sincères remerciements à Monsieur **BEKKA Ahmed**, qui m'a fait l'honneur de présider le jury.*

*À Monsieur **BOUDJENANE Nasr-eddine**, d'avoir accepté de juger ce modeste travail, à qui j'exprime ma profonde reconnaissance.*

*Je porte toute ma gratitude à Monsieur **KHALDI Abdelkrim**, d'avoir accepté de juger mon travail.*

*Ainsi je tiens à exprimer mes vifs remerciements à monsieur **BELHADRI Manssour** pour son aide autant que chef de notre parcours.*

J'adresse mes remerciements à toute l'équipe du département d'hydraulique: les enseignants - chercheurs, les techniciens et mes collègues pour tous les échanges techniques, scientifiques et pour leur sympathie, leur accueil chaleureux pendant mes années d'étude.

Un grand merci à La petite famille du laboratoire de Chimie des matériaux qui m'a accueilli et intégré pendant toute la durée de ma thèse. Mme K.Sahel et Mr A.Morsli, ont tous contribué à leur manière à ce mémoire.

De nombreuses déterminations ont nécessité l'aide ou la collaboration des techniciens de laboratoires du département d'hydraulique, je profite ainsi pour cette occasion pour remercier

Mme K.Mbarki responsable au niveau du laboratoire de la mécanique du sol.

Mme M.Belhoiri responsable au niveau du laboratoire du génie d'eau

Monsieur N.Boudjenane directeur du laboratoire (RS600) et son équipe

Melle A.Touafek, Mr L.Hammadi et Mr M.Ben aicha pour son aide et orientation.

Aux personnels du laboratoire C.E.T.I.M (BOUMERDES).

Aux personnels du laboratoire L.T.P.O (Oran).

A toutes les personnes, qui ont contribué de loin ou de près à la progression de mon travail.

Merci à ma famille, surtout mon cher frère Abdelmalek

Merci à mon cher amis Aiche Abdellah pour son soutien et ses encouragements.

Et enfin à tous mes ami(e)s surtout les plus proches ; Bekkouche M, Kablia M, moulay K

Dédicace

A mes chers parents

Mon cher frère ABDELMALEK

Mes chères honorables sœurs Fatima et sa fille Reham, Amina, Nour el

Houda et Chaimaa

Mon cher et fidèle frère irremplaçable Aiche Abdellah et sa famille sans

exception

Mon cher ami Bekkouche Mohamed et sa famille sans exception

Mon cher ami kablia mohamed

Mon cher ami Moulay kaour Ben ayade

Mes amis du laboratoire Fatima, Faiza, Nacera, Amina, Ibtissame, Saïd,

Bouabdellah

Sommaire

Résumé	1
Introduction générale	4
Chapitre I : Généralités sur les boues résiduaires	
I-1. Généralités sur les boues résiduaires	5
I-1-1. Introduction	5
I-1-2. Définition	5
I-1-3. Processus d'épuration	5
I-1-4. La composition des boues	7
I-1-5. Techniques de traitements des boues	10
I-1-6. Propriétés des boues	14
I-1-7. Les différentes formes de valorisation des boues	18
I-1-8. Conclusion	19
I-2. Présentation de la Station d'épuration de Chlef (STEP)	20
I-2-1. Généralités	20
I-2-2. Description de la station d'épuration	21
I-2-3. Description détaillée des différents organes de la STEP	24
Chapitre II: Caractérisation de la boue de la station d'épuration	
II-1. Introduction	33
II-2. Caractérisation de la boue	33
II-2-1. Origine de la boue	33
II-2-2. Essais d'identification	34
II-2-2-1. Les caractéristiques physiques	34
II-2-2-2. Les caractéristiques chimiques	44
II-2-2-3. Caractérisation rhéologique de la boue de Chlef	46
II-2-2-4. Caractérisation minéralogique de la boue de Chlef	50
II-3. Conclusion	60
Chapitre III : Adsorption du Bleu de méthylène	
III-1. Introduction	61
III-2. Généralités sur les colorants	62
III-2-1. Introduction	62
III-2-2. Définition des colorants	63
III-2-3. Classification des colorants textiles	64
III-2-4. Les dangers des colorants	68
III-2-5. Toxicité des colorants	68
III-2-6. Elimination des colorants	69
III-3. Généralités sur l'adsorption	70
III-3-1. Définition	70

III-3-2. Les types d'adsorption	71
III-3-3. Isothermes d'adsorption	71
III-3-4. Modélisation des phénomènes d'adsorption	75
III-3-5. Modèles cinétiques	77
III-4. Adsorption du bleu de Méthylène	78
III-4-1. Bleu de méthylène	78
III-4-2. Paramètres influents la fixation	83
III-4-2-1. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la boue de Chlef	83
III-4-2-2. Influence du pH sur la fixation du bleu de méthylène sur la boue de Chlef	85
III-4-2-3. Effet de la masse de matériau sur la fixation du bleu de méthylène	86
III-4-2-4. Effet de la vitesse d'agitation	87
III-4-2-5. Isotherme d'adsorption	87
III-4-2-6. Modèles d'adsorption	89
III-4-2-7. Ordre de la réaction	91
III-4-2-8. Adsorption du bleu de méthylène sur la boue de Chlef traitée	93
III-4-2-9. Discussion générale	95
III-5. Valorisation préliminaire de la boue de Chlef	96
III-5-1. Introduction	96
III-5-2. Ciment portland	96
III-5-3. Clinker	97
III-5-4. Ajouts cimentaires	98
III-5-5. La valorisation de la boue de Chlef	101
Conclusion générale et perspectives	108

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les boues résiduaires

Figure I-1. La situation géographique de la station d'épuration de Chlef	21
Figure I-2. Disposition sur Plan du station d'épuration	22
Figure I-3. Disposition détaillée de la zone de production	22
Figure I 4. Quatre dégrilleurs	24
Figure I-5. Station de relevage	Erreur ! Signet non défini.
Figure I-6. Dessableur et déshuileur	Erreur ! Signet non défini.
Figure I-7. Puits de distribution	Erreur ! Signet non défini.
Figure I-8-a. Bassin d'aération	Erreur ! Signet non défini.
Figure I-8-b. Bassin d'aération vide	Erreur ! Signet non défini.
Figure I-9-a. Décanteur secondaire	Erreur ! Signet non défini.
Figure I-9-b. Décanteur secondaire vide	Erreur ! Signet non défini.
Figure I-10. Bassin de désinfection vide	30
Figure I-11. Épaississeur gravitaire	31
Figure I-12. Lits de séchage	32

Chapitre II : Caractérisation de la boue de la station d'épuration Chlef

Figure II-1. Stockage de la boue de Chlef	33
Figure II-2. Courbe granulométrique de la boue de Chlef.....	36
Figure II-3. Courbe expérimentale exprimant la relation entre la teneur en eau et le nombre de coups.....	40
Figure II-4. Diagramme de plasticité de Casagrande	41
Figure II-5. Rhéomètre rs600 (laboratoire d'hydraulique)	43
Figure II-6. Courbe d'écoulement de la boue de chlef en fonction DE LA concentration massique	48
FIGURE II- 7. Diffractogramme RX de la boue de Chlef brute.....	51
Figure II-8 . spectre IR de la boue de Chlef.....	54
Figure II-9. Le programme de calcination.....	56
FIGURE II-10. Spectre de DRX des echantillons calcines	57
Figure II-11. Spectre de DRX des echantillons traites.....	59

Chapitre III : L'adsorption du bleu de méthylène

FIGURE III-1. Colorant rouge congo	65
Figure III-2. Colorant bleu de capri	65
FIGURE III-3. Fibre de laine ou de soie	66
Figure III-4. Colorant metallifere (complexe 2-1) gris irglan	66
Figure III-5. Classification des isothermes	72
Figure III-6. Les isothermes d'adsorption selon la classification de giles	74
Figure III-7. Le bleu de methylene, ou chlorhydrate de tetramethylthionine	79
Figure III-8. La longueur d'onde maximale du bleu de méthylène	82

Figure III-9. Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène	83
Figure III-10. Influence du temps de contact sur l'évolution de la concentration de colorant	84
Figure III-11. Influence du pH du milieu sur l'évolution de la concentration de colorant.....	85
Figure III-12. Influence de la masse de boue sur l'évolution de la concentration de colorant.....	86
Figure III-13. Influence de la vitesse d'agitation sur l'évolution de la concentration de colorant	87
Figure III-14. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la boue.....	88
Figure III-15. Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la boue de Chlef	89
Figure III-16. Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la boue de Chlef	90
Figure III-17. Modèle cinétique du premier ordre	91
Figure III-18. Modèle cinétique du second ordre	92
Figure III-19. L'adsorption du bleu de méthylène sur la boue de Chlef calcinée	93
Figure III-20. L'adsorption du bleu de méthylène sur la boue traitée	94
Figure III-21. Grains poly-cristallins d'un clinker Portland anhydre.....	97
Figure III-22. Table à chocs pour Prisme de mortier (NF P 15-413).....	104
Figure III-23. Moule a 3 alvéoles pour moules 4 x 4 x 16 cm ³	104
Figure III-24. Appareil CONTROLS pour l'essai de résistance à la flexion	105
Figure III-25. Machine d'essais à la compression au laboratoire L.T.P.O.....	105
Figure III-26. L'évolution de la résistance mécanique (à la Flexion) du ciment composé avec les pourcentages de la boue (0,1 et 5%) aux différents âges (2,7 et 28 jours)	106
Figure III-27. L'évolution de la résistance mécanique (à la compression) du ciment composé avec les pourcentages de la boue (0,1 et 5%) aux différents âges (2,7 et 28 jours).....	107

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les boues résiduaire

Tableau I-1. Composition en éléments utiles des boues	8
Tableau I-2. Caractéristiques techniques de la station	Erreur ! Signet non défini.
Tableau I-3. Caractéristique de l'eau traitée	23

Chapitre II : Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

Tableau II-1. les indices déduit a partir de la courbe granulométrique	38
Tableau II-2. activité des argiles	42
Tableau II-3. Classification des sols d'après Philpomat	44
Tableau II-4. classification des sols selon la teneur en CaCO_3	45
Tableau II-5. Caractérisation rhéologique de la boue de Chlef	49
Tableau II-6. Principales bandes caractéristiques des acides humiques des boues d'épuration	52
Tableau II-7. La composition chimique des boues	55

Chapitre III : L'adsorption du bleu de méthylène

Tableau III-1. Principaux groupe chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	64
Tableau III-2. Domaine d'adsorption des valeurs R_L	76
Tableau III-3. Terme exponentiel caractérisant l'affinité du soluté pour l'adsorbant	76
Tableau III-4. Constantes de Langmuir et de Freundlich pour le colorant adsorbé sur la boue de Chlef	90
Tableau III-5. Constantes cinétiques du premier ordre et du second ordre	92
Tableau III-6. Composition chimique du clinker Portland.....	97
Tableau III-7. Composition minéralogique du clinker	98
Tableau III-8. Classification des ajouts selon leur réactivité	99
Tableau III-9. La valeur du bleu de méthylène de la boue de Chlef a différents conditions.	101
Tableau III-10. Compositions chimiques de la boue de Chlef	102
Tableau III-11. Compositions chimiques du clinker et du gypse	102
Tableau III-12. Limites de temps	104

Liste des symboles

- ✓ **MS** : matière sèche.
- ✓ **MES** : matières en suspension.
- ✓ **ETM** : les éléments de traces métalliques.
- ✓ **CTO** : les composés de traces organiques.
- ✓ **OVH** : oxydation par voie humide.
- ✓ **DCO** : demande chimique en oxygène.
- ✓ **DBO** : demande biologique en oxygène.
- ✓ **PT** : phosphore total.
- ✓ **NTK** : azote total.
- ✓ **eH** : conductivité.
- ✓ **C.H.O.N.S** : Carbone, Hydrogène, Oxygène, Azote, Soufre.
- ✓ **CETIC** : China Electric power technologie import and export corporation.
- ✓ **B.Chf** : boue de Chlef.
- ✓ **W** : la teneur en eau naturelle.
- ✓ γ_s : le poids spécifique.
- ✓ **d₅₀** : le diamètre correspondant à 50 % de tamisas.
- ✓ **d₇₅** : le diamètre correspondant à 75 % de tamisas.
- ✓ **d₆₀** : le diamètre correspondant à 60 % de tamisas.
- ✓ **d₃₀** : le diamètre correspondant à 30 % de tamisas.
- ✓ **d₂₅** : le diamètre correspondant à 25 % de tamisas.
- ✓ **d₁₀** : le diamètre correspondant à 10 % de tamisas.
- ✓ **Cu** : coefficient de Hazen.
- ✓ **Cc** : coefficient de courbure.
- ✓ **S₀** : indice de classement.
- ✓ **S_K** : indice d'asymétrie.
- ✓ **W_L** : limite de liquidité.
- ✓ **W_P** : limite de plasticité.
- ✓ **I_P** : indice de plasticité.
- ✓ **I_L** : indice de liquidité.
- ✓ **A_C** : activité des argiles.
- ✓ **V_B** : valeur du bleu de méthylène.
- ✓ **S.S.T** : surface spécifique totale.
- ✓ μ_{app} : viscosité apparente.
- ✓ τ : contrainte de cisaillement.
- ✓ τ_0 : Seuil de contrainte.
- ✓ $\dot{\epsilon}$: gradient de vitesse.
- ✓ τ_B : contrainte de Bingham
- ✓ η_B : Viscosité de Bingham
- ✓ **CETIM** : centre d'études et de services technologique de l'industrie des matériaux de construction

- ✓ S_s : surface spécifique.
- ✓ K_L : constante de Langmuir.
- ✓ R_L : constante de Lagergren.
- ✓ K_f : constante de Freundlich.
- ✓ K_1 : constante de vitesse du premier ordre.
- ✓ k_2 : la constante de vitesse apparente du second ordre.
- ✓ K_{diff} : la constante de vitesse de diffusion intra particulaire.
- ✓ λ_{max} : la longueur d'onde maximale
- ✓ C_0 : la concentration initiale du colorant.
- ✓ C_f : concentration du colorant à l'équilibre.
- ✓ Q_e : la quantité adsorbée du colorant à l'équilibre.

Résumé

L'épuration des eaux usées génère plusieurs sous-produits constitués principalement par les boues. A l'heure où les conditions d'admission en décharge se renforcent, les quantités de boues résiduaires urbaines et industrielles ne font que croître. La conjugaison de ces deux facteurs pose d'importants défis pour l'avenir, et rend impérative la maîtrise du devenir des boues.

La valorisation des boues est souvent aléatoire et leur évacuation constitue presque toujours une charge d'exploitation. Il faut d'une part limiter le coût sur le plan économique tout en protégeant l'environnement par le développement de solutions provoquant le minimum de nuisances.

A cet effet, notre travail débute par la caractérisation géotechnique (granulométrie, les limites d'Atterberg,...etc.), rhéologique, et physico-chimique (DRX, IR,...etc.) de la boue de la station d'épuration de Chlef. Ces premiers résultats constituent une approche sur sa constitution minéralogique.

La valorisation de cette boue est en fonction de son comportement vis-à-vis d'une solution de Bleu de Méthylène sachant que c'est l'un des paramètres les plus importants du Génie Civil. Pour cela on s'est intéressé à l'adsorption de ce colorant sur la Boue de Chlef en étudiant certains paramètres telsque la cinétique, le pH, la masse ...etc).

Les résultats de l'interaction de la boue avec le Bleu de Méthylène montrent que la cinétique d'adsorption est du deuxième ordre et elle est très rapide avec un rendement de 95,3 %, selon le modèle de Langmuir.

Les premiers résultats de la valorisation de notre boue comme un additif dans la fabrication du ciment portland sont encourageants et satisfaisants.

Mots clefs : Boue, Diffraction des RX, Rhéologie, Adsorption, Bleu de méthylène.

Abstract

The wastewater treatment generates several by-products consisting primarily by sludge. Nowadays, that the conditions of landfilling became stricter and that the quantities of municipal and industrial sludge are continually growing up, The combination of these two factors became significant challenges for the future, and this imposes on us the determination of the sludge future.

Recycling or re-using sludge is often done at random and cote a lot. As a result we should limit the cost at the economic level as we should protect the environment through the development of less damaging.

For this purpose, our work begins with the determination of the geotechnical characteristics (size distribution, Atterberg limits, etc ...). Rheological and physico-chemical (XRD, IR, etc. ...) of the sludge of the Chlef waste water treatment station, in order to determine its mineralogical composition.

The valorisation of this sludge is according to its behavior vis-à-vis a solution of Methylene blue, Knowing that is one of the parameters of the more important Civil engineering. For this we interested in the adsorption of the dye on the sludge of Chlef studying certain parameters such as kinetics, pH, weight etc. ...).

The results of the interaction of sludge with Methylene Blue showed that the adsorption kinetics is very fast and is at a second grade and with a capacity of 95,3 %, according to the Langmuir model.

The first results of the valuation of our mud as an additive in the manufacture of portland cement are encouraging and satisfactory.

Keys words : sludge , X-ray diffraction (XRD), Rheologie , Adsorption , Methylene blue

ملخص

إن معالجة مياه الصرف الصحي يولد العديد من المنتجات تتكون أساسًا من الحمأة، وفي وقتنا الراهن أصبحت شروط التفريغ صارمة وفي المقابل كميات الحمأة الحضرية والصناعية في تزايد مستمر، وأصبح الجمع بين هذين العاملين يشكل تحديات كبيرة للمستقبل وهذا ما يُجتم علينا تحديد مستقبل الحمأة.

إن إعادة استغلال الحمأة أو تدويرها يتم في كثير من الأحيان بشكل عشوائي والتخلص منها يشكل دائما كلفة اضافية، لذلك يجب أن نحد من جهة التكاليف على الصعيد الاقتصادي وأن نحمي المحيط؛ وذلك بتطوير حلول تُخفف أقل الأضرار.

ولهذه الغاية يبدأ عملنا بتحديد الخصائص الجيوتقنية (التحليل الحيبي، حدود اتريرج.. الخ)، الريولوجية والفيزيائية-الكيميائية (الأشعة السينية والأشعة ما فوق الحمراء.. الخ). ومن خلال هذه النتائج نكوّن نظرة عن تركيبها المعدني.

إعادة استغلال الحمأة مرتبط بتفاعلها مع أزرق المثيلين باعتباره أحد أهم العوامل في الهندسة المدنية من أجل هذا ندرس امتصاص هذا الصبغ من طرف الحمأة الخاصة بمحطة معالجة مياه الصرف الصحي لولاية الشلف كما ندرس بعض العوامل المؤثرة (درجة الحموضة، حركية التفاعل، الكتلة.. الخ).

إنّ نتائج تفاعل الحمأة مع أزرق المثيلين أثبتت أنّ حركية التفاعل من الدرجة الثانية، جد سريعة مع مردود يصل إلى نسبة 95,3% وتتبع نموذج لنغيمير.

كما أنّ النتائج الأولية لإعادة استغلال الحمأة كإضافة في صناعة الإسمنت البورتلوندي هي نتائج مُرضية ومشجعة.

الكلمات المفتاحية: الحمأة، الأشعة السينية، الريولوجيا، الامتصاص، أزرق المثيلين .

Introduction Générale

Les accroissements démographiques, économiques et urbains sont à l'origine de différentes sources de pollution environnementale (pollution atmosphérique, pollution des eaux de surfaces et profondes, pollution du sol...etc), et ce, en particulier dans les pays en développement moins préoccupés et moins sensibilisés par les risques sanitaires concomitants. Parmi ces sources de pollution la production des eaux usées souvent rejetées dans le milieu récepteur (mer, rivières, sols) sans traitement préalable, génère de nombreuses maladies hydriques et une propagation des épidémies.

Quelque soit le système d'épuration adopté, le traitement des eaux usées s'accompagne d'une production de quantités de boues non négligeables dont il faut se débarrasser. Plusieurs filières existent pour l'élimination de ces boues, mais le choix doit être tributaire du coût d'installation, de leurs origines, de la valeur ajoutée du produit qui en résulte et de l'impact que pourrait avoir la filière retenue sur l'environnement. La mise en décharge (appelée aussi stockage) s'avère une technique peu valorisante et légalement interdite dans de nombreux pays. L'incinération de boues à un coût prohibitif, présente un risque lié à l'impact de gaz toxiques sur l'environnement tel que celui de la dioxine [1]

Vue, l'importance acquise à la boue et le danger qui entoure son utilisation, Le but de ce travail est la caractérisation physico-chimique, rhéologique et la valorisation de la boue de Chlef. Pour cela, ce mémoire comporte trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique des boues résiduelles d'une part et d'autre part, à la station d'épuration de la wilaya de Chlef.
- Les études physico-chimiques et rhéologiques de la boue font l'objet du second chapitre.
- Le troisième volet consiste à l'adsorption du bleu de méthylène sur la boue de Chlef suivie par des essais préliminaires afin de valoriser ce matériau. Ce mémoire est achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur les boues résiduaires

I-1. Généralités sur les boues résiduaires**I-1-1. Introduction**

Les stations d'épuration urbaines assurent le traitement des eaux usées urbaines et/ou industrielles acheminées par les réseaux d'assainissement. Ce traitement, s'il a pour objet, le rejet d'une eau épurée acceptable par le milieu récepteur, produit également un résidu polluant, désigné sous le terme de boues d'épuration [2]

I-1-2. Définition

Les boues sont définies comme un mélange d'eau et de matières solides, séparé par des procédés naturels ou artificiels des divers types d'eau qui le contiennent. Elles sont issues du traitement des eaux usées domestiques et/ou industrielles. En effet, l'eau consommée ou utilisée par l'homme à l'échelle domestique ou industrielle génère inévitablement des déchets. Les eaux usées sont recueillies par les égouts et dirigées vers les stations d'épuration afin d'être purifiées avant leur réintroduction dans le milieu naturel [2]

I-1-3. Processus d'épuration

Le processus d'épuration des eaux usées comprend trois grandes étapes ; le prétraitement, les traitements primaires et secondaires parfois suivis par un quatrième niveau de traitement, appelé traitement tertiaire.

I-1-3-1. Prétraitement

Après collecte et acheminement vers les stations d'épuration, le processus d'épuration des eaux usées peut débuter. A ce stade, elles contiennent de nombreuses matières très hétérogènes, potentiellement dangereuses pour les machines. La première étape de traitement consiste en un prétraitement visant à éliminer les déchets volumineux susceptibles d'endommager les équipements, par simples procédés de séparation physique. Ainsi, on y retrouve une étape de dégrillage, retenant ainsi les matières les plus volumineuses. L'étape de dessablage vient ensuite débarrasser les eaux usées des sables et graviers.

Une étape de dégraissage (ou encore appelée déshuilage) vient parachever ces prétraitements. Elle consiste à racler les particules graisseuses se trouvant en surfaces des eaux naturellement ou par flottation via une injection d'air au fond de l'ouvrage.

I-1-3-2. Traitement primaire

Une fois ces étapes de dégrossissage réalisées, les eaux usées vont subir des procédés physiques ou physico-chimiques visant à éliminer, par décantation la charge de matière organique et minérale en suspension. C'est ce que l'on appelle le traitement primaire. Ces traitements ne permettent d'obtenir qu'une épuration partielle des eaux usées. L'eau va alors passer dans des bassins décanteurs, à faible vitesse permettant ainsi, la sédimentation des particules au fond des décanteurs, et leur enlèvement via des pompes.

Une étape de coagulation-floculation préalable à la décantation permet d'améliorer l'épuration. Cette technique comporte une première phase d'adjonction d'un réactif (sels de fer ou d'aluminium) provoque l'agglomération des particules en suspension, ainsi que leur chute au fond de l'ouvrage, 90% des matières en suspension peuvent alors être éliminées [3]

I-1-3-3. Traitement secondaire

Les étapes de traitement primaire permettent l'enlèvement des matières en suspension, l'eau n'est pour autant pas traitée complètement. Une certaine quantité de matière organique dissoute est toujours contenue dans l'eau. Le traitement secondaire, qui fait suite au traitement primaire dans le déroulement séquentiel des procédés d'épuration des eaux usées, vise à épurer l'eau, en réutilisant les méthodes d'autoépuration existant naturellement. Les bactéries présentes dans l'eau vont, en effet, être mises à la contribution pour dégrader la matière organique. Il existe différents systèmes parachevant le traitement biologique.

I-1-3-4. Traitement tertiaire

A l'issue du traitement secondaire, l'eau traitée est parfois directement rejetée en milieu naturel. Autrement, elle subit un troisième niveau de traitement, visant soit la réutilisation directe à des fins agricoles ou industrielles.

Ainsi en fonction des processus de traitement d'épuration des eaux usées, trois grandes catégories de boues peuvent être distinguées :

- Les boues de traitement primaire : Elles sont produites par simple décantation des matières en suspension (MES) contenues dans les eaux usées.
- Les boues de traitement physico-chimique : Les boues de **traitement physico-chimique**, ou **boues secondaires**, sont issues de l'agglomération des matières organiques particulaires ou colloïdales contenues dans les eaux par l'addition d'un réactif coagulant

dont les plus courants sont les acides , les bases et les sulfates d'aluminium ou de fer, les chlorures ferreux ou ferriques, etc. Les boues sont ensuite séparées par décantation.

- Les boues de traitement biologique: Elles sont essentiellement formées par les résidus de bactéries « cultivées » dans les ouvrages d'épuration. Ces bactéries se nourrissent des matières organiques contenues dans les eaux usées et les digèrent.

D'une façon générale, les boues sont composées de particules solides non retenues par les prétraitements. Elles sont essentiellement composées d'eau, de matières organiques non dégradées, de matières minérales dissoutes ou insolubles et d'éléments indésirables tels que les éléments de traces métalliques (ETM) et les composés de traces organiques (CTO). Les CTO des boues sont plus ou moins dégradés par l'activité microbologique du sol. Cependant, au même titre que les ETM, les CTO peuvent devenir toxiques à haute dose pour les organismes des sols.

En raison de leur instabilité biologique, les boues doivent faire l'objet de traitements supplémentaires indispensables pour réduire leur teneur en eau, pour stabiliser la matière organique. Une réduction des teneurs en eau des boues est nécessaire pour diminuer la quantité stockée et pour améliorer leurs caractéristiques physiques par épaissement. Cet épaissement peut se faire par voie gravitaire, par voie mécanique (égouttage, flottation, table d'égouttage, centrifugation), par déshydratation (centrifugation, filtre à bande ou sur filtres-presses) ou encore par séchage (évaporation par voie naturelle ou thermique) [3]

I-1-4. La composition des boues

La composition exacte des boues varie en fonction de l'origine des eaux usées, de la période de l'année et du type de traitement et du conditionnement pratiqué dans la station d'épuration [4]

En général, Trois sortes d'éléments sont présentes dans les boues :

- Des éléments utiles.
- Des éléments indésirables (Contaminants chimiques inorganiques et organiques).
- Des micro-organismes pathogènes.

I-1-4-1. Les éléments utiles

La valorisation des boues en agriculture est intéressante, tant par les quantités de matière organique qu'elles contiennent que par la présence en quantité appréciable d'éléments fertilisants. Le tableau ci-dessous donne la composition en éléments les plus communément.

Tableau (I.1): Composition en éléments utiles des boues [3]

Type de boue les éléments utiles	Boues compostées	Boues liquides	Boues pâteuses	Boues sèches	Boues chaulées
Teneur en matières sèches MS	40-60	2-à 6	18-22	90-95	25-40
Teneur en matière organiques %MS	80-90	65-70	65-70	50-70	30-40
Teneur en matières minérales% MS	10-20	30-35	30-50	30-50	60-70
pH	6-7	6,5-7	7-8	6-8	9-12
Rapport Carbone / azote(C / N)	15-25	4-5	5-6	4-6	8-11
Azote (Kg N/T brute)	5-9	2-4	8-12	30-50	6-10
Phosphore(kg P ₂ O ₅ /T brute)	6-8	2-3	6-9	50-70	6-10
Potassium (kg K ₂ O/T brute)	1-2	0,9	0.8	5	1
Chaux(Kg CaO/T brute)	10-30	1-3	5-15	40-60	60-90

I-1-4-1-1. Eléments fertilisants

Selon la dose appliquée, les boues peuvent couvrir, en partie ou en totalité, les besoins des cultures en azote, en phosphore, en magnésie, calcium et en soufre ou peuvent aussi corriger les carences à l'exception de celle en potassium [5-7]

Les boues contiennent des quantités appréciables d'éléments fertilisants :

- L'azote, de 4 à 6 % de matière sèche (MS).
- Le phosphore, de 3 à 8 % de MS.
- Potassium et Magnésium, très faibles teneurs (0.5 à 1.5 % de MS).
- Calcium de 4 à 7 % de MS [8]

I-1-4-1.2. Matière organique

La matière organique est estimée par la perte au four à environ 450° C, elle est par définition la différence entre la matière sèche et les cendres [9]. La concentration en matière organique peut varier de 30 à 80 %. Elle est constituée de matières particulières éliminées par gravité dans les boues primaires, de lipides (6 à 19 % de la matière organique), de polysaccharides, de protéines et des acides aminés (jusqu'à 33% de la matière organique), de la lignine, ainsi que des produits de métabolisation et des corps microbiens [3,10-12]

I-1-4-2. Les éléments indésirables (contaminants chimiques inorganiques et organiques)

Ces mêmes éléments traces métalliques (cuivre, le zinc, le chrome et le nickel) indispensables au développement des végétaux et des animaux peuvent se révéler toxiques à trop fortes doses [13,14], d'autres tels que le cadmium et le plomb ce sont des éléments toxiques potentiels [15,16]. Aussi, dans les boues, une multitude de polluants organiques peut se trouver en concentrations, en général de l'ordre de quelque micro gramme par kilogramme de matière sèche ($\mu\text{g}/\text{kg MS}$) [17,18]

La nature et la concentration des eaux usées en polluants organiques et inorganiques sont très dépendantes des activités raccordées au réseau. L'essentiel des contaminations chimiques vient des rejets industriels et dans une moindre mesure des rejets domestiques (utilisation de solvants, déchets de bricolage...). Du fait de la décantation lors du traitement, ces contaminants chimiques se retrouvent dans les boues à de très grandes concentrations par rapport aux eaux usées [19]

I-1-4-3. Les micro-organismes pathogènes

Les boues dépurées contiennent des micro-organismes vivants en provenance des eaux usées et des processus de traitement, qui jouent un rôle essentiel dans les procédés d'épuration. Seule, une infime partie est pathogène (virus, bactéries, protozoaires, champignons, helminthes,... etc.) et provient en majorité des excréments humains ou animaux [9,20]

I-1-5. Techniques de traitements des boues

Quel que soit le mode d'épuration des eaux, les boues sont initialement constituées d'eau, de matière organique fraîche très fermentescible, et des matières minérales dissoutes ou insolubles [21]

Selon le but de leur utilisation, des traitements complémentaires sont appliqués pour :

- Réduire leur teneur en eau et leur volume et d'éviter la putréfaction de la matière organique facilement décomposable [9]
- Stabiliser la matière organique en diminuant sa fermentescibilité.
- Pour les hygiéniser, si nécessaire détruire les micro-organismes pathogènes.

I-1-5-1. Procédés de réduction de la teneur en eau

Pour réduire les volumes à manipuler, différents procédés sont mis en œuvre comprenant, par ordre croissant d'efficacité et de coût, l'épaississement, la déshydratation et le séchage [22]

En amont de ces procédés, des traitements dits de conditionnement sont souvent utilisés pour favoriser la séparation liquide-solide.

I-1-5-1-1. L'épaississement

L'épaississement est la première étape du traitement par concentration, il réduit le volume à transférer sur la filière et permet d'obtenir une boue dont la concentration varie de 15 à 100 g/l. elle peut être donc pompée. L'épaississement peut être statique ou dynamique.

- a. L'épaississement statique gravitaire

Il s'effectue par décantation dans une cuve cylindrique à fond conique, sous la seule action de la pesanteur, la boue épaissie est évacuée par le bas.

- b. L'épaississement dynamique [23]

Il est réalisé sous l'action de forces mécaniques, et s'effectue selon différentes méthodes :

- ✓ **Par flottation** : de fines bulles d'air permettent à la boue de remonter en surface, par captation. Ce procédé est principalement réservé aux boues biologiques de faible densité.
- ✓ **Par égouttage** : la boue floculée est épaissie par égouttage sur une toile filtrante.
- ✓ **Par centrifugation** : la boue floculée est épaissie sous l'effet de la force centrifuge.

I-1-5-1-2. La déshydratation

La déshydratation constitue la deuxième étape de réduction du volume des boues. Elle correspond en fait, à une forte augmentation de la siccité (30 à 40 % de matière sèche), et modifier l'état physique des boues, celles ci passent de l'état liquide à l'état pâteux ou solide. Généralement, une boue est jugée apte à être déshydratée lorsque sa concentration est au minimum de 15g/l [23,24]. Les techniques d'hydratation sont :

- **a. Séchage par des procédés mécaniques (déshydratation mécaniques)**

On distingue deux modes de déshydratation mécanique:

✓ **La déshydratation sur décanteuse centrifuge**

L'eau est séparée de la boue sous l'effet d'une accélération de plusieurs milliers de gramme en termes de siccité, cette technique permet généralement d'obtenir de meilleures performances que le filtre à bandes.

✓ **La déshydratation par filtration** : Il existe deux techniques,

- Sur filtre à bande : la boue flocculée est déshydratée par compression et cisaillement entre deux toiles.
- Sur filtre à plateau : la boue conditionnée est déshydratée par compression entre deux plateaux [25]

- **b. Séchage sur lit**

La technique des lits de séchage se pratique à l'air libre sur des boues liquides et combine l'évaporation naturelle et le drainage de l'eau libre à travers une couche filtrante de sable ou de graviers. Ce système extensif donne des boues solides à 35 – 40 % de siccité mais reste fort dépendant des conditions météorologiques [26]

I-1-5-2. Stabilisation des boues

La stabilisation consiste à réduire le volume, le pouvoir fermentescible des boues (odeur) issues de l'épuration biologique, mais aussi à les pasteuriser afin d'éliminer les germes bactériens (hygiénisation) pour pouvoir les valoriser [27]

Les traitements de stabilisation utilisés sont de type biologique, chimique ou thermique. Ils s'appliquent aux boues mixtes fraîches, aux boues secondaires ou à l'ensemble des boues [28]

I-1-5-2-1. Stabilisation biologique

Elle réduit la teneur des boues en matières fermentescibles. La stabilisation biologique se fait soit par :

➤ **Voie aérobie (en présence d'oxygène)**

Dans les bassins d'aération, jusqu'à l'obtention des boues à une teneur non négligeable en oxygène et biologiquement stable. Le taux de réduction de la matière organique varie entre 20 et 35% [29]

➤ **Voie anaérobie (absence d'oxygène)**

Dans les digesteurs avec production d'un biogaz riche en méthane, on obtient des boues « digérées », encore appelées « Anaérobies » ou « stabilisées anaérobies » le taux de réduction de la matière organique est de 30 à 50%.

➤ **Le compostage**

Le compostage constitue un procédé particulier de stabilisation biologique aérobie. Il se réalise de préférence sur des boues déjà déshydratées de façon à économiser l'approvisionnement en support de compostage, les boues n'étant pas auto-compostables.

Les boues compostées ont un aspect de « terreau » et présentent une structure solide, elles sont stables. On constate actuellement un fort regain d'intérêt pour cette technique en raison des nouvelles données réglementaires et économiques concernant la gestion des déchets.

Le compostage se pratique dans des stations de moyenne taille et ne représente que 2% des tonnages des boues [30]

I-1-5-2-2. La stabilisation chimique

➤ **Le chaulage**

Le chaulage bloque simplement l'activité biologique, et donc l'évolution de la boue, par adjonction d'une quantité importante de chaux (10 à 50 % de la matière sèche, en général 30 %), élevant le pH au delà de 12. La chaux utilisée peut se présenter sous deux formes différentes : Chaux vive (CaO) ou Chaux éteinte (Ca(OH)_2).

Ce traitement apporte un appoint en calcium qui peut être bénéfique lors de la valorisation de la boue. Le chaulage suppose généralement une déshydratation préalable des boues [28,31]

➤ La stabilisation aux nitrites

La stabilisation aux nitrites étant réalisée sur une boue épaissie, les nuisances olfactives sont éliminées dès le début de la filière. La boue peut ensuite être stockée plusieurs mois, sans dégager d'odeurs.

Cette technique permet de stabiliser la boue, mais de l'hygiéniser de façon plus ou moins importante, selon le mode de traitement utilisé :

- Mode de stabilisation+hygiénisation partielle : la boue épaissie est admise dans un milieu acide maintenu à un pH de l'ordre de 3. Elle est alors soumise, pendant un minimum de 30 minutes.

Ce traitement oxyde les composés malodorants (H_2S, \dots) et élimine les agents responsables de la dégradation des matières organiques (action bactéricide).

- Mode de stabilisation+hygiénisation poussée : le principe de fonctionnement est le même que dans le premier cas, mais les paramètres de fonctionnement sont optimisés :
 - pH plus faible, de l'ordre de 2.
 - Temps de séjours plus long, au moins 2 heures.
 - Concentration plus forte en nitrites.

I-1-5-2-3. Le séchage thermique

Il permet une élimination quasi-totale de l'eau, les boues obtenues sont pulvérulentes ou en granulés, mais en raison du coût énergétique, ce procédé reste peu utilisé.

Deux grands procédés de séchages sont couramment utilisés

- Le séchage direct : la boue est séchée par contact avec un gaz chaud.
- Le séchage indirect : la boue est séchée par contact avec une paroi chauffée par un fluide.

I-1-5-3. L'oxydation thermique

L'oxydation thermique est la filière qui répond le mieux aux critères de réduction de volume et d'hygiénisation. La boue est alors complètement minéralisée et les germes pathogènes détruites.

Il existe deux types d'oxydations :

En phase gazeuse : incinération et co-incinération.

En phase liquide : oxydation par voie humide (OVH).

I-1-5-3-1. L'incinération dans un four spécifique

Cette opération s'effectue généralement dans un four à lit de sable fluidisé, une combustion efficace en phase gaz, nécessite un temps de séjours contrôlés, une température optimale et uniforme, ainsi qu'une turbulence élevée.

I-1-5-3-2. La co-incinération avec les ordures ménagères

L'opération s'effectue, soit par pulvérisation d'une boue à 25 % de siccité directement dans le four d'ordures ménagères, soit par mélange d'une boue séchée (60 à 98% de siccité) avec les déchets ménagères [23,32]

I-1-6. Propriétés des boues

I-1-6-1. Propriétés physiques des boues

Les boues d'origine primaires ou secondaire se présentent sous forme d'un liquide contenant des particules homogènes en suspension, leur volume représente de 0.05 à 0.5% du volume d'eau traité pour les boues fraîches alors qu'il est légèrement inférieur pour les boues activées et autres procédés biologiques. La floculation permet d'augmenter le volume des boues particulièrement, leur poids de 10% environ.

La couleur de boues varie entre le brun et le gris, leur odeur est souvent très désagréable car ce sont des produits facilement fermentescibles et il y a un début de décomposition pour leurs traitements ultérieurs [33]

➤ La teneur en matière sèche

Il s'agit de mesurer le poids des résidus sec après chauffage à 105°C jusqu'au poids constant, on l'exprime généralement en pourcentage, celui-ci varie de 3 à 8 % de matière sèche.

La concentration en matière sèche permet de connaître la quantité de boue à traiter, quel que soit son niveau de concentration dans la filière de traitement [23,34]

➤ La teneur en matière volatiles

Ce paramètre livre une précieuse indication sur le degré de stabilisation de la boue et son aptitude à divers traitements (déshydratation, incinération...), plus le taux de matière volatile est faible, plus la boue est facile à épaissir ou à déshydrater, mais plus son exothermicité en incinération est faible.

On mesure cette teneur par la différence entre le poids de boues sèches (105°C) et celui de cette même boue après chauffage jusqu'au poids constant à 550°C, cette teneur varie de 60 à 85% des matières sèches [23,34]

➤ **Teneur en eau**

L'eau contenue dans les boues se présente sous quatre grandes classes :

- L'eau libre qui s'élimine facilement par filtration ou décantation.
- L'eau interstitielle : C'est l'eau prisonnière des enchevêtrements des polymères ou enfermée dans les pores des floccs suite à l'agglomération des particules. Cette fraction est liée à la surface des particules solides par des liaisons hydrogènes fortes.
- L'eau vicinale représente une épaisseur équivalente à une dizaine de molécules d'eau autour des particules. Elle est éliminée par séchage thermique.
- L'eau d'hydratation : C'est la fraction d'eau chimiquement liée aux particules. Elle ne peut être éliminée que par des dépenses très importantes d'énergie thermique [34]

➤ **La viscosité**

Les boues ne sont pas des fluides newtonien, on mesure leur viscosité expérimentalement par des viscosimètres en fonction de la contrainte de cisaillement, cette viscosité permet de définir leurs caractères thixotropiques (aptitude à se prendre en masse au repos et devenir fluide après brassage) qui est important pour leur transport [35]

➤ **La charge spécifique**

Ce paramètre permet de mesurer l'aptitude à la décantation des boues, il est exprimé en (Kg/m²/j). C'est la quantité de la matière sèche décantée sur l'unité de surface, cette charge dépend de la teneur en matière volatile [35]

➤ **La résistance spécifique**

Il s'agit de mesurer l'aptitude à la filtration des boues sous une pression donnée, cette résistance s'exprime en m²/kg [35,36]

➤ La compressibilité

Lorsqu'on fait croître la pression au dessus d'un filtre, on obtient un écrasement du gâteau et une augmentation de la résistance à la filtration, la représentation logarithmique de la résistance spécifique en fonction de la pression augmente et atteint des valeurs de l'ordre de 10 bars, la filtration de l'eau contenue dans les boues est pratiquement bloquée, on atteint alors la siccité limite [37]

➤ Les pouvoirs calorifiques

Les teneurs en matières organiques, leurs donnent une aptitude à la combustion non négligeable qui permet de les incinérer [35]

I-1-6-2. Propriétés chimiques

Les boues contiennent certains éléments utiles à la croissance des plantes (N, P₂O₅, K₂O, Mg). Ce sont des substances qui favorisent la croissance des plantes et donc elles sont d'une très grande importance pour l'utilisation agricole. Par ailleurs, les boues contiennent en faible quantité, de nombreux produits qui peuvent être toxiques pour les plantes (le bore, par exemple), et présentent des inconvénients ou même des dangers pour l'homme.

On peut faire appel à d'autres propriétés tels que :

- demande chimique en Oxygène (DCO), demande biologique en Oxygène (DBO), phosphore total (PT), azote total (NTK).
- Température, pH, potentiel d'oxydoréduction (eH), conductivité
- C.H.O.N.S (Carbone, Hydrogène, Oxygène, Azote, Soufre).
- AGV, alcalinité en CaCO₃.

I-1-6-3. Les propriétés bactériologiques

Les analyses biologiques sont importantes pour les boues qui proviennent des eaux usées urbaines et qui seront valorisées dans la filière agricole : les excréta humains peuvent en effet contenir des germes pathogènes, et les traitements d'épuration ne sont pas capables de les éliminer complètement [38]

Les eaux usées contiennent une flore et une faune variées qu'on retrouve en partie dans les boues. Le traitement biologique des eaux usées en modifie la composition biologique par la multiplication de certaines espèces aux dépens des autres [39]

➤ Les bactéries

On dénombre de très nombreux types de bactéries dans les boues ; une partie de celles-ci d'origine fécale et certaines proviennent de porteurs de germes, elles peuvent donc être pathogènes. On peut classer les bactéries en quatre groupes :

- Aérobie strictes qui ne se développent qu'en présence d'air, elles sont nombreuses dans les boues activées.
- Aérobie facultatives qui peuvent se développer en anaérobiose par consommation de l'oxygène contenu dans la matière organique (ex *aéromonas*).
- Anaérobies facultatives qui peuvent supporter la présence de l'air mais ne se développent que grâce à des processus anaérobies (ex *lactobacillus*),
- Anaérobies strictes dont le développement ne s'effectue qu'en anaérobioses (ex *clostridium*).

Le traitement biologique des boues favorise le développement de certaines bactéries au détriment d'autres, et leur mise en dépôt permet aux organismes anaérobies de se développer. Les microorganismes pathogènes se retrouvent généralement dans les boues et dans les effluents, il faut donc veiller à les éliminer.

➤ Les parasites

On trouve de très nombreux parasites dans les boues, d'origine fécale ou tellurique, ce sont des œufs d'ascaris, de trichocéphales, d'helminthes, de ténia, de douves ou des formes enkystées de gardia ou trichomonas. Leur élimination est d'autant plus difficile que ces parasites prennent une forme végétative dans des conditions qui leurs sont hostiles alors qu'ils se développent lorsqu'ils se retrouvent dans les animaux à sang chaud ou chez l'homme.

➤ Les champignons

Ce sont essentiellement les levures et les saprophytes normalement présents dans l'air, ils ne sont généralement pas pathogènes pour les animaux et les hommes sauf pour certains qui peuvent le devenir lorsque les conditions sont défavorables en particulier *opportunistic fungi*, par contre, certaines moisissures sont phytopathogènes et doivent être éliminées avant l'utilisation des boues en agriculture comme par exemple le *fusarium* ou les démâtés.

➤ **Les algues**

On en trouve peu dans les boues primaires et secondaires par contre dans le lagunage naturel, une grande partie des boues est constituée de détritus d'algues.

➤ **La macrofaune**

Certains parasites sont des œufs, nuisibles à la santé mais on trouve dans les boues activées ou les lits bactériens de vers, des larves d'insectes, des crustacés et même parfois de petites araignées [40]

I-1-7. Les différentes formes de valorisation des boues

Actuellement les boues sont valorisées dans plusieurs domaines

- l'épandage direct des boues en agriculture.
- la valorisation ou la mise en centre de stockage des sous-produits après oxydation thermique.

I-1-7-1. L'épandage direct des boues en agriculture

La valorisation agricole des boues résiduelles peut être considérée comme le mode de recyclage le plus adapté pour rééquilibrer les cycles biogéochimiques (C(carbone), N(azote), P(phosphore)..), pour la protection de l'environnement et d'un très grand intérêt économique.

Elle vise à ménager les ressources naturelles et à éviter tout gaspillage de matière organique due à l'incinération ou à l'enfouissement dans les décharges [41]. Les boues résiduelles peuvent ainsi remplacer ou réduire l'utilisation excessive d'engrais coûteux. L'épandage agricole est une pratique très ancienne permettant de profiter des capacités biologiques naturelles des sols, à digérer les boues et en réintroduire leurs éléments dans les cycles naturels.

I-1-7-2. La valorisation ou le stockage des sous-produits après oxydation thermique

L'utilisation, sous certaines conditions, des sous-produits d'oxydation thermique dans les bétons ou en techniques routières est une voie prometteuse. Cette forme de valorisation en est encore au stade expérimental [23]

La destination finale des sous-produits d'oxydation thermique est intimement liée aux techniques de traitement mises en œuvre.

I-1-7-2-1. Après incinération dans un four spécifique

Les cendres volantes issues d'une incinération dans un four spécifique pourraient être valorisées en tant qu'additifs dans la fabrication des bétons des soubassements routiers [23,42]

I-1-7-2-2. Après oxydation par voie humide

Le résidu minéral solide issu d'un traitement d'OVH est de qualité équivalente à celle des cendres volantes d'incinération. Il pourrait également être recyclé en tant qu'additif dans les bétons ou les soubassements routiers [23,42]

I-1-7-2-3. Après co-incinération

Les mâchefers issus de la co-incinération des boues et des ordures ménagères peuvent être valorisés en soubassement routiers quand la teneur en imbrulés est inférieure à 5% et qu'ils correspondent aux exigences réglementaires. Quand les cendres ou les mâchefers sont trop chargés en éléments-traces métalliques pour pouvoir être valorisés, ils doivent être envoyés en centre de stockage, après stabilisation si nécessaire [23,42]

I-1-8. Conclusion

Durant ces dernières années la quantité de boues connaît une importante augmentation. Le problème majeur dont on se confronte tout le temps, consiste à trouver une solution pour éliminer ces résidus dans les conditions les plus économiques tout en respectant les contraintes liées à la protection de l'environnement et l'hygiène publique.

I-2. Présentation de la station d'épuration de Chlef

Comme notre étude porte sur la station d'épuration de Chlef, il nous a semblé intéressant de la décrire.

I-2-1. Généralités

Depuis plus de trois décennies, la plupart des régions Algériennes ont connu une chute régulière de la pluviométrie notamment durant ces dernières années. Le spectre de la sécheresse commence à se faire sentir plus particulièrement dans les régions de l'ouest du pays. En même temps, notre pays a connu également un essor démographique impressionnant, conséquence logique du développement économique et social depuis l'indépendance. Ces deux facteurs ont conduit à un manque d'eau potable considérable et une diminution importante de la dotation en eau par habitant et par jour. Pour faire face à cette situation, l'optimisation de l'utilisation de l'eau ainsi que sa préservation contre la pollution s'avèrent plus qu'indispensable. Pour cette raison, l'état a dépensé un budget conséquent pour la construction de stations d'épuration des eaux usées (STEP) dont le but est de lutter contre le gaspillage des eaux potables utilisées en agriculture (irrigation), autres utilisations industrielles et publics ainsi que pour lutter aussi contre la pollution. Le but recherché est le recyclage des eaux, après épuration, dans l'agriculture, l'industrie en remplacement des eaux potables [43]

La station d'épuration de la willaya de Chlef est située à proximité de l'oued de Cheliff, aux environs de la localité de hay Bensouna, à l'ouest de Chlef et à environ 80 m de l'axe routier de la route nationale 4 (RN₄), a été édiflée dont le but est de récupérer des eaux épurées pour l'irrigation de 1500 hectares ainsi que la protection de la nappe alluvionnaire de cette zone [44] (figure I.1).

Cette station à boue activée a été conçue et réalisée par une entreprise chinoise « **China Electric power technologie import and export corporation** » « CETIC ».

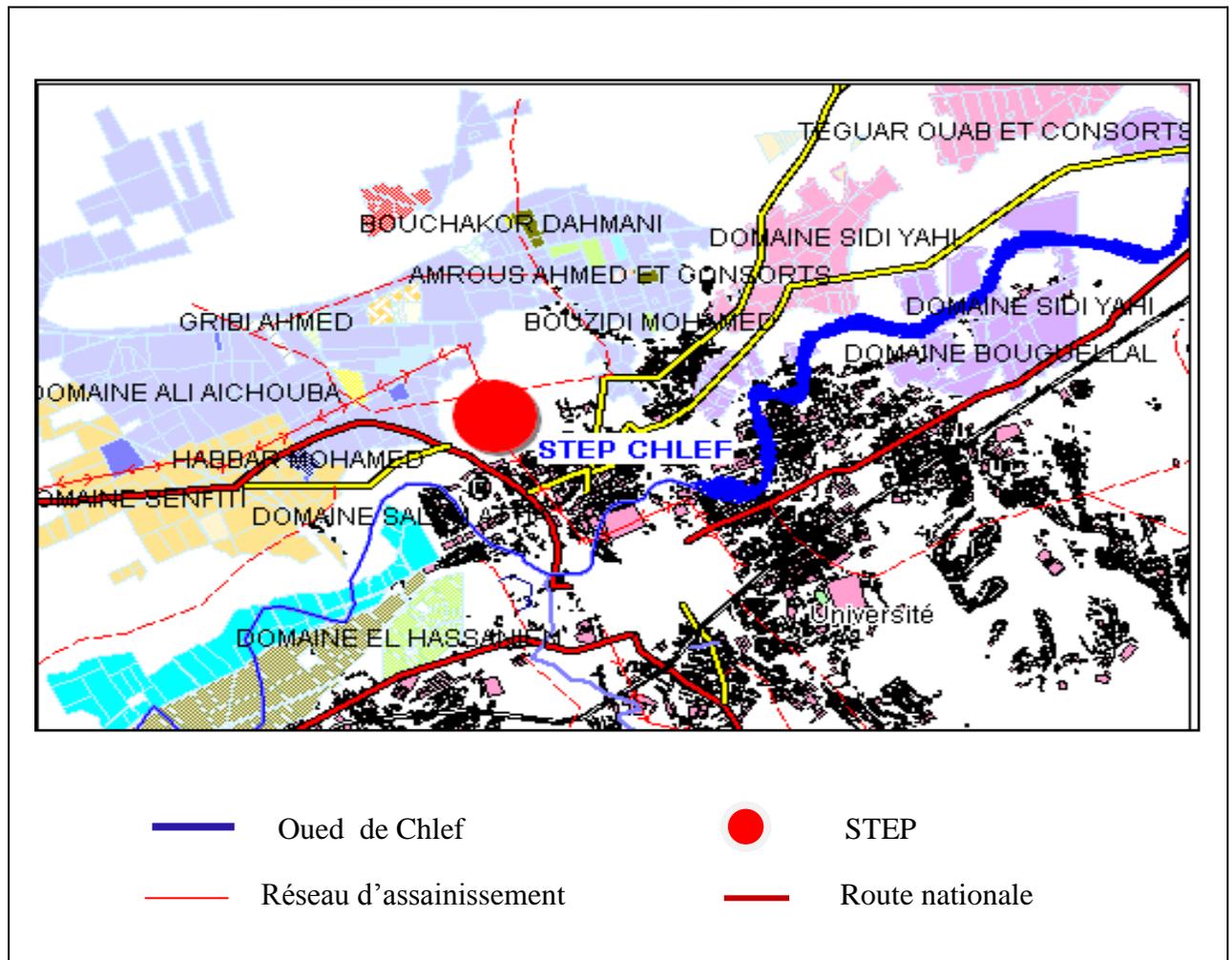


Figure (I.1) : La situation géographique de la station d'épuration de Chlef [44]

I-2-2. Description de la station d'épuration

La capacité d'épuration des eaux usées de la station de Chlef est de $36\,405\text{ m}^3$ par jour, cette dernière fonctionne selon un procédé bien spécifique appelé « carrousel 2000 ». La station est composée des organes suivants (Figures I.2, I.3) :

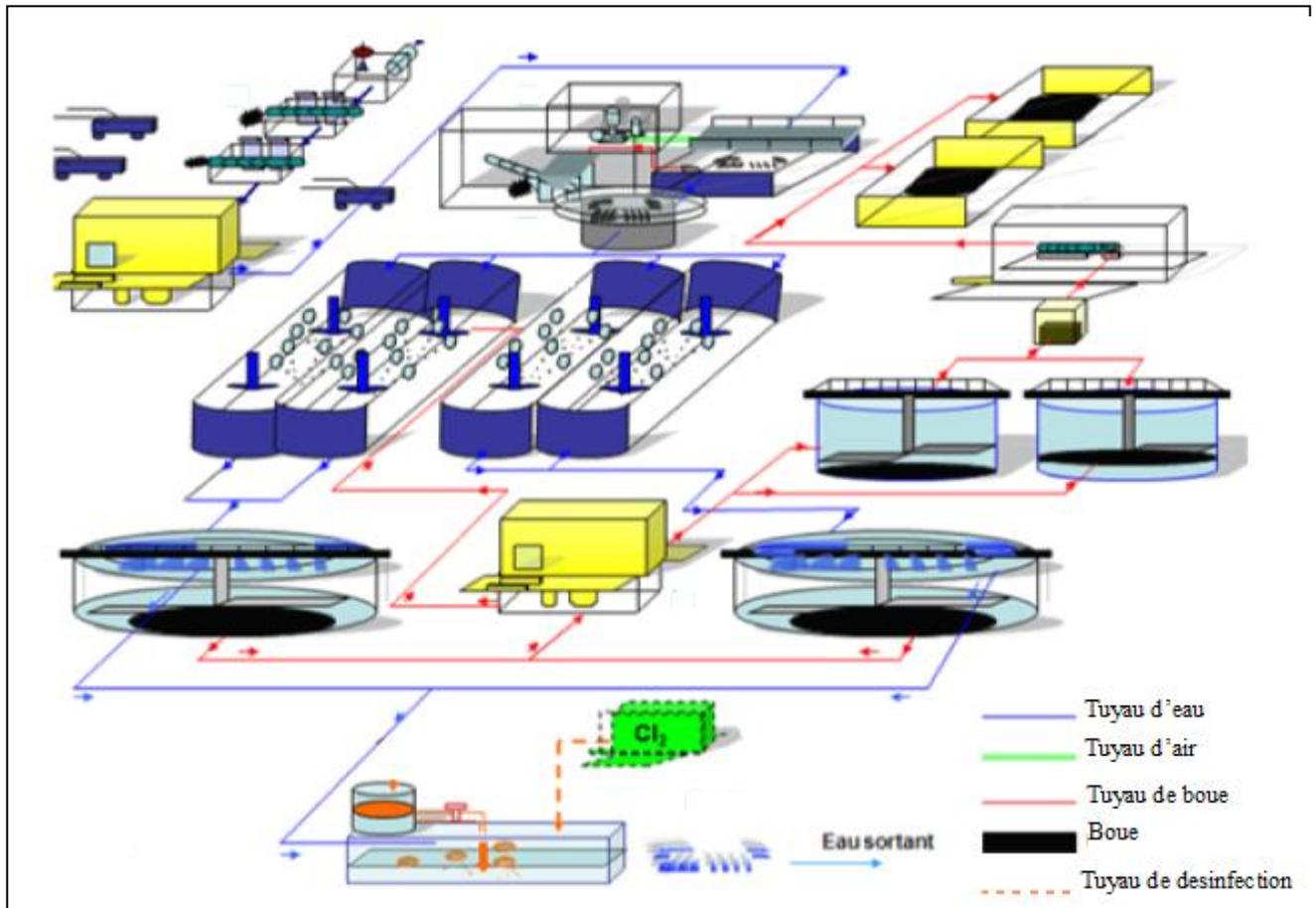


Figure (I.2) : Disposition sur Plan de la station d'épuration de Chlef [44]

Le procédé est schématisé comme suit :

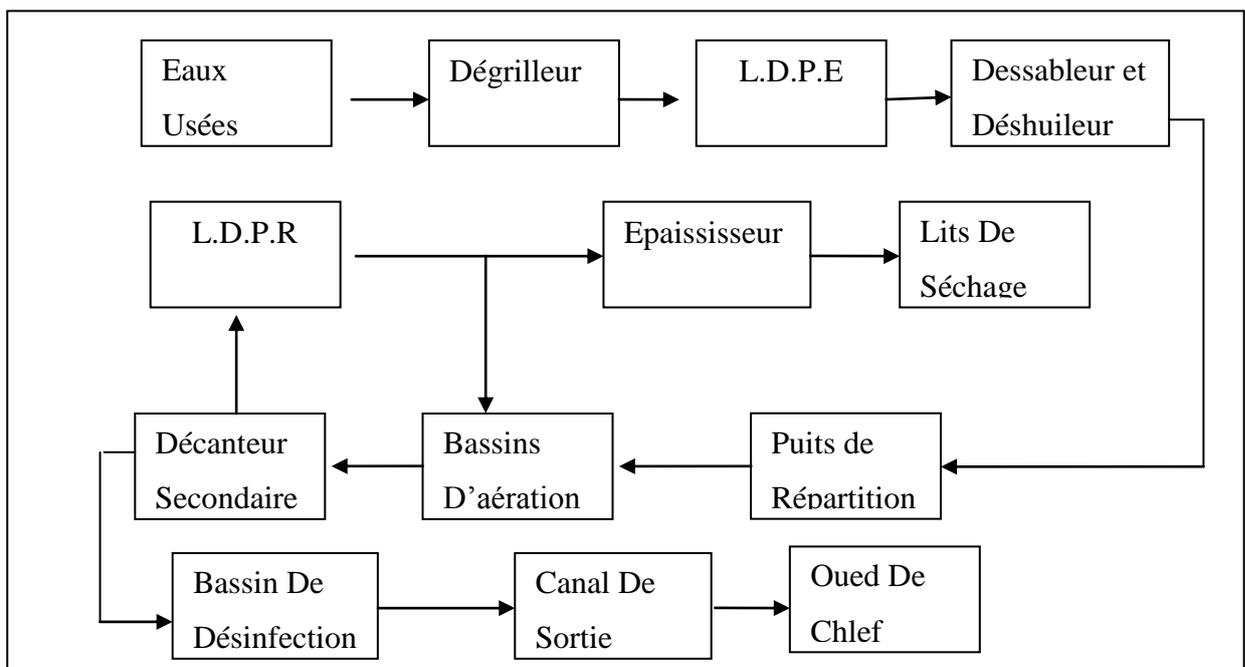


Figure (I.3) : Disposition détaillée de la zone de production [44]

A titre exemple, les tableaux (I.2, I.3) suivants résument certaines données :

Tableau (I.2) : Caractéristiques techniques de la station [44]

Paramètres	Unité	Année 2007	Année 2008	Année 2025
Nature de réseau	/	Unitaire	Unitaire	Unitaire
Nombre d'E H	EH	118554	124608	227528
Volume moyen journalier des eaux usées	m3/j	4726.74	5904.84	36405
Débit moyen horaire	m3/h	197	246	1517
Dotation D.B.O	g/EH/j	22.4	29.1	60
D.B.O journalière	Kg/j	2656	3626	13652
Dotation M.E.S	g/EH/j	18.65	18.93	80
M.E.S journalière	Kg/j	2211	2359	18202

Tableau (I.3) : Caractéristique de l'eau traitée [44]

Paramètres	Valeur limites
Matières en suspension	30 mg/l
Matières sédimentables	0.5 cc/l
DBO	20 mg/l
DCO	120 mg/l
Azote (N-NH4)	3-5 mg/l
Azote (N-NO3)	8-10 mg/l
Grés végétal	20 mg/l
Coliformes totaux	<20000/100 mg
Coliformes fécaux	<12000/100 mg
Streptocoques dans les matières fécales	<2000/100 mg

I-2-3. Description détaillée des différents organes de la station d'épuration

Une fois arrivée à la station, les eaux usées en provenance du réseau unitaire de la wilaya de Chlef sont soumises à différentes étapes d'épuration telsque :

I-2-3-1. Dégrilleur et puits de vannes

I-2-3-1-1. Puits de vannes

Le puits de vannes abrite deux vannes carrées avec un treuil à main en vue de contrôler l'entrée des effluents dans le canal. La commande manuelle de l'ouverture et de la fermeture des deux vannes sont effectuées selon, le volume des apports liquides et l'état des dégrilleurs.

I-2-3-1-2. Dégrilleur

Sur le canal est installé un dégrilleur grossier et fin, afin de retenir le refus flottants grossiers dans les effluents .Ces dégrilleurs sont mécaniques, deux transporteurs à spirale et deux wagonnets ordures sont prévus en vue de transporter les refus. (Figure I.4)



Figure (I.4) : Quatre Dégrilleurs [44]

I-2-3-2. Station de relevage

Le rôle de la station de relevage est de lever les effluents au niveau souhaité par le traitement postérieur, afin de réaliser l'écoulement à gravité. La station est composée par quatre pompes immergées et un bassin de récupération. Ce bassin est prévu en vue de régler le volume des apports, les pompes centrifuges sont contrôlées par le niveau d'eau dans le bassin de récupération. (Figure I.5)



Figure (I.5) : Station de relevage [44]

I-2-3-3. Dessableur et déshuileur

I-2-3-3-1. Aérateur rots

En parallèle avec la pompe de relevage. Le rôle d'un aérateur rots consiste à maintenir les matières organiques en suspension. Le sable flotte avec l'eau, ce qui permet de séparer les matières organiques collantes de la surface du sable, par la suite, le sable se décante sur le fond alors que les matières grasses restent flottantes en surface. Ces dernières seront enlevées par le système de raclage lors du fonctionnement. On doit veiller à la quantité d'aération qui doit être de $0.1-0.3 \text{ m}^3$ d'air par m^3 d'eau. (Figure I.6)



Système de raclage

Aérateur rots

La pompe

Dessableur

Figure (I.6) : Dessableur et déshuileur [44]

I-2-3-3-2. Pont Suceur

Lors du fonctionnement de l'équipement, il est souvent constaté que la quantité de sable présente dans les eaux usées est importante. Le mode opérationnel actuel du pont suceur est indiqué comme suit :

Le pont est mis en marche en parallèle avec la pompe de relevage, il est arrêté au bout d'un cycle de fonctionnement, le séparateur sable - eau est mis en arrêt une demi-heure après l'arrêt du pont. Quand le débit entrant est fort, toutes les deux heures, on peut démarrer le pont suceur et le laisser fonctionner un cycle.

I-2-3-4. Puits de Distribution

Un puits de distribution est en béton armé, peut distribuer régulièrement les effluents entrant dans les quatre bassins d'aération. Le débit de distribution maximum du puits est $2640 \text{ m}^3/\text{h}$. (figure I.7)



Figure (I.7) : Puits de distribution [44]

I-2-3-5. Bassins d'aérations et de stabilisation

Quatre bassins de type carrousel 2000 (A, B, C, D), dont chacun est composé de la partie aération et la partie stabilisation. La capacité de chaque bassin est de 6640 m^3 , actuellement, les bassins C et D sont en service. (Figure I.8)



a/ plein



b/ vide

Figure (I.8) : Bassin d'aération [44]

I-2-3-6. Bassin de décantation secondaire

Le bassin de décantation secondaire est muni de 14 bouches de siphons, 7 de chaque côté. Etant donné le volume actuel des boues recyclées, les six siphons vers le milieu peuvent être complètement ouverts, alors que les six vers les extrémités peuvent rester partiellement ouverts (1/3 d'ouverture complète). Les deux siphons qui restent, peuvent être maintenus à demi-ouverture. En cas de fort débit, ce mode opératoire des siphons permet de s'assurer que le pont racleur ne monte pas selon notre observation sur place, au niveau des huit siphons les plus proches du milieu, la concentration des boues est relativement élevée. Au niveau du reste des siphons (plus loin du milieu), il n'y a que de l'eau qui est évacuée. C'est pour cette raison qu'ils appliquent le mode opératoire précité.

De chaque côté, Les six siphons, les plus loin du milieu sont légèrement ouverts, risquent d'être bouchés facilement. Ils doivent donc les ouvrir davantage pour que les déchets soient enlevés sans l'effet d'écoulement d'eau. (Figure I.9)



a/ Décanteur secondaire.



b/ Décanteur secondaire vide.

Figure (I.9) : Décanteur secondaire [44]

I-2-3-7. Désinfection

La désinfection élimine les bactéries présentes dans les effluents par l'ajout d'agents. Les agents de désinfection sont généralement composés par le chlore liquide, l'ozone, l'hypochlorite. (Figure I.10)

Dans le cadre du dit projet «CETIC » recommande l'utilisation du chlore liquide, le principe de la désinfection par le chlore liquide est donné par la réaction chimique suivante :



Figure (I.10) : Bassin de désinfection vide [44]

I-2-3-8. Epaisseur

La station d'épuration est équipée de deux épaisseur. (Figure I.11) :

- 1- Du fait que la quantité des boues en excès est relativement faible, les deux épaisseur se mettent en service alternativement
- 2- Epaisseur par gravité continue. Les boues s'introduisent dans le bassin et se décantent puis s'épaississent. L'eau claire s'évacue à partir du déversoir, les boues décantées sur le fond seront acheminées vers le stockage de boues.
- 3- Le volume des boues en excès évacué chaque jour est d'environ 100 m^3 , dont la teneur en eau s'élève à 99 %. Au bout de trois ou quatre jours suite, à l'effet de décantation et d'épaississement, la teneur en eau des boues diminue à 90 %.
- 4- L'évacuation des boues en excès se fait actuellement une fois tous les trois ou quatre jours. Le volume de boues épaissi est de $40\text{-}50 \text{ m}^3$. Le débit de la pompe à hélice est de $29 \text{ m}^3/\text{h}$.

Chaque fois qu'on évacue des boues vers les lits de séchage, la pompe à hélice doit rester en marche pendant 1-2 heures.

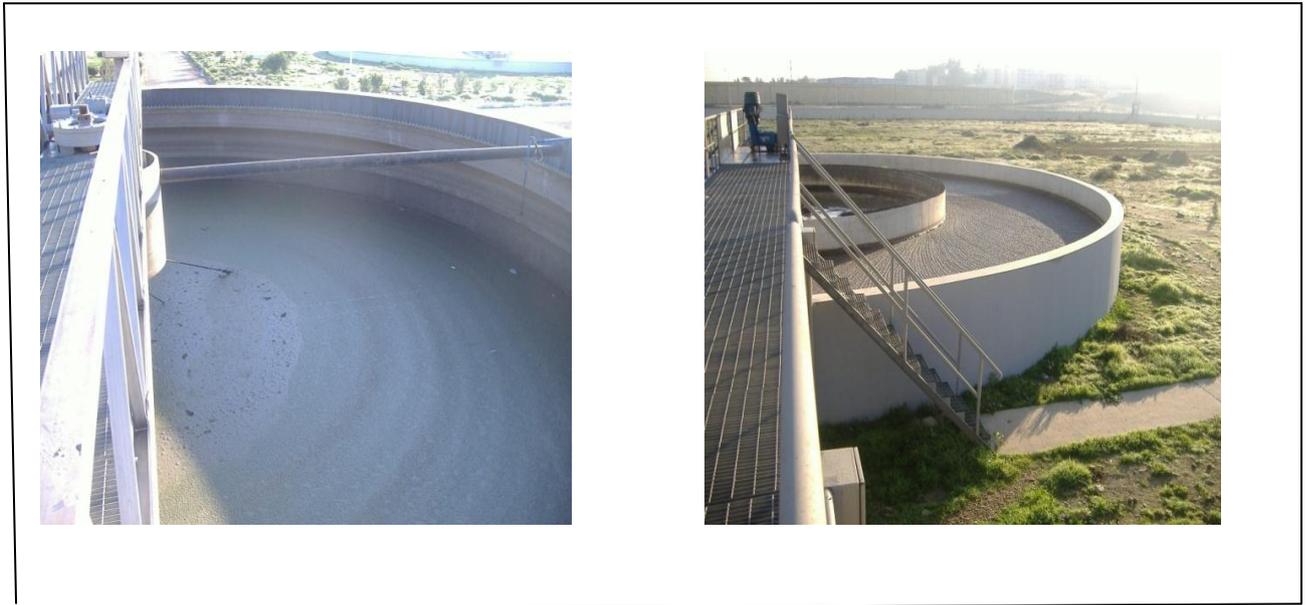


Figure (I.11) : Épaisseur gravitaire [44]

I-2-3-9. Lits de séchage de boue

À l'issue de l'épaississement, la boue reste encore volumineuse, il est difficile de la transporter et nécessite une déshydratation. La déshydratation de la boue est soit naturelle ou mécanique. La présente station introduit le procédé de la déshydratation naturelle, la boue est placée dans les lits de séchage en plein air et ces derniers sont munis de couches filtrantes et de système de drainage, au-delà de 2 ou 3 jours, la teneur en eau de la boue peut s'abaisser à 85% environ dans les semaines qui suivent grâce à la vaporisation, alors la teneur en eau peut tomber à 75% environ.

La station d'épuration est donc composée de soixante lits de séchage, d'une dimension de (24.5*9.6*1.2) m.

Chaque réception de boues à une hauteur maximale de 0.4 m. La capacité maximale de stockage des boues est de 94 m³ pour chaque lit de séchage.

Les matières constituant ses lits sont des couches de gravier de 25 cm d'épaisseur et de 15-20 mm de diamètre, ainsi qu'une couche de sable de 0.5-2 mm de diamètre et d'une épaisseur 25cm. (Figure I.12)



a / Lits de séchage (boues liquides)



b/ Lits de séchages (boues séché)

Figure (I.12) : Lits de séchage

Références bibliographiques

- [1] **Ademe.(1999)**. L'incinération des déchets et la santé public : bilan des connaissances récentes et évaluation du risque-janvier, SFSP.
- [2] **Ademe (2001a)**. Les boues chaulées des stations d'épuration municipales: production, qualité et valeur agronomique, Ademe édition, Paris, pp. 224.
- [3] **Ademe (2001b)**. Les boues d'épuration municipales et leur utilisation en agriculture, Ademe édition, Paris.
- [4] **Wether, J., Ogada, T. (1999)**.Sewage sludge combustion .Progress in energy and combustion science, 25:55-116
- [5] **Warman, P.R., Termeer, W.C.(2004)**. Evaluation of sewage sludge, septic waste and sewage sludge compost applications to corn and forage: Yields and N, P, and K content of crops and soils. Bioresour. Technol., in press. 955-961.
- [6] **Su, D.C., Wong, W.C., Jagadeesan, H.(2004)**. Implications of rhizospheric heavy metals and nutrients for the growth of alfalfa in sludge amended soil. Chemosphere, 56, 10, 957-965.
- [7] **Zebarth,B.J., McDougall,R., Neilsen,G., Neilsen,D.(2000)**. Availability of nitrogen from municipal sewage sludge for dryland forage grass. Can. J. Plant Sci. 80, 575–580
- [8] **Brideau,L.(1986)**.Les boues d'épuration, menaces pour l'environnement, ou matière première pour l'agriculture. Bul, rech, Agronomiques. pp : 369-382.
- [9] **Brame,V., Lefevre ,G.(1977)**. Aspects qualitatifs de l'utilisation agronomique des boues résiduares des stations d'epurations. Bull.d'AFES n°3, pp: 125-140.
- [10] **Kakii ,K., Kitamura,S., Shirakashi,T., Kuriyama,M.(1986)**. Camparison of mucilage polysaccharides extracted from sewage activated sludge. J. Ferment. Technol., 64, 1, 51-56.
- [11] **Inoue,S., Sawayama,S., Ogi,T., Yokoyama,(S-Y).(1996)**. Organic composition of liquidized sewage sludge. Biomass and Bioenergy, 10, 1, 37-40.

- [12] **Jarde, E., Mansuy,L., Faure,P.(2003).** Characterization of the macromolecular organic content of sewage sludges by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography-mass spectrometer (THM-GC/MS). *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 68-69, 331-350.
- [13] **Chang,A.C., Granato,T.C., Page,A.L.(1992).** A methodology for establishing phytotoxicity criteria for Cr, Cu, Ni, and Zn in agricultural land application of municipal sewage sludges. *J. Environ. Qual.*, 21, 521–536.
- [14] **Cripps,R.W., Winfree,S.K., Reagan,J.L. (1992).** Effects of sewage sludge application method on corn production. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 23, 1705–1715.
- [15] **Alloway, A. (1995).** Heavy metals in soils. Edition blackie academic professional, 368 p.
- [16] **McBride,M.B.(2003).** Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks?. *Advances in Environmental Research*, 8, 5-19.
- [17] **Lega,R., Ladwig,G., Meresz,O., Clement,R.E., Crawford,G., Salemi,R., Jones,Y., (1997).**Quantitative determination of organic priority pollutants in sewage sludge by GC/MS. *Chemosphere*, 34, 1705-1712.
- [18] **Pérez,S., Farré,M., Garcia,M.J., Barceló,D.(2001).** Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge and their contribution to its toxicity in the ToxAlert 100 bioassay. *Chemosphere*, 45, 705-712.
- [19] **Klöpffer,W. (1996).** Environmental hazard assessment of chemicals and products. Part V. Anthropogenic chemicals in sewage sludge. *Chemosphere*, 33, 1067-1081.
- [20] **Sahlström,L., Aspan,A., Bagge,E., Tham,M.L.D., Albiñ,A.(2004).** Bacterial pathogen incidences in sludge from Swedish sewage treatment plants. *Water Research*, 38, 1989-1994.
- [21] **Ati,S.(2010).** Etude de l'effet des boues résiduaires sur sol cultivé: Dynamique du phosphore et son utilisation en zone semi – aride. Gestion des ressources naturelles et environnement ; Thèse de magister. Université de Batna.
- [22] **Ademe. (1996).**La valeur azotée des boues résiduaires de station d'épuration urbaines. 336p

- [23] **Noble, C. (1997).** Traiter et valoriser les boues OTV.
- [24] **Satin ,M., Selmi,B.(2001).** Guide technique de l'assainissement. 479p
- [25] **J.,Pronost ,R,Pronost,L.,Deplat.,J.,Malrieu.,J-M.,Berland.,(2002).**stations d'épuration :diapositives constructives pour améliorer leur fonctionnement et faciliter leur exploitation,
- [26] **Jamonet ,B.(1987).** Le traitement des boues résiduaire .Université des sciences et technique du Languedoc. Montpellier.
- [27] **Plagellat,C.(2004).**Origine et flux de biocides et filtres UV dans les stations d'épuration des eaux usées Thèse de doctorat .Ecole polytechnique federale de Launese.
- [28] **Koller,E.(2004).**Traitement des pollutions industrielles eau, air, sols, boues. Ed. Dunod. 424p.
- [29] **Alexandre,D.(1979).**Valorisation des boues, utilisation en agriculture.La tribune de Cebdeau N°.424, 99-107
- [30] **Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques (O.P.E.C.S.T),(2001).**Les effet des métaux lourds sur l'environnement et la santé.,par Miquel G.Rapport n°261.pp :100-261.
- [31] **Gamarasni, M.A.(1984).**Utilisation agricole des boues d'origines urbaines. Source. Paris (F.R).A F E E, 128p.
- [32] **Boutin, V. (1982).**Risque sanitaire provenant de l'utilisation d'eau polluée ou de boues de station d'épuration en agriculture .T.S.M, n° 12, pp 547-555.
- [33] **Jaroz,J. (1985).** Le traitement des boues des stations d'épuration, centre de formation et de documentation sur l'environnement industriel, Paris06-France.
- [34] **Karoune,S.(2008).** Effets des boues résiduaire sur le développement des semis du chêne liège (Quercus Suber L.).Thèse de magister ; Université Mentouri Constantine.

- [35] **A.F.E.E.(1974)**. Pollution des eaux par l'agriculture et la sylviculture : actes du séminaire organisé par le comité des problèmes de l'eau de la Commission économique pour l'Europe des Nations Unies, (Vienne, octobre 1974).
- [36] **Mathian,R.(1986)**.Les procédés physico-chimiques d'épuration des eaux usées urbaines. I.R.C.H.A, documents techniques.
- [37] **Degrement.(1978)**. Mémento technique de l'eau, 1236p, 8ème ed, 178, relié.
- [38] **Domke,C., Royer,F. (1997-1998)**.Le traitement des boues de step.ISFATES.p1,2
- [39] **A.F.E.E.(1976)**. stabilisation non biologique des boues fraîches d'origine urbaine.
- [40] **Gamrasni, M.A.(1979)**. Utilisation agricole des boues d'origine urbaine. édit Lavoisier tec&doc.
- [41] **Lambkin,D., Nortcliff,S., White,T.,(2004)**. The importance of precision in sampling sludges,biowastes and treated soils in a regulatory framework Trends in Analytical Chemistry, 23, 10-11.
- [42] **Rayan,S. (2003)**.Etude et conception d'un procédé de séchage combiné de boues de stations d'épuration par énergie solaire et pompe à chaleur, Mines Paris
- [43] **Mohammed.,B, Ayadi.,A.(2010)**. Les stations d'épuration des eaux usées en Algérie. Thèse de magister, Ecole nationale supérieure d'hydraulique -Blida
- [44] **Office national d'assainissement(ONA) (2007)**

Chapitre II

Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

II-1. Introduction

La gestion des boues est orientée de plus en plus vers la valorisation en respectant les critères techniques, environnementaux et économiques. En fonction des caractéristiques des boues, la valorisation peut intéresser plusieurs domaines telle que l'agriculture par l'amendement des sols, pourquoi pas **le Génie Civil** !

Par ailleurs, des études faites par Pellerin [1] sur les boues rouges. Il a montré que les solutions environnementales actuelles tendent à :

- réduire le volume des boues par des méthodes tels que le pressage, le séchage et l'incinération.
- les rendre inertes en les incorporant dans diverses matrices minérales soit par mélange au niveau du clinker, soit en utilisant un liant hydraulique.
- valoriser des boues par leur recyclage dans des procédés de fabrication (papeterie) et par le recyclage de leurs constituants (récupération de métaux nobles et composés).
- développer des procédés novateurs, tels que les bioréacteurs à membrane, les techniques électrochimiques etc....

Afin de valoriser notre boue, nous avons en premier lieu procéder à sa caractérisation géotechnique et minéralogique.

II-2. Caractérisation de la boue

II-2-1. Origine de la boue

Notre boue provient de la station d'épuration de Chlef, elle a été ramenée le 11 Mai 2010 directement du stockage. Elle se présente sous forme de blocs tendres, humides et de couleur noir (Figure II.1).et sera notée dans la suite du travail par **B.Chf**.



Figure (II.1) : stockage de la B.Chf

II-2-2. Essais d'identification

Quelque soit l'utilisation envisagée d'un sol, il est important de connaître sa nature, sa composition et la répartition des grains de différentes tailles qui le compose. Les essais qui conduisent à cette étude portent le nom d'ESSAIS D'IDENTIFICATION [2]

La mécanique des sols étudie entre autres, les problèmes d'équilibre et de déformation des masses de terre meuble de différentes natures, soumises à l'effet d'effort.

Elle permet à l'expérimentateur d'estimer la résistance d'un matériau pour les besoins par exemple, de la construction et afin d'en améliorer quelques caractéristiques.

Toutes les études de mécanique des sols comportent une double difficulté, la nature variée et complexe des matériaux d'une part et d'autre part, l'intervention fréquente des problèmes dus aux différentes interactions des constituants du matériau. Un autre élément de complication des études géotechniques est la présence de colloïdes, notamment l'argile et l'hydroxyde ferrique etc.

II-2-2-1. Les caractéristiques physiques

II-2-2-1-1. La teneur en eau naturelle « $w\%$ »

Elle est déterminée comme étant le rapport du poids de l'eau sur le poids des grains solides, exprimé un pourcentage (%) [2,3]

La mesure de la teneur en eau a été réalisée avec un séchage à l'étuve d'une quantité de boue qui est pesée à sa teneur en eau naturelle (W). L'échantillon est étuvé à une température de 105 °C jusqu'à ce que le poids reste constant (W_s) [2,3]

La teneur en eau naturelle est donnée selon la formule suivante :

$$W\% = \frac{W_h - W_s}{W_s} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

➤ Résultats expérimentaux

La teneur en eau naturelle de la **B.Chf** est : **$W = 28.07 \%$** .

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

II-2-2-1-2. Le poids spécifique γ_s (g/cm³)

Le poids spécifique est le rapport du poids de l'échantillon sec par son volume absolu dont la formule est :

$$\gamma_s = \frac{W_s}{V_{GS}} \quad (\text{II. 2})$$

Où :

- γ_s : poids spécifique des grains solides (g/cm³).
- W_s : poids du matériau sec(g).
- V_{GS} : Volume absolu des grains solides (cm³).

Les mesures du poids spécifique s'effectuent dans un pycnomètre, en utilisant l'eau comme liquide.

$$\gamma_s = \frac{P_1 - P_0}{P_3 - (P_0 + P_2)} \quad (\text{II. 3})$$

Avec :

- P_0 : Poids du pycnomètre vide.
- P_1 : Poids du pycnomètre plein d'eau.
- P_2 : Poids de l'échantillon.
- P_3 : Poids de (pycnomètre + eau + échantillon).

➤ Résultats expérimentaux

Le poids spécifique est $\gamma_s=1.13 \text{ g/cm}^3$.

Des travaux de recherche de Li et Rutherford [4], ont montré que le poids spécifique est en relation directe avec la vitesse de déposition des boues. Plus le poids spécifique est élevé, plus la déposition est rapide. Selon les travaux étudiés [4], la proportion des minéraux de fer (hématite) et goethite contrôle en partie ce paramètre.

II-2-2-1-3. Analyse granulométrique

- a. Introduction

L'analyse granulométrique est la détermination de la répartition en poids des éléments d'un matériau selon ses dimensions. Quel que soit la procédure d'analyse, elle est caractérisée par une courbe donnant les pourcentages des tamis en fonction des dimensions des passoirs, et dont le paramètre essentiel est le diamètre d_{50} correspondant à 50 % de tamis et qui est totalement différent du diamètre moyen des grains [2]

Elle comprend deux opérations, le tamisage pour les particules supérieures à 80 μm et la sédimentation pour les particules inférieures à 80 μm dont les résultats sont donnés ci-dessous (Figure II.2) :

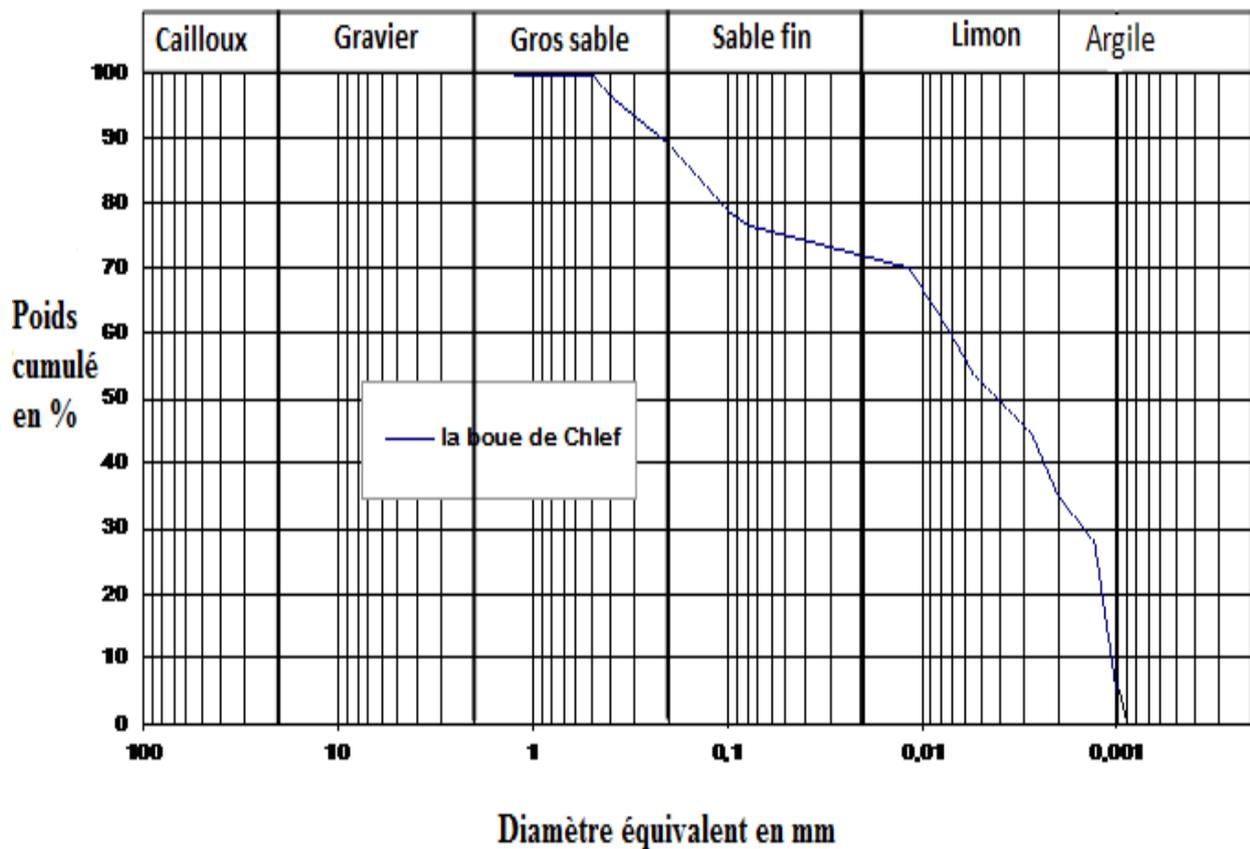


Figure (II.2) : courbe granulométrique de la B.Chf

La figure (II.2) révèle la variabilité de la boue en particules de taille différente. On constate en premier lieu la présence du sable (27%), du limon (38%) et l'argile (35%). avec un $d_{50} = 4 \mu\text{m}$

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

La taille des particules que composent les boues est une considération importante quant à l'utilisation possible de ces boues, mais aussi quant à leur gestion.

En effet, d'après les travaux de Li et Rutherford [4], la présence de particules fines augmente généralement le temps de déposition des boues.

- **b. Coefficient d'uniformité et coefficient de courbure d'une granulométrie**

La forme de la courbe granulométriques permet de préciser le degré d'étalement de la granulométrie ou encore son uniformité, cette uniformité est exprimée par le coefficient d'uniformité ou coefficient de Hazen **Cu** définit par le rapport [2]

➤ **Coefficient de Hazen « Cu »**

$$Cu = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (\text{II. 4})$$

Ce coefficient est donc immédiatement calculé à partir de la courbe granulométrique

Si :

- **Cu < 2** : granulométrie uniforme.
- **Cu > 2** : granulométrie continue.

➤ **Coefficient de courbure « Cc »**

Il traduit la forme plus au moins régulière de la courbe et vaut :

$$Cc = \frac{(d_{30})^2}{d_{10} \cdot d_{60}} \quad (\text{II. 5})$$

- **c. Indice issus de l'analyse granulaire**

A partir des courbes granulométriques semi-logarithmiques on utilisant la méthode graphique qui permet d'évaluer des différents indices caractéristiques d'un sédiment à partir des paramètres classiques ; la médiane (d_{50}), centile supérieur (d_{99}) et les quartiles (d_{75} et d_{25}), ainsi la forme des grains grâce au (d_{60} et d_{10}).

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

➤ Indice de classement « S_0 »

$$S_0 = \sqrt{\frac{d_{75}}{d_{25}}} \quad (\text{II. 6})$$

L'indice de classement est lié aux valeurs données ci-dessous

- $S_0 < 2$: sédiment très bien classé
- $2 < S_0 < 2,6$: sédiment bien à moyennement classé.
- $S_0 > 2,6$: sédiment mal à très mal classé.

➤ Indice d'asymétrie « S_K »

Il exprime la symétrie par rapport à la médiane

$$S_K = \frac{(d_{75} \cdot d_{50})^{0,5}}{d_{50}} \quad (\text{II. 7})$$

Dans le cas ou :

- $S_K < 0,7$: courbe dissymétrique avec décalage et classement maximum de côte gros
- $0,7 < S_K < 1$: courbe à tendance symétrique le mode pouvant coïncider avec le diamètre moyen.
- $S_K > 1$: courbe dissymétrique avec décalage et classement maximum de la côte fin.

Les résultats de calcul des paramètres cité ci-dessus sont reportés sur le tableau (II.1)

Tableau (II.1) : les indices déduit à partir de la courbe granulométrique.

Cu	Cc	S_0	S_K
7	0,32	2,37	0,63

D'après les résultats du tableau (II.1) on peut avancer que la **B.Chf** est décrite comme un sédiment bien à moyennement classé, avec une courbe dissymétrique avec décalage et classement maximum du côte grossier, avec une granulométrie continue.

II-2-2-1-4. Les limites d'Atterberg

- a. Introduction

En fonction de la teneur en eau, un sol se présente suivant des consistances variables pour les quelles on peut distinguer quatre états :

- liquide.
- plastique.
- solide, avec retrait.
- solide sans retrait.

En réalité, le sol passe graduellement d'un état à un autre et les frontières respectives ne se définissent que conventionnellement par les limites d'Atterberg [5]

- b. Limite de liquidité W_L

- b-1. Définition

Elle est définie par la teneur pour la quelle un sol placé dans une coupelle est divisé en deux parties par une rainure, arrivent à se rejoindre sur une longueur bien déterminée (1 cm) sous l'influence d'un nombre déterminé de chocs « 25 » coups. Cette mesure est effectuée avec l'appareil de Casagrande [3]

L'essai de Casagrande [3] consiste à déterminer la relation entre la teneur en eau et le nombre de chocs imposés à une coupelle contenant le matériau.

- b-2. Résultats expérimentaux

La figure (II.3) représente la relation entre le nombre de coups et la teneur en eau $w=f(N)$

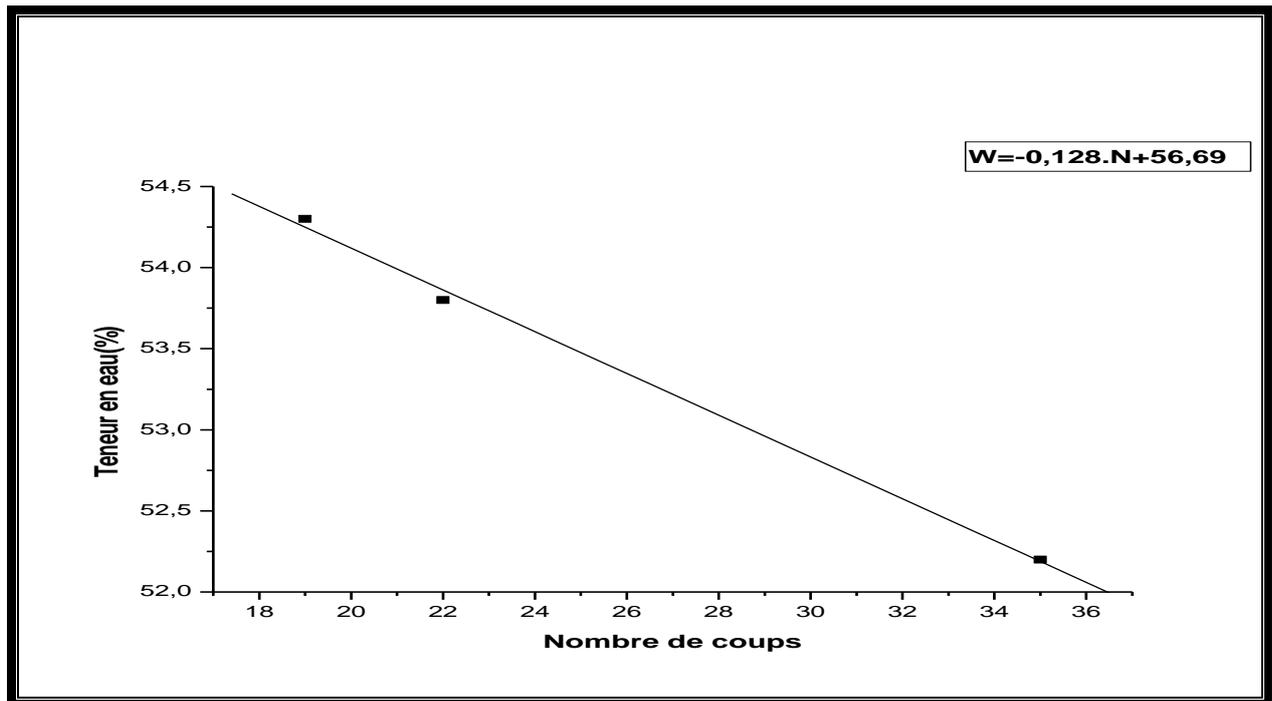


Figure (II.3) : Courbe expérimentale exprimant la relation entre la teneur en eau et le nombre de coups

Selon l'équation $N=0,128.N+56,69$, $W_L=53,49$ %.

- **c. limite de plasticité W_P**
- **c-1. Définition**

C'est la teneur en eau d'un sol remanié, caractérisant la transition entre un état plastique à l'état semi solide (avec possibilité de retrait).

Elle est définie par la teneur en eau d'un petit rouleau de sol qui se brise en petit morceau lorsque son diamètre atteint 3 mm et la longueur entre 10 à 15 cm

On calcule la limite de plasticité W_P avec la relation suivante :

$$W_P = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \quad (\text{II. 8})$$

Avec :

- W_P : limite de plasticité(%).
- W_1 : poids d'échantillon humide(g).
- W_2 : poids d'échantillon sec(g).

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

- c-2. Résultats expérimentaux

La limite de plasticité de la **B.Chf** est $W_p=14.21\%$

- d. Valeur définies à partir des limites d'Atterberg [3]

- d-1. indice de plasticité

- L'indice de plasticité est relatif à la mesure de l'étendue du domaine de plasticité du sol, il s'exprime par la relation suivante

$$I_p = W_L - W_p \quad (\text{II.9})$$

➤ Résultats expérimentaux

Selon l'équation (II.9) l'indice de plasticité est $I_p=39,19$

Pour les sols fins, il est d'usage de reporter les valeurs de I_p et W_L sur un diagramme ayant I_p en cordonnée et W_L en abscisse. Ce diagramme est appelé diagramme de casagrande (Figure II.4). Nous remarquons que la **B.Chf** se classe parmi les sols argileux très plastiques.

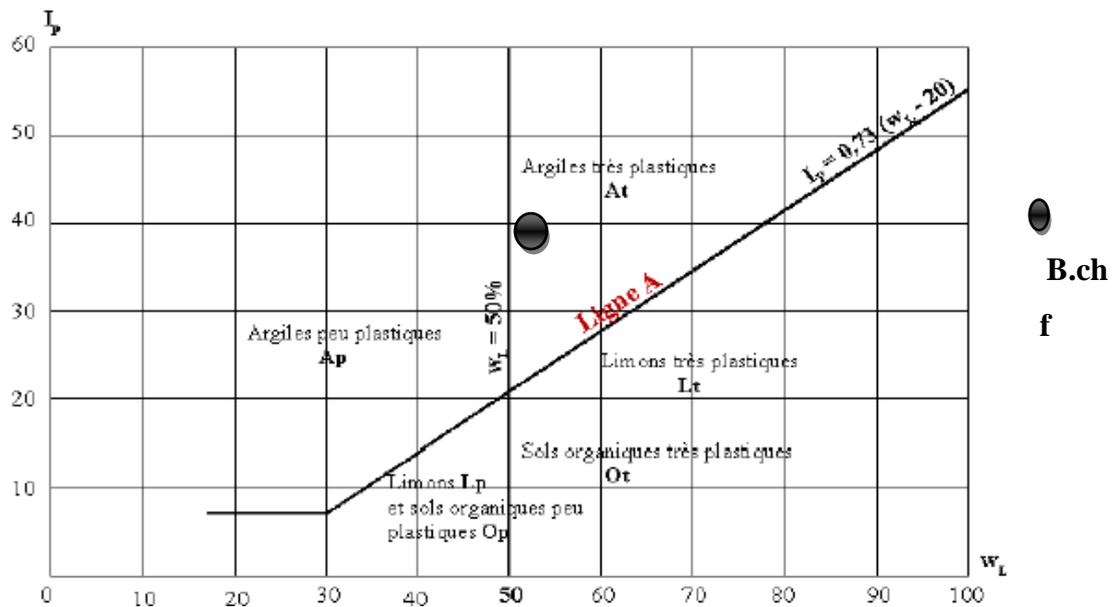


Figure (II.4) : diagramme de plasticité de Casagrande [6]

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

- d-2. Indice de liquidité

L'indice de liquidité est caractéristique de la consistance d'un sol, il est calculé selon l'équation suivante :

$$I_L = \frac{W - W_p}{I_p} \quad (\text{II. 10})$$

Avec : W est la teneur en eau naturelle.

➤ Résultats expérimentaux

Le calcul de l'indice de liquidité donne $I_L=0,35$

- d-3. Diagramme d'activité

Skempton (1953) [7] a défini l'activité d'un sédiment par l'expression suivante

$$A_c = \frac{\text{indice de plasticité}}{\text{pourcentage des particules inférieur a } 2 \mu\text{m}} \quad (\text{II. 11})$$

Et propose les groupes d'activités suivantes :

Tableau (II.2) : Activité des argiles [7]

Activité (Ac)	Groupe
$0 < A_c < 0.5$	Inactif
$0.5 < A_c < 0.75$	normal
$0.75 < A_c < 1.25$	active
$1.25 < A_c < 2$	Très actif

➤ Résultats expérimentaux

Les résultats montrent que l'activité de la **B.Chf** est $A_c=1.06$

D'après le résultat obtenu, on peut avancer que notre matériau est actif.

II-2-2-1-5. Essai de bleu de méthylène [2,8]

- a. Introduction

Cet essai est une mesure indirecte de la surface spécifique des grains solides par adsorption d'une solution de bleu de méthylène jusqu'à saturation. En d'autres termes, il exprime la quantité de bleu de méthylène pouvant être absorbée par les surfaces des particules de sols.

Le principe de l'essai consiste à introduire des quantités croissantes de bleu de méthylène (BM), jusqu'à ce que les particules du matériau soient saturées. Il apparaît alors, un début d'excès qui marque la fin de l'essai et que l'on détecte par le test dit à la tache. Ce dernier consiste à former avec une goutte de la suspension sur un papier normalisé une tache qui est un dépôt de sol coloré au bleu, entouré d'une zone humide, en général incolore, l'excès du bleu se traduit par l'apparition dans cette dernière zone un auréole bleu clair, on dira alors que le test est positif.

L'essai s'effectue sur 30 g de matériau, mis à tremper dans 0,2 L d'eau et maintenus en permanence sous agitation. On procède à des additions de bleu de méthylène jusqu'à ce que toutes les particules du sol soient saturées. La saturation est déterminée par le test de la tache, en observant la formation d'un auréole bleu sur le papier filtre ou l'on dépose une goutte de solution

La valeur du bleu (V_B) est donnée par la relation suivante :

$$V_B = \frac{\text{Nombre en cm}^3 \text{ de solution}}{\text{le poids de la prise}} \quad (\text{II. 12})$$

La surface spécifique totale est donnée par :

$$S.S.T = \left(\frac{V_B}{100}\right) \cdot \left(\frac{N}{373}\right) \cdot 130 \cdot 10^{-20} \quad (\text{II. 13})$$

Donc $S.S.T=21V_B$

Avec :

- $V_B/100$: fraction en % du bleu ($<2\mu\text{m}$).
- N : nombre d'Avogadro= $6.023 \cdot 10^{+23}$.

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

- 373: masse moléculaire de bleu de méthylène en gramme.
- 130.10^{-20} : surface en cm^2 d'une molécule de BM.
- **b. Résultats expérimentaux**

La valeur de bleu de méthylène est $V_B=5.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ et la surface spécifique totale $S.S.T=115.5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Selon les ordres de grandeur des valeurs du bleu des sols (tableau II.3). On peut avancer que notre boue est un matériau limoneux argileux, ce qui conforme les résultats de la granulométrie.

Tableau (II.3): classification des sols d'après Philpponat [9]

La valeur de bleu	Type de sol
$V_B < 0.2$	sols sableux
$0.2 < V_B < 2.5$	Sols limoneux
$2.5 < V_B < 6$	Sols limoneux argileux
$6 < V_B < 8$	Sols argileux
$8 < V_B$	Sols très argileux

II-2-2-2. Les caractéristiques chimiques

II-2-2-2-1. Teneur en carbonate de calcium (CaCO_3)

- a. Introduction

L'essai s'effectue selon un procédé chimique à l'aide d'un calcimètre (DETRICHE-FRUHLING). La teneur en carbonate de l'échantillon est le rapport exprimé en (%) du volume de gaz carbonique (CO_2) dégagé par 0.5g d'échantillon au volume de gaz carbonique (CO_2) dégagé par 0.5g de (CaCO_3) [10]

$$\text{CaCO}_3 = \frac{\text{volume de gaz carbonique (CO}_2\text{) dégagé par 0,5 g d'échantillon}}{\text{Volume de gaz carbonique (CO}_2\text{) dégagé par 0.5g CaCO}_3} \quad (\text{II. 14})$$

La réaction chimique qui se produit est de la forme :



- b. Résultats expérimentaux

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

La teneur en carbonate de calcium(CaCO_3) est de **24.84%**.

En comparant notre teneur aux valeurs données sur le tableau (II.4), on note que notre boue est probablement riche en argile marneuse ou argile limoneuse.

Tableau (II.4) : Classification des sols selon la teneur en CaCO_3 [10]

% (CaCO_3)	Nature du sol
0-10	Argile ou Hulot
10-30	Argile marneuse ou limoneuse
30-70	Marne
70-90	Calcaire marneux
90-100	calcaire

➤ **Discussion**

Le poids volumique des grains solide de la **B.Chf** est égal **1.13 g/cm^3** , les essais d'Atterberg ont montré que nous avons affaire à une boue comparable à un sol argileux plastique.

L'analyse granulométrique montre que la **B.Chf** est bien étalée entre 1 et 0,001 mm. Le d_{50} est de l'ordre de 4 μm . La fraction argileuse est de 35 % et celle du limon est de 38%, donc notre boue est un matériau limoneux argileux.

La classification des matériaux en fonction de la valeur du bleu de méthylène et du pourcentage de CaCO_3 , est cohérente avec nos résultats.

II-2-2-3. Caractérisation rhéologique de la B.Chf

L'objectif de cette étude est de déterminer le comportement rhéologique de notre boue lors d'un cisaillement simple à partir d'expériences de rhéomètre. Le rhéomètre utilisé est un Rhéomètre universel, modulaire avec un intégré CR, CD et CS, de type « Rhéomètre RS600 » (Figure II.5).

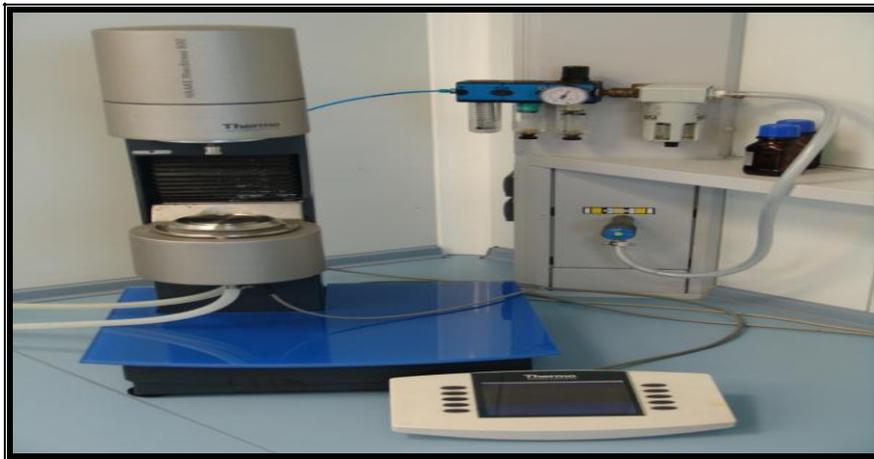


Figure (II.5) : Rhéomètre RS600 (Laboratoire R.T.T.F.C département d'hydraulique).

Le comportement rhéologique des boues résiduelles a été étudié principalement par Baudez, et Chaari [11,12], ils ont montré que la boue possède trois régimes d'écoulement séparés par deux contraintes critiques, τ_1 et τ_2 :

- $\tau < \tau_1$, Le matériau est viscoélastique linéaire. Un modèle de Burgers à quatre paramètres décrit bien le comportement observé.
- $\tau > \tau_1$, Le matériau est viscoélastique non-linéaire. La loi de comportement obéit à un modèle de Herschel-Bulkley, $\tau = \tau_1 + K \dot{\epsilon}^n$, où la contrainte τ_1 est définie comme la transition entre le régime linéaire et le régime non-linéaire.
- $\tau > \tau_2$, $\tau = K \dot{\epsilon}^n$, la composante visqueuse est prépondérante.

D'autres études [13,14] portant sur la rhéologie des boues ont été publiées, mais elles proviennent de tests empiriques tels que le pénétromètre ou le « Kasumeter » et ne permettent pas d'obtenir la loi de comportement du matériau.

La dualité de comportement des boues résiduelles (linéaires aux faibles contraintes, non linéaire aux fortes contraintes obéissant à un modèle de Herschel-Bulkley a été observée pour un grand nombre de produits (mousses, émulsions, gel, suspensions concentrées). On considère habituellement que ces matériaux sont des fluides à seuil simples, c'est-à-dire

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

capables de s'écouler en régime permanent à des vitesses d'autant plus faibles que la contrainte appliquée s'approche de la contrainte seuil. Cependant des travaux [15,16] récents ont montré que les écoulements de ces fluides à faible vitesse sont instables. A contrainte imposée, il se produit ainsi une bifurcation de viscosité autour d'une contrainte critique. Le fluide évolue soit vers un arrêt complet, soit vers un écoulement rapide. De plus, la valeur de la contrainte critique augmente avec le temps de repos précédant le cisaillement, ce qui signifie que le seuil de contrainte n'est pas une donnée unique du fluide mais qui dépend de l'histoire mécanique du matériau. Lorsque la contrainte est inférieure à la contrainte critique, le vieillissement domine et la viscosité ne cesse d'augmenter au cours du fluage. Pour des contraintes supérieures à la valeur critique, le rajeunissement dû au cisaillement prend le pas sur le vieillissement, la viscosité diminue, l'écoulement s'accélère et engendre encore plus de rajeunissement, un effet d'avalanche en résulte. On obtient alors un écoulement en régime permanent.

II-2-2-3-1. L'étude rhéologique

- a. Mode opératoire

Le mode de préparation des mélanges est d'une importance considérable sur leur comportement rhéologique. La préparation consiste à mélanger la boue à la concentration voulue, dans de l'eau. Ce mélange est par la suite agité pendant 24 heures afin d'obtenir l'homogénéisation. La mixture obtenue est laissée au repos, durant 1 heure, puis agitée doucement durant 5 minutes avant de mettre l'échantillon sous la géométrie de mesure.

- b. Géométrie et protocole de mesure

Les mesures rhéologiques ont été effectuées sur un rhéomètre à contrainte imposée (RS 600). En géométrie cylindres coaxiaux. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante (30°C). La vitesse de la rampe montante a été réglée entre 0,5 et 600 s⁻¹, pendant 300 s.

La figure (II.6) représente l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement pour des différentes concentrations.

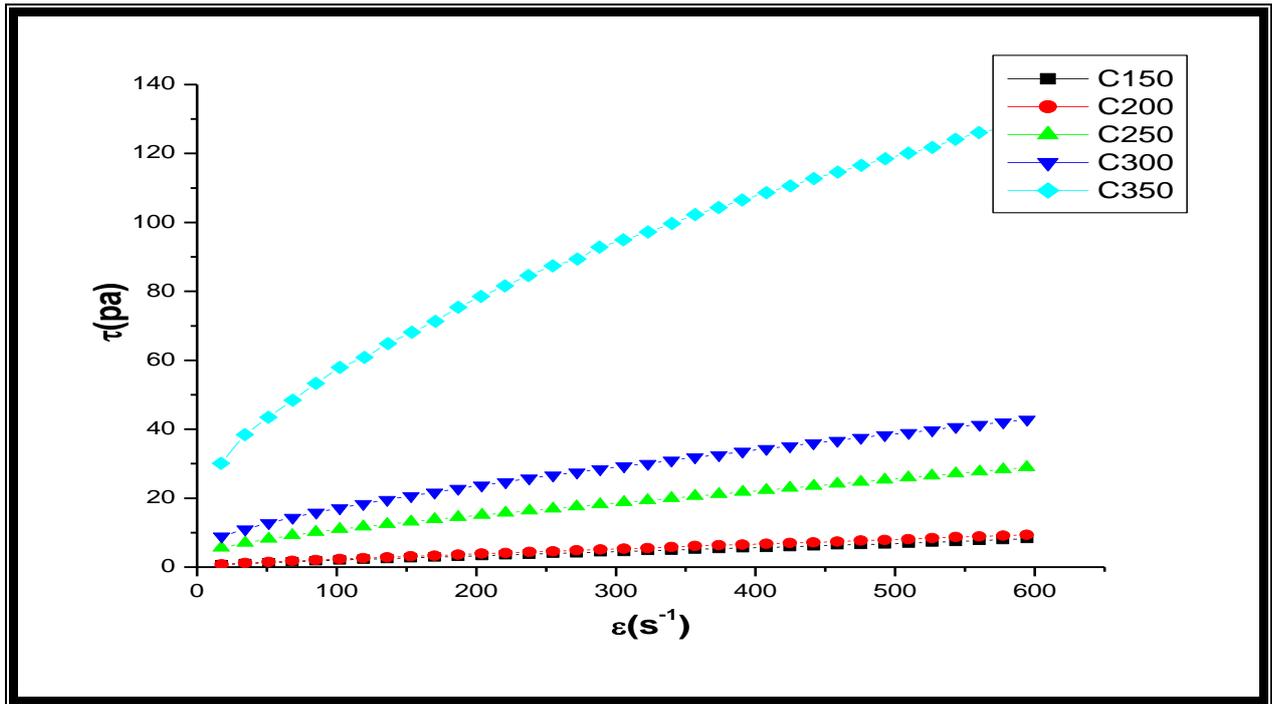


Figure (II.6) : Courbe d'écoulement de la B.Chf en fonction de la concentration massique

Les boues sont des fluides rhéofluidifiants ou pseudoplastiques. De plus, les boues présentent un seuil de contrainte, il est nécessaire de dépasser ce dernier avant que les boues ne s'écoulent. Cette valeur est appelée seuil d'écoulement ou contrainte critique. A partir de la contrainte et du gradient de vitesse, il est possible de déterminer la viscosité apparente des boues selon la formule suivante :

$$\mu_{app} = \frac{\tau}{\dot{\epsilon}} \dots \dots \dots (II. 15)$$

Afin de vérifier cette constatation, il est possible d'utiliser des modèles rhéologiques. Les modèles les plus couramment utilisés pour des boues relativement concentrées sont ceux de Bingham, d'Oswald de Waele et Herschel-Bulkley [13]

Pour la boue de Chlef les modèles de Bingham et Herschel-Bulkley ont été utilisés [17] :

✓ Modèle de Herschel-Bulkley : $\tau = \tau_0 + K\dot{\epsilon}^n$

Avec :

τ : contrainte de cisaillement(Pa)

τ_0 : Seuil de contrainte(Pa)

K : Consistance(Pa.Sⁿ)

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

$\dot{\epsilon}$: gradient de vitesse

n : Indice d'écoulement(-)

✓ Modèle de Bingham : $\tau = \tau_B + \eta_B \dot{\epsilon}$

Avec :

τ_B : contrainte de Bingham

η_B : Viscosité de Bingham

Le tableau (II.5) regroupe les résultats du comportement rhéologique ainsi que les équations correspondantes pour les différentes concentrations.

Tableau (II.5) : Caractérisation rhéologique de la B.Chf.

Cm (mg/l)	Modèles rhéologique	Les équations rhéologiques
150	Bingham	$\tau = 0.6784 + 0.02539\dot{\epsilon}$
200	Bingham	$\tau = 0.85175 + 0.01443\dot{\epsilon}$
250	Herschel-Bulkley	$\tau = 4.41483 + 0.09706\dot{\epsilon}^{0.86}$
300	Herschel-Bulkley	$\tau = 6.8031 + 0.59801\dot{\epsilon}^{0.65}$
350	Herschel-Bulkley	$\tau = 10.4938 + 5.53935\dot{\epsilon}^{0.48}$

➤ Discussion

D'après le tableau (II.5), on remarque que pour les concentrations 150 et 200 mg/L le comportement rhéologique est Binghamien avec un seuil d'écoulement et d'une viscosité plastique qui varie suivant la variation de la concentration de la mixture boue liquide.

Concernant les concentrations 250, 300 et 350 le modèle rhéologique des mixtures est devenu un modèle d'Herschel-Bulkley avec un seuil d'écoulement qui augmente par rapport à l'augmentation de la concentration.

II-2-2-4. Caractérisation minéralogique de la B.Chf

L'étude minéralogique des matériaux minéraux permet de reconnaître le (ou /les) type (s) de phases minérales afin de les caractériser et d'en distinguer éventuellement la nature et l'origine des différents constituants. Pour cela on a fait appel à certaines techniques d'analyses telles que :

II-2-2-4-1. Diffraction des Rayons X

- a. Introduction

L'analyse radiocristallographie a pour but d'étudier la formation, la croissance, la structure interne et les propriétés physiques des cristaux. Cette propriété est exploitée dans les phénomènes de diffraction des rayons X permettant ainsi l'identification des équidistances des différents minéraux cristallins. Pour notre étude, nous avons utilisé la méthode des poudres. Selon cette dernière, un composé cristallin est caractérisé par les trois raies les plus intenses de son diffractogramme [18] Nos échantillons ont été analysés au centre d'études et de services technologique de l'industrie des matériaux de construction (C.E.T.I.M) (Boumerdes).

- b. Résultat expérimental

Le spectre de la diffraction des rayons X de la **B.Chf** est représenté sur la figure (II.7). On note un diffractogramme riche en raie, présentant plusieurs phases minérales comme par exemple une phase argileuse interstratifiée comportant deux familles d'argiles différentes, un minéral à 7Å et à 10 Å. Par ailleurs, on note la présence du quartz, des carbonates, de gibbsite (Al(OH)_3) ...etc. D'une façon générale, le spectre de diffraction des rayons X des boues des stations d'épuration est très complexe, difficile à indexer. Généralement les boues renferment plusieurs phases comme l'hématite (Fe_2O_3) avec des quantités moindres de boehmite (AlOOH). D'autres minéraux qui pourraient être présents mais dont l'identification est incertaine sont la lithiophorite $((\text{Al,Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2)$, la mordenite $(\text{Ca, Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, la gormanite $(\text{Fe}_3\text{Al}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O})$, la nordstrandite (Al(OH)_3)...etc.

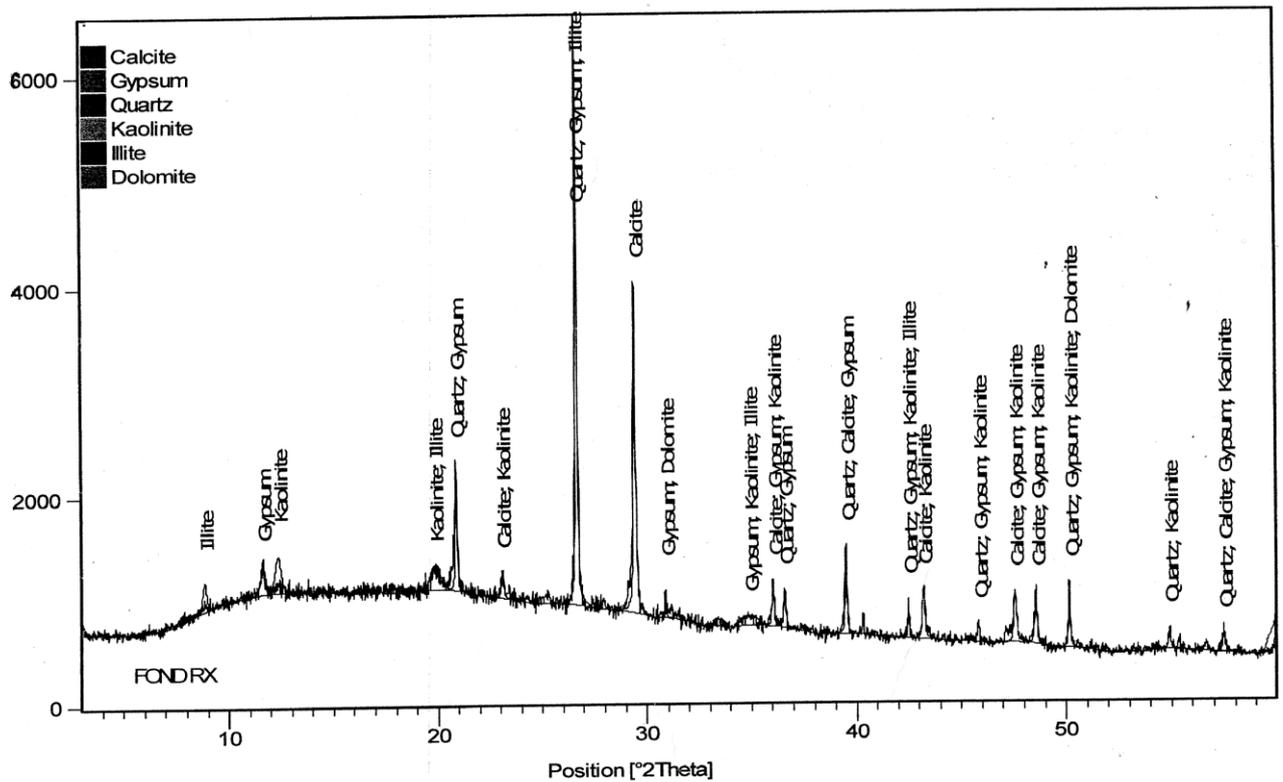


Figure (II.7) : Diffractogramme RX de la B.Chf brute

II-2-2-4-2.Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

- a. Introduction

La spectroscopie infra-rouge est considérée comme une autre technique d'étude de la structure des minéraux et, par conséquent comme un moyen d'identification des groupements fonctionnels. Son efficacité est très précieuse car les propriétés des minéraux sont intimement liées à la présence d'hydroxyles structuraux, des éléments métalliques, des phases argileuses, des carbonates etc...L'absorption des infrarouges (IR) résulte du changement des états vibrationnels et rotationnels d'une liaison moléculaire. Elle permet de montrer la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales. La spectroscopie d'absorption IR est basée sur une méthode physique rapide, économique et non destructive, couramment utilisée en analyse structurale [16]

Cette technique permet de traiter les fractions organiques complexes comme les substances humiques, afin d'étudier la structure (aliphatique ou aromatique) ou le degré de fonctionnalisation des substances humiques. L'infra-rouge moyen concerne les rayonnements de longueurs d'onde variant de 4000 à 400 cm^{-1} .

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

Le spectre IR se compose de bandes d'absorption correspondant aux différents modes de vibration de la molécule. L'obtention d'un spectre IR nécessite l'analyse de toutes les longueurs d'ondes émises par la source, après absorption par l'échantillon. Chaque bande d'absorption peut être attribuée à un groupement caractéristique, et le calcul des aires de bandes majeures permet de déterminer des rapports d'abondance utilisés pour caractériser la fonctionnalisation des échantillons. Les principales bandes observées dans les boues d'épuration sont résumées dans le tableau (II.6)

Tableau (II.6) : Principales bandes caractéristiques des acides humiques des boues d'épuration. [19,20]

Abondance des bandes (cm⁻¹)	Groupements
3450-3425	OH
3275	NH(Amide I et II
2975-2825	CH -Aliphatique
2362-2338	Groupement Si-H
1750- 1710	C=O des Amides I
1560- 1530	Amide II
1510	Noyaux Aromatiques
1470- 1460	CH,CH ₂ et CH ₃ Aliphatiques
1400- 1390	CH Aliphatique, COO ⁻ , OH élongation, C-O
1265-1237	-C-O et OH déformation des COOH
1080- 1030	-C-O des Carbohydrates
537- 472	-C-O-C de déformation des Aromatiques, Groupement CH ₃ -OH

Les résultats de la diffraction des rayons ont révélé la présence d'une phase argileuse Illite-Kaolinite, alors il nous a semblé intéressant de faire quelques considérations bibliographiques propres à des matériaux argileux. On rappelle que les argiles absorbent dans les mêmes domaines de la spectroscopie Infra Rouge (IR) [21]

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

- **b. Considérations Bibliographiques [21]**

La superposition des vibrations de valence des groupements OH du minéral ainsi que des molécules d'H₂O absorbées entre les feuillets conduit à une bande large entre 3200 et 3800cm⁻¹.

Certains épaulements, par exemple à 3635 cm⁻¹ est caractéristique de la Montmorillonite alors que 3617 cm⁻¹ révèle la présence de la Kaolinite.

Les molécules d'eau absorbées donnant lieu à une bande de déformation angulaire à 1600 – 1700 cm⁻¹. Une bande large entre 900 et 1200 cm⁻¹ est obtenue pour tous les silicates lamellaires. Le déplacement de cette bande vers les basses fréquences, d'une part à la présence d'ions trivalents en site tétraédrique en quantité notable et d'autre part à la présence d'ions ferriques en site octaédrique perturbant ainsi les vibrations Si-O.

L'ensemble des pics entre 600 et 400 cm⁻¹ correspond aux déformations angulaires des liaisons Si-O-M (M= Al, Mg, Fe, Li).

La déformation angulaire dépend de la nature du cation situé en couche octaédrique, elle est donc fonction de la longueur de la liaison Li- (O-Si) et de la charge du cation. Elle diminue quand le rayon du cation augmente. La fréquence et l'intensité de la bande diminuent lors de la substitution par les cations divalents en couche octaédrique. Ces derniers possèdent un pouvoir polarisant faible.

- **c. Résultat expérimental**

Le spectre d'IR enregistré entre 400 et 4000 cm⁻¹ est donné sur la figure (II.8). On note des bandes d'absorption intenses, lisibles et individualisées. En se basant sur les données bibliographiques mentionnées ci-dessus, on peut avancer les résultats suivants :

- Domaine 3000-4000cm⁻¹ : On note une bande large avec deux épaulements, traduisant les molécules d'H₂O absorbées d'une part et d'autre part, elle est caractéristique des silicates lamellaires. L'épaulement à 3620 cm⁻¹ peut être attribué à la présence de la Kaolinite.
- Présence des molécules organiques qui se manifestent par des bandes à 2860 cm⁻¹ et 2920 cm⁻¹. Ces bandes correspondent aux liaisons C-H aliphatiques.
- Une bande d'absorption de faible intensité à 2340 cm⁻¹ et à 2510 cm⁻¹ correspond à la liaison Si-H.
- Les déformations angulaires des groupements OH apparaissent à 1650 cm⁻¹, elles sont attribuées à la présence des phases argileuses.

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

- Les C-H aliphatiques, les groupements COO^- , les C-O et les élongations des OH caractérisent la bande intense, lisible à 1380 cm^{-1}
- Une bande moins intense à 1430 cm^{-1} et une autre plus importante centrée à 1040 cm^{-1} sont accordées aux carbonates telle que la calcite. Cette dernière se manifeste encore par une raie double à 874 cm^{-1}
- Le domaine 400-600 correspond aux liaisons Si-O-M d'une part et d'autre part indique les vibrations de déformation des composés aromatiques, des liaisons C-O-C

Par conséquent, on constate que les résultats de la spectroscopie IR sont en accord avec ceux de la DRX. Notre échantillon **B.Chf** est un matériau assez complexe, renfermant des phases argileuses associées aux molécules organiques (composés aromatiques, alcools, acides etc....), carbonates (calcite, dolomite etc...) et des métaux (Aluminium, fer, etc....)

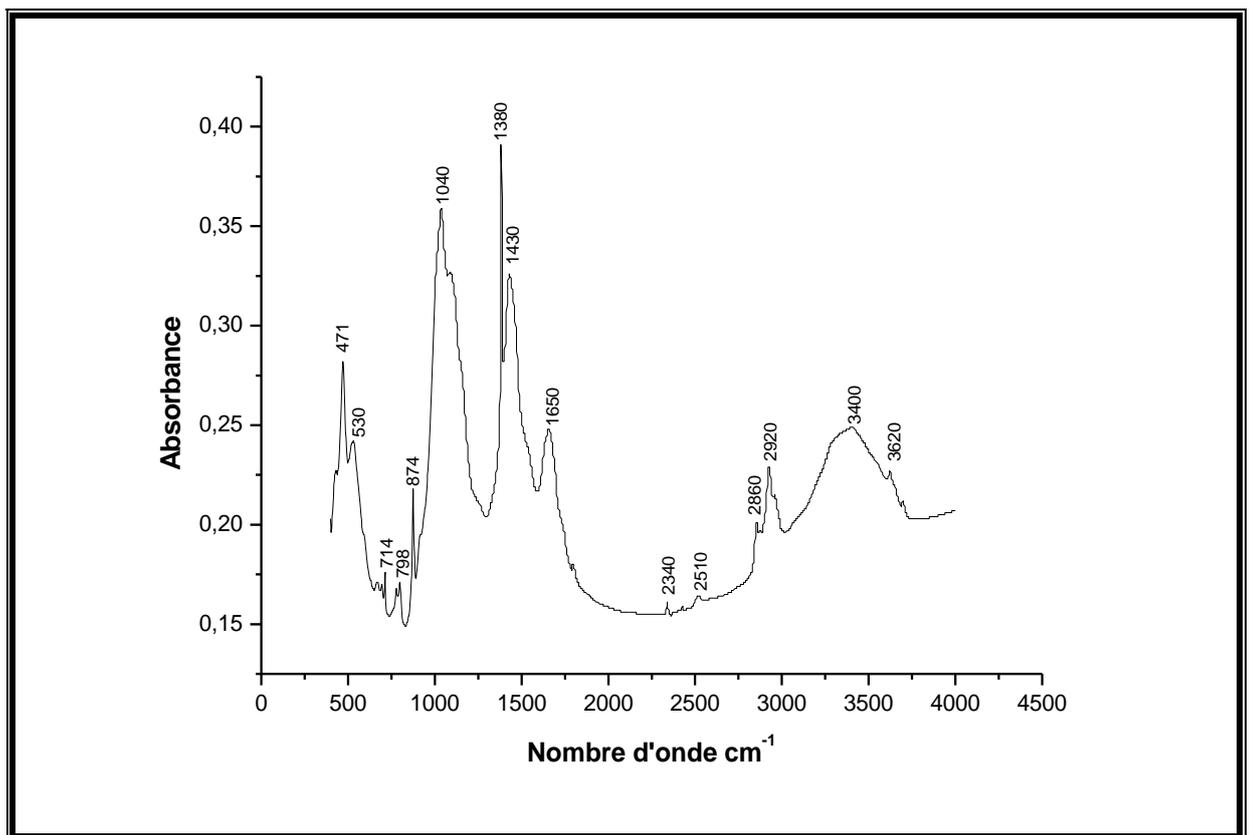


Figure (II.8) : spectre IR de la **B.Chf**

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

II-2-2-4-3. Analyses chimiques

L'analyse chimique consiste à quantifier les éléments présents dans les matériaux. Parmi les procédés utilisés pour la détermination des teneurs des éléments chimiques on peut citer d'une part la méthode classique qui consiste à doser les éléments par voie chimique et d'autre part les méthodes physiques comme l'absorption atomique et la fluorescence des RX.

La méthode d'analyse par fluorescence X a connu un grand succès grâce à sa rapidité, sa simplicité de mise en œuvre, sa faculté de doser plusieurs éléments sur la même préparation et la grande universalité des éléments dosables. C'est une méthode non destructive, qui exploite la fluorescence des éléments. Cette technique est considérée comme fiable lorsqu'il s'agit d'échantillons présentant une bonne homogénéité. Dans le cas contraire plusieurs analyses sont nécessaires pour un même échantillon suivi d'une analyse statistique [22]

Notre échantillon a été dosé par la méthode de la fluorescence des RX (Laboratoire C.E.T.I.M Boumerdes) dont les résultats sont reportés sur le tableau (II.7) ci-dessous:

Tableau (II.7) : la composition chimique de la boue

L'élément	SiO ₂	P ₂ O ₅	dolomite	CaO	MgO	calcite	P.A.F
(%)	2.1	2,8	5	/	/	28	45,5

Les résultats des analyses chimiques présentent une perte au feu très élevée de 45,5 %, ceci est dû à la présence de la calcite évaluée à 28 % et de la dolomite à 5 %. On note aussi la présence de la silice par un taux de 2,1 et de matières phosphatées exprimées par un taux de 2,87 %. Cette analyse reste préliminaire car d'une façon générale, les boues des stations d'épuration sont des matériaux très complexes constitués par des phases minérales, organiques et biologiques (bactéries). Alors il est très difficile de donner une composition chimique d'une boue à l'état brute.

II-2-2-4-4. Préparation des matériaux à base de boue (B.Chf)

D'une façon générale, les traitements effectués sur les boues sont en fonction de leurs destinations. On peut citer comme exemple :

- L'incinération qui permet l'évacuation totale de l'eau ainsi que la combustion des matières organiques, et génère une faible quantité de résidus appelée cendres et ce traitement permet son utilisation dans le Génie Civil.

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

- Le compostage et/ou le cocompostage des boues produit un amendement organique riche en matière organique stable et humifié.

En se basant sur ces traitements, il nous a semblé intéressant de voir le comportement de ces boues vis-à-vis d'un traitement thermique et chimique.

- a. Traitement thermique

Les calcinations ont été réalisées à partir d'une boue sèche, répandue en lit mince dans une nacelle en porcelaine, placé dans un four tubulaire selon le programme suivant :

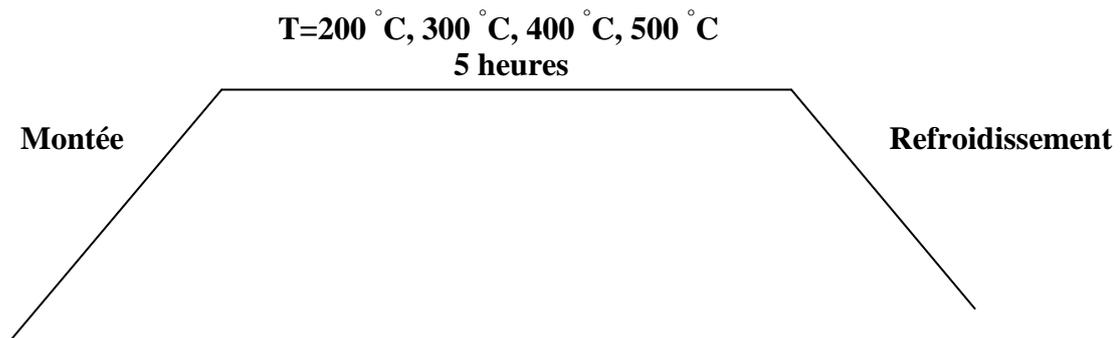


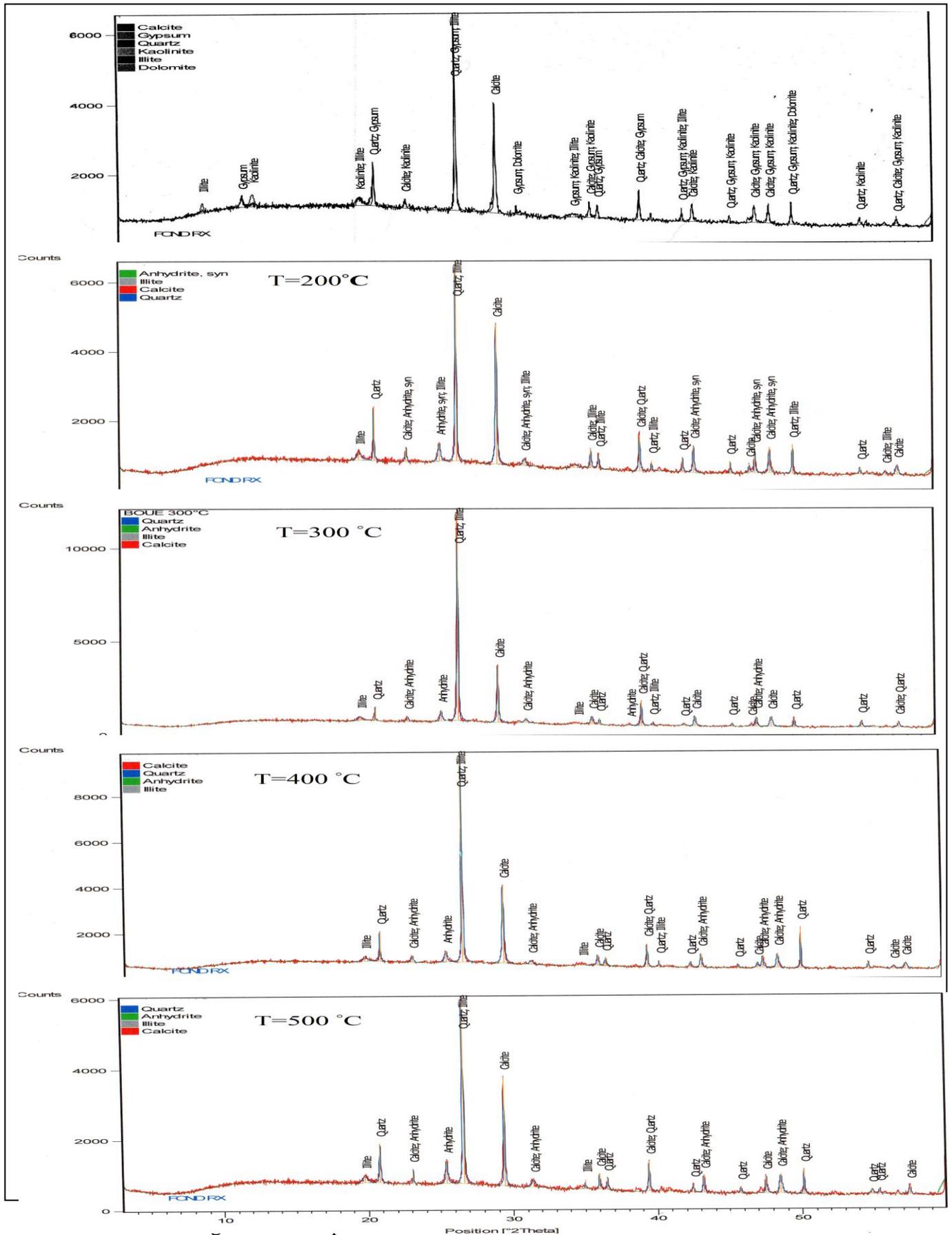
Figure (II.9) : Le programme de calcination

Les résultats de la diffraction des rayons X de nos matériaux obtenus par calcination à différentes températures à partir de la boue **B.Chf** sont reportés sur la figure (II.10). On note la disparition de certaines phases cristallines et apparition de nouvelles. On rappelle que certains éléments chimiques, comme les carbonates et les matières organiques sont sensibles à la calcination à température élevée d'une part et d'autre part, les matériaux argileux de la même famille que le kaolin commence à disparaître à partir, généralement de 500°C et se réorganisent en d'autres phases céramiques.

La figure (II.10) met en évidence la diminution de l'intensité de la raie ($2\theta = 29^\circ$) caractéristique de la calcite à 300°C et augmente à partir de 400°C, ceci traduit l'apparition de d'un nouveau matériau à base de calcite telque l'oxyde de calcium. On constate aussi la disparition du gypse à ($2\theta = 21^\circ$), il s'est transformé en fonction de la température en anhydride de calcium selon la réaction suivante :



Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef



b. Traitements chimiques

Les traitements chimiques effectués sur notre matériau **B.Chf** permettent d'éliminer les carbonates d'une part et d'autre part les matières organiques.

- **b-1. Élimination des carbonates par attaque HCL**

10 grammes de boue séchée à 105 °C dispersés dans 500 ml d'HCL (1N), la solution est agitée pendant 4h à 70 °C. On filtre par centrifugation et l'opération est répétée 3 fois. Après, elle est lavée par de l'eau distillée et testée par AgNO₃ jusqu'à élimination des chlorures. Le produit obtenu est séché à la température ambiante.

- **b-2. Élimination des matières organiques par attaque H₂O₂**

10 grammes de boue dispersée dans 180 ml d'eau oxygéné (110v). Le mélange est sous agitation pendant une nuit entière puis chauffé à 70 °C Pendant 30 min. Un lavage à l'eau distillée et par centrifugation l'ensemble est filtré. Le produit est séché à température ambiante puis broyé.

- **b-3. Résultats expérimentaux**

La figure (II.11) représente les résultats de diffraction des RX de la boue après traitements par HCl et H₂O₂. On remarque que le traitement par HCl a permis l'élimination des carbonates comme le montre les raies à ($2\theta = 23, 30, 35, 47, 48,57^\circ$) suivant la réaction chimique suivante :



Par ailleurs, on constate que L'anhydrite disparaître dans les deux cas (traitement par HCL ou par H₂O₂) suivant les réactions chimiques suivantes :



Par contre, les rayons X n'ont pas mis en évidence le traitement des matières organiques par H₂O₂. On sait que par définition que la boue est un mélange de plusieurs éléments chimiques dont la partie organique représente une grande partie. Un chauffage à 500 °C montre une brulure intense du mélange de sorte que le creuset ou se trouve l'échantillon chauffé devient totalement recouvert d'une couleur noire puis la couleur de la boue devient marron clair.

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

- L'essai au **BM** a montré que la **B.Chf** réagit comme un sol limoneux argileux. D'autre part l'étude rhéologique a déterminé les caractéristiques rhéologiques de la boue, ces caractéristiques sont décrites par les valeurs des paramètres de Bingham et d'Herschel-Bulkley .Par ailleurs la caractérisation minéralogique de la **B.Chf** montre et constituée de calcite, dolomite et également de la silice et de matière phosphatées.... etc.

II-4. Conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre avait pour objectif de faire un état des connaissances sur la caractérisation de la boue, les différents caractérisations de mécanique du sol et physico-chimique de la **B.Chf** ont montré que notre boue est une espèce de structure très complexe agro-minérale.

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

[1] **Pellerin,J. (2000)**. Les Boues. Cours Virtuel SEME, Section 08 Pollution Industrielle. p 5

[2] **Tchouni nana,J.M., Callaud,M.(2004)**. Cours de mécanique des sols . Tome 1.

[3] **TRAN Ngoc,L.(2009)**. Valorisation de sédiments marins et fluviaux en technique routière l'Université d'Artois.Thèse de doctorat-Université d'Artois

[4] **Li et Rutherford.(1996)**. Effect of bauxite properties on the settling of red mud International Journal of Mineral Processing, vol. 48, pp.169-182.

[5] **Belhannachi Chikhi,N.(2010)**. Caractérisation des formations argileuses de la région de Constantine.Thèse de doctorat , Universite Mentouri Constantine

[6] **Holtz,R.D., Kovacs,W.D.(1991)**. Introduction à la géotechnique. Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal. ISBN 2-553-00222-3, 808p

[7] **Belhadri , M. (1997)** .Caractérisation et valorisation de la vase du barrage de sidi Yaccoub . Thèse de magister-Université de Chlef.

[8] **Tourenq ,C., Ngoc Lan,T.,(1989)** . Mise en évidence des argiles par l'essai au bleu de méthylène » Application aux sols , roches et granulats .Edition Laboratoire central des ponts et chaussées. 82p

[9] **Philipponnat, G. (1991)**. Retrait-gonflement des argiles, proposition de méthodologie. Revue française de Géotechnique, n°57, 5-22.

[10] **Léreau,J. (2006)**. Géotechnique 1, Cours, Chapitre 1 . Institut national des sciences appliquées Toulouse, Département de science et technologie de l'ingénieur .19 p

[11] **Baudez, J.C.(2001)**. Rhéologie et Physico-chimie des boues résiduelles pâteuses pour l'étude du stockage et de l'épandage. Thèse de L'ENGREF.

[12] **Chaari, F., Racineux, G., Poitou, A., M. Chaouche .(2003)**. Rheological behavior of sewage sludge and strain-induced dewatering. Rheol. Acta 42: 273-279.

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

[13] **Koenig, S. A., Bari, Q. H.**, Vane shear strength of Hong-Kong dewatered sludge and its application for landfills, st world congress of the international water association proceedings.Paris. Vol. 4,425-432.

[14] **Raynaud,J.S., Moucheront,P., Baudez ,J.C., Bertrand ,F., Guilbaud,J.P., Coussot,P., (2002).** Direct determination by NMR of the thixotropic and yielding behavior of suspensions. J Rheol 46:709-732.

[15] **Coussot,P., Raynaud,J.S., Bertrand,F., Moucheront, P., Guilbaud, J.P., Huynh, H.T., Jarny, S., Lesueur, D.(2002).** Coexistence of liquid and solid phases in flowing soft-glassy materials. Phys Rev Lett 88:218301.

[16] **Bertola , V., Bertrand , F., Tabuteau, H., Bonn, D., Coussot , P., (2003).** Wall slip and yielding in pasty materials. J Rheol., Sept-Oct.

[17] **Hammadi,L., Ponton,A., Belhadri,M.(2008).**Effet de traitement thermique sur le comportement physico-chimique et rhéologique des boues activées de station d'épuration Laboratoire de Matière et Systèmes Complexes (MSC), Université Paris 7, France

[18] **Treacy,M.M.J., Higgins, J.B.(2001).**Collection of Simulated XDR Powder Patterns for Zeolites”, 4th Revised Edition ,Elsevier,.

[19] **Filip, Z., Pecher, W., Berthelin, J. (2000).** Microbial utilization and transformation of humic acid-like substances extracted from a mixture of municipal refuse and sewage sludge disposed of in a landfill. Environmental Pollution, 109, 83-89.

[20] **Garcia, C., Hernandez, T. & Costa, F. (1992).** Characterization of Humic Acids from Uncomposted and Composted Sewage Sludge by Degradative And Non-Degradative Techniques. Bioresource Technology, 41, 53-57.

[21] **Belkhadem, F. (2006),** Thèse de doctorat d'état, Université d'Oran,

Chapitre II Caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

[22] **Talidi,A.(2006).** Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat. Université Mohammed v – agdal, faculté des sciences, Rabat

Chapitre III

L'adsorption du bleu de méthylène

III-1. Introduction

L'objectif de cette étude est l'adsorption du bleu de méthylène sur la **B.Chf** afin de l'orienter vers le **génie civil** d'une part, et d'autre part sa **valorisation dans l'environnement**.

On rappelle que l'environnement est en constante dégradation, les usines de matériaux de construction par exemple, ceux du ciment englouti chaque jour des hectares de terre d'argile ou de calcaire, en parallèle les déchets prennent de plus en plus d'ampleur, parmi ces déchets les boues des stations d'épuration. Ces matériaux ne sont exploités que dans le domaine d'agriculture.

Après une étude géotechnique et physico-chimique de cette boue, elles ont révélées la présence de matière nécessaire pour l'élaboration de matériaux de construction. Par exemple, il est intéressant de les incorporer avec du clinker, afin de produire du ciment. Cette incorporation n'est pas immédiate, car il faut passer par une étude conforme à ce processus.

Selon les critères établis par le domaine du génie civil, un matériau de construction est acceptable si la valeur au bleu pour les particules passant le tamis 400 μm est inférieur à 0.2 ml/g. Selon le degré d'altération du matériau, les surfaces externes de ces grains peuvent avoir des rugosités de l'ordre du micromètre et des trous profonds de plusieurs micromètres aléatoirement distribués. Ainsi, la rétention d'eau et la surface spécifique (S_s) seront affectées par l'état de surface du grain et la porosité intragranulaire. Dans ce sens, les résultats de l'essai d'adsorption de bleu de méthylène seront surestimés. De tels résultats peuvent conduire à la non acceptation du matériau.

D'autre part, il est bien admis que la détermination de la valeur au bleu (V_B) ou de la surface spécifique (S_s) des sols par la méthode conventionnelle (méthode du papier filtre) est relativement rapide et économique. Toutefois, il est reconnu que la méthode du papier filtre connaît quelques problèmes de précision et de répétition de la valeur obtenue dus à l'interprétation de l'apparition de l'auréole sur le papier filtre. Il apparaît donc intéressant de comprendre la capacité d'adsorption des matériaux en fonction de sa valeur au bleu (V_B), afin d'orienter ces derniers vers le génie civil.

Par ailleurs, on note aussi que les principaux contaminants trouvés en eau usée incluent les composés organiques, métaux toxiques et microbes pathogènes et parasites microbiens, les éléments nutritifs des plantes, les colorants [1]

La présence des colorants et de leurs produits dérivés dans les effluents peut être toxique et cancérigène, même aux basses concentrations [2]. Alors, il y a un besoin de les traiter avant leur décharge dans le milieu récepteur [3]

III-2. Généralités sur les colorants

III-2-1. Introduction

Aujourd'hui, l'industrie des colorants constitue un secteur capital de la chimie moderne. Depuis quelques décennies, l'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels [4]

De point de vue application, il faut signaler que si l'industrie de fibres textiles naturelles ou synthétiques ; consomme la grande partie des colorants fabriqués dans le monde; les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne.

La production mondiale est estimée à 700.000 tonnes/an dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et confection. Ces rejets sont toxiques pour la plupart des organismes vivants [4]

Les colorants sont employés aussi dans différents domaines à savoir : la coloration du papier, de cuir, des matières plastiques, vernis, peintures, encres, cosmétiques, fourrures, produits alimentaires et pharmaceutiques ainsi qu'en photographie (sensibilisateurs) et en biologie (coloration des préparations microscopiques) ainsi que dans les indicateurs colorés [4]

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

III-2-2. Définition des colorants

Un colorant est une substance (corps) d'origine organique ou minérale, capable de se fixer sur un support (textile, papier, aliment....) afin de lui donner une teinte (coloration) désirée.

La coloration des substances résulte d'une absorption sélective de certaines radiations de la lumière blanche. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [4], la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes, groupements fortement polaires acides ou basiques (amines, carboxyles, sulfonés et hydroxydes), sont aussi responsables d'une manière indirecte de la coloration des substances [5]

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π - π), comportant des doublets non liants (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [6]

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargie. L'énergie des liaisons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [7] (Tableau III.1).

Tableau (III.1) : Principaux groupe chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [7]

Groupes Chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-Oh)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

III-2-3. Classification des colorants textiles

Les principes de classification, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.). La classification selon leur domaine d'application présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes [8]

III-2-3-1. Les colorants solubles dans l'eau

III-2-3-1-1. Les colorants acides

Ce sont des colorants qui comportent une ou plusieurs fonctions acides: —COOH, —SO₃H, —SO₃Na...etc, de formule générale Col-(SO₃Na)_n, solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ces colorants sont des sels sodiques de sulfacides aromatiques. (Certains ne contiennent que des groupes carboxyliques et phénoliques). Selon leur structure chimique, ces colorants appartiennent au colorant azoïque, anthraquinonique et de triphénylméthane. 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, mais ne colorent durablement les fibres cellulosiques qu'après un mordantage au tanin. L'affinité colorant – fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles. (Figure III.1).

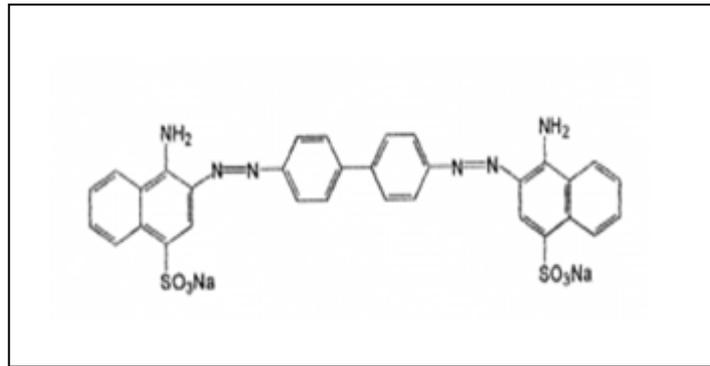
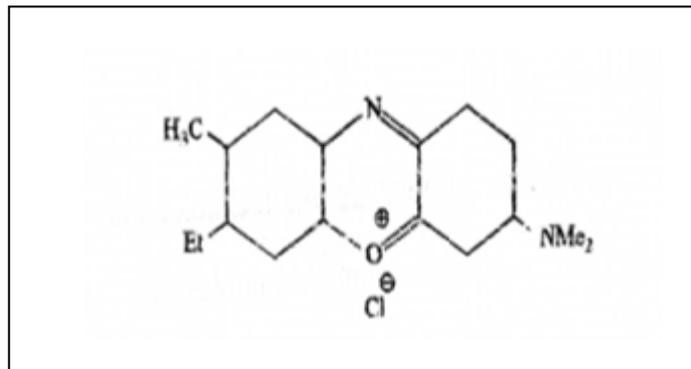


Figure (III.1): Colorant Rouge Congo [8]

III-2-3-1-2. Les colorants basiques

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. Exemple : bleu de Capri (Figure III.2).



Figure(III.2) : Colorant bleu de Capri [8]

III-2-3-1-3. Les colorants directs

Ils contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. Exemple: le lain ou la soie (Figure III.3).

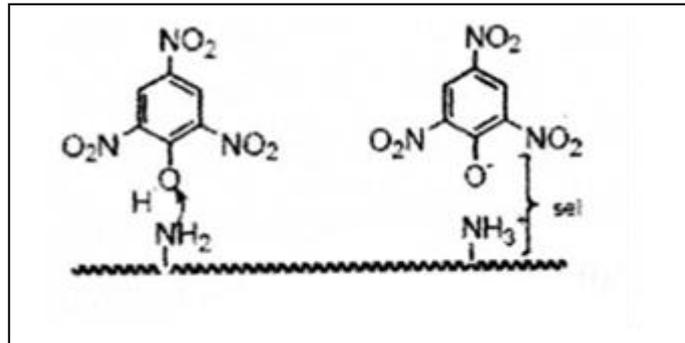


Figure (III.3) : Fibre de laine ou de soie [8]

III-2-3-1-4. Les colorants à mordants

Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. Un grand nombre de colorants naturels ne peut se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces derniers. Ce traitement dénommé mordantage consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux tels que Al, Fe, Cr, Co avec lesquels les colorants peuvent ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile.

III-2-3-1-5. Les colorants métallifères

Ce type de colorant contient un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être associé à une molécule ou à deux molécules de colorant (complexe métallifère). Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides. (Exemple: complexe 2-1 Gris Irglan) (Figure III.4).

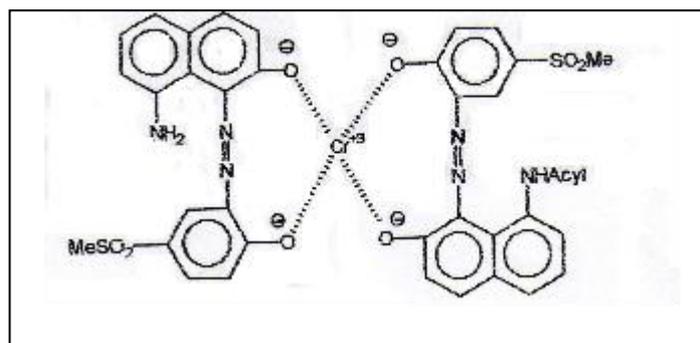


Figure (III.4) : Colorant métallifère (complexe 2-1) Gris Irglan [8]

Par rapport aux colorants à mordants, la teinture se trouve donc simplifiée, puisque l'une des phases de l'opération a été réalisée au cours de la fabrication du colorant.

III-2-3-1-6. Les colorants réactifs

Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

III-2-3-2. Les colorants insolubles dans l'eau

- Les colorants de cuve.
- Les colorants dispersés.
- Les colorants d'oxydation.
- Les colorants pigmentaires.
- Les colorants azoïques.
- Les Colorants au soufre.

Ces colorants sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco – dérivés, présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est réoxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre. Pour des questions de facilité d'emploi. Les colorants au soufre peuvent être transformés en une forme soluble dans l'eau en traitant le leuco - dérivé avec du sulfure de sodium de façon à obtenir le dérivé thiosulfonique. Les colorants au soufre conduisent à des teintures solides mais de nuances en général ternes.

III-2-4. Les dangers des colorants**III-2-4-1. Les dangers évidents****III-2-4-1-1. 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.

III-2-4-2. Les dangers à long terme**III-2-4-2-1. La persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle [8]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés.
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques.
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant.
- Les substituants, halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

III-2-4-2-2. La Bio-accumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se trouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

III-2-5. Toxicité des colorants

Les colorants qui ont pour but d'améliorer l'aspect d'une fibre textile ou d'un aliment, présente pour la plupart des cas, des dangers pour l'organisme humain en cas de dosage excessif ; c'est la raison pour laquelle, ils sont soumis à des contrôles toxicologiques rigoureux.

Les expériences réalisées sur les animaux, ont montré que certains colorants sont toxiques, et leur accumulation sur certains sites de l'organisme provoque des cancers. Il s'est avéré aussi que les amines aromatiques dérivant des hydrocarbures et servent à la synthèse des colorants destinés à l'industrie textile sont cancérigènes et provoquent des maladies professionnelles tel que le cancer de la vessie. On peut citer comme exemple le colorant n-phényl 2-naphtylamine [9]

Le traitement des rejets, 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, dessalage, déshuilage ...) et / ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide – liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment, se divisent en trois types [10]

- Physique : méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), adsorption (sur charbon actif), filtration sur membranes (microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse).
- Chimique : oxydation (ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂), réduction (Na₂S₂O₄), résine échangeuse d'ions.
- Biologique : traitement aérobie (en présence d'oxygène), traitement anaérobie (en absence d'oxygène).

III-2-6. Elimination des colorants

Un problème capital lié à l'environnement est donc l'élimination de la couleur à partir des bains de colorants textiles [11], l'élimination de la couleur est souvent plus importante que d'autres substances organiques incolores, car la présence de petites quantités de substances colorantes (au-dessous de 1 ppm) est clairement visible et a de mauvaise conséquence sur l'environnement [12, 13]

L'élimination des colorants dans les eaux résiduaires se base sur l'utilisation des méthodes suivantes :

- a. Traitement physico-chimique

Ce traitement comprend la neutralisation, la coagulation, la floculation (aux sels métalliques) et la décantation caractérisée par l'ajout du lait de chaux et du sulfate de fer, suivant le type et la proportion du colorant insoluble utilisé. La couleur sera éliminée à raison

de 50 à 90%. L'inconvénient de ce type de traitement est la production des boues hydrophiles et non valorisables [14]

- b. Traitement biologique

L'eau colorée est mise en contact avec une boue activée sous une aération suffisante pour subir la dégradation biologique à l'aide des microorganismes. La combinaison du traitement physico-chimique et biologique permet dans la plus part des cas d'avoir un effluent décoloré à plus de 85% [14]

- c. Traitement par adsorption

On a recours à ce mode de traitement lorsque les traitements cités ci-dessus ne sont pas efficaces et dans certains cas, pour affiner le traitement approprié. Dans ce traitement, les colorants sont éliminés par adsorption sur solide qui développe une surface spécifique importante. Le charbon actif est souvent sollicité grâce à sa surface spécifique de l'ordre de 1000 à 2000 m²/g, mais son coût élevé a limité son utilisation [14]

III-3. Généralités sur l'adsorption

III-3-1. Définition

L'adsorption est l'enrichissement d'une substance en une autre substance présente au voisinage de l'interface.

Le mot "adsorption" est aussi utilisé pour parler du changement d'état d'un fluide qui passe à l'état adsorbé.

L'adsorption est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide, celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide [15]

La désorption est la libération des gaz ou vapeurs retenus par adsorption à la surface d'un solide. Deux types de forces sont responsables des interactions qui peuvent s'établir entre le solide adsorbant et le fluide adsorbable et conduisent traditionnellement à distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

III-3-2. Les types d'adsorption

III-3-2-1. Adsorption physique

L'adsorption d'un gaz (adsorbat) par exemple sur un solide (adsorbant) se traduit par une augmentation de la densité du gaz à l'interface des deux phases. L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du gaz [16]

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion du gaz dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de gaz.

III-3-2-2. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé.

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons [16] :

- a. soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons.
- b. soit une liaison covalente.

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

III-3-3. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz

retenue par un échantillon donné dépend de la température T , de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide, $N_a = f(p, T, \text{gaz}, \text{solide})$

N_a : La quantité de gaz retenue par un échantillon

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression, $N_a = f(p, T, \text{gaz}, \text{solide})$

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure [17] (Figure III.5).

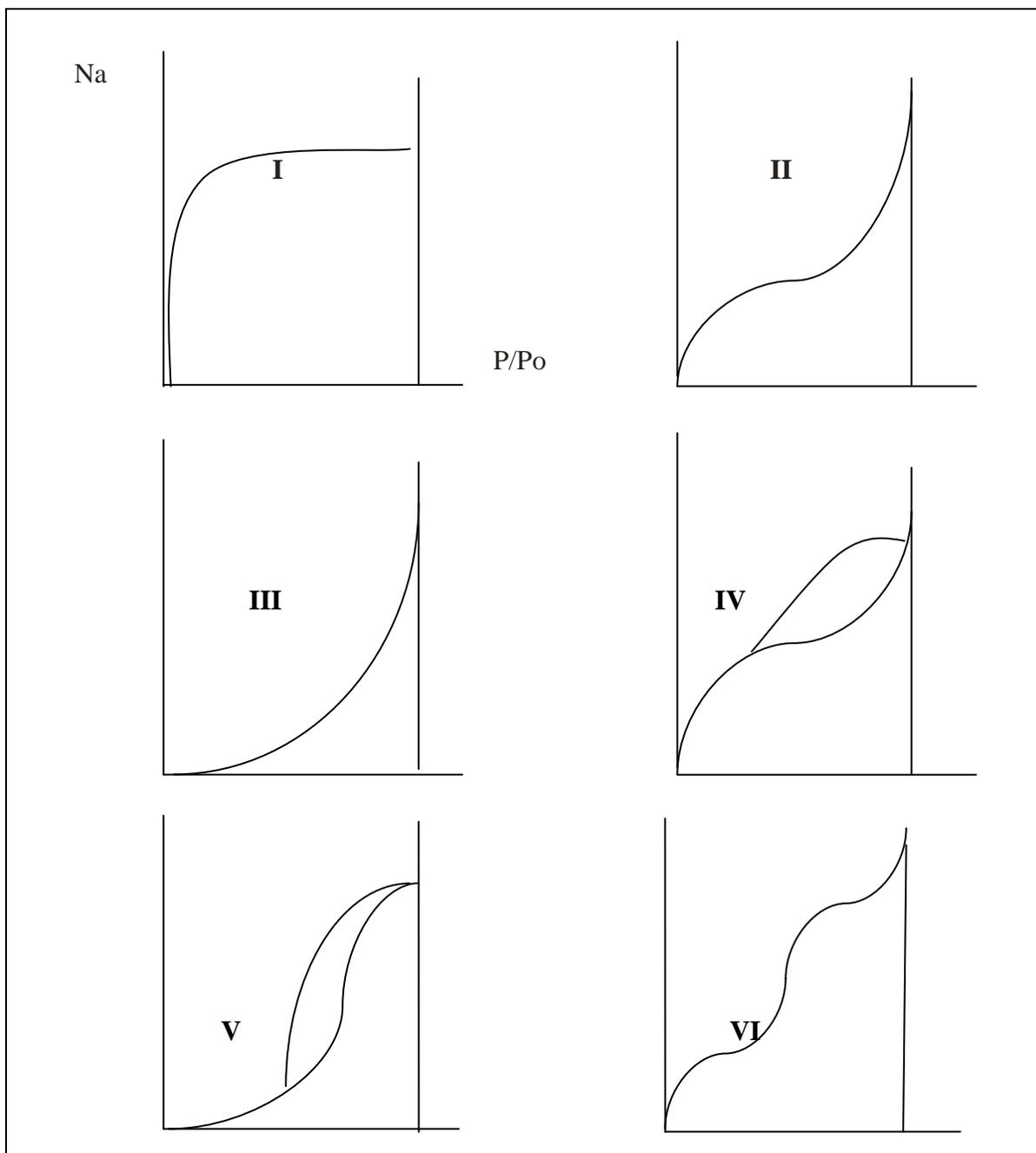


Figure (III.5) : Classification des isothermes [17]

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [17]

- **Les isothermes de type I** sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.
- **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 + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- **Les isothermes de type III** reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant, et des interactions adsorbant-adsorbant 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).
- **Les isothermes de type IV** peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.
- **Les isothermes de type V** reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. 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.
- **Les isothermes de type VI** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

On note aussi que selon la classification de Giles [18], le tracé de l'isotherme peut se présenter sous autres quatre allures.

- **a. L'isotherme de type S**

L'augmentation de la concentration du soluté conduit à l'augmentation de l'adsorption du produit. Ce type d'isotherme est observé lorsqu'il ya une forte compétition entre le soluté et le solvant ou d'autre espèces présentent à la surface le l'adsorbant.

- **b. L'isotherme de type L**

Système de Langmuir, l'augmentation de la concentration du soluté conduit à une diminution de l'adsorption donc les sites d'adsorption se réduisent. Cette isotherme décrit l'adsorption avec de faibles concentrations du soluté.

- **c. L'isotherme de type H**

Cette isotherme est considérée comme le cas extrême de l'isotherme de type L. Ce type d'isotherme apparaît lorsqu'il ya une forte affinité entre le soluté et l'adsorbant. S'obtient lorsqu'il ya chimisorption du soluté.

- **d. L'isotherme linéaire de type C**

L'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbat est plus importante ce qui facilite la pénétration de ce dernier à l'intérieur de l'adsorbant. Avec ce type d'isotherme, il est recommandé de travailler à des concentrations réduites, qui dans ce cas, présente le plus souvent une hydrophobie.

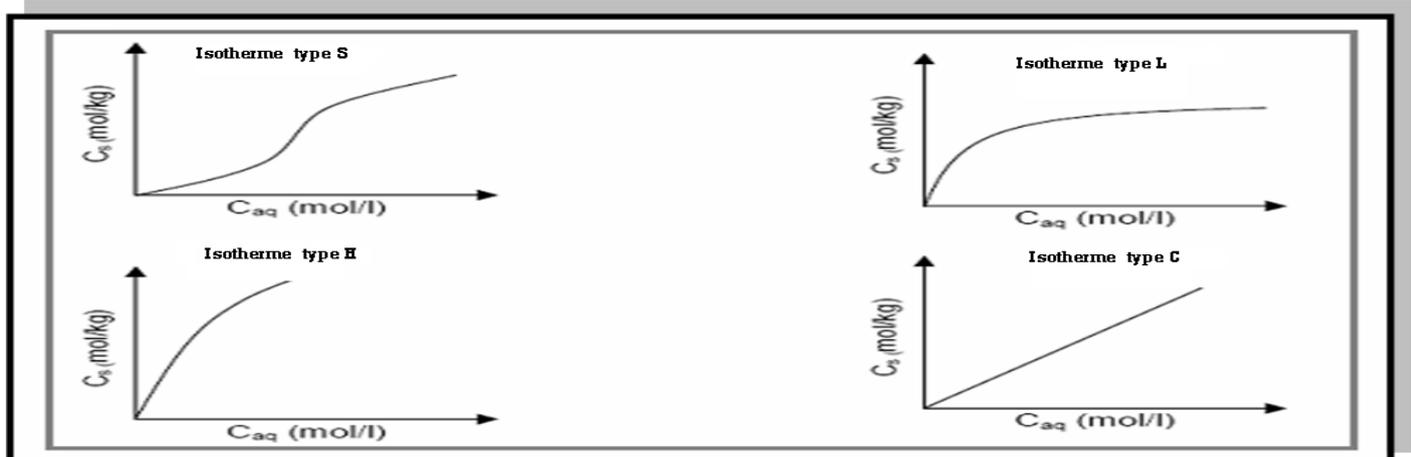


Figure (III .6) : les isothermes d'adsorption Selon la classification de Giles [18]

III-3-4. Modélisation des phénomènes d'adsorption

III-3-4-1. Modèle de Langmuir [19]

Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface, moyennant les hypothèses suivantes :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
- Tous les sites sont identiques.
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule.

Alors l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire, l'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface

Il a établi une équation de la forme :

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

Avec :

- C_e (mg/l) : la concentration de l'adsorbat en milieu.
- Q_e (mg/g) : la concentration de l'adsorbat fixée sur l'adsorbant.
- K_L : constante de Langmuir (l/mg).
- Q_m : capacité maximale de l'adsorbant (mg/g).

Ces valeurs obtenues permettent la détermination de R_L (R_L constante de Lagergren [20]) Le tracé de $1/Q_e=f(1/C_e)$ donne une droite de pente $1/Q_m \cdot k_L$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, ce qui permet la détermination des deux paramètres caractéristiques de l'équilibre Q_m , k et R_L (tableau III.2). Avec

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

Tableau (III.2) : Domaine d'adsorption des valeurs R_L [20]

$R_L > 1$	adsorption défavorable
$0 < R_L < 1$	l'adsorption est favorable
$R_L = 1$	l'adsorption est linéaire
$R_L = 0$	l'adsorption est réversible

III-3-4-2. Le modèle de Freundlich [19]

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique, il suppose que l'affinité décroisse exponentiellement avec l'augmentation du taux d'adsorption x/m . Cette supposition peut être la plus proche de la réalité que les autres modèles [19]

L'équation de ce modèle est la suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{III. 3})$$

Avec :

- Q_e : la quantité adsorbée du soluté par unité d'adsorbant (mg/g).
- K_f : constante de Freundlich corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbant pour l'adsorbat.
- $1/n$: terme exponentiel caractérisant l'affinité du soluté pour l'adsorbant (Tableau III.3).

Tableau (III.3): Terme exponentiel caractérisant l'affinité du soluté pour l'adsorbant [19]

$1/n < 1$	L'adsorption est favorable
$1/n > 1$	L'adsorption défavorable

L'équation de Freundlich est souvent donnée sous la forme logarithmique [19]

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III. 4})$$

Le tracé de $\ln(Q_e) = f(\ln C_e)$ nous permet la détermination des constantes k et n . La détermination de n nous permet d'estimer l'efficacité de l'adsorption.

III-3-5. Modèles cinétiques

Le mécanisme du processus d'adsorption des solutés est basé sur la vitesse d'adsorption et la diffusion intraparticulaire, des modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux [20]

III-3-5-1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du premier ordre peut être exprimé par l'équation de Lagergren [20] de la forme :

$$\frac{1}{Q_t} = \left(\frac{K_1}{Q_m}\right) \cdot \left(\frac{1}{t}\right) + \left(\frac{1}{Q_m}\right) \quad (\text{III. 5})$$

Avec :

- K_1 : constante de vitesse du premier ordre (min^{-1}).
- t : temps de contact (min).
- Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
- Q_t : quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse du adsorbant à l'instant t.

III-3-5-2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme [20]

$$\frac{dQ}{dt} = (K_2 \cdot Q_e) + Q_t \quad (\text{III. 6})$$

L'intégration de cette équation (I. 7) suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (\text{III. 7})$$

Où

- Q_e et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) respectivement à l'équilibre et au temps t.
- k_2 : la constante de vitesse apparente du second ordre ($\text{g} / (\text{mg} \cdot \text{mn})$)
- t : le temps de contact.

III-3-5-3. Diffusion intraparticulaire des modèles du soluté dans le solide

La cinétique de diffusion intraparticulaire est exprimée par la relation de Weber [20] elle est représentée par l'équation suivante :

$$Q_t = K_{\text{diff}} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (\text{III. 8})$$

- Q_t : représente la quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) au temps t .
- K_{diff} : la constante de vitesse de diffusion intra particulaire ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$).
- t : le temps de contact.

III-4. Adsorption du bleu de Méthylène sur la B.Chf

Dans ce travail, on utilise le bleu de méthylène comme colorant, alors il nous a semblé intéressant de formuler quelques données bibliographiques sur ce dernier.

III-4-1. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, ou chlorhydrate de tétraméthylthionine, est un composé organique à base d'ammonium, obtenu par l'action de l'oxyde d'argent, cette base a été appelée bleu Borel par Laveran [21] (Figure III-7).

Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone.

Dans ce groupe, on trouve : la **thionine** (ou violet de Lauth), le bleu de **toluidine**, le **bleu de méthylène nouveau** (dérivé de l'éthyltoluidine, et non de la diméthylaniline comme son homonyme, ils sont très voisins dans leur action), le **violet de méthylène**, l'**azur de méthylène** et le **vert de méthylène** (bleu de méthylène nitré).

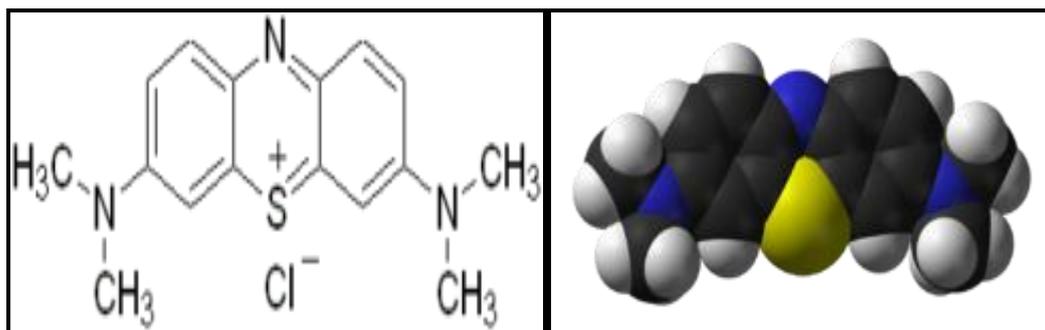


Figure (III.7) : Le bleu de méthylène, ou chlorhydrate de tétraméthylthionine [21]

III-4-1-1. Propriétés chimiques

- La formule brute $C_{16}H_{12}CLN_3S$.
- La masse molaire = $316,852 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- la masse volumique = $1,1 \text{ g} / \text{cm}^3$

III-4-1-2. Propriétés physique

- T° de fusion $\approx 180^\circ\text{C}$
- Solubilité 50g/l (eau) à 20°C
10g/l (étalon) à 20°C

Il est utilisé dans divers domaines comme par exemple :

- Indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore. On l'utilise dans la fameuse expérience de la bouteille bleue.
- Employé comme colorant histologique. Le bleu de méthylène teint le collagène des tissus en bleu.
- Utilisé pour colorer le Curaçao et certaines variétés de Gin [22]
- En médecine, il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure (par exemple des trompes utérines lors d'une hystérosalpingographie) ou de préciser le trajet d'une fistule. Il est aussi utilisé lors de chimiothérapie anti-cancéreuse comme antidote à l'ifosfamide afin de prévenir les crises de convulsions liées à la neuro-toxicité du produit [22]
- Le bleu de méthylène est utilisé en quantité importante pour lutter contre la méthémoglobine [22]
- Il peut servir d'antiseptique, notamment en aquariophilie, ou en traitement d'appoint des plaies superficielles [22]

***Note : Le bleu de méthylène sera désigné par BM dans la suite de notre travail.**

L'adsorption du bleu de méthylène (**BM**) est une méthode commune pour estimer la surface spécifique de certaines smectites. Un grand nombre de publications se rapportent à l'application de cette méthode [23,24]. Accomplir un titrage d'une argile par exemple, dispersée dans l'eau, Hang et Brindley [24] ont supposé qu'une couverture mono-moléculaire de la surface est atteinte au point spécifique lorsque des traces de **BM** sont décelées dans la solution. Ils appellent ce point "le point de floculation optimum". A faible concentration en **BM**, tout le colorant est adsorbé par l'argile. Si "le point de floculation optimum" est en excès, le **BM** libre peut être déterminé comme un cerne autour de l'argile floculée. En traçant la quantité de **BM** adsorbée par l'argile en fonction de la quantité introduite en solution, ils ont trouvé une ligne droite pour les petites concentrations. Ils ont considéré "le point de floculation optimum" comme étant le point où la courbe dévie de la linéarité. Si des particules d'argiles non flocuées sont présentes dans la solution, la détermination de ce point devient

difficile. On doit aussi noter qu'à très basses concentrations en **BM**, un cerne apparaît aussi, indiquant qu'un minimum de concentration en **BM** est requis avant que l'adsorption n'ait lieu. Toutefois, "le point de floculation optimum" mène à confusion, car ce n'est pas la floculation qui est examinée mais l'adsorption. Donc, ce point sera appelé "le point de cerne".

III-4-1-3. Détermination la longueur d'onde maximale (λ max) du **BM**

➤ Spectroscopie d'absorption UV Visible

Le principe de la méthode de spectroscopie d'absorption se base sur l'excitation des atomes sous l'effet d'un faisceau lumineux qui traverse le milieu coloré dans une cuve. Il est traversé sous épaisseur constante par une radiation lumineuse monochromatique d'intensité I et de la longueur d'onde bien définie. Pour la zone visible du spectre, la longueur d'onde sélectionnée est entre 400 à 800 nm, pour l'ultraviolet, elle est de 200 à 400 nm correspondant à la couleur complémentaire de celle du milieu coloré.

L'intensité transmise I de la radiation émergente, qui est l'intensité du faisceau à la sortie, décroît par rapport à l'intensité du faisceau lumineux I_0 d'entrée ce qui nous explique l'effet de l'absorption régie par la loi de Beer-Lambert.

$$I / I_0 = e^{-\mu \cdot l}$$

Avec :

- I : faisceaux sortant.
- I_0 : faisceaux incident.
- μ : coefficient d'extinction du chromophore.
- l : longueur de l'échantillon en cm.

Le spectrophotomètre permet de mesurer l'absorbance d'une solution. Cette mesure est toujours comparée à deux intensités lumineuses de cellules photoélectriques dont l'utilisation n'est pas limitée au domaine visible.

Un spectrophotomètre comporte essentiellement:

- Une source.
- Une cuve.
- Le type d'appareil utilisé est SHMADZU EUROPA GMBH (UV-1201)

Une étude du spectre U.V visible du colorant **BM** à des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 760 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre muni d'une cuve de 1 cm de

largeur a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance,

(λ_{\max}), le spectre est donné sur la figure III.8.

Les résultats sont reportés sur la figure (III.8). On note une longueur d'onde maximale de :

$$\lambda_{\max}(\text{BM})=661\text{nm.}$$

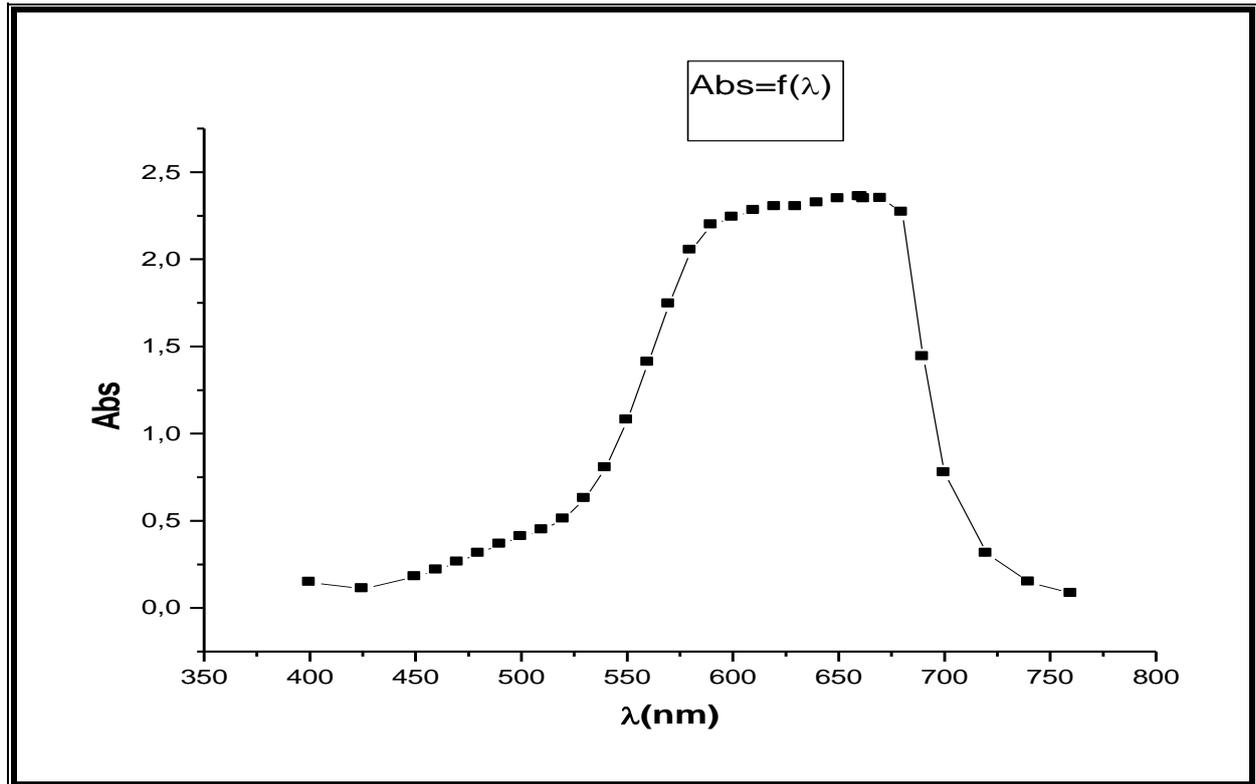


Figure (III.8) : la longueur d'onde maximale du BM

III-4-1-4. Détermination de la courbe d'étalonnage du BM

- a. Mode opératoire

A partir d'une solution "mère" de concentration initiale $C_0=1000$ mg/l, d'autres solutions ont été préparées dans des flacons de 25 ml avec des concentrations comprises entre 1mg/l et 10 mg/l. Les solutions sont dosées par UV/Visible et la courbe [$C_e=f$ (absorbance)].

- b. Résultats expérimentaux

La courbe d'étalonnage du **BM** est représentée sur la figure (III.9)

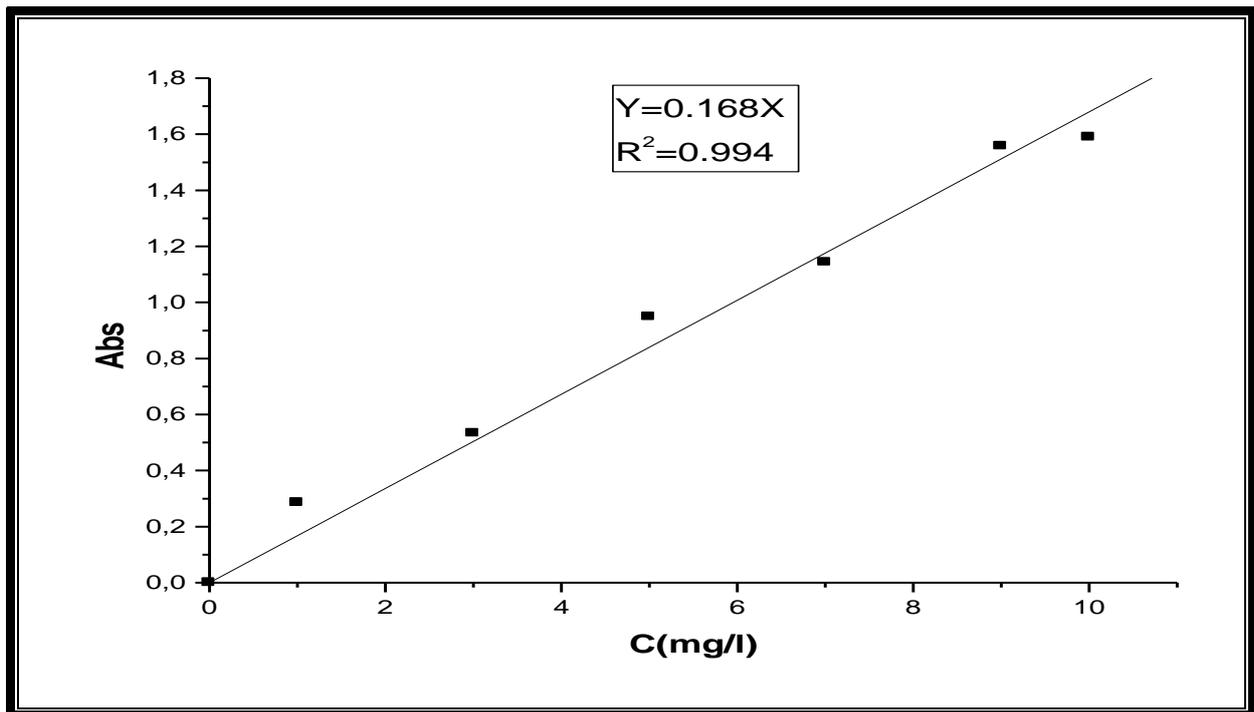


Figure (III.9) : Courbe d'étalonnage du BM.

III-4-2. Paramètres influents la fixation

On note par ailleurs qu'à l'équilibre la masse de **BM** adsorbé par un gramme de boue en fonction de la concentration de **BM** en solution est calculée comme suit :

$$M = \frac{V \cdot (C_0 - C_f)}{m} \quad (\text{III. 9})$$

Avec:

- C_f : concentration du colorant à l'équilibre (mg/l).
- C_0 : concentration initiale du colorant (mg/l).
- M : masse de colorant adsorbé à l'équilibre par unité de masse de boue (mg/g).
- m : masse de boue (g).
- V : volume de la solution de **BM**.

III-4-2-1. Cinétique d'adsorption du BM sur la B.Chf

L'étude de la dynamique d'adsorption a une grande importance. En effet, elle permet de déterminer la vitesse du processus d'adsorption et par la suite de calculer, à l'échelle

industrielle, le temps nécessaire pour éliminer la pollution puis pouvoir dimensionner l'adsorbent

industriel [25-27]

- a. Mode opératoire

La détermination de la cinétique a été réalisée, à température ambiante, avec des suspensions de boue de 0.1 g dans 25ml de solution de colorant **BM** à des concentrations initiales de 10mg/l aux différents temps de contact variant de 1min à 120 min. Les suspensions sont centrifugées et la concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est dosée par UV visible à $\lambda_{\max}=661\text{nm}$.

- b. Résultats expérimentaux

Le graphe représenté sur la figure (III.10) représente la variation de la quantité fixée du colorant Q_{ads} (mg/g) en fonction du temps de contact (en minute). Il montre clairement que les quantités de colorant adsorbées par la boue, augmentent avec le temps jusqu'à l'équilibre, cet équilibre est atteint au bout de **5 min** (la réaction d'interaction est très rapide). Nous observons également que le rendement de l'adsorption atteint son maximum de 95,3 %.

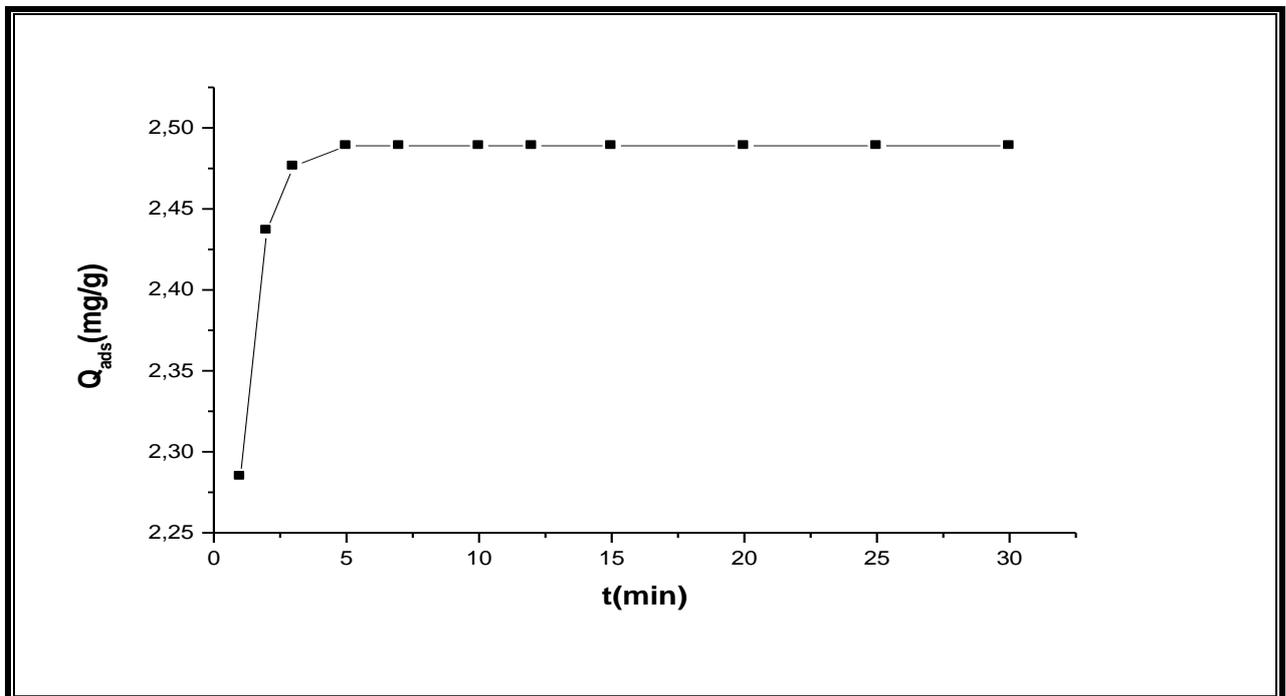


Figure (III.10) : Influence du temps de contact sur l'évolution de la concentration de colorant

$$C_0 = 10\text{mg/l}, N = 300 \text{ tr/min}, m=0.1\text{g}.$$

III-4-2-2. Influence du pH sur la fixation du BM sur la B.Chf

- a. Mode opératoire

L'influence du pH a été étudiée dans la gamme des valeurs de 2 à 12 sur des suspensions solides de boue dans 25 ml des solutions du **BM** de concentration initiale 10mg/l dont le pH est ajusté à la valeur désirée par l'acide chlorhydrique ou la soude (1 N)

Après agitation et centrifugation les concentrations résiduelles en colorant sont déterminées à la longueur d'onde correspondante.

- b. Résultats expérimentaux

La figure (III.11) montre que le taux de fixation à différentes pH est presque constant. Par exemple, à pH=1.8, le taux de fixation est de 95.35%, pH=3.7, 95.95 %, pH=9.3, 95.29% et pH=12, 96.72%. L'adsorption du colorant **BM** sur **B.Chf** est peu influencée par le pH. On constate que dans un pH acide jusqu'au milieu neutre le taux de fixation est environ de 95%. A partir d'un pH voisin de 7,5 jusqu'au pH basique, on observe un palier et toujours un taux d'adsorption de 96%.

Par conséquent, l'effet du pH du milieu où se déroule l'adsorption sur cette boue est nul. Ceci est du probablement à la diverse constitution de la boue.

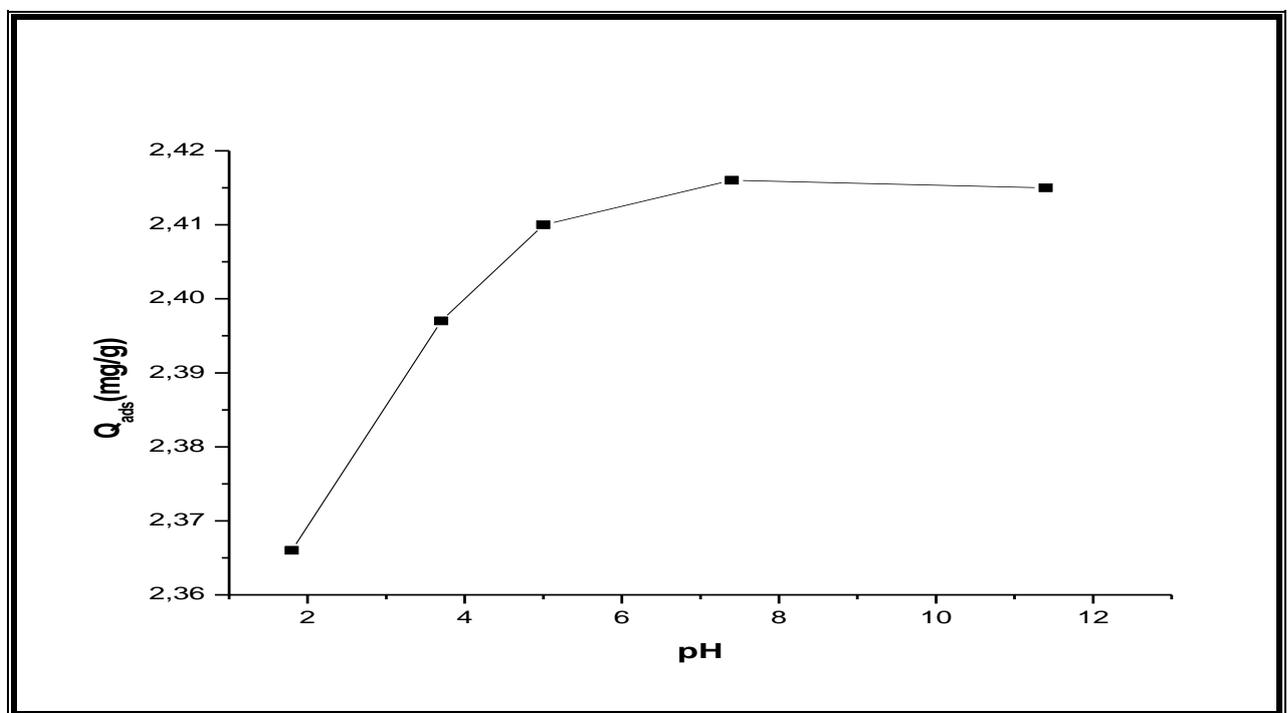


Figure (III.11) : Influence du pH du milieu sur l'évolution de la concentration de colorant

$C_0 = 10\text{mg/l}$, $N = 300\text{ tr/min}$, $t=5\text{min}$, $m=0.1\text{ g}$.

III-4-2-3. Effet de la masse de matériau sur la fixation du bleu de méthylène

- a. Mode opératoire

Afin d'étudier l'effet de la masse de matériau sur la fixation du **BM**, des volumes de 25ml des solutions de colorant avec des concentrations initiales de 10mg/l ont été mis en contact avec des masses de matériau variables et comprises entre 0.001g et 0.2g.

Après agitation pendant 5 min et centrifugation des solutions, les échantillons sont dosés par UV-visible à une longueur d'onde $\lambda_{\max}=661\text{nm}$.

- b. Résultats expérimentaux

Le but de cette étude est l'estimation de la masse optimale de notre matériau lors de son interaction avec le **BM**. La figure (III.12) présente l'évolution du pourcentage d'adsorption de colorant **BM** sur la boue. Le taux d'adsorption sur **B.Chf** du colorant **BM** en faisant varier la masse de l'adsorbant est au voisinage de 96.5 %.

Notons qu'avec 30 mg de produit, nous obtenons une masse pratique pour les tests d'adsorption, vue, que l'utilisation des quantités plus grandes n'affecte que légèrement les quantités de **BM** adsorbées.

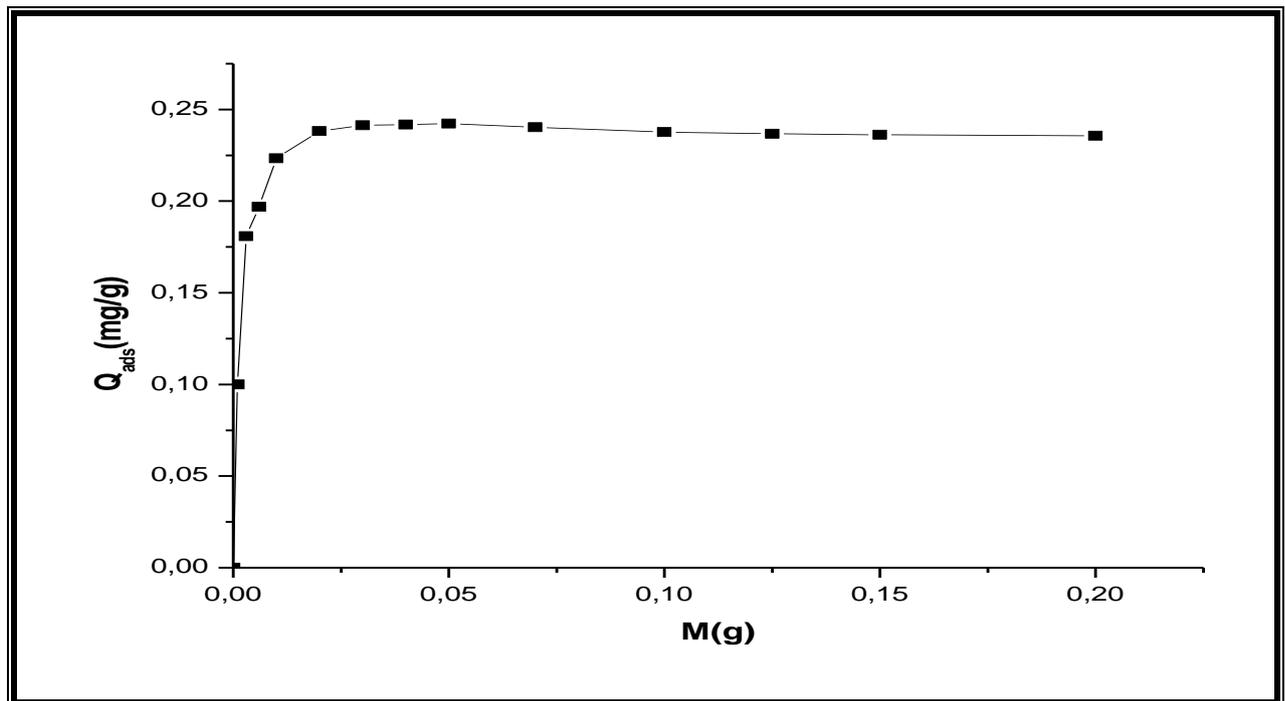


Figure III.12 : Influence de la masse de boue sur l'évolution de la concentration de colorant

$$C_0 = 10 \text{ mg/l}, N = 300 \text{ tr/min}, t=5 \text{ min}$$

III-4-2-4. Effet de la vitesse d'agitation

- a. Mode opératoire

Nous suivons pour une masse de boue de 0,03g, une concentration en **BM** initiale de 10 mg/l et une vitesse d'agitation variable, l'évolution du taux d'élimination au cours du temps

- b. Résultats expérimentaux

Le taux de fixation est représenté sur la figure III.8 Notons qu'un taux optimum est obtenu pour une vitesse de 300 tours par minute.

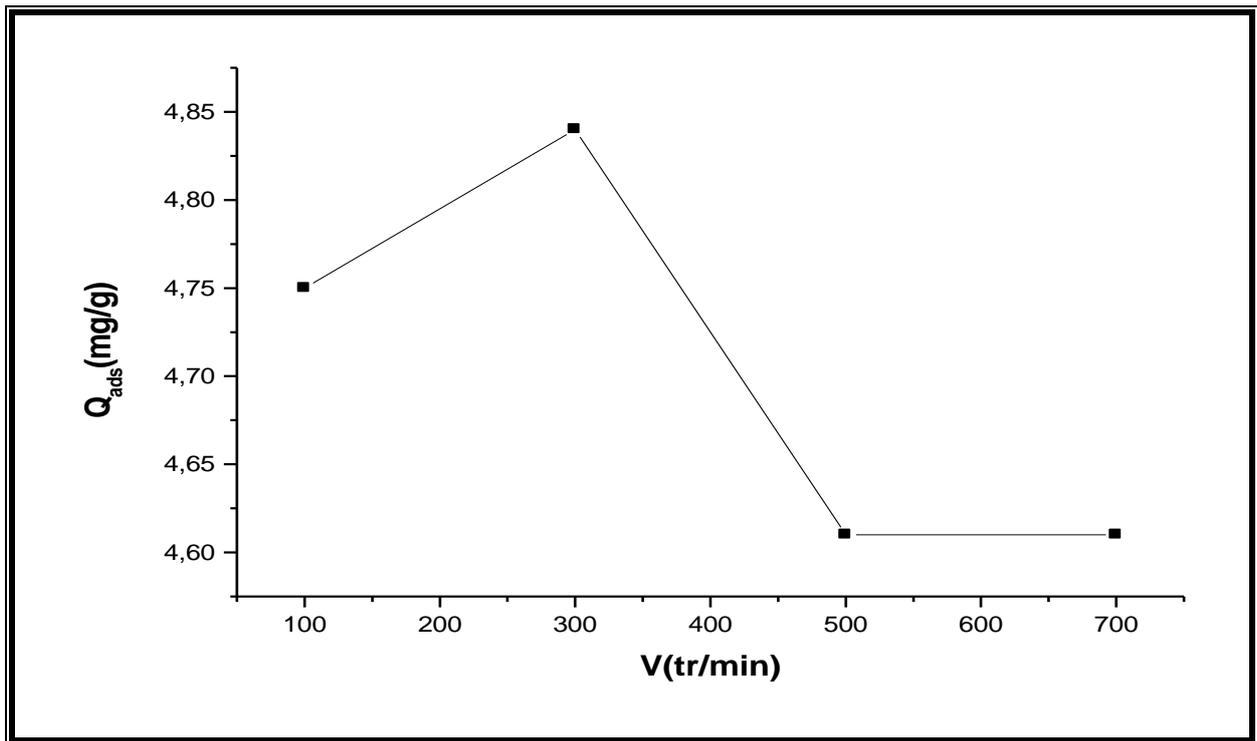


Figure (III .13) : Influence de la vitesse d'agitation sur l'évolution de la concentration de colorant $C_0 = 10\text{mg/l}$, $\text{pH}=7$, $t=5\text{min}$, $m=0.03\text{g}$.

III-4-2-5. Isotherme d'adsorption

- a. Mode opératoire

après avoir optimiser les paramètres (temps, pH, Masse,...), on s'est intéressé à l'isotherme d'adsorption. Elle est obtenue en traçant la courbe : $Q_{\text{ads}} = f(C_e)$ et les essais d'adsorption sont effectués pour des concentrations comprises entre 3mg/l à 25mg/l. Après agitation, les suspensions sont centrifugées et les surnageant sont dosés par UV-visible à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}}=661\text{nm}$.

b. Résultats expérimentaux

La courbe représentée sur la figure (III.14) est une isotherme de type S, c'est-à-dire, l'augmentation de la concentration du soluté conduit à l'augmentation de l'adsorption du colorant **BM**.

L'isotherme de type S est généralement obtenue lorsque le solvant est fortement adsorbé, et lorsqu'il y a une forte interaction à l'intérieur de la couche adsorbée. L'adsorption augmente au fur et à mesure que la concentration en soluté croît lentement aux faibles concentrations et brusquement ensuite pour des valeurs plus élevées [28]

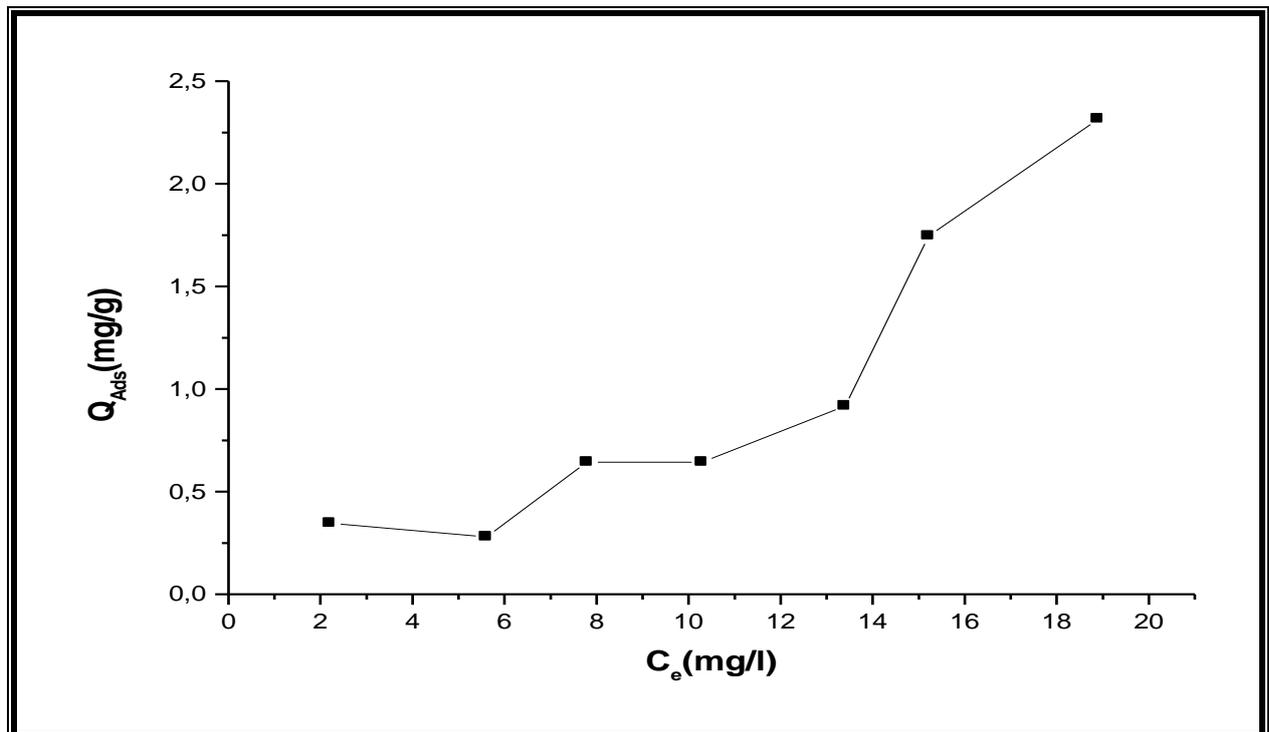


Figure (III.14) : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la boue

pH=7, N=300tr/min, t=5min, m=0.03g.

III-4-2-6. Modèles d'adsorption

L'application des modèles de Freundlich et de Langmuir sur les isothermes obtenues permet de définir le mécanisme d'interaction polluant/matériau. Les données de sorption du **BM** sur les matériaux sont traitées suivant les équations linéarisées de Langmuir et de Freundlich [28]

- a. Modèle de Langmuir

En traçant $[1/Q_e]$ en fonction de $[1/C_e]$, on obtient la courbe représentée sur la figure (III.15), correspondante à l'expression linéarisée selon le modèle de Langmuir [28]

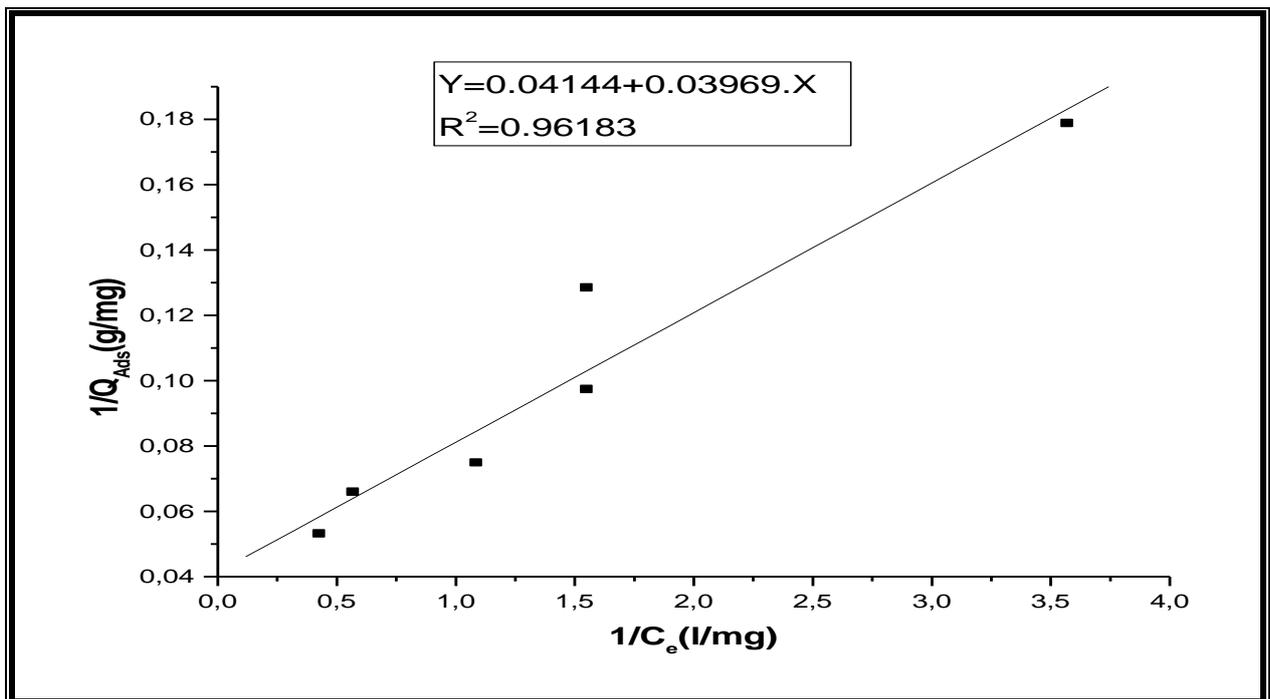


Figure (III.15) : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM sur la B.Chf.

- b. Modèle de Freundlich

En traçant $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$, on obtient la courbe donnée sur la figure (III.16). Elle correspond à l'expression linéarisée selon le modèle de Freundlich [28]

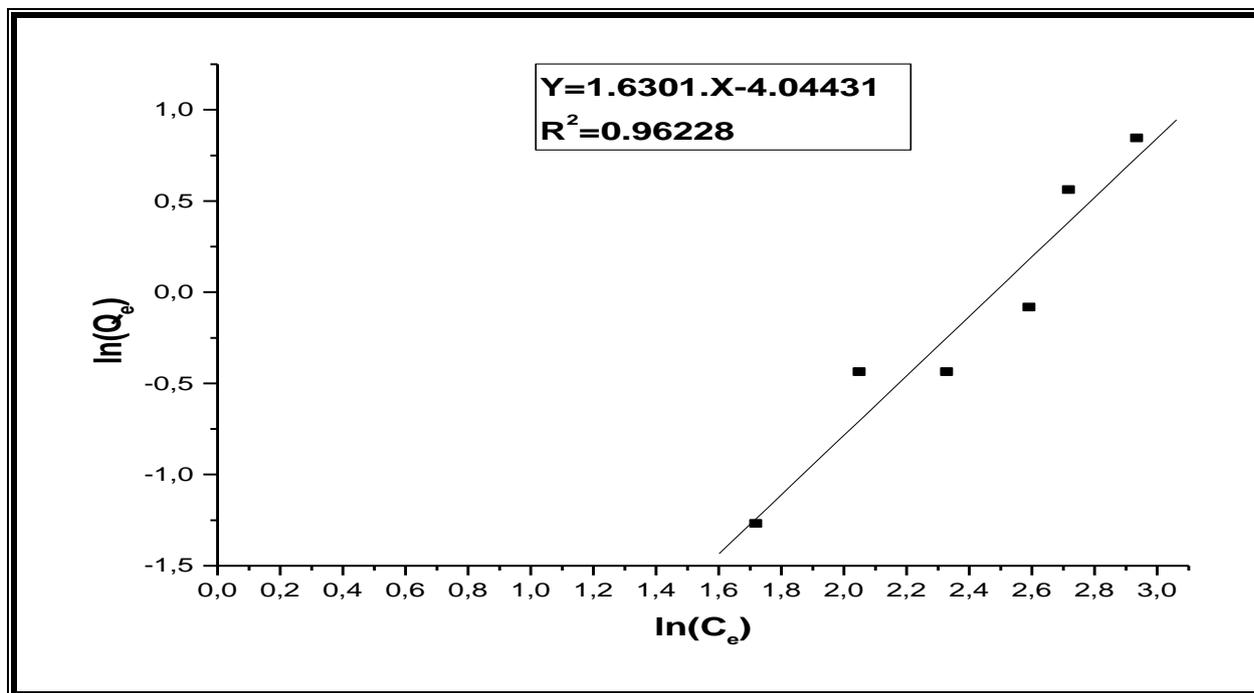


Figure (III.16) : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM sur la B.Chf

L'ensemble des constantes de Langmuir et de Freundlich déterminés à partir de ces droites est rassemblé sur le tableau (III.4)

Tableau (III.4) : Constantes de Langmuir et de Freundlich pour le colorant adsorbé sur la B.Chf

Langmuir				Freundlich		
$Q_m(\text{mg/gr})$	K_L	R^2	R_L	$1/n$	K_f	R^2
24.13	1.044	0.962	0,08	1.63	0.017	0.962

➤ Discussion

Les courbe $[1/Q_e] = f(1/C_e)$ et $\ln(Q_e) = f(\ln C_e)$ représentées respectivement par les figures (III.15, III.16) sont des droites dont le coefficient de régression est 0,962 pour chaque droite, indiquant que les deux modèles sont appropriés pour décrire l'adsorption du colorant

sur le matériau étudié, par conséquent en se basant sur ce coefficient l'adsorption obéit non seulement au modèle de Freundlich mais aussi au modèle de Langmuir. Ce dernier est caractérisé par la détermination de la capacité d'adsorption maximale du matériau.

En effet, la boue présente des capacités 24,13 mg/g. L'exploitation des équations des droites de l'isotherme de Freundlich permet de calculer les constantes K_f et n . D'après la valeur de $1/n$ qui est supérieur à 1, on peut dire que l'adsorption est défavorable. L'efficacité d'adsorption des matériaux est d'autant plus élevée que le coefficient n est petit.

III-4-2-7. Ordre de la réaction

- a. Réaction du 1^{ère} ordre

En appliquant l'équation de Lagergren pour décrire la réaction, le tracé de $(1/Q_t)$ en fonction de l'inverse du temps $(1/t)$ donne une droite de pente k_1/Q_m et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$. Les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_1 et la capacité d'adsorption des matériaux à l'équilibre Q_m .

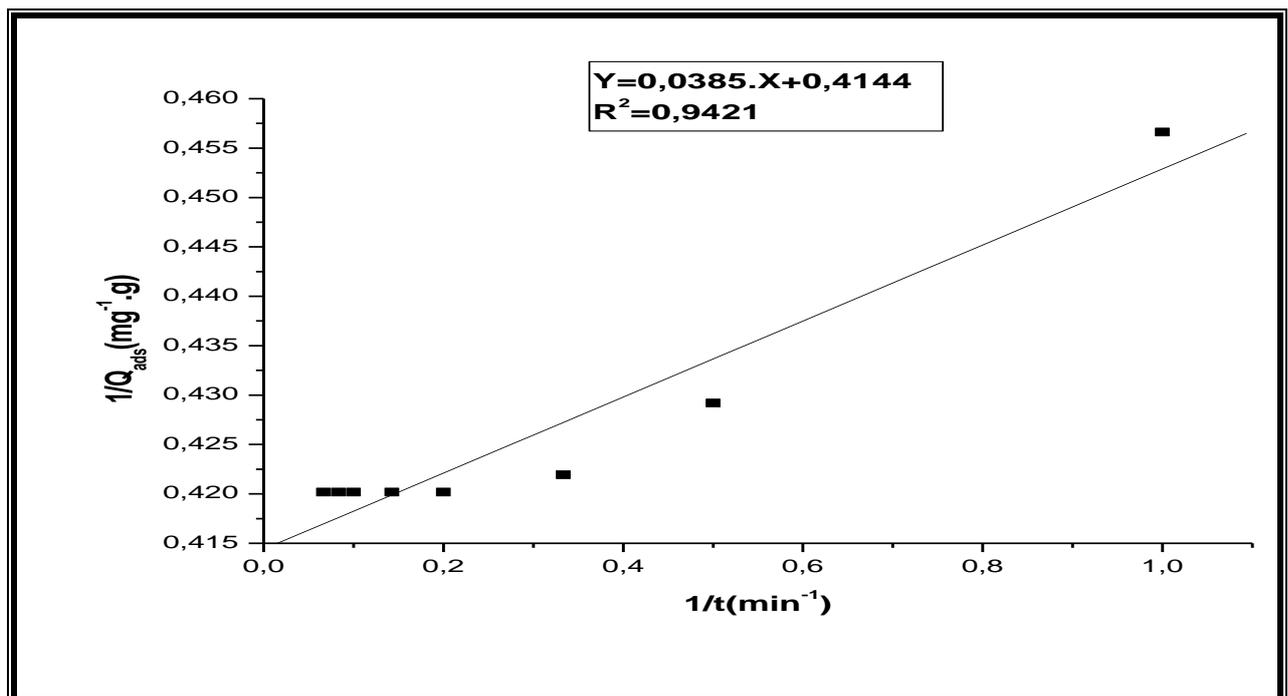


Figure (III .17) : Modèle cinétique du premier ordre.

- **b. Réaction du 2^{ème} ordre**

En appliquant l'équation du pseudo second ordre, pour décrire la réaction, le tracé de t/Q_t en fonction du temps t donne une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2Q_m^2$. Les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité d'adsorption des matériaux à l'équilibre Q_m .

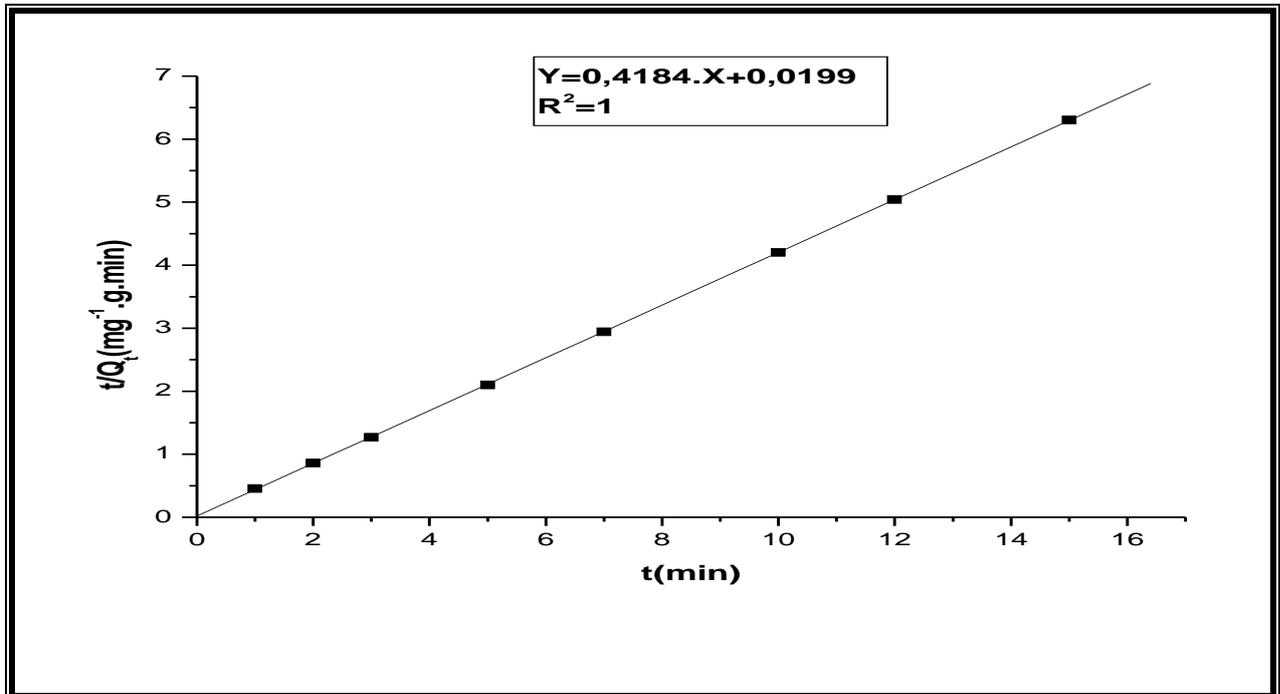


Figure (III.18) : Modèle cinétique du second ordre.

On note que les constantes de cinétique du premier ordre et du second ordre pour l'adsorption du colorant **BM** sur la **B.Chf** sont reportées sur le tableau (III.5)

Tableau (III.5) : Constantes cinétiques du premier ordre et du second ordre

Première ordre			Deuxième ordre		
Q_m (mg/gr)	K_1	R^2	Q_m (mg/gr)	K_2	R^2
24,13	0,093	0.9241	24,13	8,79	1

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir de ces droites est rassemblé dans le tableau (III.5). Ce tableau indique que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2)

pour le modèle du deuxième ordre était plus proche à un que ceux du modèle du premier ordre. Le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre.

III-4-2-8. Adsorption du bleu de méthylène sur la B.Chf traitée

- a. B.Chf calcinée à différentes températures

Afin d'étudier l'influence de la température de la calcination (procédure de calcination 2^{ème} chapitre § II-2-2-4-4). sur la fixation du colorant On refaire la cinétique dans les mêmes conditions que la **B.Chf** brute.

- a-1. Résultats expérimentaux

Les résultats sont représentés sur la figure (III .19). On constate que le temps d'équilibre et le taux de fixation du **BM** sur la **B.Chf** calciné à différentes températures est identique. Alors, on peut avancer que l'effet de la calcination de la **B.Chf** à différents températures sur l'adsorption du **BM** est nul.

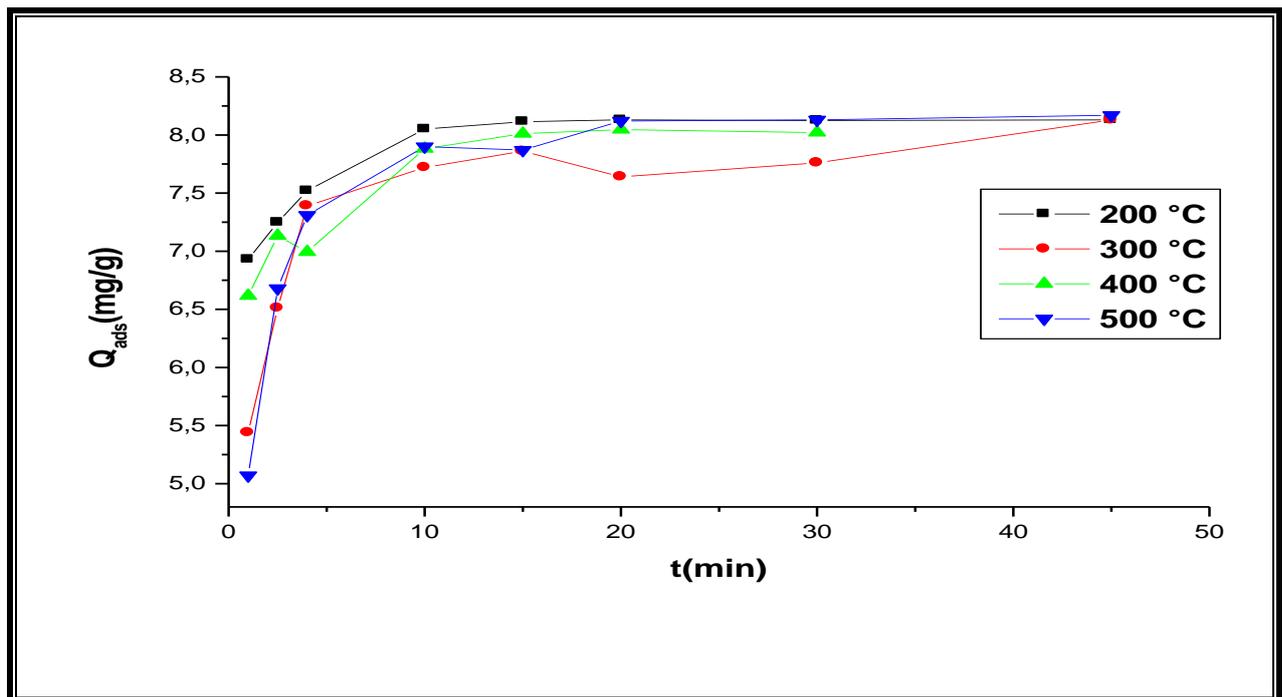


Figure (III .19) : L'adsorption du BM sur la B.Chf calcinée.

La figure (III .19) montre que le temps de fixation à différentes températures de calcination est presque constant. , (à T=200 °C, le taux de fixation est de 97%, T=300°C 97%, T=400°C 96% et T=500°C 97%.

- **b. B.Chf traitée par HCL et H₂O₂**

Notre boue est constituée des matières organiques et des impuretés, Afin d'étudier l'influence de l'élimination de ces derniers sur la fixation du colorant, on refait la cinétique dans les mêmes conditions que la boue brute.

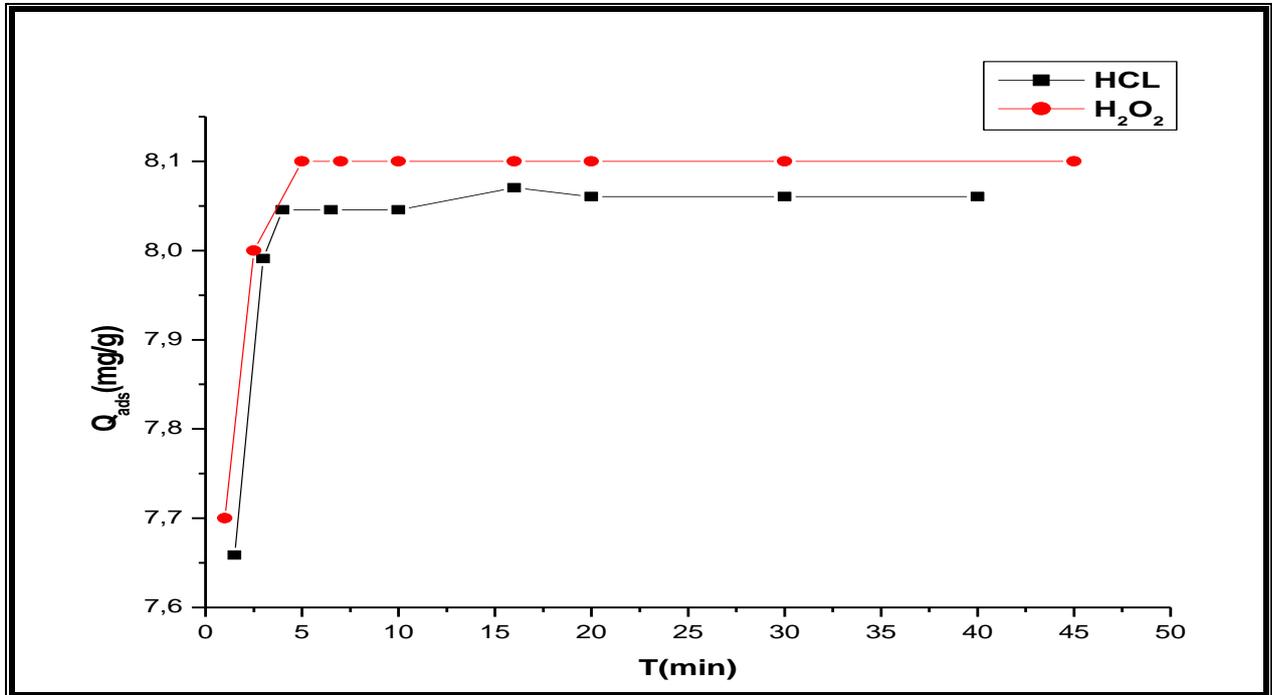


Figure (III .20): L'adsorption du BM sur la B.Chf traitée.

La figure III.20 montre que le temps de taux de fixation à différents échantillons purifiée est presque constant. Par exemple pour le H₂O₂, le taux de fixation est de 97%, et pour le HCL le taux de fixation est de 97%.

III-4-2-9. Discussion générale

D'une façon générale, l'adsorption est caractérisée en premier lieu par la cinétique de contact adsorbant – adsorbat et aussi conditionnée par l'influence de certains paramètres tels que le pH du milieu, le nombre de tours d'agitation, la concentration de l'adsorbat ...etc.

Les résultats expérimentaux montrent l'influence du temps d'agitation sur l'adsorption du **BM** sur la **B.Chf** qui est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. Cette étude a montré que 5 min d'agitation est suffisante pour atteindre l'équilibre ce qui montre que la cinétique d'adsorption du **BM** sur la **B.Chf** est très rapide. Le maximum d'adsorption est atteint avec un pourcentage d'adsorption de l'ordre 95,3%. Cette rapidité de contact entre la **B.Chf** et le **BM** ne peut être expliqué que par les phénomènes suivants :

- Les sites d'adsorption de surface des différents constituants de la boue sont rapidement accessibles.
- Comme notre matériau renferme une phase argileuse de minéraux argileux à 7 et 10 Å, une faible adsorption se manifeste car ces derniers présentent une surface qui, rapidement se sature d'une part et d'autre part, une faible capacité d'échange cationique et une aptitude au gonflement restreinte. On rappelle que les argiles présentent deux surfaces, l'une hydrophobe, accessible pour l'adsorption des espèces non polaires, elle se comporte comme des sites d'adsorption neutres et l'autre hydrophile (surfaces latérales ou bords) accessible pour l'adsorption des espèces cationiques. Elles présentent une charge électrocinétique négative au niveau des bords. Donc on peut considérer que le **BM** cationique s'adsorbe sur les bords des argiles en formant des liaisons avec les formes hydroxyles Silanol SiO^- et l'Aluminol AlO
- L'autre constituant important de notre boue est la calcite, or les carbonates sont connues par leurs sensibilités aux solutions aqueuses, par conséquent, les interactions entre la calcite et le **BM** sont fortes ce qui favorise la fixation
- La présence des métaux lourds (métaux de transition) au sein de notre échantillon d'une part et d'autre part, la formule chimique du **BM** induisent l'établissement des liaisons de la chimie des complexes.

Par ailleurs, la variation des différents paramètres sur la fixation du **BM** sur la **B.Chf** induit une adsorption optimale. En outre, les résultats expérimentaux coïncident parfaitement avec la forme linéaire du modèle Langmuir et le coefficient de corrélation R^2

III-5. Valorisation préliminaire de la B.Chf

III-5-1. Introduction

Dans l'industrie cimentaire, la recherche d'un liant moins coûteux en utilisant des déchets industriels et des ressources naturelles est devenue une préoccupation majeure pour palier au déficit dans la fabrication du ciment portland. Cependant malgré les avantages techniques, économiques et écologiques rapportés par l'utilisation des ciments composés, ces derniers restent associés à des inconvénients. Il est donc nécessaire de savoir si des ciments à plusieurs composants (ternaires) ont des effets synergiques de façon à ce que leurs ingrédients arrivent à composer leurs faiblesses mutuelles. L'objectif de notre travail consiste en l'étude des effets de l'incorporation d'ajouts tels que la **B.Chf** sur les propriétés mécaniques des mortiers élaborés [29]

Dans ce travail, on utilise le ciment portland, alors il nous a semblé intéressant de formuler quelques données bibliographiques sur ce dernier et sur ces constituants (clinker, ajouts,.....).

III-5-2. Ciment portland

Le ciment est un "liant hydraulique" par "liant" il est sous-entendu une matière susceptible d'en agglomérer d'autres. Le qualificatif "hydraulique" précise d'une part que ce liant durcit à froid par gâchage à l'eau sans addition d'un autre corps réactif et d'autre part qu'il durcit non seulement dans l'air mais également dans l'eau. Mélanger à certains sols ou granulats et en présence d'eau, le ciment crée progressivement une cohésion croissante au sein du mélange qui se traduit par l'obtention de matériaux rigides durs à performances mécaniques élevées, compatibles avec les exigences souhaitées d'un matériau de construction. En fonction de la nature des constituants utilisés et de leurs proportions dans le mélange réalisé, cette poudre magique permet la mise au point d'une grande variété de produits répondant ainsi aux besoins des concepteurs, des utilisateurs et des exploitants des ouvrages d'art, le génie civil et les routes [30]

Le constituant principal du ciment portland est le clinker. Ce dernier est issu de la cuisson à 1450 °C d'un mélange de calcaire et d'argile dans les proportions respectives d'environ 80 et 20% [31]. A ce clinker est ajoutée une faible quantité de sulfate de calcium (moins de 5%) pour obtenir le ciment. Cet ajout est destiné à augmenter le temps d'ouvrabilité

du ciment en modifiant l'hydratation des phases aluminates. il existe une variété importante de ciments industriels qui se différencient principalement par les ajouts minéraux additionnés au clinker. Ces derniers peuvent être inertes ou caractérisés par des propriétés d'hydraulicité et de pouzzolanicité [32]

III-5-3. Clinker

Le clinker se présente sous forme de nodules durs et cristallisés de teinte grise foncée. Sous microscope optique, il apparaît sous forme de grains poly-cristallins de quelques dizaines de microns (Figure III.21) [33]

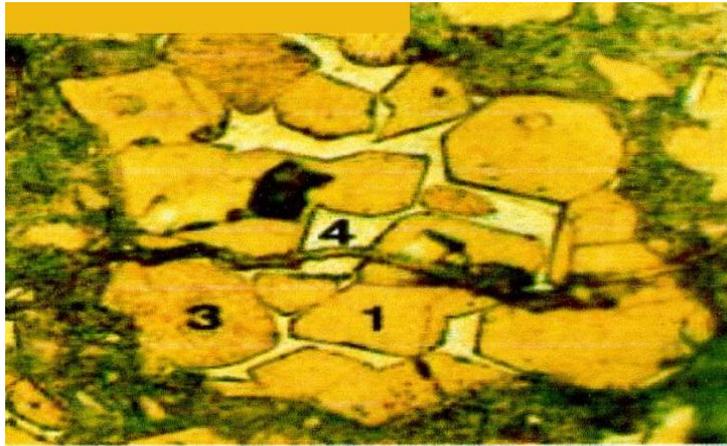
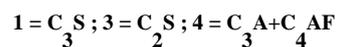


Figure (III-21) : Grains poly-cristallins d'un clinker Portland anhydre

(Image obtenue par microscopie optique en lumière réfléchiée sur section polie légèrement attaquée par HNO_3):



III-5-3-1. Composition chimique du clinker

La composition chimique du clinker garantit les qualités du ciment à terme, c'est-à-dire pendant sa fabrication, et également des mois, voire des années, après sa commercialisation. Des analyses sont donc effectuées sur des échantillons prélevés régulièrement tout au long du processus de la fabrication.

Tableau (III.6) : Composition chimique du clinker Portland [34]

Elément	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Ti ₂ O
Fourchette %	62 à 68	18 à 24	4 à 8	2 à 5	0 à 5	0 à 5	0 à 2	0 à 2	0 à 2
Moyenne %	66,6	21,9	6,3	2,5	1,0	0,8	0,2	0,2	0,2

On constate que les quatre oxydes CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 interviennent pour plus de 95% de la composition chimique du clinker. On les appelle les oxydes majeurs. Ainsi les oxydes mineurs les plus importants dans le ciment sont:

- la magnésie (MgO) : provient de la dolomite, qui est souvent présente avec le calcaire,
- les oxydes alcalins K_2O , Na_2O : proviennent en général, de l'argile et des feldspaths,
- l'anhydride sulfurique (SO_3) : provient des matières, tel que la pyrite (FeS_2), du calcaire ou de l'argile et aussi des combustibles utilisés (le charbon, le fuel ou le gaz nature)

III-5-3-2. Composition minéralogique du clinker

Les compositions minéralogiques des ciments Portland est une fonction du mélange de clinker et 5% de gypse), mais aussi de la température de cuisson du clinker et des conditions de refroidissement (trempe à l'air) [35,36]. Il contient quatre principaux composants (Tableau III.7).

Tableau (III.7) : Composition minéralogique du clinker [35,36]

Notation symbolique	Nom	Formule chimique	% en poids
C_3S	Silicate tricalcique (Alite)	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	50 à 70
C_2S	Silicate bi-calcique (Bélite)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	10 à 30
C_3A	Aluminate tricalcique (Célite)	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2 à 15
C_4AF	Alumino-ferrite tétra-calcique (Célite II)	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	5 à 15

III-5-4. Ajouts cimentaires

Les ajouts cimentaires sont des matériaux naturels ou artificiels. L'utilisation accrue d'ajouts cimentaire s'avère une méthode éprouvée pour lutter contre les changements climatiques et améliorer la qualité de l'air. Ils sont incorporés au clinker afin de produire un ciment mélangé ou incorporés au béton comme agent complémentaire. Les ajouts cimentaires sont des produits résiduaux d'autres industries destinées aux sites d'enfouissement. Les cendres volantes, le laitier de haut fourneau, la fumée de silice et les pouzzolanes, qui sont parmi les matières les plus couramment utilisées comme ajouts cimentaires [37]

III-5-4-1. Classification des ajouts

Les ajouts peuvent être naturels ou artificiels, inertes ou actifs. Les ajouts peuvent réagir en tant que matériau hydraulique, hydraulique latent ou pouzzolanique, ou encore sous forme de fillers. Ils se divisent selon leur réactivité comme le montre le Tableau (III.8) Ci-dessous.

Tableau (III.8) : Classification des ajouts selon leur réactivité [38]

Type	Réactivité	Matériaux
Hydraulique	Fortement réactif	Ciments spéciaux-chaux hydraulique
Hydraulique Latent		Laitier granulé-cendres volantes riche en calcium
Pouzzolanique	Fortement réactif	Fumée de silice
	Moyennement réactif	Cendres volantes pauvre en calcium, pouzzolanes naturelles (verre volcanique, tufs volcanique, trassphonolithe, terres à diatomées)
	Faiblement réactif	Scories cristallines
Inerte	Non réactif	Fillers (farine calcaire,...), fibres, pigments, colorants, matières expansives, dispersions synthétique

III-5-4-2. Principaux ajouts minéraux inertes

Selon certains chercheurs [39] les particules de clinker de dimension supérieure à 60 μm ne subissent pas une hydratation complète même au cours du durcissement à long terme. Pour cette même raison les particules de clinker de telle dimension pourraient être remplacées par celles de matériaux inertes (N F P 18- 305). En outre, les particules les plus fines d'un ajout inerte servent à remplir les pores de la pâte de ciment, ils jouent le rôle de micro agrégats. Ces ajouts sont des matériaux quasiment inertes, organiques naturels ou synthétiques spécialement sélectionnés qui, par leur composition granulométrique améliorent les propriétés physiques du ciment Portland (ouvrabilité, pouvoir de rétention d'eau, ...). Parmi ces additifs on distingue les fillers calcaires et la poussière.

III-5-4-2-1. Fillers Calcaires

Ils sont des produits obtenus par broyage fin ou par pulvérisation des roches carbonatées (calcite, aragonite, dolomite) qui sont composées principalement de calcite (CaCO_3) et de dolomite ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) [40]. Selon la norme algérienne NA 442, pour utiliser ce produit comme ajout cimentaire, sa teneur en carbonate de calcium doit être supérieure à 75% [41]

III-5-4-2-2. Poussière de ciment

La poussière est une matière à particules fines, récupérée à la sortie du four, lors de son passage avec la fumée. Le ciment composé de poussière a des caractéristiques mécaniques et une résistance au gel-dégel comparable à celle du ciment sans ajouts. Le temps de prise, le fluage et le retrait augmente avec l'augmentation du pourcentage d'ajout.

III-5-4-3. Ajouts minéraux actifs**III-5-4-3-1. Pouzzolanes**

Ce sont des produits naturels ou artificiels composés essentiellement de silice, d'alumine et d'oxyde ferrique. Les pouzzolanes sont employées en cimenterie pour leurs propriétés « pouzzolaniques » c'est-à-dire une aptitude à fixer la chaux à une température ambiante et à former des composés ayant des propriétés hydrauliques, c'est-à-dire pouvant faire prise et durcir par hydratation [42]

III-5-4-3-2. Laitier granulé de haut fourneau

Le laitier est un sous-produit de la fabrication de la fonte dans les hauts fourneaux des usines sidérurgiques. En cimenterie, seul le laitier granulé est utilisé comme ajout au ciment Portland, obtenu par un refroidissement rapide, afin de le conserver à l'état vitreux.

III-5-4-3-3. Cendres volantes

Les cendres volantes utilisées dans les ciments et les bétons sont produites dans les centrales thermiques utilisant du charbon pulvérisé. La norme ASTM C-618-80 regroupe les cendres volantes en deux grandes classes suivant leur composition chimique : cendres volantes siliceuses (V) qui ont des propriétés pouzzolaniques, et cendres volantes calciques (W) qui ont des propriétés hydrauliques et, parfois, pouzzolaniques.

Selon Venuat [43], les cendres volantes agissent par leur finesse, leur forme, leur état de surface et leur faible masse volumique et améliorent l'ouvrabilité des mortiers et des bétons.

III-5-4-3-4. Fumée de silice

La fumée de silice est un sous-produit de l'industrie du silicium et de ses alliages. Elle s'élève sous forme de vapeur oxydée dans les fours à 2000°C, se condense en refroidissant avant d'être recueillie dans d'énormes sacs en tissu. Pour entrer dans la composition d'un ciment en tant que constituant principal, elle doit comporter au moins 85% (en masse) de silice amorphe et avoir une surface massique supérieure à 15m²/g [44]

III-5-5. La valorisation de la B.Chf

Le but de cette partie est l'évaluation de l'effet de la boue sur la résistance mécanique du ciment, pour cela nos essais sont basés sur la préparation des éprouvettes avec différents pourcentages (0,1 et 5%) d'ajout de boue et l'évaluation de la résistance à la compression et à la flexion aux différents âges (2,7 et 28jours).

III-5-5-1. Indice de valorisation

Selon les calculs de génie civil, pour valoriser notre boue comme ajout, il faut en premier lieu estimer la quantité de **BM** fixé pour chaque paramètre d'équilibre influant sur l'adsorption du **BM**.

Selon les critères établis par le domaine du génie civil, On rappelle que pour un matériau de construction est acceptable si la valeur au bleu pour les particules passant le tamis 400 um est inférieure à 0.2 ml/g.

A titre d'exemple, on a évalué ce calcul pour une boue de diamètre de grains = 80 um. Les résultats sont donnés sur le tableau (III.8)

Tableau (III.9) : la valeur du BM de la B.Chf a différents conditions.

paramètres	t (min)	pH	M (mg)	T° de calcination			
				200	300	400	500
V _B (ml/g)	0,021	0,022	0,029	0,0066	0,0066	0,0071	0,0061

III-5-5-2. Matériaux utilisés

III-5-5-2-1. Boue de la station d'épuration

Elle a subi une homogénéisation préalable pour préparer des échantillons représentatifs avant le broyage.

Les compositions chimiques, déterminées par Fluorescence X, de la boue brute sont données sur le Tableau (III.10).

Tableau (III.10) : Compositions chimiques de la boue

L'élément	SiO ₂	P ₂ O ₅	dolomite	CaO	MgO	calcite	P.A.F
(%)	2,1	2,8	5	/	/	28	45,5

III-5-5-2-2. Ciment utilise

Le ciment utilisé dans tous les essais est constitué de clinker provenant de la cimenterie de Oued Sly -Chlef- et mélangé avec de gypse pour régulariser la prise qui varie avec la composition chimique du ciment et dont une moindre mesure de la finesse. Le ciment a une finesse de 2950 cm²/g et une masse volumique absolue de 3160 kg/m³. Les compositions chimiques du clinker et du gypse est donnée dans le tableau (III.11).

Tableau (III.11) : Compositions chimiques du clinker et du gypse

Composante chimique	Chaux (CaO)	Silice (SiO ₂)	Alumine (Al ₂ O ₃)	Oxyde ferrique (Fe ₂ O ₃)	Magnésié MgO	CaO libre
Clinker	66,76	22,34	5,13	3,78	0,47	0,75
Gypse	35	0.49	1.03	0.32	1.19	/

III-5-5-1-3. Sable utilise pour les essais mécaniques

Le sable utilisé dans cette étude est un sable normalisé (CEN EN 196-1), conformément à la norme NF EN 196-1.

III-5-5-2. Essai mécanique

Dans le but de confirmer l'activité pouzzolanique de notre boue par la variation de l'évolution des résistances mécaniques, des éprouvettes contenant un mélange de ciment Portland CEM I et le matériau, ont été coulées selon la norme EN196-1. Ces éprouvettes ont subi des essais à la compression et à la flexion après 2, 7, 28 jours de durcissement.

III-5-5-2-1. Préparation des éprouvettes (Norme EN 196-1)

Le mortier normal est un mortier qui sert à définir certaines caractéristiques des ciments, notamment la résistance à la compression. Les mortiers normalisés ont été préparés selon la formulation suivante :

- ✓ 450 ± 2g de ciment seul ou substitué (les taux de substitution massiques étudiés sont 1,5 % par notre ajout étudié.
- ✓ 1350 ± 5g de sable normalisé, ceci correspond donc à un rapport sable/ciment égal à 3.
- ✓ 225 ± 1 g d'eau (le taux de l'eau de gâchage a été maintenu constant pour l'ensemble des gâchées : E/C=0.5). Cette approche permet de réduire le nombre de paramètres variant simultanément.

Le mortier normal décrit précédemment est réalisé à l'aide d'un malaxeur COTROLAB, dans une cuve de cinq litres répandant aux caractéristiques de la norme. Cette cuve nous permet de réaliser la quantité de mortier nécessaire à l'élaboration des éprouvettes.

Avec le mortier normal préparé, on remplit un moule 4 x 4 x 16 cm³ (Figure III-23). Le serrage du mortier dans ce moule est obtenu en l'introduisant en deux fois et en appliquant au moule 60 chocs à chaque fois (Figure III-22). Après le moule est arasé, recouvert d'une plaque de verre et entreposé dans la salle ou l'armoire humide. Entre 20 et 24 heures après le début du malaxage, ces éprouvettes sont démoulées et entreposées dans de l'eau à 20 ± 1°C jusqu'au moment de

l'essai de rupture.

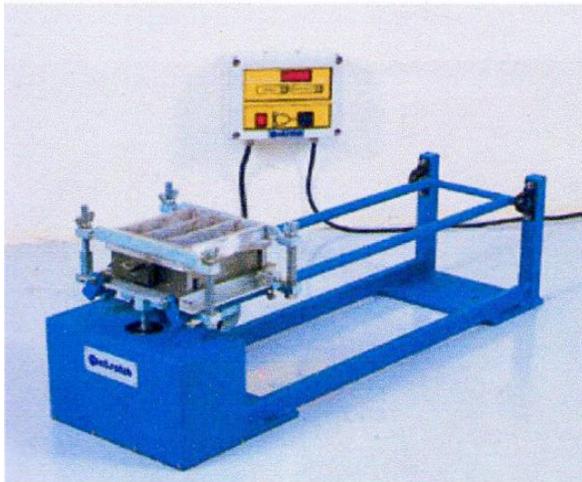


Figure (III-22) : Table à chocs pour Prisme moules de mortier (NF P 15-413)



Figure III-23 : Moule à 3 alvéoles pour $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$

Au jour prévu, les 3 éprouvettes sont rompues en flexion et en compression. Les normes ENV 197-1 et NFP 15-301 définissent les classes de résistance des ciments d'après leur résistance à 2 (ou 7 jours) et 28 jours. Ces âges sont donc impératifs pour vérifier la conformité d'un ciment. Si des essais sont réalisés à d'autres âges, ils devront être réalisés dans les limites de temps indiquées sur le Tableau (III.12).

Tableau (III.12). Limites de temps [45]

Age	24 h	48 h	72 h	7 j	> 28j
Précision	15min	30 min	45 min	2 h	8 h

III-5-5-2-2. Essai de résistance à la flexion

La mesure de la résistance à la flexion a été effectuée sur une machine CONTROLS model L15. Les essais de flexion sont réalisés sur l'appareil de flexion en plaçant l'éprouvette symétrique et centrée sur le plateau puis une charge continue est appliquée sur l'éprouvette jusqu'à la rupture et on effectue la lecture de la charge (Figure III.24)



Figure (III.24) : Appareil CONTROLS pour l'essai de résistance à la flexion



Figure (III-25) : Machine d'essais à la compression au laboratoire L.T.P.O

III-5-5-2-3. Essai de résistance à la compression

La mesure de la résistance à la compression a été effectuée sur un appareil d'écrasement de marque CONTROLS (Figure III.25).

Les essais de compression sont réalisés sur l'appareil en plaçant chaque demi-prisme latéralement par rapport aux plateaux de la machine à $\pm 0,5$ mm près et longitudinalement de façon que le bout du prisme soit en porte-à-faux par rapport aux plateaux d'environ 10 mm.

Une fois l'éprouvette retiré de son milieu de conservation, on la place dans la cellule d'écrasement de l'appareil en appliquant un taux de chargement à une vitesse de déplacement relative entre la platine supérieure et inférieure correspondant à une vitesse de chargement sur le spécimen de $[2400 \pm 200 \text{ N/s}]$. En enregistrant la valeur de la résistance à la compression indiquée dans le moniteur de la machine.

Les résultats obtenus pour chacun des 6 demi-prismes sont arrondis à 0,1 MPa près et on en fait la moyenne. Si l'un des 6 résultats diffère de $\pm 10\%$ de cette moyenne, il est écarté et la moyenne est alors calculée à partir des 5 résultats restants. Si à nouveau un des 5 résultats s'écarte de $\pm 10\%$ de cette nouvelle moyenne, la série des 6 mesures est écartée. Auquel cas il convient de chercher les raisons de cette dispersion : malaxage, mis en place, conversation. Lorsque le résultat est satisfaisant, la moyenne ainsi obtenue est la résistance du ciment à l'âge considéré.

III-5-5-3. Les résultats des essais mécaniques

Les résultats de la variation de la résistance mécanique (compression et flexion) du ciment en fonction du pourcentage de la boue incorporée (0,1 et 5%) aux différents âges de durcissement (2,7 et 28 jours) sont présentés par les figures (III-26, III-27).

III-5-5-3-1. La résistance à la flexion

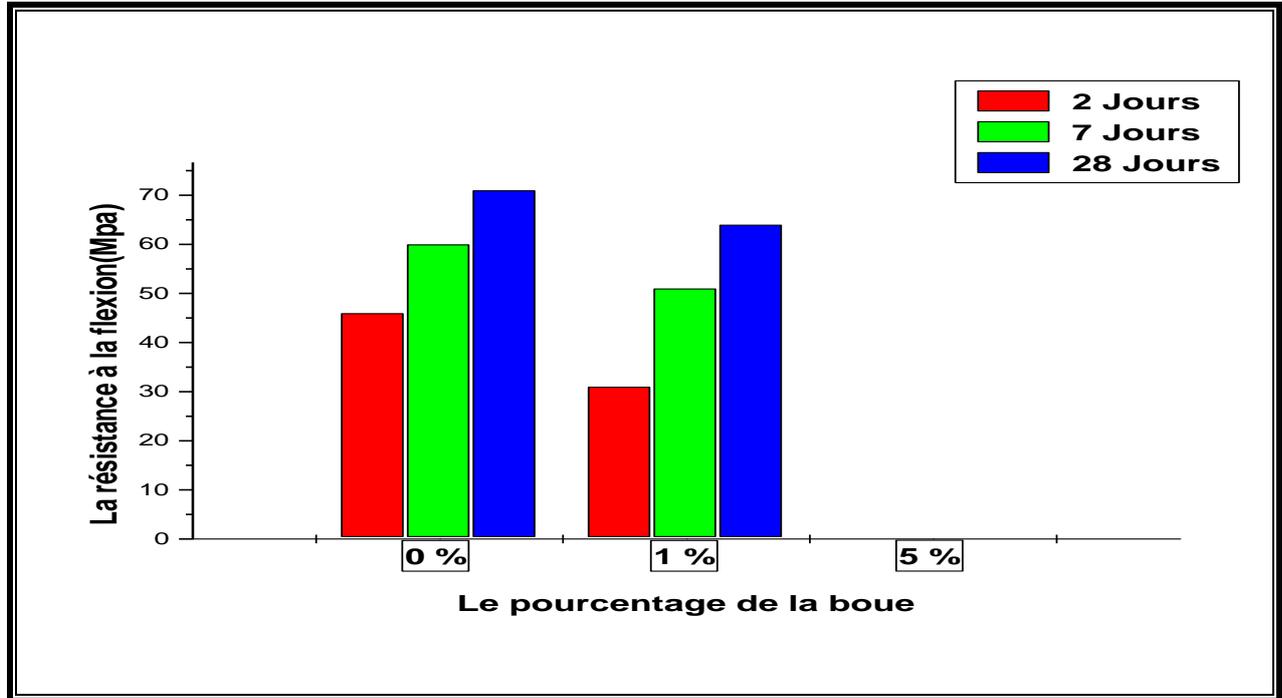


Figure (III.26) : L'évolution de la résistance mécanique (à la Flexion) du ciment composé avec les pourcentages de la boue (0,1 et 5%) aux différents âges (2,7 et 28 jours)

III-5-5-3-2. La résistance à la compression

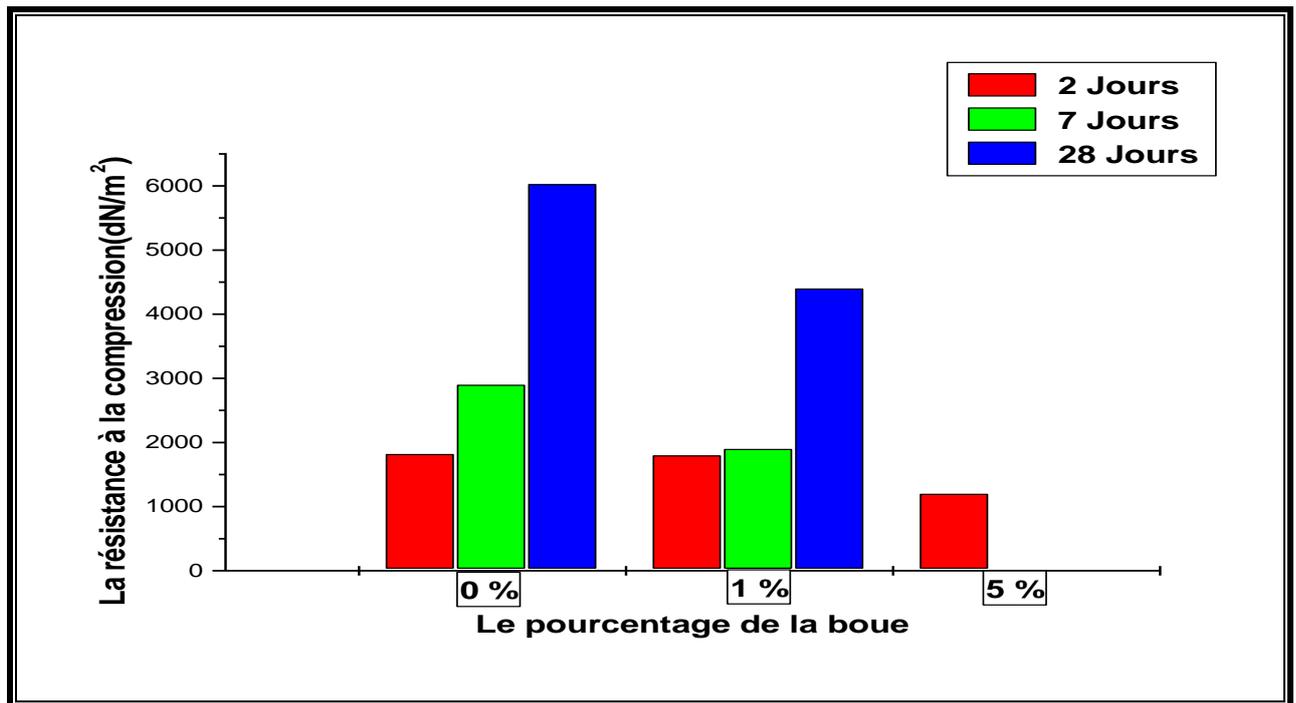


Figure (III-27) : L'évolution de la résistance mécanique (à la compression) du ciment composé avec les pourcentages de la boue (0,1 et 5%) aux différents âges (2,7 et 28 jours)

Discussion

Les résultats obtenus (figures III-26 et III-27) des essais préliminaires, montrent que les mortiers avec additions minérales peuvent présenter des variations significatives de la résistance mécanique à 2,7 et 28 jours par rapport au mortier de référence. En effet, le mortier de ciment de boue à différents dosage montre une résistance mécanique inférieure au témoin pour les deux échéances. la résistance mécanique à court et à long terme, diminue avec l'augmentation du pourcentage de la boue additionnée, Ces résultats peuvent être améliorés, en faisant une étude approfondie de certains paramètres.

Références bibliographiques

- [1] **El Qada, E.N., Allen ,S.J., Walker, G.M. (2008).** Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons, *Chem. Eng. J.* 135 174–184.
- [2] **Chih-Huang ,W., Yi-Fong, P.(2006).** Adsorption of a cationic dye (méthylène blue) onto spent activated clay, *Journal of Hazardous Materials* 144 ,355–362
- [3] **Ju-Zhen ,Y., Li-Ming,Z. (2008).** Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption onto sodium humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels, *Bioresource Technology* 99, 2182–2186
- [4] **Ararem,F . (2011).** Synthèse et caractérisation de biopolymères Application au piégeage de colorant, thèse de magister université d’Oran Es-Senia.
- [5] **Nozet ,H.(1976).** Textiles chimiques et fibres modernes, Edition Eyrolles, Paris,,page 237.
- [6] **Capon, M., Courilleu ,V., Valette, C. (1999).** Chimie des couleurs et des odeurs, Culture et technique, Nantes.
- [7] **Zawlotzki, E., Guivarch,(2004).** Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d’oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralogie des colorants synthétiques, Thèse de doctorat en Chimie, Université de Marne-La-Vallée, France,.
- [8] **Allinger et al, (1979).** Chimie organique : T1, T2, T3, Edition McGraw Hill,.
- [9] **Faure, C., Delmas, C., Willmann, P.(1991).** Power sources.36.497,.
- [10] **Kurbus, T., Slokar, Y.m., Le Marchal ,A.M.(2002).** The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye, part II, *Dyes Pigments*, Vol 54, 67 – 68,.

- [11] **K.O**, **PhD**, (1989). "Surface-enhanced hyper-Raman spectroscopy with a picosecond laser: gold and copper colloids", Univesité Hong Kong, 170
- [12] **Chun, H., Yizhong, W.** (1999). *Chemosphere* 39 2107
- .
- [13] **J. Grzechulska, A.W. Morawzki**, (2002). *Appl.Catal.B*, 36 45.
- [14] **Raouf, A.**(1998).**Adsorption**, distribution et dynamique de l'eau dans le milieu poreux, édition LCPC, Paris.
- [15] **Martin – Neto, L., Vieira,E.M., Spisto, G.**(1994). *Environ..Sci. Technol.*, 28, 1867,.
- [16] **Waston,J.R., Posner,A.M., Quirk, J.M.** (1973).*J. Soil Sci.*, 24, 503,.
- [17] **Sigg, L., Stumm,W., Behra,P.** (1992).*Chimie des milieux aquatiques*, Ed. Masson, p337,.
- [18] **Chitour, C.E.** (1992). *Physico-chimie des surfaces : les interfaces gaz-solide et liquide-solide* » Office des Publication Universitaires, Volume 2 Algérie.
- [19] **Hamaker,J.W., Thompson,J.M.** (1972).*Adsorption En: Organic Chemicals in the soil Environment* (eds. C.A.I Gornig and J.W. Hamaker), vol. 1, Marcel Dekker, New York.
- [20] **Giles, C.H., Mac Ewan, T.H., Nakhwa,S.N., Smith, D., Chem, J.** (1960).*Soc. London*, 3973,.
- [21] **Newman A.C.D.** (1983).The specific surface of soil determined by water sorption.*J. Soil Sci.* 34 23-32.
- [22] (1998).Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats Qualification des fines - Essai au bleu de méthylène Marcel Lecomte.
- [23] **Baes, C. F., Mesmer, R. E.** (1976). The hydrolysis of cations. *Wiley*, New York, 496 p.
- [24] **Hang, P.T., Brindley, G.W.** (1970). Méthylène blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). *Clays and clay minerals*, 18, 203-212.

[25] **Perry, R.H, (1997).** Perry's Chemical Engineers Handbook, 6th Edt, MC Graw-Hill, USA,.

[26] **Treybal, R.E. (1981).**Mass Transfer-Operations, 3rd Ed, MC Graw-Hill, New York,

[27] **Ruthven, D.M. (1984).** Principles of Adsorption and Adsorption Processes, J. Wiley, New York,

.

[28] **Kefif,F.(2010).** Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et application dans la sorption de colorant. Thèse de magister-Université USTO-MB

[29] **Venaut ,M . (1989).**la pratique des ciments, mortiers et béton-Tome 1: «Caractéristiques des liants et des bétons,mise en oeuvre des coulis et mortiers»-édition 2-Collection Moniteur.-277p-.

[30] **Abdo ,J.** les Ciments : Fabrication-Propriétés .Edition T.1.(Ecole National des Ponts et des chaussées –Paris).C 920.

[31] **Bernard,P** ; Influence des fortes concentrations en phosphate sur la réactivité et les propriétés mécaniques et physiques des pâtes de ciment.

[32] **Bessa, A., Bigas, J.P Gallias, J.L . (2003).** Influence des additions minérales naturelles et industriels sur les principaux paramétrés de formulation de mortiers, XXIème rencontre universitaires de génie civil.

[33] **Richet ,C., Galle, C.,Bescop ,P., Peycelon,A., Bejaoui, S., Toventa,I ., Pointeau, I ;L'hostis,V ., Lovera , P. (2004)** .Synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des bétons application au colis cimentes » ;Rapport CEA-R-6050,commissariat à l'énergie atomique.

[34] **Barron, J ., Sautrey, R.** Le Béton hydraulique. Bulletin des laboratoires des ponts et des chaussées paris. P559.

[35] **Feddy houst, Y.(1992).** Diffusion de gaz, carbonique et retrait de la pâte de ciment durcit. thèse N°1108.

[36] **Pliskin, L.(1993).** la fabrication du ciment, éditions Eyrolles.213 page

- [37] **Maki, I., Chromy, S.(1978)**. characterization of the alite phase in Portland clinker by microscopy,IL Cemento 75pp-247-252.
- [38] **Zurich .(1978)**. Liant minéraux.Société Suisse des Ingénieurs et Architect. Norme SIA 215.
- [39] **Chicouche,M.A.(2004)**.Influence de l'ajout pozzolnique (argile cuite)sur les caractéristiques physico-chimiques des ciments. Thèse de magister, Université de Med Boudiaf Mslia.
- [40] **Viehland ,D.(1996)**. Mesostructure of calcium silicate hydrate (CSH) gels in portland cement paste : shortrange ordering, Nanocrystallinity, and local composional order.J.am.Ceram.Soc .79: p.1731-1744.
- [41] **NA 442 ,(2006)**. ciment composition,specifications et critere et conformité des ciments courants institut Algérien de normalisation,3eme edition.F.ROUESSAC & A. ROUESSAC,«analyse chimique :méthodes et techniques instrumentales modernes»,4eme édition ,Paris,1998.
- [42] **Dreux, G .(1979)**. Nouveau guide de béton, Edition Eyrolles, 2eme édition P17.
- [43] **Venuat, M .(1976)**. la pratique des ciments et des bétons,Edition du Moniteur Paris , p75-224.
- [44] **Norman, F., Macleod.(2005)**.Synthèse des données sur l'emploi d'ajout cimentaires dans le revêtement de chaussée en béton exposés aux cycles de gel-dégel et au produits chimique de déglçage "cément association of canada" ing. p10-12.
- [45] **Dupain,R ., Lanchon ,J.C., Saint-Arroman .(1995)**.Granulats, Sols, Ciments et Bétons.Edition,Casteilla,Paris.

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail est l'étude des caractéristiques et la valorisation de la boue de la station d'épuration de **Chlef**. Ainsi notre recherche comporte deux volets. Le premier s'est axé sur la caractérisation de la boue. Tandis que, dans le deuxième volet, nous nous sommes intéressés d'une part à l'application de notre boue dans le domaine de l'adsorption des colorants, et d'autre part, sa valorisation dans l'industrie cimentaire, il ressort de cette étude :

➤ La caractérisation de la boue de la station d'épuration de Chlef

- L'étude géotechnique de ce matériau a révélé qu'il est constitué d'une grande proportion d'argile et de limon et peut être classé dans la catégorie de l'argile limoneuse.
- Les analyses minéralogiques telles que la diffraction des RX, la spectroscopie IR, la composition chimique ont montré que notre matériau est composé d'une phase argileuse, de la calcite en majorité et d'autres minéraux.
- L'étude rhéologique de notre boue nous a permis d'acquérir les paramètres rhéologiques et voir le changement de ces paramètres en fonction de la concentration ; nous avons constaté que pour notre boue les modèles de Bingham et Herschel-Bulkley sont appliqués.

➤ L'adsorption du bleu de méthylène

Dans cette partie, deux objectifs ont été pointés : le premier consiste à étudier la rétention du bleu de méthylène par notre boue et le second objectif est d'étudier l'influence de l'ajout de notre matériau sur les caractéristiques mécaniques du ciment.

Les résultats expérimentaux de cette étude ont permis de montrer :

- L'étude cinétique a révélé qu'une agitation de 5 min est suffisante pour atteindre l'équilibre.
- Le maximum d'adsorption a été obtenu à partir de 30 mg de boue
- Les paramètres pH, l'agitation, influent d'une façon négligeable sur la fixation du bleu de méthylène.
- La cinétique est du deuxième ordre, obéit au modèle de Langmuir
- Les résultats des essais mécaniques ont montré que les performances mécaniques des ciments composés de 1% de boue de **Chlef**, sont très prometteuses

En conclusion, nous pouvons dire que cette étude nous a porté de nombreuses informations en ce qui concerne :

- la caractérisation des boues résiduelles
- l'adsorption du bleu de méthylène (BM)
- l'étude de l'effet de l'incorporation de notre boue comme un ajout dans l'industrie cimentaire.

Perspectives

Cette étude va connaître dans le cadre de la réalisation de la thèse de Doctorat une extension très intéressante qui va s'étaler sur les points suivants :

1-présente une étude approfondie sur la chimie du ciment Portland et les mécanismes de son hydratation en présence des principaux ajouts cimentaires.

2- Evaluer l'activité pouzzolonique de la boue de Chlef par différentes techniques

- ✓ Essai chimique (chaux saturée).
- ✓ Les analyses de diffraction des rayons X (DRX) et thermogravimétrie (ATG)
- ✓ Essais mécaniques (étude de l'effet de la température de la calcination sur le développement de la résistance mécanique du ciment composé).

Ces analyses vont nous permettre d'optimiser correctement le pourcentage de l'ajout et sa température de calcination.