

N° d'ordre:

كلية العلوم
FACULTÉ DES SCIENCES



UNIVERSITE IBN ZOHR

CENTRE DES ETUDES DOCTORALES IBN ZOHR

FACULTE DES SCIENCES

Formation doctorale : chimie fondamentale et appliquée

THÈSE

Présentée par

SAID ET-TALEB

Pour obtenir le grade de DOCTORAT NATIONAL

Spécialité : Chimie physique Minérale

**Suivi et étude du phénomène de colmatage dans le
procédé d'infiltration-percolation et adsorption d'un
colorant synthétique sur différents types de sables**

SOUTENUE LE 21 JUILLET 2015

Devant la commission d'examen composée de :

A. ALBOURINE	Professeur, Faculté des Sciences, Agadir	Président
A. OUAMMOU	Professeur, Faculté des Sciences, Dhar El Mehraz, Fès	Rapporteur
A. OUFKIR	Professeur, Faculté des Sciences et techniques, Marrakech	Rapporteur
M. EZAHRI	Professeur, Faculté des Sciences, Agadir	Rapporteur
L. BAZZI	Professeur, Faculté des Sciences, Agadir	Examineur
N. EL ALEM	Professeur, Faculté des Sciences, Agadir	Encadrant

" لا تسرف ولو كنت على نهر جار "

حديث شريف

" Do not waste water even if you were at a running stream "

Prophet Mohammed peace be upon him

Remerciements

Cette étude a été réalisée au Laboratoire Matériaux et Environnement (LME) du département de Chimie, Faculté des sciences Université Ibn Zohr d'Agadir.

Ce travail a été mené sous la direction de Monsieur le Professeur Nouredine EL ALEM, Je tiens à lui exprimer mes grands remerciements et ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour son aide qui m'a permis de mener à bien ce travail et pour m'avoir donné l'opportunité d'étudier un tel procédé, Il a su me faire découvrir le plaisir et la patience nécessaire dans la recherche et Il a été présent dans mes débuts incertains, dans les moments de découragements où le doute s'installe. Il a su gérer mon stress sans jamais me faire part du sien. Je remercie Monsieur le Professeur Abdellah ALBOURNE de l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de thèse et en étant examinateur de ce mémoire. Je tiens à remercier beaucoup Monsieur Mohamed EZABRI, Professeur à la faculté des sciences d'Agadir, Abdelkarim OIAMMOU, Professeur à la faculté des sciences Dhar El Mehrez à Fès, Abdelghani OUKIR, Professeur à la faculté des sciences et techniques à Marrakech, d'avoir accepté de juger ce travail et d'être rapporteurs de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur Lahcen BAZZI Professeur à la Faculté des Sciences d'Agadir d'avoir accepté d'examiner ce mémoire, et pour ma permet de faire les analyses des paramètres désirés.

Ma profonde gratitude s'adresse à Monsieur A. BEN LACEM, M. EZ-ZABRY Professeurs à la Faculté des Sciences d'Agadir, pour leurs aides et encouragements.

Je voudrais également exprimer mes respectueuses reconnaissances à Mme Saadia, chef de laboratoire de l'agence du bassin du Souss Massa qui m'a accueilli dans son laboratoire pour faire les analyses des paramètres désirés.

Mes remerciements vont également à Monsieur R. ABA-AAL, Y. AMMAR, M. AJT SAKKI, R. ELBAOUI, et S. OUACHTA, pour leurs aides.

Je ne peux pas finir sans remercier mon père, ma mère, mes sœurs, mes frères et ma femme qui m'ont permis d'avoir la chance d'arriver jusqu'à là.

A tous merci.

Résumé

La dépollution des eaux usées domestiques et industrielles est aujourd'hui une préoccupation majeure. Le traitement de ces effluents devient une inquiétude pour les ingénieurs et les chercheurs environnementaux qui ont proposé diverses méthodes telles que la précipitation, l'échange d'ion, l'adsorption, la filtration sur membrane, l'application de microorganismes et la biomasse. Cependant, il est nécessaire d'avoir des matériaux bon marché pour traiter les grands volumes d'eaux usées. Parmi les systèmes qui donnent entière satisfaction et qu'on a utilisé dans ce travail, on cite l'infiltration percolation et l'adsorption.

L'infiltration percolation est une méthode qui permet de suivre le pouvoir épuratoire de deux sables dunaires de BENSERGAO (région d'Agadir) de même origine mais l'un est vierge et l'autre déjà utilisé, présentant des compositions différentes et d'étudier l'évolution des paramètres physico-chimiques avant et après infiltration (les ions majeurs, DBO_5 , DCO , MES , PO_4^{3-} , la conductivité électrique, l'oxygène dissous, NH_4^+ , NO_3^- et NO_2^- ...) et aussi de suivre l'influence du comportement du massif filtrant dans le temps (effet de colmatage).

L'étude d'adsorption du bleu de méthylène a été aussi réalisée sur les deux types de sable afin de comparer le taux de rétention entre le sable vierge et le sable déjà utilisé ainsi que sur d'autres types de sables de la région sud du Maroc.

La comparaison du temps d'écoulement des eaux usées à travers le sable vierge et celui déjà utilisé a permis de mettre en évidence le phénomène de colmatage pour le second massif filtrant, mais en tenant compte des résultats trouvés pour les différents paramètres physico-chimiques des eaux usées épurées on peut conclure que ce phénomène n'a pas trop affecté les performances épuratrices du massif filtrant.

Les résultats obtenus pour le sable vierge sont : Un abattement de 85% à 99% pour la DCO , 93% à 99% de MES , 82% à 94% de PO_4^{3-} , une augmentation de 94% à 100% de NO_3^- et 95% à 100% de NO_2^- .

Par contre on a une augmentation pour le sable déjà utilisée : on a un abattement de 82% à 96% de DCO , 82% à 98% de MES , 75% à 96% de PO_4^{3-} , une augmentation 87% à 100% de NO_3^- et 50% à 100% de NO_2^- .

La rétention des différents types de sables, nous a permis de tester leur capacité d'adsorption du bleu de méthylène (BM) qui est comprise entre 0,53 mg/g et 4,27 mg/g pour un temps de contact de 1h.

Le processus d'adsorption augmente avec la concentration initiale, la température du milieu réactionnel et le pH de la solution.

L'étude cinétique montre que le processus d'adsorption suit le modèle pseudo-second-ordre, les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que la réaction est une physisorption endothermique et le modèle de Langmuir décrit mieux ce processus d'adsorption.

Mots Clés : Eaux usées, sable, bleu de méthylène, infiltration percolation, paramètres physico-chimiques, adsorption, cinétique, isotherme d'adsorption.

Abstract

Remediation of domestic and industrial wastewater is a major concern today. The treatment of these effluents is becoming a headache for engineers and environmental scientists who have proposed various methods such as precipitation, ion exchange, adsorption, membrane filtration, application of microorganisms and biomass. However, it is necessary to have cheap materials to treat large volumes of wastewater. Among the systems that provide complete satisfaction and we have used in this work are cited infiltration percolation. This method tracks the purifying power of two dune sands Bensergao (Agadir region) of the same origin but one virgin and one used, with different compositions on the one hand and on the other to study the evolution of physico-chemical parameters before and after infiltration (BOD_5 , COD, suspended matter, PO_4^{3-} , electrical conductivity, dissolved oxygen, nitrogenous elements (NH_4^+ , NO_3^- et $NO_2^- \dots$)) and also to follow the influence of the behavior of gravel in time (clogging phenomenon).

Adsorption study of methylene blue was also performed on the two types of sand to compare the retention rate between virgin sand and sand already used, as well as other types of sands of the southern region of Morocco.

The comparison of the flow time of wastewater through the pristine sand that already used helped to highlight the clogging phenomenon for the second gravel, but taking into account the results various physico-chemical parameters of treated wastewater, it can be concluded that this phenomenon has not too much impacted the purifying performance of the gravel pack.

The results for the virgin sand are: reduction of 90% to 95% for COD, 93% to 99% for suspended matter, 82% to 94% for PO_4^{3-} , an increase of 94% to 100% for NO_3^- and 95% to 100% for NO_2^- .

In contrast, there is an increase in the sand already used: we have a reduction of 82% to 96% for COD, 82% to 98% for suspended matter, 75% to 96% for PO_4^{3-} , an increase of 87% to 100% for NO_3^- and 50% to 100% for NO_2^- .

The retention of different types of sands, allowed us to test their adsorption capacity of methylene blue (MB) which is between 0,53 mg / g and 4,27 mg / g for a 1 hour contact time. The adsorption process increases with the initial concentration, reaction temperature and the pH of the solution.

The kinetic study shows that the adsorption process follows the pseudo-second-order model; the values of thermodynamic parameters indicate that the reaction is endothermic physisorption and model best describes Langmuir adsorption process.

Keywords : Wastewater, sand, methylene blue, percolation infiltration, physico-chemical parameters, adsorption kinetics, adsorption isotherm.

ملخص

أصبحت معالجة المياه العادمة المنزلية والصناعية في الوقت الراهن، مصدر قلق كبير للمهندسين وعلماء البيئة الذين اقترحوا أساليب مختلفة مثل الترسيب والتبادل الأيوني والامصاص والترشيح الغشائي وتطبيق الكائنات الحية الدقيقة والكتلة الحيوية. ومع ذلك فمن الضروري إيجاد مواد رخيصة ومتوفرة بكثرة لمعالجة كميات كبيرة من مياه الصرف الصحي. في هذا البحث تم استخدام نظام ترشيح المياه المستعملة عبر الرمل وكذا نظام إدمصاص ملون صناعي بواسطة الرمل.

الترشيح هو تقنية تمكن من تتبع تنقية المياه المستعملة بواسطة نوعين من الرمل بمحطة معالجة المياه المستعملة بينسركاو (منطقة أكادير)، النوع الأول من الرمل جديد والنوع الثاني تم استخدامه بنفس المحطة، فنلاحظ اختلاف في التركيب الفيزيوكيميائي للمياه بعد الترشيح (الأيونات الرئيسية: DBO_5 و DCO و MES و PO_4^{3-} و التوصيل الكهربائي و الأوكسجين المذاب و NH_4^+ و NO_3^- و NO_2^- ...)، وكذا تتبع تأثير التركيب الكيميائي للمادة المستعملة في الترشيح عند مرور الزمن (وأيضا لمتابعة يؤثر على سلوك طبقة الترشيح على مر الزمن (مفعول الانسداد). تمت دراسة امتزاز أزرق الميثيلين على هذين النوعين من الرمل لمقارنة معدل الالتقاط بين الرمل الجديد والرمل المستعمل فضلا عن أنواع أخرى من رمال المنطقة الجنوبية للمغرب.

بالاعتماد على المدة اللازمة لترشيح المياه المستعملة باستعمال النوعين السابقين من الرمل تبين أن الرمل المستخدم بالمحطة تعرض لعامل الانسداد، لكن هذا المفعول ليس له أثر كبير على النتائج المحصل عليها بخصوص الأنواع الكيميائية للمياه المرشحة.

النتائج المحصل عليها باستعمال الرمل الجديد هي: إزالة من 85% إلى 99% من DCO ومن 93% إلى 99% من المواد العالقة و من 82% إلى 94% من PO_4^{3-} و بزيادة قدرها من 94% إلى 100% من NO_3^- وزيادة من 95% إلى 100% من NO_2^- .

أما بالنسبة للرمل المستعمل فلدينا إزالة الملون الصناعي من 82% إلى 96% من DCO ومن 82% إلى 98% من المواد العالقة ومن 75% إلى 96% من PO_4^{3-} وزيادة تصل إلى 100% من NO_3^- وزيادة من 50% إلى 100% من NO_2^- .

بعد إدمصاص الرمال السالفة الذكر للمواد الكيميائية، تم اختبار قدرتها على إدمصاص أزرق الميثيلين على أنواع مختلفة من الرمال، فتبين أن قدرة إدمصاص تتراوح بين (MB) 0.53 mg/g و 4.27 mg/g خلال مدة تماس بين المادة والملون تقدر ب 60 دقيقة.

كمية أزرق الميثيلين المثبتة على الرمل تتزايد كلما تزايد التركيز الأولي للمحلول ومع ارتفاع درجة حرارة التفاعل ودرجة حموضة المحلول.

تظهر الدراسة الحركية أن عملية الإدمصاص هي نموذج شبه الدرجة الثانية، وقيم المعلمات الحرارية تشير إلى أن التفاعل إدمصاص فيزيائي ماص للحرارة و أن نموذج لانجمير (Langmuir) هو أفضل نموذج لوصف عملية الإدمصاص.

كلمات مفاتيح: مياه الصرف الصحي والرمل وأزرق الميثيلين و الترشيح و المعلمات الفيزيائية-الكيميائية و حركية وإدمصاص و إيزوثرم الإدمصاص.

LISTE DES ABREVIATIONS

EH	: équivalent habitant
CEMAGREF	: Centre d'étude du machinisme agricole et du génie rural des eaux et forêts
m	: Mètre
mm	: Millimètre
PVC	: Polychlorure de vinyle
MO	: Matière organique
CNRST	: Centre national de la recherche scientifique et technique
UATRS	: Unités d'Appui Technique à la Recherche Scientifique
BET	: Brunauer, Emmett et Teller
PH _{pzc}	: Point de la charge nulle
S _s	: Surface spécifique
DRX	: Diffraction des Rayons X
MEB	: Microscopie Electronique à Balayage
MET	: Microscopie Electronique à transmission
EDS	: Energy Dispersive Spectrometer
SU	: Sable déjà Utilisé
SV	: Sable Vierge
EESV	: Eau Epurée par le Sable Vierge
EESU	: Eau Epurée par le Sable déjà Utilisé
BM	: Bleu de Méthylène
Q _{ads}	: Quantité adsorbée
C _{ini}	: Concentration initiale
TC	: Temps de Contact
ESH	: Electrode Standard à Hydrogène

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

Partie A : Synthèse bibliographique

Chapitre A.I : Les eaux usées

I. Introduction.....	4
II. Définition d'une eau usée	4
III. Origines des eaux usées.....	4
III.1 Origines domestiques.....	4
III.2 Origines industrielles.....	4
III.3 Origines agricoles	5
III.4 Origines pluviales	5
IV. Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées.....	5
IV.1 Caractéristiques physiques	5
IV.2 Caractéristiques chimiques	6
V. Références bibliographiques	11

Chapitre A.II : Les systèmes de traitements des eaux usées

I. Introduction.....	14
II. Quelques méthodes de traitements des eaux usées	14
II.1 Traitement aérobie.....	14
II.2 Traitement anaérobie.....	15
II.3 Traitement par infiltration-percolation.....	16
II.3.1 Introduction.....	16
II.3.2 dimension d'un filtre à sable	16
III. Colmatage du système d'infiltration-percolation.....	18
III.1 Généralités sur le colmatage.....	18
III.2 Différentes formes de colmatage.....	18
III.2.1 Le dépôt en surface	18
III.2.2 Le blocage des pores	19
III.2.3 L'adsorption.....	19
III.3 Différentes origines de colmatage	20
III.3.1 Colmatage physique ou mécanique	20
III.3.2 Colmatage biologique.....	20
III.3.3 Colmatage chimique.....	21
III.3.4 Facteurs influençant le colmatage	21
IV. Références bibliographiques	22

Chapitre A.III : Les colorants

I. Généralités sur les colorants	24
II. Différents types de colorants	24
II.1 Classification chimique	24
II.1.1 Les colorants azoïques.....	24
II.1.2 Les colorants anthraquinoniques	25

II.1.3 Les colorants triphénylméthanés	25
II.1.4 Les colorants xanthènes	25
II.1.5 Les colorants indigoïdes	26
II.1.6 Les colorants azines, oxazines et thiazines	26
II.1.7 Les colorants formazans	26
II.1.8 Les colorants thiazoles	27
II.1.9 Les colorants stilbènes	28
II.2 Classification tinctoriale	28
II.2.1 Les colorants anioniques	28
II.2.2 Les colorants cationiques	28
II.2.3 Les colorants directs.....	29
II.2.4 Les colorants à mordants	29
III. Quelques méthodes de traitement des colorants.....	29
III.1 Méthodes physiques	30
III.1.1 Adsorption sur charbon actif.....	30
III.1.2 Filtration membranaire	30
III.1.3 Coagulation/Floculation	30
III.2 Méthodes chimiques	30
III.3 Méthodes biologiques.....	30
III.4 Les procédés d'oxydation avancée (POA)	31
IV. Le colorant testé.....	32
IV.1. Généralités sur le bleu de méthylène	32
IV.2. la toxicité du bleu de méthylène.....	33
V. Références bibliographiques.....	34

Chapitre A.IV : Les phénomènes d'adsorptions

I.Adsorption physique (physisorption)	37
II.Adsorption chimique (chimisorption)	37
III.Isotherme d'adsorption.....	37
III.1 Introduction.....	37
III.2 l'isotherme de type S.....	37
III.3 l'isotherme de type L.....	37
III.4 l'isotherme de type H	38
III.5 l'isotherme de type C	38
III.6 Modèles d'isothermes.....	38
III.6.1 Isotherme de Langmuir	38
III.6.2 Isotherme de Freundlich	38
IV. Références bibliographiques.....	40

Partie B : Suivi et étude du phénomène de colmatage et des paramètres physico-chimiques des eaux usées

Chapitre B.I : Matériels et méthodes

I. Généralités sur le sable	41
I.1 Définition	41
I.2 Origine du sable.....	41

I.3 Différents types de sables	42
I.3.1 Sables issus d'une chaîne d'élaboration (sables artificiels).....	42
I.3.2 Sables naturels	42
I.4 Composition chimique du sable	42
I.4.1 Silice SiO_2	44
I.4.2 Feldspath	45
I.4.3 Mica	45
I.4.4 Calcite	47
I.4.5 Amphibole	47
I.5 Granulométrie	48
I.5.1 Diamètre effectif D_E (D_{10})	49
I.5.2 Coefficient d'uniformité C_U	49
I.5.3 La perméabilité (K)	50
I.5.4 Densité relative du sable	50
I.5.5 Masse unitaire sèche (P_u)	51
I.5.6 Porosité (E_0)	51
I.5.7 Humidité	51
I.6 Utilisation du sable	52
I.6.1 Domaine chimique	52
I.6.2 Domaine industriel	52
I.6.3 Domaine de construction	53
II. Site d'étude	53
III. Réactifs utilisés	54
IV. Dispositif expérimental	56
V. Méthode d'analyse des paramètres physico-chimiques des eaux usées	57
V.1 Introduction	57
V.2 Mesure de la température, le pH, la turbidité et la conductivité	57
V.3 Analyse de NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , PT et NH_4^+	58
V.4 Dosage des Cl^- , TA, TAC, Ca^{2+} , Mg^{2+} , TH et l'oxygène dissout (O_2)	58
V.5 Mesure de DBO_5 et DCO	59
V.5.1 Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)	59
V.5.2 Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO_5)	59
VI. Références bibliographiques	60

Chapitre B.II : Résultats et discussions

I. Analyse granulométrique des sables utilisés.....	61
I-1 Paramètres pondéraux.....	62
II. Point de la charge nulle pH_{pzc}	63
III. Surface spécifique	64
IV. Analyse minéralogique des sables.....	64
IV.1 Diffraction des Rayons X (DRX)	65
IV.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	66
IV.3 Etude par la microscopie électronique en transmission (MET)	67
V. Performance épuratoire des eaux usées traitées par le sable vierge et le sable déjà utilisé.	70
V.1 Le temps d'écoulement.....	70
V.2 Le pH de l'eau	71

V.3 La température.....	72
V.4 Les matières en suspension (MES)	73
V.5 La demande chimique en oxygène.....	73
V.6 La demande biologique en oxygène	74
V.7 Les Nitrates	75
V.8 Les Nitrites	75
V.9 Les Orthophosphates.....	75
V.10 La conductivité électrique	73
V.11 L'oxygène dissous	79
V.12 La dureté totale	80
V.13 La dureté calcique.....	81
V.14 La dureté complète TAC	81
V.15 Le sodium Na^+	82
VI. Conclusion	83
VII. Références bibliographiques.....	84

Partie C : Adsorption du bleu de méthylène sur différents types de sables

Chapitre C.I : Adsorption du BM sur deux types des sables de BENSERGAO

I. Introduction.....	85
II. Analyse granulométrique des sables utilisés.....	85
III. La courbe d'étalonnage et la longueur d'onde maximale du bleu de méthylène	85
IV. Effet de la quantité des sables sur la rétention du bleu de méthylène	87
V. Effet de la concentration initiale du BM sur l'adsorption	88
VI. Cinétique d'adsorption.....	89
VII. Ordre cinétique de l'adsorption	90
VII.1 le modèle du pseudo-premier-ordre	91
VII.2 le modèle du pseudo-second-ordre et le modèle du deuxième ordre	91
VIII. Isotherme d'adsorption.....	93
VIII.1 Modèle de Langmuir	93
VIII.2 Modèle de Freundlich	94
IX. Facteurs influençant l'adsorption du bleu de méthylène	95
IX.1 Effet de la température	95
IX.2 Effet du pH.....	100
IX.3 Effet de la force ionique	101
X. Conclusion	102
XI Références bibliographiques	103

Chapitre C.II: Adsorption du bleu de méthylène sur les sables brutes et broyés des différentes régions du Maroc

I. Introduction.....	105
II. Analyse minéralogique des sables.....	105
II.1 Diffraction des Rayons X (DRX).....	105
II.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	111
III. Analyse granulométrique des sables utilisés.....	115
IV. Effet de la quantité des sables sur la rétention du bleu de méthylène	117
V. La surface spécifique et le point de la charge nulle des sables N°3, N°9, N°3B et N°9B.....	119

V.1 La surface spécifique	119
V.2 Le point de la charge nulle	119
VI. Effet de la quantité des sables N°3B et N°9B sur la rétention du bleu de méthylène	120
VII. Les facteurs influençant l'adsorption du BM sur les sables N°3, N°9, N°3B et N°9B	121
VII.1 Effet du pH.....	121
VII.2 Effet de la force ionique.....	122
VIII. Cinétique d'adsorption.....	123
IX. Ordre cinétique de l'adsorption	124
IX.1 le modèle du pseudo-premier-ordre.....	124
VII.2 le modèle du pseudo-second-ordre.....	125
X. Effet de la concentration initiale	127
XI. Isothermes d'adsorption	128
XII. Effet de la température sur la fixation du BM et détermination des paramètres thermodynamiques.....	131
XII.1 Effet de la température	131
XII.2 Etude thermodynamique	132
XIII. Conclusion	125
XIV. Références bibliographiques	137
XV. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	138
XVI. ANNEXE	141

Listes des figures

N° Figure	Titre	Page
Figure 1	Epuration biologique aérobie	30
Figure 2	Dégradation des polluants par voie anaérobie (Moletta, 2002 [1])	31
Figure 3	principaux constituants d'un filtre à sable	33
Figure 4	schéma de mécanisme de colmatage type « dépôt de particule en surface »	34
Figure 5	schéma de mécanisme de colmatage type « blocage des pores »	35
Figure 6	schéma de mécanisme de colmatage type « Adsorption »	35
Figure 7	mécanisme simplifié du développement du colmatage (Maillard, 1998 [15])	36
Figure 8	formule chimique d'un colorant azoïque	41
Figure 9	formule chimique de l'anthraquinone	41
Figure 10	formule chimique de triphénylméthane	41
Figure 11	structure générale du chromophore xanthène	42
Figure 12	différentes types de l'indigo	42
Figure 13	formule chimique de pyrazine (a), oxamine (b), thiazine (c) et dioxane (d)	43
Figure 14	structure générale du chromophore formazan	43
Figure 15	structures générales des colorants thiazoles	43
Figure 16	structure générale du chromophore stilbène	44
Figure 17	formule développée du rouge Congo	44
Figure 18	formule développée du bleu Capri	45
Figure 19	principaux procédés de production des radicaux hydroxyles	47
Figure 20	les différentes formes des isothermes d'adsorption [8]	54
Figure 21	structure du Quartz	58
Figure 22	Structure de verre	62
Figure 23	Structure de quartz	62
Figure 24	structure de Mica	63
Figure 25	structure de la calcite	63
Figure 26	Dimension des trous des tamis	64
Figure 27	courbe d'analyse granulométrique	65
Figure 28	localisation de la station d'épuration des eaux usées de Bensergao	70
Figure 29	schéma du dispositif expérimental utilisé dans l'étude	72
Figure 30	courbes granulométriques des deux types de sable utilisés	77

Figure 31	Détermination du point de charges nulles du sable vierge	79
Figure 32	Détermination du point de charges nulles du sable déjà utilisé	80
Figure 33	Diffractogramme des rayons X du sable vierge de BENSERGAO	81
Figure 34	Diffractogramme des rayons X du sable déjà utilisé de BENSERGAO	81
Figure 35	Image MEB des deux types de sables : sable vierge et sable déjà utilisé	83
Figure 36	Etude morphologique des différents types des sables	83
Figure 37	Spectre d'analyse élémentaire du sable vierge de BENSERGAO	85
Figure 38	Spectre d'analyse élémentaire du sable déjà utilisé de BENSERGAO	85
Figure 39	Etude de l'évolution du temps d'écoulement, des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU) par les deux types de sable	86
Figure 40	Etude de l'évolution du pH des eaux usées décantées (ED), épurées par le sable vierge (EESV) et épurées par le sable déjà utilisé (EESU)	87
Figure 41	Etude de l'évolution de la température des eaux usées décantées (ED), épurées par le sable vierge (EESV) et épurées par le sable déjà utilisé (EESU)	88
Figure 42	Etude de l'évolution des matières en suspension des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)	89
Figure 43	Etude de la variation de la demande chimique en oxygène des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)	90
Figure 44	Etude de la variation de la demande biologique en oxygène des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)	91
Figure 45	Etude de l'évolution des nitrates des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)	92
Figure 46	Etude de l'évolution de l'ammonium NH_4^+ des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)	92
Figure 47	Etude de l'évolution des nitrites des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)	93
Figure 48	Etude de l'évolution des Orthophosphates des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)	94
Figure 49	Etude de l'évolution de la conductivité électrique des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)	95
Figure 50	Etude de l'évolution d'oxygène dissous des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)	96

Figure 51	Etude de l'évolution de la dureté totale des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)	96
Figure 52	Etude de l'évolution de Ca^{2+} des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)	97
Figure 53	Etude de l'évolution de TAC des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)	98
Figure 54	Etude de l'évolution de sodium Na^+ des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)	99
Figure 55	Spectre d'absorption maximale du bleu de méthylène (10-5M) dans le milieu acide et dans le milieu basique.	102
Figure 56	Courbe d'étalonnage, Variation de l'absorbance en fonction de la concentration en bleu de méthylène	103
Figure 57	Variation des pourcentages de décoloration en fonction de la masse de deux types de sable de BENSERGAO (SV et SU). ($C_0=128 \text{ mg/L}$, $V = 50 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6,5$ et $T = 21\pm 1^\circ\text{C}$, Temps de contact = 1h)	104
Figure 58	Variation de la quantité adsorbée (Q_{ads}) du BM par les deux types de sables de BENSERGAO (SV et SU) en fonction de la concentration initiale. ($m_{\text{SV}} = 8 \text{ g}$, $m_{\text{SU}} = 8,5 \text{ g}$, $V = 50 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6,5$ et $T = 22\pm 1^\circ\text{C}$, Temps de contact = 1h)	105
Figure 59	Evolution de la quantité adsorbée du BM par les deux types de sables de BENSERGAO (SV et SU) en fonction du temps ($m_{\text{SV}} = 8 \text{ g}$, $m_{\text{SU}} = 8,5 \text{ g}$, $V = 50 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6,5$ et $T = 22\pm 1^\circ\text{C}$)	106
Figure 60	La courbe de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier-ordre	108
Figure 61	La courbe de la forme linéaire du modèle du pseudo-deuxième-ordre	108
Figure 62	La courbe de la forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre	108
Figure 63	Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les sables SV et SU.	110
Figure 64	Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les sables SV et SU	110
Figure 65	Influence de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le sable vierge de BENSERGAO ($m_{\text{SV}}=8\text{g}$, $V=50 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6,5$ et Temps de contact = 1h)	112
Figure 66	Influence de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le sable déjà utilisé de BENSERGAO ($m_{\text{SU}} = 8,5 \text{ g}$, $V = 50 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6,5$ et Temps de contact = 1h)	112

Figure 67	Influence de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur les deux types de sable SV et SU ($m_{SV} = 8g$, $m_{SU} = 8,5g$, $V = 50$ ml, $pH = 6,5$ et Temps de contact = 1h)	113
Figure 68	Courbe de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Bleu de méthylène sur les sables SV et SU de BENSERGAO	114
Figure 69	Influence du pH sur l'adsorption de bleu de méthylène sur les deux types de sable SV et SU ($m_{SV} = 8g$, $m_{SU} = 8,5g$, $V = 50$ ml, Temps de contact = 1h et $C_{ini} = 160$ mg/l)	117
Figure 70	Influence de la force ionique sur l'adsorption de bleu de méthylène sur les deux types des sables SV et SU. ($m_{SV} = 8g$, $m_{SU} = 8,5g$, $V = 50$ ml, $pH = 6,5$, $T = 23 \pm 1^\circ C$, Temps de contact = 1h et $C_{ini} = 128$ mg/l)	118
Figure 71	Les sites des prélèvements des sables sur la carte du Maroc	122
Figure 72	Diffractionogramme RX du sable n°3	123
Figure 73	Diffractionogramme RX du sable n°4	124
Figure 74	Diffractionogramme du sable n°5	124
Figure 75	Diffractionogramme RX du sable n°6	125
Figure 76	Diffractionogramme RX du sable n°7	126
Figure 77	Diffractionogramme du sable n°8	126
Figure 78	Diffractionogramme RX du sable n°9	127
Figure 79	Diffractionogramme RX du sable n°10	128
Figure 80	Analyse morphologique du sable n°1	129
Figure 81	Analyse morphologique du sable n°2	129
Figure 82	Analyse morphologique du sable n°3	129
Figure 83	Analyse morphologique du sable n°4	130
Figure 84	Analyse morphologique du sable n°5	130
Figure 85	Analyse morphologique du sable n°6	130
Figure 86	Analyse morphologique du sable n°7	131
Figure 87	Analyse morphologique du sable n°8	131
Figure 88	Analyse morphologique du sable n°9	131
Figure 89	Analyse morphologique du sable n°10	132
Figure 90	les courbes granulométriques des sables S_1 , S_2 , S_3 , S_4 et S_5	133

Figure 91	les courbes granulométriques des sables S ₆ , S ₇ , S ₈ , S ₉ et S ₁₀	133
Figure 92	le pourcentage de décoloration du bleu de méthylène retenu en fonction de la masse des sables S1, S2, S3, S4 et S5 à T = 23±1°C, C _{ini} = 128mg/l et pH = 6,5	135
Figure 93	le pourcentage de décoloration du bleu de méthylène retenu en fonction de masse des sables (S ₆ , S ₇ , S ₈ , S ₉ et S ₁₀) à T = 23±1°C, C _{ini} = 128mg/l et pH = 6,5	135
Figure 94	Détermination du point de charges nulles des sables N°3B et N°9B	137
Figure 95	le taux de décoloration de la solution en fonction des masses des sables N°3B et N°9B, à T = 23±1°C, C _{ini} = 128mg/l et pH = 6,5	1297
Figure 96	Effet du pH sur l'adsorption du BM sur Les sables N°3 et N°3B.(mN°3 = 3g, mN°3B= 1,5g, V = 50ml, T = 24±1°C et C _{ini} = 128mg/l)	138
Figure 97	Effet du pH sur l'adsorption du BM sur Les sables N°9 et N°9B.(mN°9= 1,5g, mN°9B= 1g, V = 50ml, T = 24±1°C, C _{ini} = 128mg/l et TC = 1h)	139
Figure 98	Influence de la force ionique sur l'adsorption de bleu de méthylène sur les sables N°3, N°9, N°3B et N°9B.(mN°3= 3g, mN°9= 1,5g, mN°3B= 1,5g, mN°9B= 1g, V = 50ml, T = 23±1°C, C _{ini} = 128 mg/l, pH = 6,5 et TC = 1h)	140
Figure 99	Evolution de la quantité adsorbée du BM par les deux types de sables N°3, N°9 en fonction du temps. (mN°3= 3g, mN°9= 1,5g, V = 50ml, T = 22±1°C, C _{ini} = 128mg/l, pH = 6,5)	140
Figure 100	Evolution de la quantité adsorbée du BM par les deux types de sables N°3B, N°9B en fonction du temps.(mN°3B= 1,5g, mN°9B= 1g, V = 50ml, T = 22±1°C, C _{ini} = 128mg/l, pH = 6,5)	141
Figure 101	La courbe de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier-ordre pour les Sables N°3 et N°9	142
Figure 102	La courbe de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier-ordre pour les Sables N°3B et N°9B	142
Figure 103	La courbe de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo-seconde-ordre pour les Sables N°3 et N°9	143
Figure 104	La courbe de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo-seconde-ordre pour les Sables N°3B et N°9B	143
Figure 105	Variation de la quantité adsorbée (Q _{ads}) du BM sur les sables N°3, N°9, N°3B et N°9B en fonction de la concentration initiale.(mN°3= 3g, mN°9= 1,5g, mN°3B= 1,5g, mN°9B= 1g, V = 50ml, T = 24±1°C, pH = 6,5 et TC = 1h)	144
Figure 106	Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène	145

	sur les sables N°3 et N°9.	
Figure 107	Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les sables N°3B et N°9B.	145
Figure 108	Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les sables N°3 et N°9.	146
Figure 109	Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les sables N°3B et N°9B.	146
Figure 110	Influence de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur les sables N°3 et N°9.(mN°3 = 3g, mN°9 = 1,5g, V = 50 ml, pH = 6,5 et Temps de contact = 60min (pour N°3) et 100min (pour N°9))	148
Figure 111	Evolution de la quantité adsorbée du bleu de méthylène sur les sables N°3 et N°9 en fonction de la température.(mN°3 = 3g, mN°9 = 1,5g, V = 50 ml, pH = 6,5 et Temps de contact = 60 min (pour N°3) et 100 min (pour N°9))	148
Figure 112	Influence de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur les sables N°3B et N°9B.(mN°3B = 1,5g, mN°9B = 1g, V = 50 ml, pH = 6,5 et Temps de contact = 30 min (pour N°3B) et 15 min (pour N°9B))	149
Figure 113	Evolution de la quantité adsorbée du bleu de méthylène sur les sables N°3B et N°9B en fonction de la température.(mN°3B = 1,5g, mN°9B = 1g, V = 50 ml, pH = 6,5 et Temps de contact = 30 min (pour N°3B) et 15 min (pour N°9B))	149
Figure 114	Courbe de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Bleu de méthylène sur les sables N°3, N°9, N°3B et N°9B	150

Listes des Tableaux

N°	Titre	Page
Tableau 1	les avantages et les inconvénients du filtre à sable	32
Tableau 2	Estimation des degrés de fixation des colorants aux fibres de textile [8]	45
Tableau 3	Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [16]	47
Tableau 4	Avantages et inconvénients des POAs	48
Tableau 5	Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [19]	49
Tableau 6	différences entre la physisorption et la chimisorption [5]	53
Tableau 7	perméabilité de quelques matériaux	66
Tableau 8	listes des produits utilisés au cours des différentes manipulations effectuées dans ce travail	71
Tableau 9	Résultats des analyses granulométriques des deux types de sables	77
Tableau 10	Résultats des analyses de base des deux types de sables	78
Tableau 11	les valeurs des pH initial et le pH finale pour les deux sables	79
Tableau 12	les phases des deux types de sable trouvées par la DRX	82
Tableau 13	les pourcentages massiques des éléments présents dans le sable vierge et le sable déjà utilisé	84
Tableau 14	Les constantes cinétiques d'adsorption du BM par les deux types de sable (SV et SU) pour les trois modèles.	109
Tableau 15	Paramètres d'équilibres d'adsorption selon les modèles de Langmuir et de Freundlich	111
Tableau 16	Les valeurs des paramètres de Langmuir pour chaque température de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable vierge de BENSERGAO	112
Tableau 17	Les valeurs des paramètres de Langmuir pour chaque température de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable déjà utilisé de BENSERGAO	113
Tableau 18	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène sur les sables SV et SU de BENSERGAO	115
Tableau 19	Composition minérale du sable n°3	123
Tableau 20	Composition minérale du sable n°4	123
Tableau 21	Composition minérale du sable n°5	124
Tableau 22	Composition minérale du sable n°6	125
Tableau 23	Composition minérale du sable n°7	125
Tableau 24	Composition minérale du sable n°8	126
Tableau 25	Composition minérale du sable n°9	127

Tableau 26	Composition minérale du sable n°10	127
Tableau 27	Les paramètres pondéraux des dix sables utilisés	133
Tableau 28	Les paramètres de base des dix sables utilisés	134
Tableau 29	Les masses minimales des dix sables utilisés	135
Tableau 30	Paramètres cinétiques selon le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre	143
Tableau 31	Paramètres d'équilibres d'adsorption d'après les modèles de Langmuir et Freundlich	147
Tableau 32	Paramètre d'isotherme d'adsorption R_L	147
Tableau 33	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène sur les sables N°3, N°9, N°3B et N°9B	150

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui les chercheurs arrivent à une seule réalité « Tous les polluants environnementaux contaminent l'eau » [1,2].

La pollution de l'eau est la résultante de multiples facteurs qui caractérisent la civilisation contemporaine : croissance de la consommation d'eau, développement et concentration des industries extractives, métallurgiques et chimiques, de l'incinération des ordures ménagères, des déchets industriels.

A l'échelle locale ou régionale, la pollution de l'eau dépend essentiellement des processus suivants :

- ♣ les eaux usées, la pollution par l'eutrophisation, la pollution de l'eau par les métaux lourds, la pollution bactériologique, les infiltrations de pesticides utilisés dans l'agriculture, l'industrie, produits chimiques, les polluants radioactifs.

Au Maroc, la protection de l'eau est prévue par le Décret n° 2.97.787 du 4 Fév. 1998, relatif aux normes de qualité des eaux et à l'inventaire du degré de pollution des eaux.

Le système d'épuration utilisé à Agadir et à sa région (03 stations) pour traiter les eaux usées est le procédé d'infiltration-percolation à cause de son faible coût et sa demande moindre en superficie pour son installation et pour ces résultats obtenus qui sont satisfaisants [3, 4, 5, 6]. L'infiltration percolation est une technique de purification des eaux usées. C'est un procédé de traitement vaste visant à éliminer la pollution organique, l'oxydation de l'ammoniac et l'élimination des ions majeurs [7]. Il a été de plus en plus utilisé pour le traitement des effluents primaires ou secondaires en raison de sa faible consommation d'énergie et les exigences d'entretien [8]. Il consiste en l'application discontinue des eaux usées sur les filtres à sable. L'eau infiltrée percole à travers le milieu poreux insaturé. Le lit de sable se comporte comme un réacteur aérobie à biomasse fixée. Lors de la percolation à travers le filtre, l'eau est traitée par le procédé biologique aérobie entraînant la minéralisation des matières organiques et l'oxydation des composés azotés et des ions majeurs. Les effluents traités peuvent être utilisés pour l'irrigation des parcs publics, des pelouses et des terrains de golf [9] et la recharge des nappes [10].

La réalisation de l'oxydation totale exige que la quantité d'oxygène nécessaire pour l'oxydation des différents polluants doit être équilibrée par l'offre de convection et de diffusion de l'oxygène. L'infiltration séquentielle (trois jours de mise en eau et deux jours de repos) permet de maximiser le renouvellement de convection de la phase d'air [11]. La station d'épuration (STEP) de BENSERGAO (Agadir, Maroc) utilise le procédé d'infiltration percolation [12, 13], les eaux usées déversées sont très chargées par différents polluants d'origine domestique urbaine [14] générés par cette ville. Elle est constituée de cinq bassins remplis de massifs filtrants de sable éolien, de deux mètres de profondeur et d'un diamètre effectif $D_{10} = 0,145\text{mm}$. Cette station fonctionne depuis plusieurs années (plus de 20 ans), l'utilisation prolongée du massif filtrant entraîne des modifications des performances épuratrices de ce dernier, c'est le phénomène de colmatage [7,15]. Le colmatage chimique provient à la fois du dépôt des sels dissous à l'intérieur des pores et d'une altération de structure du sable à la suite des processus de défloculation [16, 17]. On peut avoir aussi une accumulation de matière organique dans les pores de substrat qui est considéré comme un facteur important entraînant l'obstruction. Les pores obstrués retardent le flux et diminuent considérablement l'efficacité quantitative du système [18, 19]. Notre étude consiste à évaluer par approche sur colonne, le pouvoir épuratoire de deux types de sables de même origine BENSERGAO, l'un est vierge et l'autre déjà utilisé en suivant l'évolution de la variation des différents paramètres physico-chimiques avant et après l'infiltration (les ions majeurs, DCO, MES, le phosphate,...) et de mettre en évidence le phénomène de colmatage.

Le déversement des colorants dans les cours d'eau, conduit à la dégradation de la qualité des eaux, plusieurs méthodes sont adoptées pour l'élimination de ces polluants, tel que la coagulation, la dégradation par des procédés d'oxydation avancés (POA : cette méthode à des contraintes techniques et économique et n'est pas adapté au traitement de grands volumes).

Dans cette étude aussi nous avons testé l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux mêmes types de sables de la station de BENSERGAO, afin de valoriser le sable colmaté, et sur plusieurs types de sable des régions sud du Maroc.

Le présent manuscrit s'organise en trois parties :

La première partie présente une étude bibliographique qui groupe des données sur les eaux usées et les méthodes actuelles pour la dépollution de ces eaux, ainsi que des généralités sur les colorants et les phénomènes d'adsorption.

Les résultats obtenus après la percolation des eaux décantés sur les deux colonnes remplies par le sable vierge et le sable déjà utilisé, et les résultats de la caractérisation des sables utilisés sont mentionnés dans la deuxième partie.

Enfin la troisième partie est consacrée à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur un certain nombre de sable à l'état brut et après leur broyage, en faisant varier les différents paramètres de ce phénomène, tel que le pH, la température, la force ionique, l'étude des isothermes de l'adsorption et la cinétique de l'adsorption.

Partie A :

Synthèse bibliographie

Chapitre A.I : Les eaux usées

I. Introduction

L'eau couvre 71% du globe terrestre et 65% du corps humain.

Aujourd'hui, 2,5 milliards de personnes, ne disposent pas de système d'assainissement de base, comme des toilettes ou des systèmes de traitement des eaux usées. 768 millions de personnes dans le monde n'ont pas d'accès à l'eau potable. Plus de 3,6 millions de personnes meurent chaque année de maladies liées à la mauvaise qualité de l'eau [20].

La démographie galopante surtout en milieu urbain nécessite une très grande quantité des eaux soit dans les domaines industrielle, agricole ou domestique [21].

II. Définition d'une eau usée

Les eaux usées sont toutes les eaux qui proviennent des activités industrielles, agricoles et domestiques ; la pollution de ces eaux est une modification néfaste des propriétés physico-chimiques et biologiques [21].

III. Origines des eaux usées

On peut citer quatre origines des eaux usées :

III.1 Origines domestiques

Ce sont des eaux usées qui proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles se répartissent en eaux ménagères issues des salles de bains et des cuisines, ces eaux sont généralement chargées de graisses, de détergents, etc. et les eaux appelées « vannes » [22], provenant des rejets des toilettes.

III.2 Origines industrielles

Les eaux usées industrielles sont très différentes des eaux usées domestiques, elles proviennent des unités industrielles, commerciales, les eaux de refroidissement de pompes à chaleur, etc.

Le rejet de ces eaux vers le réseau public doit répondre aux normes de rejet indirect.

III.3 Origines agricoles

Ces effluents sont riches en éléments fertilisants (azote et phosphore), ils sont issus de terres cultivées chargées d'engrais et des pesticides. Ils peuvent conduire à la contamination des nappes phréatiques [23].

III.4 Origines pluviales

Ce sont les eaux usées dues au ruissellement des eaux de pluie dans les rues, elles sont chargées de polluants atmosphériques de poussières, des hydrocarbures, etc.

IV. Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées

Le processus de traitement des eaux usées est contrôlé par les principaux paramètres suivants :

IV.1 Caractéristiques physiques

- a-** Odeur : désagréable, nauséabonde (H_2S), ces caractéristiques peuvent être différentes d'un rejet à l'autre.
- b-** Couleur : grisâtre peu à peu devient noirâtre.
- c-** Le potentiel d'hydrogène (pH) : la croissance des micro-organismes nécessite un pH optimum variant de 6,5 à 8,5 [24, 25], qui sont responsables de la biodégradation de la matière organique dont les conditions optimum est pH proche de la neutralité [25]. Les protons (H^+) influences sur l'adsorption par la modification de l'adsorbat ou l'adsorbant [26].
- d-** La température :
Elle joue un rôle important dans les milieux aquatiques pour la solubilité des gaz, la dissociation des sels dans l'eau et la nitrification ou la dénitrification biologique avec une valeur comprise entre 28°C et 32°C [27].
- e-** La conductivité :

La conductivité électrique s'exprime en micro-siémens/cm par l'équation (Eq.AI.1) :

$$\sigma = \lambda_1[X_1] + \lambda_2[X_2] + \lambda_3[X_3] + \lambda_4[X_4] + \lambda_5[X_5] + \lambda_6[X_6] + \dots \text{ (Eq.AI.1)}$$

Avec :

σ : la conductivité de la solution

λ_i : la conductivité ionique de l'ion i

X_i : la concentration de l'ion i

C'est l'ensemble des sels solubles tel que (chlorure, sodium, calcium, sulfates, etc.), la mesure de cette conductivité électrique permet d'évaluer la minéralisation

de l'eau [28], si la valeur de σ dépasse 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ alors on a une baisse du rendement épuratoire [27].

f- Les matières en suspensions

Les matières en suspensions correspondant à toutes particules organiques et minérales dans l'eau. Les MES s'expriment par la relation suivante :

MES = 30% (matières minérale en suspension) + 70% (matières minérales)

L'accumulation des matières minérales en suspensions dans l'eau augmente la turbidité, c'est-à-dire la réduction de la luminosité du milieu aquatique, cela conduit à une chute en oxygène dissous [30].

IV.2 Caractéristiques chimiques

a- La demande biochimique en oxygène (DBO_5)

La DBO_5 traduit la quantité d'oxygène nécessaire à consommer par le micro-organisme pour décomposer la matière organique dissoute ou en suspension pendant une période d'incubation de cinq jours à une température de 20°C, les rejets domestique ayant une concentration supérieur à 10 mg/l [31].

La réaction chimique est la suivante :

Substrat + micro-organisme + $\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{énergie} + \text{biomasse}$ (Eq.AI.2)

b- La demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène traduit la quantité d'oxygène consommée par la matière oxydable chimiquement contenues dans l'effluent à l'aide du bichromate de potassium à 150°C.

Le rapport DCO/DBO_5 indique le coefficient de biodégradabilité de l'eau et permet de déterminer l'origine de l'effluent [32], alors le rapport DCO/DBO_5 est :

$\text{DCO}/\text{DBO}_5 = 1,5$ à 2 pour les eaux usées urbaines ;

$\text{DCO}/\text{DBO}_5 = 1$ à 10 pour les eaux résiduelles ;

$\text{DCO}/\text{DBO}_5 > 2,5$ pour les eaux usées industrielles.

La biodégradabilité est déterminé par le rapport DCO/DBO_5 si :

$\text{DCO}/\text{DBO}_5 < 1,5$ les matières oxydables sont fortement biodégradables.

$1,5 < \text{DCO}/\text{DBO}_5 < 2,5$ les matières oxydables sont moyennement biodégradables

$2,5 < \text{DCO}/\text{DBO}_5 < 3$ les matières oxydables sont peu biodégradables

$\text{DCO}/\text{DBO}_5 > 3$ les matières oxydables sont non biodégradables.

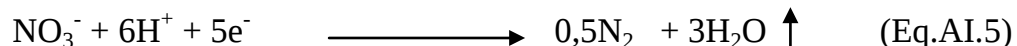
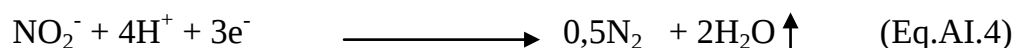
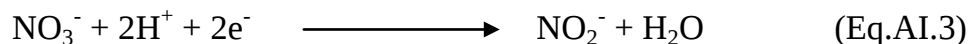
c- Les matières azotées

On cite cinq types : l'azote ammoniacal (NH_4^+), les nitrates (NO_3^-), les nitrites (NO_2^-), le di-azote N_2 et l'azote organique (d'origine végétale ou animale). Toutes les formes de l'azote font partie d'un cycle de transformation et de recyclage, au sein duquel la partie microbienne joue un rôle important. Les milieux aquatiques parcourent des phénomènes de pollution : toxicité pour la faune (NH_4^+ , NO_2^-) [33].

NTK (Azote Kjeldhal) = Azote (org) + Azote ammoniacal (NH_4^+)

NGL (Azote Global) = NTK + NO_3^- + NO_2^-

La dénitrification est un processus assez complexe, cependant elle peut être simplifiée par le schéma réactionnel suivant :

**d- Les matières phosphatées**

Le phosphore considéré comme l'un des nutriments importants, est un élément de base de l'énergie dans le corps humain [34], il est responsable de la croissance des algues sous la forme ($\text{H}_x\text{PO}_4^{x-3}$), à des concentrations élevées, il conduit au phénomène d'eutrophisation [32]. Il existe deux types de phosphore organique (d'origine la matière vivante) et minérale ou les ortho-phosphates.

e- La dureté totale (TH)

La dureté d'une eau représente la concentration en sels de calcium ou de magnésium dissous ; ces corps sont des hydrogénocarbonates ou des sulfates auxquels il faut ajouter parfois des chlorures.

On distingue plusieurs duretés :

- La dureté temporaire : elle est due aux hydrogénocarbonates de calcium et de magnésium.
- La dureté permanente : elle est due aux sulfates de calcium et de magnésium, et parfois aux chlorures.
- La dureté totale : elle est égale à la somme des deux précédentes.

Le degré hydrotimétrique (1°TH) est égal à une concentration globale en ions calcium et magnésium de 10^{-4} mol/l, les valeurs du TH pour les normes françaises sont :

- $0 \leq \text{TH} \leq 5$ pour les eaux très douces.
- $5 \leq \text{TH} \leq 15$ pour les eaux douces.
- $15 \leq \text{TH} \leq 25$ pour les eaux demi-dures.
- $25 \leq \text{TH}$ pour les eaux dures.
- $12 \leq \text{TH} \leq 15$ pour les eaux potables idéal.

f- L'alcalinité (TA) et L'alcalinité complète (TAC) de l'eau

L'alcalinité d'une eau se définit comme sa capacité à neutraliser un acide fort (acide sulfurique, acide chloridrique ou acide nitrique), cette dernière permet de connaître les concentrations en bicarbonates (HCO_3^-), carbonates (CO_3^{2-}) et hydroxydes (OH^-) contenues dans l'eau. Dans les eaux naturelles l'alcalinité ne dépasse pas 500mg/l par contre cette valeur est plus élevée dans les eaux usées [35].

On a :

$$[\text{TA}] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{TAC}] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

g- Les chlorures

Les chlorures sont largement répandus dans la nature, généralement sous forme de sels de sodium (NaCl) et de potassium (KCl); il représente environ 0,05% de la lithosphère [36], la présence du chlore dans l'environnement provient de la dissolution des dépôts de sel [37], l'épandage de sel sur les routes pour faire fondre la glace et la neige et les effluents des unités industrielles de produits chimiques [38].

Une concentration du chlorure supérieur à 200 mg/l est dangereuse pour les patients atteints de maladies cardio-vasculaires ou rénales.

La présence des ions chlorures dans l'eau pénètrent dans le béton [39].

h- L'oxygène dissous

La concentration de l'oxygène dissous constitue le plus important paramètre de qualité de l'eau. L'oxygène dissous dans les eaux de surface provient essentiellement de l'atmosphère et de l'activité photosynthétique des algues et des plantes aquatiques. La concentration en oxygène dissous varie de manière journalière et saisonnière car

elle dépend de nombreux facteurs tels que la pression, la température, la salinité, la pénétration de la lumière, l'agitation de l'eau et la disponibilité en nutriments.

La diminution de la température augmente la teneur de l'oxygène dissous dans un milieu [40].

D'après la teneur en oxygène dissous on peut classer le type de l'eau, on a :

- Une valeur inférieure de 1 mg d'O₂ par litre indique l'état de l'anaérobie
- Une valeur de 1 à 2 mg d'O₂ par litre indique le milieu fortement pollué mais de manière réversible
- Une valeur de 4 à 6 mg d'O₂ par litre caractérise une eau de bonne qualité
- Une valeur supérieure à 6 mg d'O₂ par litre indique une eutrophisation [41].

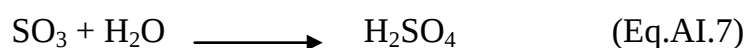
La solubilité de l'oxygène dissous dans l'eau en fonction de la température est :

Température (°C)	Solubilité (mg d'O ₂ /l)
0	14,16
5	12,37
10	10,92
15	9,76
20	8,84
25	8,11

i- Les sulfates

L'origine des sulfates provient de ruissellement ou infiltration dans des terrains à gypse [42]. On peut obtenir aussi les sulfates d'après l'activité de bactéries tel que : les chlorothiobactéries et les rhodothiobactéries qui transforment le gaz toxique H₂S en sulfates [43].

Dans l'air le soufre se trouve sous forme de dioxyde de soufre il se transforme en acide sulfurique comme suit :



Cet acide se dépose sur la terre à l'état sèche ou humide.

V. Références bibliographiques

- [1] Pankow J.F. (1991)- Aquatic Chemistry Concepts, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
- [2] Noureddine BARKA, thèse de doctorat, Université Ibn Zohr Agadir, Maroc (2008).
- [3] V. Mottier, F. Brissaud, P. Nieto, Z. Alamy, Water Sci. Technol. 41 (1) (2000) 77–84.
- [4] M. Guessab, J. Bize, J. Schwarzbrod, A. Maul, N. Nivault, L. Schwarzbrod, Water Sci. Technol. 27 (1993) 91–95.
- [5] M. Bali, M. Gueddari, R. Boukchina, Desalination. 258 (2010) 1–4.
- [6] L.W. Gill, C. Súlleabháin, B.D. Misstear, P.J. Johnston, J. Environ. Qual. 36 (2007) 1843–1855.
- [7] A. Bancolé, F. Brissaud, T. Gnagne, Water Sci. Technol. 48 (11) (2003) 139–146.
- [8] T.K. Stevik, A. Keller, G. Ausland, J.K. Hanssen, Res. Water. 38 (2004) 1355–1367.
- [9] J.A. Faby, F. Brissaud, J. Bontoux, Water Sci. Technol. 40 (1999) 37–42.
- [10] H. Bouwer, Water Sci. Technol. 33 (10–11) (1996) 381–390.
- [11] M. Boller, A. Schwager, J. Eugster, V. Mottier, Water Sci. Technol. 28 (10) (1993) 99–107.
- [12] ONEP, Note intérimaire sur l'évaluation des performances du fonctionnement de la STEP de BENSERGAO (Agadir, Maroc) (1993).
- [13] M. Guessab, J. Bize, J. Schwarzbrod, A. Maul, N. Nivault, L. Schwarzbrod, Water Sci. Technol. 27 (1993) 91–95.
- [14] G.A.J. Burton, R.E. Pitt, CR. Lewis Publishers, (2001) p 875.
- [15] H. L. Leverenz, G. Tchobanoglous, J. L. Darby, water research. 43 (2009) 695–705.
- [16] M. Ez-zahery, thèse de doctorat, Université Ibn Zohr Agadir, Maroc (2009).
- [17] A. Maazouzi, A. Ketteb, A. Badri, Desalination. 206 (2007) 358–368.
- [18] J. Schubert, Journal of Hydrology. 266 (3–4) (2002) 145–161.
- [19] G. Langergraber, R. Haberl, J. Laber, A. Pressl, Water Science & Technology. 48 (5) (2003) 25–34.
- [20] CARE: Cooperative for American Remittances to Europe.
- [21] D.D. Mara, Ed. John Wiley and sons. 1980
- [22] Directive Européenne du 21 mai 1991 (91/271/CEE) relative au traitement des eaux urbaines résiduaires.

- [23] D. Hinrichsen, threats and strategies. Washington,D.C, Island Press. (1998) p 275.
- [24] C. Martin, Ed. Lavoisier, Tech & Doc, Paris. (1985) p 320.
- [25] S.S. Salem, J.P. Lumber, Wat. Sci. Tech. 19 (1987) 33.
- [26] V.K. Gupta, S. Sharma, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 3612.
- [27] A.Vegis, Ann. Rev. Plant. Physico, 15(1964) 185-224.
- [28] F. Rejsek, Analyse des eaux : Aspects réglementaires et techniques. Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine (CRDP). Bordeaux. (2002) p 358.
- [29] M.S Metahri, these de doctorat, faculté des sciences biologiques et des sciences agronomiques de Tizi-ouzou Algerie (2012).
- [30] J.P. Duguet, F. Bernazeau, D. Cleret, A. Gaid, A. Laplanche, J. Moles, A. Montiel, G. Riou, P. Simon, Réglementation et traitement des eaux destinées à la consommation humaine. 1ère édition. ASTEE (Association Scientifique et Technique pour l'environnement) (2006).
- [31] F. Christine, thèse de doctorat, Université Claude-Bernard-Lyon I (2000).
- [32] F. Claude, F. Christiane, M. Paul, D. Jean, Ecologie : Approche scientifique et pratique, 4ème Edition, Lavoisier TEC and DOC, Paris (1998).
- [33] P.A Chambers, M. Guy, E.S Roberts, M.N. Charlton, R. K. Gagnon, G. Grove, N. Foster, Agriculture et Agroalimentaire Canada, Environnement Canada, Pêches et Océans Canada, Santé Canada et Ressources naturelles Canada. (2001) p 241.
- [34] Rapport : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, MA.303-Al.C.1.0 Edition : 10-02-1999, Détermination de l'alcalinité totale et de chlorures dans l'eau.
- [35] D. Chapman, V. Kimstach, sediments and water in environemnet monitoring, Chapman edition, 2end ed. E & FN Spon, London, (1996) 59-126.
- [36] Rapport : Conseil National de Recherche du Canada. Les effets des halogénures alcalins dans l'environnement canadien. CNRC n°15019, comité associé des critères scientifiques concernant l'état de l'environnement, Ottawa (1977).
- [37] Rapport : National Academy of sciences. Nutrient and toxic substances in water for livestock and poultry. National Academy Press, Washington, DC (1974).

- [38] D.M. Murray, V.F.W. Ennest, An economic analysis of the environmental impact of highway de-icing salts. National technical information Service publication 253, U.S Department of Commerce, Springfield, VA.(1976) p 268.
- [39] T. Aben, D. Tromans, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 398.
- [40] S. Hebert, S. Legre. Suivi de la qualité de l'eau des rivières et petits cours d'eau Direction du suivi de l'état de l'environnement, ministère de l'environnement Gouvernement du Québec, (2000) p 5.
- [41] V. Juliette, S. Marianne, Y. catherine, Institut Bruxellois pour la gestion de l'environnement / Observatoire des Données de l'Environnement, qualité physico-chimique des eaux de surface : cadre général (2005) p 16.
- [42] M.L. Belghiti, A. Chahlaoui, Bengoumi D. El Moustaine, R. Larhyss, Journal ISSN 1112-3680, 14 (2013) 21-36.
- [43] Rapport de HCEFLCD : Haut Commissariat Aux Eaux et Foret et la Lutte Contre la Désertification.. Etude sur la pisciculture au barrage Almassira, CR dar CHafaai, Cercle d'Elbrouge, province de Settati. (2006) p 201.

Chapitre A.II : Les systèmes de traitements des eaux usées

I. Introduction

L'eau usée c'est l'eau rejeté dans l'environnement après l'utilisation par l'être humaine. Cette eau usée est traitée pour des raisons sanitaires, les premiers réseaux pour débarrasser les eaux usées sont construits à l'antiquité. Dans ce chapitre on s'intéresse à quelques méthodes de traitement des eaux usées

II. Quelques méthodes de traitements des eaux usées

II.1 Traitement aérobie

Le traitement biologique des eaux résiduaires est le système qui permet la dégradation des polluants grâce à l'existence du micro-organisme surtout des bactéries, des algues et des champignons. Cette microflore consomme différents types de polluants comme substrat nécessaire à la production d'énergie vitale et à la synthèse de nouvelles cellules vivantes. La figure (1) montre l'épuration biologique aérobie des eaux usées.

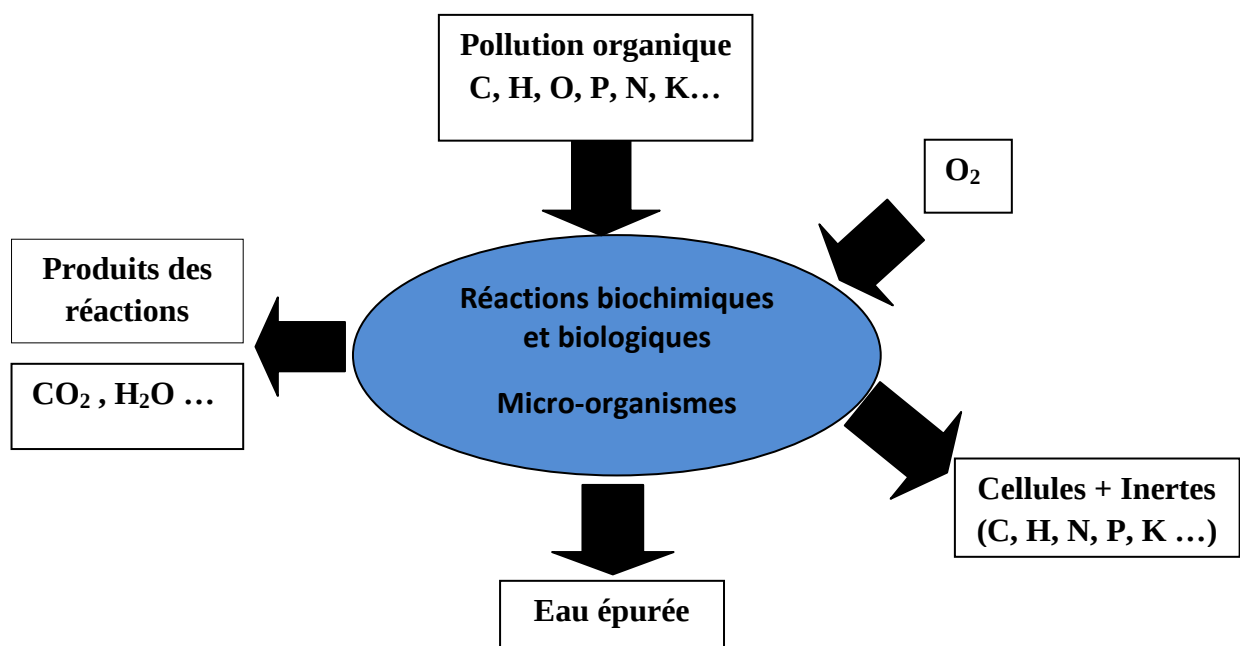


Figure 1 : Epuration biologique aérobie

II.2 Traitement anaérobie

Les traitements anaérobies utilisent les bactéries qui ne consomment pas d'oxygène, après la dégradation de la matière organique on a la formation du méthane, dioxyde de carbone et l'eau.

Il s'agit de l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrite, puis en nitrate par des bactéries nitrifiantes, ces bactéries sont autotrophes c'est-à-dire elles fixent elles-mêmes le carbone nécessaire à leur croissance dans CO_2 qui se trouve dans l'eau. La figure (2) montre les étapes de dégradation anaérobie.

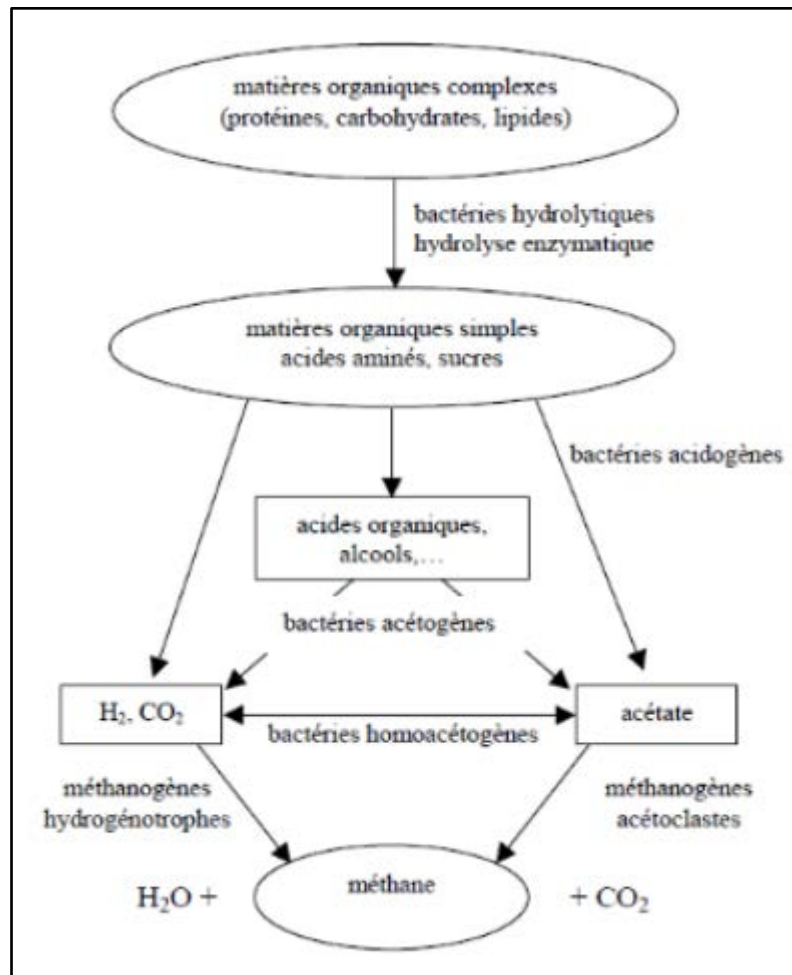


Figure 2 : Dégradation des polluants par voie anaérobie (Moletta, 2002 [1])

II.3 Traitement par infiltration-percolation

II.3.1 Introduction

Le procédé qu'on a choisi dans notre travail pour le traitement des eaux usées est l'infiltration-percolation sur le filtre à sable, cette infiltration se base sur l'activité du massif filtrant utilisé [2], Ce modèle est simple à mettre en œuvre son coût est très faible au cours de son exploitation et son rendement est assez important par rapport aux autres procédés.

Les filtres à sable ne sont pas de simple « tamis » destinés à retenir les solides en suspension dans l'eau dont les dimensions excèdent celles des espaces ou pores entre les grains de sable.

Dans les filtres à sable, les eaux usées traversent lentement une couche de sable tel que les particules plus grosses soient arrêtées à la surface ou à proximité de la surface.

Le tableau 1 regroupe les avantages et les inconvénients des filtres à sable.

Tableau 1 : les avantages et les inconvénients du filtre à sable

Les avantages	Les inconvénients
le matériel est simple et peut s'installer sur place	Ils occupent une grande superficie
Il est facile de se procurer du sable convenable	Ils exigent un volume important de sable
La surveillance du fonctionnement est simple	L'exploitation manque de souplesse
L'effluent est moins corrosif et de qualité plus constante qu'à la suite d'un traitement chimique	Ils éclaircissent médiocrement les eaux colorées
Ils éliminent bien les bactéries	Ils donnent de mauvais résultats lorsque les eaux sont riches en algues

II.3.2 dimension d'un filtre à sable

Le lit filtrant vertical est constitué d'une profondeur entre 2m rempli avec le sable, les tuyaux d'évacuation sont posés avec une pente minimale de 0,5%. La couche de graviers roulés et lavés (10-40mm) est de 0,1m d'épaisseur dans laquelle des canalisations drainent les effluents traités vers l'exutoire.

Le sable utilisé est de taille effective comprise entre 0,4 et 0,5mm, pour augmenter la vitesse de filtration il faut prendre un sable plus gros.

La surface du filtre à sable vertical est au moins égale à 25m², avec une vitesse de filtration comprise entre 2,5 et 12m/h. La figure 3 montre les constituants principaux d'un filtre à sable.

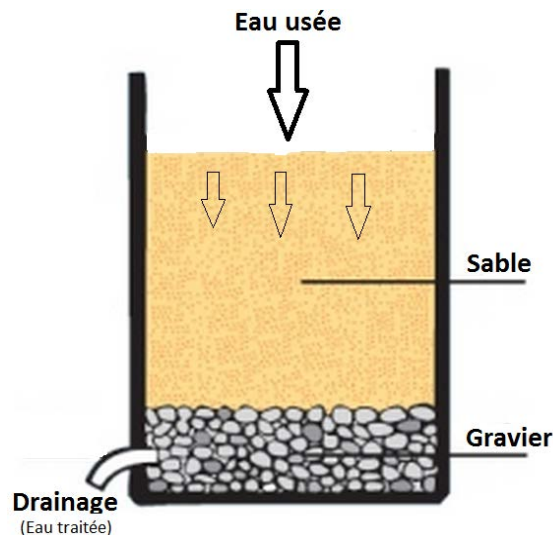


Figure 3 : Principaux constituants d'un filtre à sable

On filtre les effluents à raison de quelques centaines de litres d'effluents par mètre carré du massif filtrant et par jour. Deux phénomènes entrent en jeu :

- a- La filtration des MES : plus le massif filtrant est grossier, plus la fixation des MES se fera en profondeur. Les MES arrivent à colmater le filtre, pour éviter ce phénomène, il faut alterner la phase de filtration et la phase de séchage.
- b- L'adsorption des bactéries libres par les grains du massif du filtre : il se forme un film épais biologique contaminé surtout sur la surface du massif. Ce film fait une dégradation microbienne des matières organiques et des substances dissoutes et colloïdales dans l'effluent (phosphates, nitrates, ...). Le phénomène de dégradation nécessite de l' O_2 et produit du dioxyde de carbone, alors il faut aérer régulièrement le film pour éviter le phénomène de colmatage [3].

Les eaux usées prétraitées (décantation primaire) sont diffusées sur le massif de sable, à l'air libre.

III. Colmatage du système d'infiltration-percolation

III.1 Généralités sur le colmatage

Le colmatage des filtres est un phénomène superficiel dû au dépôt de particule en surface et dans les interstices du milieu poreux [4]. C'est le problème le plus grave rencontré pour la filtration des eaux usées. Beaucoup de chercheurs accentuent leurs travaux de recherche sur la modélisation du phénomène de colmatage [5,6], sur les indicateurs de colmatage [7], ou sur les mécanismes de colmatage [8]. Il entraîne une

perte des performances des filtres due au dépôt de substances à la surface comme un gâteau, ou à l'intérieur des pores, cela entraîne la diminution de la perméabilité ce qui peut engendrer à long terme, des conditions anaérobies à l'intérieur du massif filtrant.

III.2 Différentes formes de colmatage

III.2.1 Le dépôt en surface

Les matières en suspension dans les eaux usées peuvent se présenter sous forme de bactéries, les virus, les protozoaires etc. selon leur taille résultent une accumulation de matière sur la surface du massif appelé gâteau de filtration, comme le montre la figure (4), cette couche supplémentaire doit être poreuse s'oppose au transfert de matière. Ce dépôt est facilement éliminé par un simple raclage de cette petite épaisseur supérieur du sable [9].

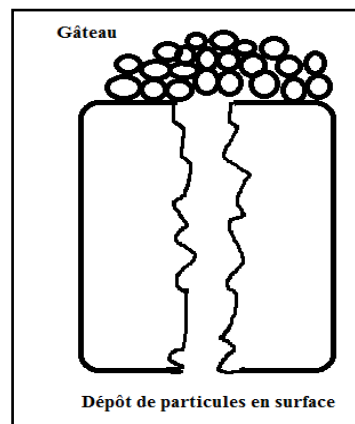


Figure 4 : Schéma de mécanisme de colmatage type « dépôt de particule en surface »

III.2.2 Le blocage des pores

Ce phénomène résulte par précipitation de composé soluble dans les pores au cours de la filtration à travers le massif, l'importance de cet événement dépend de la taille et la forme de particules.

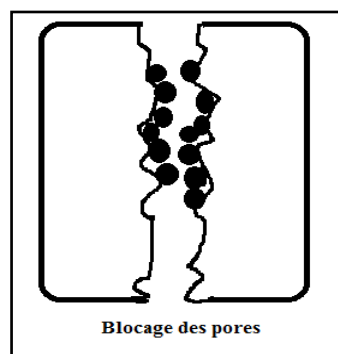


Figure 5 : Schéma de mécanisme de colmatage type « blocage des pores »

III.2.3 L'adsorption

Les molécules qui se trouvent dans les effluents s'adsorbent à la surface ou dans les pores du massif filtrant (figure (6)), Les paramètres tels que la température, le pH et la force ionique ont une influence sur cette adsorption [10].

Les principaux composés ayant un effet de colmatage sont les protéines, les polysaccharides, Les amino-sucres et les polyhydroxyaromatique, Généralement les matières organiques de plus grosse masse molaire colmatent plus les filtres [11]. Même les substances humiques de petite taille peuvent colmatées les filtres [12], Le dépôt de ces espèces est favorisés par le pH [13]. D'après les travaux de Clark et Jucker [14], les ions de calcium Ca^{2+} favorisent l'adsorption des substances humiques.

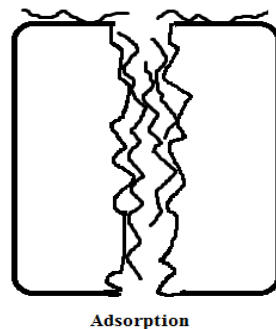


Figure 6 : Schéma de mécanisme de colmatage type « Adsorption »

La figure 7 montre les différentes étapes du mécanisme du phénomène du colmatage.

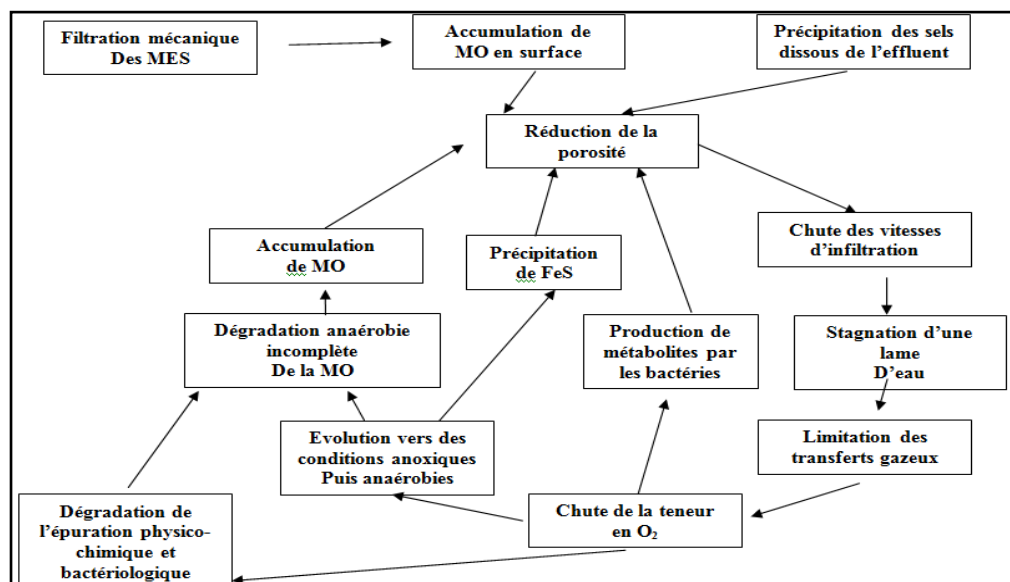


Figure 7 : Mécanisme simplifié du développement du colmatage (Maillard, 1998 [15])

III.3 Différentes origines de colmatage

III.3.1 Colmatage physique ou mécanique

Ce type de colmatage est lié à la fois aux particules solides [16], à la charge d'eau et au tassement de dépôt des sédiments eux-mêmes. Dans les premiers centimètres du massif où il y a la formation de la couche colmatée, qui retient les matières en suspension. Ce colmatage limite la vitesse de l'infiltration [17].

III.3.2 Colmatage biologique

Le colmatage biologique est généré par l'apparition de la biomasse et sous produit obtenu par le métabolisme bactérien dans les pores, il évolue dans le temps [18].

Il peut être engendré par une croissance des micro-organismes [19], ce colmatage se développe suivant les différentes étapes [20] :

- ✓ Le transport de la biomasse à un effet néfaste sur la dispersion hydrodynamique.
- La conductivité hydraulique est diminuée par la biomasse.

III.3.3 Colmatage chimique

Ce type de colmatage provient de l'accumulation des précipités tels que les carbonates de calcium CaCO_3 [21], et aussi de la dissolution des différents types de minéraux dans le milieu poreux. Cela est dû à l'altération de la porosité et de la diminution de perméabilité du massif filtrant.

Il est impossible d'isoler le colmatage chimique, car la présence d'un colmatage physique et d'un colmatage biologique indique l'existence d'un colmatage chimique [22].

III.3.4 Facteurs influençant le colmatage

Le phénomène de colmatage des massifs filtrants dépend [21] :

- du compactage du milieu poreux
- de la charge d'eau
- de la taille des particules
- de la structure du milieu poreux
- de la température et l'humidité

IV. Références bibliographiques

- [1] R. Moletta, Procédés biologiques anaérobies, Dans Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires, Technique et documentation - Editions Lavoisier, Paris (2002).
- [2] J.L. Vassel, Evolution de l'assainissement individuel : perspectives et questions en suspens, Journées Cebedeau. (2007) p 15.
- [3] M. Achak, N. Ouazzani, L. Mandi, Revue des sciences de l'eau 22(3) (2009) 421-433.
- [4] S. Barraud, Infiltration intentionnelle des eaux de Ruissellement. Cours d'hydrologie Urbane, partie 16 Master Génie Civil, MEGA, (2009).
- [5] M.Y. Jaffrin, L.H. Ding, C. Couvreur, P. KHari, Journal of Membrane Science 124 (1997) 233-241.
- [6] M.R. Wiesner, S. Chellam, Journal American Water Works Association, 83 (1) (1992) 88-92.
- [7] S.F.E. Boerlage, M. Kennedy, M.P. Aniye, J.C. Schippers, Journal of Membrane Sciences, 220 (2003) 97-116.
- [8] G. Belfort, R.H. Davis, A.L. Zydney, Journal of Membrane Sciences, 96 (1994) 1-58.
- [9] Y.Chang, M.M. Benjamin, Journal of AWWA 88 (12) (1996) 74-88.
- [10] G.E. Wettereau, M.M. Clark, A dynamic model of fouling in hollow fibre ultrafiltration of a natural water : constant flux and constant pressure operational modes, University of Illinois, (1994).
- [11] K.J. Howe, M. Clark, Environmental science and Technology 36 (2002) 3571-3576.
- [12] W. Yuan, A.L. Zydney, Journal of Membrane Science, 157 (1999) 1-12.
- [13] A. Maartens, P. Swart, E.P. Jacobs, Désalinisation 115 (1998) 215-227.
- [14] M. Clark, C. Jucker, Proceedings of AWWA Membrane Technology Conference Baltimore (USA), (1993) p 259-272.
- [15] K. Maillard, Les filtres à sables verticaux en assainissement autonome regroupé. Thèse de doctorat, Université de Rennes (1998).
- [16] N.R. Siriwardene, A. Deletic, T.D. Fletcher, Water research. 41 (2007) 1433-1440.
- [17] H. Bouwer, Hydrogeology Journal. 10 (2002) 121-142.
- [18] P. Pavelic, P.J. Dillon, M. Mucha, T.Nakai, K.E. Barry, E. Bestland, Water Research. 45 (2011) 3153-3163.

- [19] G. N. Magesan, J. C. Williamson, G. W. Yeates, A.R. Liyod-Jones, *Bioresource Technology* 71(2000) 21-27.
- [20] D. Seifert, *Experimental and Numerical Investigations of Changes in Flow and Solute Transport Processes in Porous Media Affected by Bioclogging*, Technical University of Denmark. (2005) P 117.
- [21] S. M. Rinck-Pfeiffer, S. Ragusa, P. Szajnbok, T. Vandeveldel, *Water Research*. 34 (2000) 2110-2118.
- [22] A. B. Cunnighan, C. J. Anderson, H. Bouwer, *Journal Irrigation and Drainage Engineering*.113 (1) (1987) 106-118.

Chapitre A.III : Les colorants

I. Généralités sur les colorants

Le colorant est une substance chimique colorée, capable de teindre un matériau. En 1865 l'industrie des colorants synthétique a été fondée par le chimiste W.H Perkin. La production mondiale en colorants est environ 700 000 tonnes/an en 1991, une partie de cette quantité est rejetée [1]. Au totale il y a 8000 colorants synthétiques différents. Les colorants sont utilisés pour la nourriture, pour les vêtements et pour l'habitation.

La couleur d'un colorant résulte d'interaction entre la matière et le rayonnement d'un spectre visible c'est-à-dire certains radiations lumineuses et réfléchir les couleurs complémentaires [2]. Le colorant est constitué de trois parties principales : le chromophore, l'autochrome et la matrice. Le chromophore est la partie actif du colorant responsable d'absorber l'énergie lumineuse, il est constitué des groupes fonctionnels suivante : le nitro ($-\text{NO}_2$), le diazo ($-\text{N}=\text{N}-$), le nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), le thiocarbonyl ($-\text{C}=\text{S}$), le carbonyl ($-\text{C}=\text{O}$) et les alcènes ($-\text{C}=\text{C}-$). Le chromophore absorbe les ondes électromagnétiques dues à l'excitation des électrons de la molécule [3]. Une molécule devient chromogène [2] si elle a des propriétés tinctoriales par l'adjonction des groupements appelés « auxochromes » [2], ces dernières acceptent la fixation des colorants. Les auxochromes peuvent être des acides (COOH , SO_3 , OH) ou des bases (NH_2 , NHR , NR_2) [4]. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter la coloration.

Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués c'est-à-dire leur liaison et de type π .

II. Différents types des colorants

II.1 Classification chimique

II.1.1 Les colorants azoïques

La caractérisation des colorants azoïques est due au groupement fonctionnel ($-\text{N}=\text{N}-$) attachant deux noyaux benzéniques (figure 8). Ce chromophore a été découvert par P. Griss en 1858, le nombre de ce chromophore dans le composé organique détermine le type du colorant mono-azoïque, bisazoïque ou polyazoïque. Ce composé est formé par deux étapes [5] :

- Imprégnation de la fibre par un phénol ou par une fonction amine.

- Couplage du phénol ou de l'amine avec le diazo pour former le colorant azoïque insoluble.

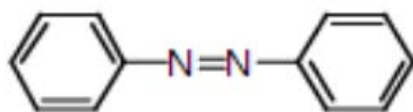


Figure 8 : Formule chimique d'un colorant azoïque

II.1.2 Les colorants anthraquinoniques

Ces colorants sont les plus importants commercialement après les colorants azoïques, le chromophore de ce colorant est un noyau quinonique du groupement fonctionnel c'est le carbonyle. (figure 9)

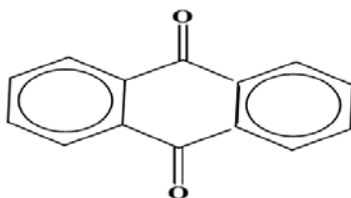


Figure 9 : Formule chimique de l'anthraquinone

II.1.3 Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont les plus anciennes classes de colorants synthétiques, ce sont des dérivés du méthane où les atomes de l'hydrogène par un groupement phénolique figure (10). Ils sont des composés organiques génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [6], le domaine d'utilisation des triphénylméthanés est l'industrie de papeterie et de textile.

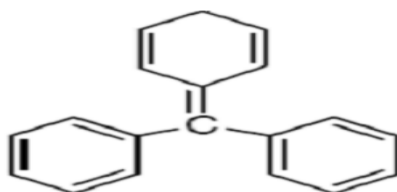


Figure 10 : Formule chimique de triphénylméthane

II.1.4 Les colorants xanthènes

Le chromophore xanthène (figure 11) est un cycle pyrone constitué de deux noyaux aryles liés par un atome d'oxygène. Ils sont caractérisés par une intense fluorescence, le domaine d'application de ce colorant est l'alimentation, la cosmétique, l'impression et le textile.

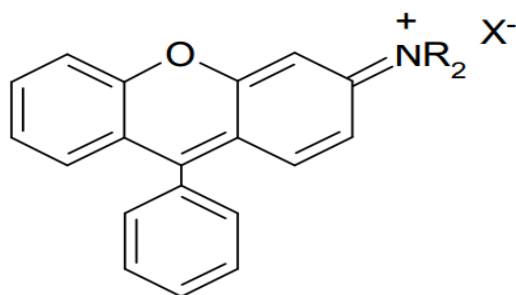


Figure 11 : Structure générale du chromophore xanthène

II.1.5 Les colorants indigoïdes

Les variétés des colorants indigoïdes existant (figure 12), sont l'indigo et le thioindigo qui possèdent un chromophore symétrique et peuvent exister sous deux formes cis ou trans. Un troisième type ayant un chromophore asymétrique.

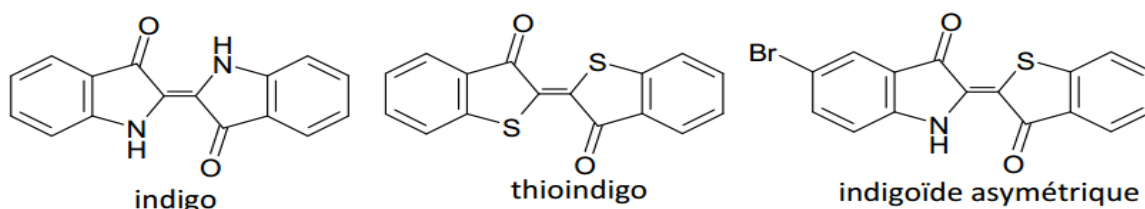


Figure 12 : Différentes types de l'indigo

II.1.6 Les colorants azines, oxazines et thiazines

Ces trois colorants ayant la différence au niveau du chromophore surtout le pont central du cycle (figure 13), de nos jour il n'y a pas d'importance commerciale pour ces colorants.

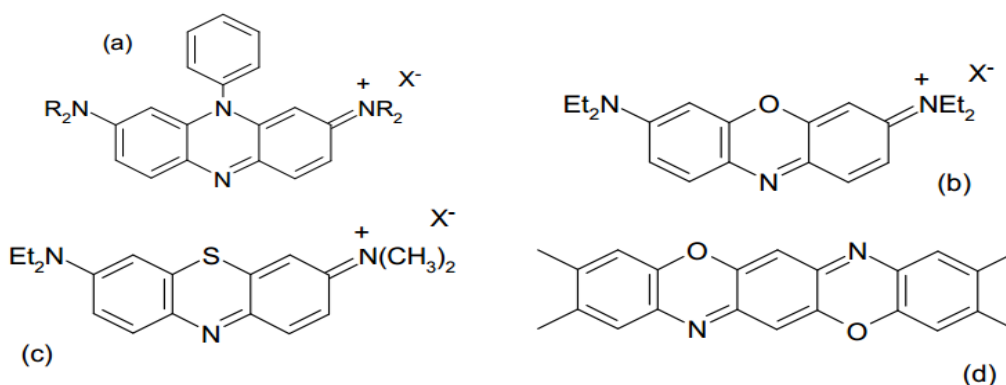


Figure 13 : Formule chimique de pyrazine (a), oxamine (b), thiazine (c) et dioxane (d)

II.1.7 Les colorants formazans

Ces types de colorants ont une coloration bleue à base de cuivre, ils appartiennent aux classes des colorants acides. Les colorants formazans (figure 14) sont caractérisée par un chromophore chélate tricyclique [7].

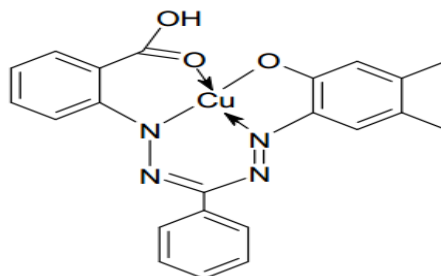


Figure 14 : Structure générale du chromophore formazan

II.1.8 Les colorants thiazoles

Le noyau thiazole définit ce type des colorants, les thiazoles (figure 15) ont une coloration jaune de type azophénylthiazole. L'affinité pour les composés cellulosiques est augmentée par le cycle thiazole

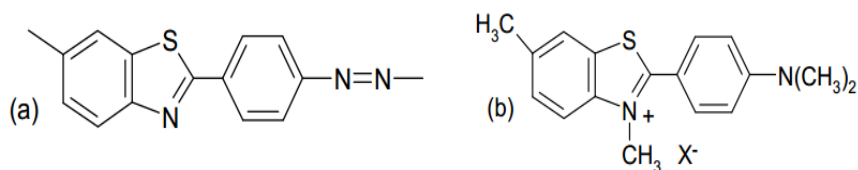


Figure 15 : Structures générales des colorants thiazoles

II.1.9 Les colorants stilbènes

Le chromophore caractérisant les colorants stilbènes (figure 16) est le groupe azo ou azoxystilbène. La coloration de ces types des colorants est jaune à brun, ils sont utilisés pour colorer les fibres cellulosiques et le cuir.

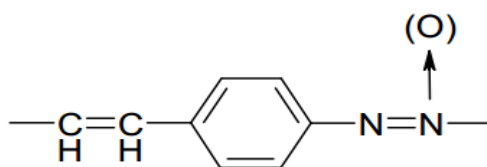


Figure 16 : Structure générale du chromophore stilbène

II.2 Classification tinctoriale

II.2.1 Les colorants anioniques

Les colorants anioniques ou acides sont des colorants hydrosolubles qui sont appliqués à des fibres telles que la laine, le nylon, la soie et les fibres acryliques dans des milieux neutres ou acides. La plupart des colorants alimentaires synthétiques appartiennent à ce type des colorants. Comme exemple de colorant anionique, nous citerons le rouge Congo (figure 17).

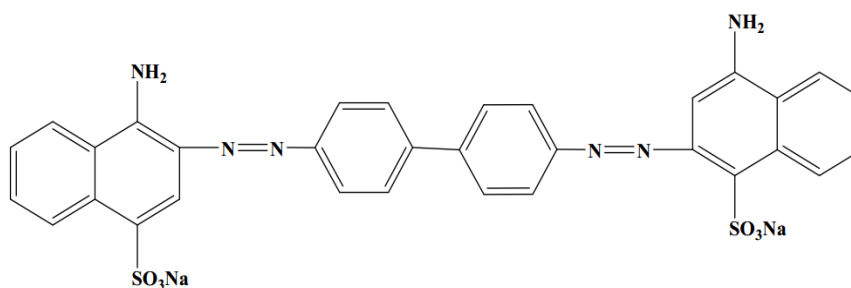


Figure 17 : Formule développée du rouge Congo

II.2.2 Les colorants cationiques

Les colorants cationiques ou colorants basiques sont solubles dans l'eau, Ils sont appliqués à des fibres acryliques. Il faut ajouter de l'acide acétique au milieu de teinture pour favoriser l'absorption du colorant sur la fibre. On peut utiliser les colorants cationiques dans la coloration des papiers. Comme exemple de colorant cationique, nous citerons le bleu Capri (figure 18).

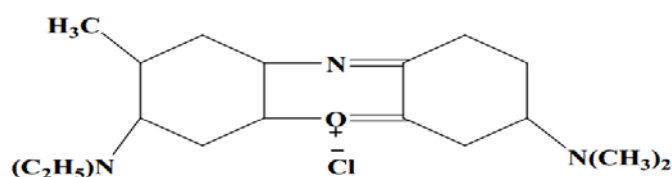


Figure 18 : Formule développée du bleu Capri

II.2.3 Les colorants directs

Les colorants directs sont caractérisés par la formation des charges qui sont attirées par les charges des fibres. La teinture effectuée dans un bain neutre ou légèrement alcalin. Ces types des colorants utilisés sur le coton, le papier, le cuir, la laine, la soie et le nylon.

II.2.4 Les colorants à mordants

Les colorants à mordant exigent un mordant, qui est capable de favoriser la solidité du colorant sur l'adsorbant vis-à-vis de l'eau, de la lumière et de la transpiration. Ils contiennent un ligand fonctionnel pour fixer le colorant sur le tissu.

III. Quelques méthodes de traitement des colorants

Une partie importante des colorants produite dans le monde est rejetée dans les cours d'eau après leurs utilisation, cela nécessite des procédés pour traiter ces effluents pollués. Le tableau 2 regroupe des degrés de fixation des colorants aux fibres de textile.

Tableau 2 : Estimation des degrés de fixation des colorants aux fibres de textile [8]

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80-095	05-20
Basique	Acrylique	95-100	00-05
De cuve	Cellulose	80-095	05-20
Direct	Cellulose	70-095	05-30
Dispersé	Synthétique	90-100	00-10
Réactif	Cellulose	50-090	10-50
Soufré	Cellulose	60-090	10-40
Métallifère	Laine	90-098	02-10

III.1 Méthodes physiques

III.1.1 Adsorption sur charbon actif

L'adsorption des colorants sur le charbon actif qui est caractérisé par une capacité d'adsorption élevée [9], cette technique ne résout pas le problème car on fait déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide.

III.1.2 Filtration membranaire

On cite quatre procédés de la filtration membranaire, la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Les procédés les plus efficaces sont l'osmose inverse et la nanofiltration pour éliminer les colorants [10]. L'osmose inverse reste le plus adapté pour la réduction des colorants [11].

III.1.3 Coagulation/Floculation

Ce procédé est basé sur l'addition d'un agent coagulant pour former des agglomérats avec les polluants organiques existant dans l'effluent, ces produits sont éliminés par la suite après la décantation et la filtration [12]. On peut utiliser comme coagulant : le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

III.2 Méthodes chimiques

Le traitement des eaux usées polluées par des colorants, nécessite l'addition de l'un des agents oxydants suivants : Cl_2 , O_2 , H_2O_2 ou O_3 .

III.3 Méthodes biologiques

Ces procédés se basent sur la biotransformation microbienne des colorants, la dégradation de ces derniers est partielle car les colorants sont très stables [13]. Ces techniques génèrent des quantités importantes de boues activées. Alors pour traiter des eaux usées polluées par les colorants, il faut faire appel à d'autres techniques d'épuration telle que les procédés d'oxydation avancée (POA)

III.4 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POAs sont les procédés les plus adaptés, car ils sont rapides et moins onéreuses pour le traitement des composés organiques tel que les colorants. Ils sont basés sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet$). La réaction des radicaux avec le polluant se fait à la température ambiante et à la pression atmosphérique [14,15]. Le radical hydroxyle ($\text{OH}^\bullet$) présente plus d'avantages par rapport aux autres oxydants. Le tableau 3 regroupe les potentiels des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux.

Tableau 3 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [16]

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
$\text{OH}^\bullet$	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HO_2	1,70

MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

La production des radicaux hydroxyles faites par l'une des méthodes de génération suivantes (figure19).

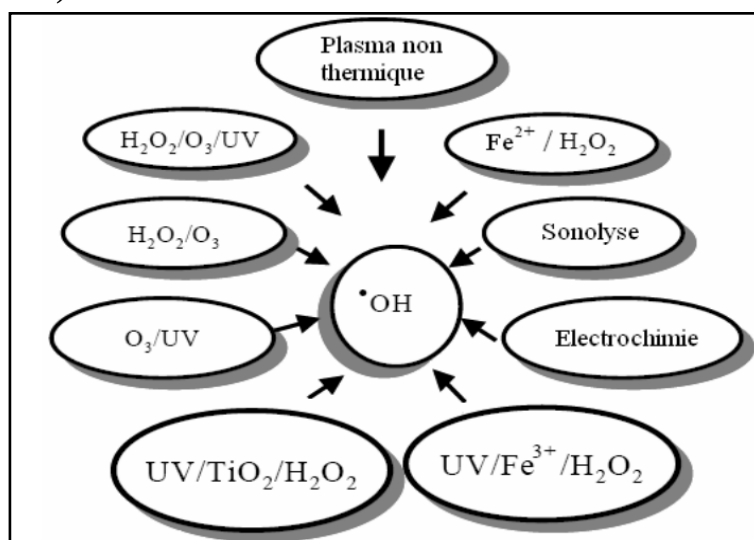


Figure 19 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles

La réaction des radicaux hydroxyles sur les composés organiques passe par trois étapes :

1^{ère} étape : Initiation



2^{ème} étape : Propagation



3^{ème} étape : Terminaison



Les avantages et les inconvénients des POAs sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Avantages et inconvénients des POAs

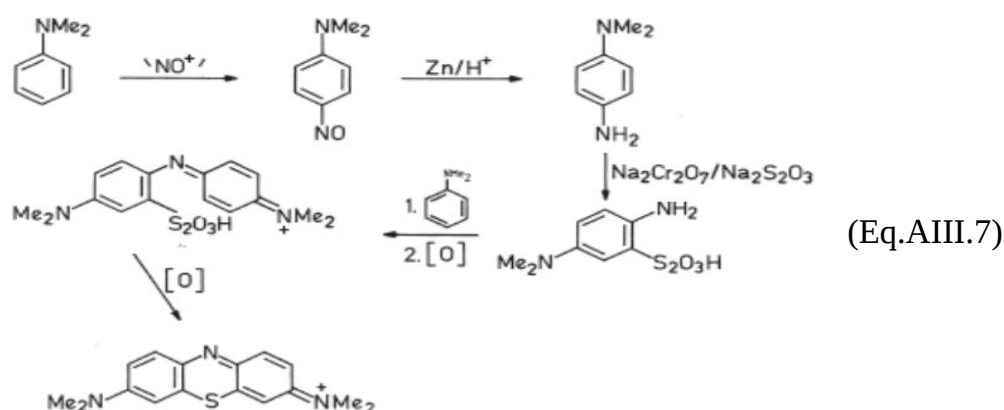
Avantages	Inconvénients
- Production in situ de radicaux réactifs - Pas ou peu de produits chimiques utilisés - Minéralisation des polluants - Pas de production de boues - Dégradation rapide	- Procédés émergents - Problèmes économiques - Contraintes techniques - Non adapté au traitement de grands volumes

IV. Le colorant testé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du bleu de méthylène (BM).

IV.1. Généralités sur le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique [17], dont la formule chimique est chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium ($C_{16}H_{18}N_3SCl$), il est sous forme d'une poudre verte foncée, il est très soluble dans l'eau. Le BM est préparé suivant la réaction ci-dessous :

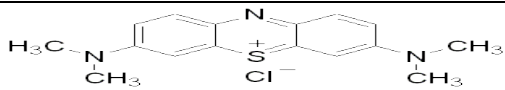


On peut utiliser le bleu de méthylène dans différents domaines tels que :

- Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques
- Un indicateur coloré rédox : sa forme oxydée est bleue et sa forme réduite est incolore
- Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [18].

Les propriétés physico-chimiques du BM sont regroupées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [19]

Propriétés	
Dénomination	Bleu de méthylène
Famille	Colorant basique
Formule chimique	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Masse molaire	319,85 g/mol
Solubilité dans l'eau	50g/l à 20°C
No.CAS	61-73-4
Point de fusion	190°C
pH	5,9
pKa	3,8
$\lambda_{max}(nm)$	666
Structure	

IV.2. la toxicité du bleu de méthylène

De nombreuses recherches montrent que le bleu de méthylène ne présente aucun danger pour l'homme [20], tant qu'on ne dépasse pas une dose de 7mg/Kg. On peut citer quelques effets secondaires du bleu de méthylène sur les organismes vivants [21] :

- Irritation de la peau [22].
- Par l'inhalation : respiration rapide, et augmentation de la fréquence cardiaque [23].

V. Références bibliographiques

- [1] H. Zollinger, Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigment, 2nd Ed, VCH, (1991).
- [2] M. F. Bletty, « Technologie et chimie des textiles ». 2^{ème} Editions CEPADUES Toulouse. (1991) p 185.
- [3] A. D. Laurent, V. Whathelet, M. Bouhy, D. Jacquemin, E. Perpète. Techniques de l'ingénieur, AF 6810 (2010) p 3-4.
- [4] E.Z. Guivartch, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton) Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse, Université de Marne- La – Vallée, (2004).
- [5] M. Lemonnier, M. Vigier, « les textiles et leur entretien » Edition Lacques Lanore, Paris 7^e (2002) p 104-105.
- [6] A. H. Mollah, C. W. Robinson, Water Res. 30 (1996) 2901-2906.
- [7] J. Shore, Historical Development and classification of colorants Dye structure and application properties, in Colorants and auxiliaries: organic chemistry and application properties, Society of Dyers and Colorists: Bradford, 1990.
- [8] J. R. Easton, P. cooper, the dye maker's view, in color in dye house effluent, Society of Dyers and colourists : Bradford, England. (1995) p 9-21.
- [9] S. D. Lambert, N. J. D. Graham, C. J. Sollars, Water Sci. Technol. 36 (1997) 173-180.
- [10] J. S. Taylor, E. P. Jacobs Water treatment membrane processes, New York, Me Graw-Hill. (1996) p.9.1-9.70.
- [11] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Driola, Desalination. 78 (1990) 257-277.
- [12] S. Papic, N. Koprivanac, A. L. C. Bazic, Technol. 116 (2000) 352-358.
- [13] C. Lopez, A. G. Valade, B. Combourieu, I. Mielgo, B. Bouchon, J. M. Lema, Anal Biochem. 335 (2004) 135-149.
- [14] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Chem. Rev. 93 (1993) 671-698.
- [15] M. Prados, H. Paillard, P. Roche, ozone-Science & Engineering. 17 (1995)183-194.

- [16] CRC Handbook of Chemistry and physics, 85th Edition, Editor-in-chief : Lide D.R, CRC press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C. (2003).
- [17] J. Cenens, R. A. Schoonheydt, Clays and Clay Minerals. 36 (1988) 214-224.
- [18] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam, Journal of quantum information science. 1 (2011) 69-72.
- [19] G. Chen, J. Pan, B. Han, H. Yan, Journal of dispersion Science and Technology. 20 (1999) 1179-1187.
- [20] J. J. Lafrère, Transfusion sanguine : Une approche sécuritaire. Jhon Libbey Eurotext (2000).
- [21] K. Gobi, M. D. Machitah, V. M. Vadevlu, Chemical Engineering Journal. 171 (2011) 1246-1252.
- [22] L. W. Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari, Separation science and technology. 48 (2013) 1688-1698.
- [23] M. Rafatullah, O. sulaimana, R. Hachima, A. Ahmed, Journal of Hazardous Materials. 177 (2010) 70-80.

Chapitre A.IV : Les phénomènes d'adsorptions

Il existe deux types d'adsorption selon l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

I. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique met en jeu une énergie d'interaction faible (inférieures à 20 Kcal/mol) [1, 2, 3, 4], aussi elle est appelée adsorption de Van der Waals, elle résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre le solide et le soluté (adsorbat). La physisorption est rapide et réversible. Les molécules s'adsorbent sur une couche ou plusieurs couches (multicouches).

II. Adsorption chimique (chimisorption)

Contrairement à la physisorption, l'adsorption chimique nécessite des chaleurs d'adsorption assez élevée (20 à 200 kcal/mol) pour former des liaisons chimiques covalentes ou ioniques [1, 2, 3, 4], alors il y a la formation d'un agglomérat chimique sur l'adsorbant. Le tableau 6 résume les différences entre la physisorption et la chimisorption.

Tableau 6 : différences entre la physisorption et la chimisorption [5]

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Température	Basse	Elevée
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 20 Kcal/mol	Supérieur à 20 Kcal/mol
Liaison	Van der Waals	Covalente ou ionique
Cinétique	Rapide et réversible	Lente et irréversible
Spécificité	Non spécifique	Très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	monocouche

III. Isotherme d'adsorption

III.1 Introduction

Il y a quatre types de modèles d'adsorption (figure 20), ils sont considérés comme les quatre formes principales d'isothermes [6]. Chaque modèle permet de donner des

résultats qualitatifs sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant [7]. Dont les plus importantes sont :

- La forme de l'isotherme ;
- Le type d'adsorption ;
- L'orientation des molécules adsorbées ;
- L'existence de paliers sur les isothermes.

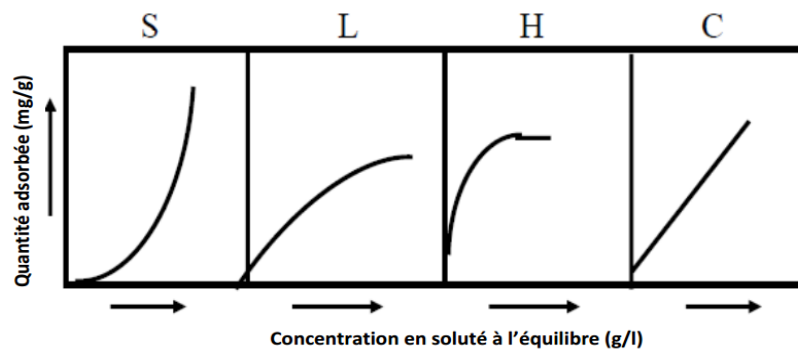


Figure 20 : Les différentes formes des isothermes d'adsorption [8]

III.2 l'isotherme de type S

La courbe dans ce cas est sigmoïdale et présente un point d'inflexion, à faible concentration, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption d'autres molécules. Cette classe présente aussi une concavité orientée vers le haut.

III.3 l'isotherme de type L

Dans ce modèle le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbé diminue quand la concentration du soluté augmente. La courbe résultante est une courbe concave, ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

III.4 l'isotherme de type H

La pente de la courbe à l'état initial est presque verticale, cela signifie que le soluté présente une affinité, ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

III.5 l'isotherme de type C

La courbe de ce modèle est linéaire, signifie que le nombre de sites libres reste constant à n'importe quelle concentration, cette classe est atteinte lorsque les molécules du soluté ouvrent les pores qui n'étaient pas ouverts [9].

III.6 Modèles d'isothermes

III.6.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est le plus communément utilisé pour analyser les résultats obtenus par l'adsorption entre le soluté et l'adsorbant. Les principales caractéristiques de ce modèle sont :

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation suivante :

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (\text{Eq.AIV.1})$$

La transformée linéaire de cette équation est (10) :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K \cdot Q_m} * \frac{1}{C_e} \quad (\text{Eq.AIV.2})$$

Pour obtenir une droite en met $1/Q$ en fonction de $1/C_e$, la pente de cette droite est $1/K \cdot Q_m$ avec l'ordonnée à l'origine est $1/Q_m$. Dans ce qui précède on peut tirer les deux paramètres d'équilibres Q_m et K . Le modèle de Langmuir se base sur 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, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

III.6.2 Isotherme de Freundlich

Généralement pour les systèmes hétérogènes on utilise la relation empirique de Freundlich, elle s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouches avec interactions possibles entre les molécules adsorbés. L'équation se présente comme suit :

$$Q = K_f C_e^{1/nf} \quad (\text{Eq.AIV.3})$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide

Ce : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption

K_f et $1/n_f$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbat donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La Linéarisation et la représentation graphique de l'équation précédente en $\ln Q$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K_f et n_f [11].

$$\ln Q = \ln K_f + 1/n_f \ln C_e \quad (\text{Eq.AIV.4})$$

IV. Références bibliographiques

- [1] Y. J. M. Montgomery, Consulting Engineers, INS : Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley et Sons, New York. (1985).
- [2] W. J. J. Weber, P. M. M. Ginley, L. E. Katz, Water Res. 25 (1991) 499-528.
- [3] M. A. F. Garcia, J. R. Utrilla, I. B. Tolled, A. C. M. Castilla, Langmuir. 14 (1998) 1880-1886.
- [4] R. Calvet, M. Terce, J. C. Avrieu, Ann. Agron. 31 (1980) 33-62.
- [5] C. E. Chitour, Physicochimie des surfaces. Office des publications universitaires (2004) p 87-100.
- [6] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. krimissa Applied Geochemistry. 22 (2007) 275-294.
- [7] N. Naib, étude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes. (2006).
- [8] C. H. Giles, T. H. Mceman, S. N. Nakhwa, D. Smith, journal of chemical society. (1960) 3972-3993.
- [9] M. Belmouden, thèse de doctorat, Faculté des sciences d'Agadir. (2000).
- [10] W. Stumm, J. J. Morgan, Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J. Wiley & sons. (1981).
- [11] M. L. Zhou, G. Martin, S. Taha, F. Santanna, Wat. Res 32 (1998) 1109-1118.

Partie B :

**Suivi et étude du phénomène de
colmatage et des paramètres physico-
chimiques des eaux usées**

Chapitre B.I : Matériels et méthodes

I. Généralités sur le sable

I.1 Définition

Le sable est une roche sédimentaire meuble, constituée de petites particules provenant de la désagrégation d'autre roches dont la dimension est comprise entre 0,063 et 2 mm [1]. Il appartient à la famille des milieux granulaires (tous les milieux composés d'une collection de particules macroscopiques de taille supérieure à quelques dizaines de μm). Il a des compositions différentes suivant les lieux géographiques où on les trouve et selon les phénomènes qui l'ont formé.

Les sables sont habituellement constitués de plus de 75% en SiO_2 (figure 21), à côté de ce dernier on trouve des débris de roche et de feldspath présentés en faible quantité [2].

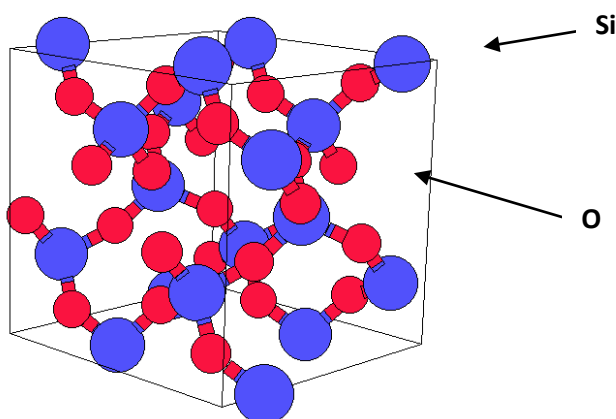


Figure 21 : Structure du Quartz

I.2 Origine du sable

Le sable peut avoir une origine naturelle ou artificielle. Le premier provient de la désagrégation naturelle de roches au cours de leur processus d'érosion, le deuxième est obtenu par broyage de roches massives après des opérations de concassage et de criblage.

Le sable est issu de l'érosion des roches, et pour être plus précis la majorité du sable présent à la surface de la terre provient de l'érosion des chaines de montagnes. L'humidité s'infiltre entre les grains, s'il fait froid, cette humidité gèle, faisant éclater la roche et les grains sont alors libérés. Ils forment alors

une arène granitique, c'est à dire un sable grossier constitué des minéraux du granite. Le feldspath et le mica finissent par être partiellement dissous ou transformés en minéraux argileux ultra-fins et seul le quartz résiste.

Le sable est ensuite transporté, en effet chaque grain a été façonné par les éléments comme l'eau, le vent mais également les glaciers. Au fil de leurs croissances les longues de glace avancent et rabotent le sol. Les blocs de roches sont arrachés, broyés, pilés. L'eau de pluie et l'eau issue de la fonte des glaces entraînant ses fines particules jusqu'au ruisseau le plus proche puis vers les mers et les océans, ou bien transporter par le vent et s'accumule dans les déserts.

I.3 Différents types des sables

Les sables se différencient par un grand nombre de paramètres et on peut distinguer deux types de sables : Les sables naturels et ceux issus d'une chaîne d'élaboration.

I.3.1 Sables issus d'une chaîne d'élaboration (sables artificiels)

Les sables artificiels sont des sables provenant du recyclage de résidus industriels ou de matériaux de Construction.

Ils peuvent être soit :

- Des sables roulés de dessablage qui résultent du criblage primaire d'un tout-venant.
- Des sables de concassage qui sont très souvent l'excédent de la production d'une carrière ou d'une ballastière, ces derniers sont de plus en plus utilisés en technique routière.

D'autres produits industriels ne répondent pas exactement à ces définitions ont des caractéristiques permettant de les assimiler à ces sables (cendres volantes silico-alumineuses); leurs méthodologies d'étude et d'utilisation sont comparables.

I.3.2 Sables naturels

Ce sont des matériaux qui existent, dans certaines régions, en abondance dans la nature. Ils sont le résultat d'un processus complexe d'érosion et de sédimentation. Leur formation s'effectue en étapes successives : la

décomposition sur place des différentes roches suivie d'un transport qui les amène à un dépôt où ils demeurent sous différentes formes. Les plus rencontrés et les plus connus sont :

I.3.2.1 Sables marins

Les éléments de petits tailles, peuvent être affectés par l'action fluviale, parviennent à la mer et s'y trouvent au fond. Ils sont mélangés à d'autres éléments provenant de l'action d'arrachement de la mer aux côtes et finissent par se déposer après avoir subi un long frottement. Les sables marins se caractérisent par leur petite taille de forme anguleuse [3].

I.3.2.2 Sables marins littoraux

On trouve ces sables dans les régions littorales. Ils se caractérisent par une granulométrie uniforme, des grains fins qui peuvent contenir de grandes quantités de minéraux rares; ils peuvent aussi avoir de fortes teneurs en calcaire.

I.3.2.3 Sables fluviaux

On les trouve dans les fleuves et les rivières et éventuellement sur leurs côtes; ce sont des restes d'altération transportés par ces cours d'eau et déposés avant d'atteindre la mer. En raison de la courte distance de transport, les grains de ces sables sont plus grossiers, mal concassés et présentent une forme anguleuse et un aspect très rugueux.

I.3.2.4 Sables éoliens

Ils sont constitués de grain de sable d'origine quelconque et se trouvent dans plusieurs régions du désert sous forme de dunes, qui occupent de vastes surfaces. Leur origine est très différente, ils sont transportés par le vent. Ils se caractérisent par une granulométrie fine (autour de 0,05mm), de grains arrondis et dépolis à cause de nombreux chocs entre eux.

I.4 Composition chimique du sable

Les minéraux abondants dans les sables sont les minéraux déjà abondants dans les roches ainsi que les minéraux moins abondants, mais très résistants durant le transport. Parmi les principaux composés de sable :

1.4.1 Silice SiO_2

La silice est le minéral le plus prédominant dans les sables formés sur les continents. Sa dureté est 7 selon L'échelle de Mohs, c'est pour cela il est résistant aux chocs durant son transport. Il est possible de trouver des sables et des grès contenant plus de 99% de grains de silice dans leur composition. Le quartz est constitué de silice cristallisée SiO_2 et présent à l'état pur ou comme constituant de granites. Il peut être incolore ou coloré par des impuretés (améthyste, citrine). La forme cristalline de la silice présente une surface spécifique faible, cela diminue le phénomène d'adsorption [4].

Le quartz est bien connu en tant que pierre d'ornement dans sa forme de prismes transparents et bien développés. Or, il est également un abondant constituant des roches de la croûte terrestre. Il est constitué de silice de formule chimique SiO_2 , soit un atome de silicium (Si) pour 2 atomes d'oxygène (O).

Le silicium montre une très grande affinité pour l'oxygène et il construit avec ce dernier le tétraèdre $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Dans le cas du quartz, les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ sont tous liés les uns aux autres par leurs sommets, comme tous les tétraèdres mettent leurs quatre atomes d'oxygène en commun avec ceux des tétraèdres voisins, chaque atome d'oxygène se trouve lié à deux atomes de silicium alors que chaque silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène. La proportion relative des atomes n'est plus SiO_4 mais d'un atome de silicium pour deux atomes d'oxygène, soit SiO_2 .

Les diverses modifications structurales de ces formes de silice correspondent à des modifications de la disposition des tétraèdres les uns par rapport aux autres. Selon les conditions de température et de pression, la silice se cristallise dans plusieurs structures et parmi ces structures : Quartz α qui est un Hexagonal désordonné (figure 22), Quartz β qui est un Hexagonal ordonné (figure 23), Tridymite (Triclinique), β Cristobalite (Tétragonal).

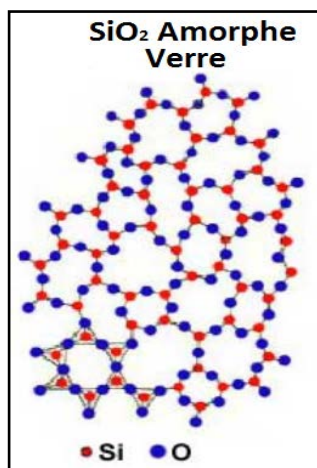


Figure 22: Structure de verre

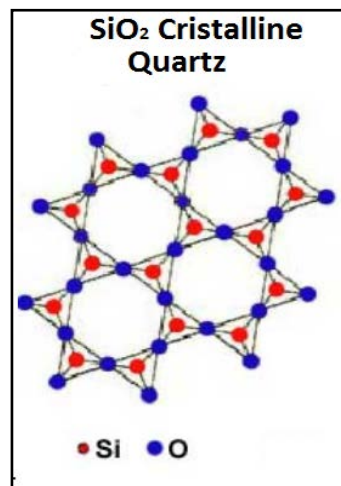


Figure 23: Structure de quartz

1.4.2 Feldspath

Les feldspaths sont les minéraux les plus abondants de l'écorce terrestre, dont ils contiennent la majeure partie de l'aluminium, la quasi-totalité du sodium, du potassium, une grande partie du calcium et du silicium ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ et $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$). Ils sont d'un aspect brillant, de texture et de cassure lamelleuse, se brisant facilement sous le marteau. Sa dureté varie entre 6 et 6,5, la densité est faible, elle varie entre 2,5 et 2,8 suivant la composition chimique.

1.4.3 Mica

Le mica étant un minéral formé principalement de silicate d'aluminium et de potassium. Il se caractérise par sa structure feuilletée, son éclat métallique et sa grande résistance à la chaleur.

On distingue deux catégories de mica : le mica noir (ou biotite) est un silicate de magnésium; le mica blanc (ou muscovite) est un silicate d'aluminium. Ils sont tous les deux présents dans les roches magmatiques (granite, par exemple).

Les micas forment leurs cristaux dans le système monoclinique (Figure 24). Leur dureté varie de 2 à 4 et la densité de 2,7 à 3,2. La couleur varie avec leur composition. Les micas les plus importants sont la muscovite, le phlogopite, la lépidolite et la biotite.

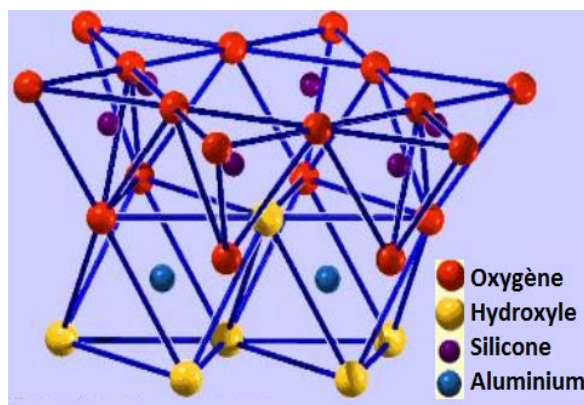


Figure 24 : Structure de Mica

I.4.4 Calcite

La calcite est le minéral abondant et qui peut même être dominant dans la composition de certains sables de plages marines et tropicales, composée de carbonate naturel de calcium de formule CaCO_3 (Figure 25) sa dureté est 3 (Mohs). La calcite provient de l'accumulation de fragments de coquillages et de coraux, ainsi que de l'érosion des rochers calcaire exposés aux vagues de la mer.

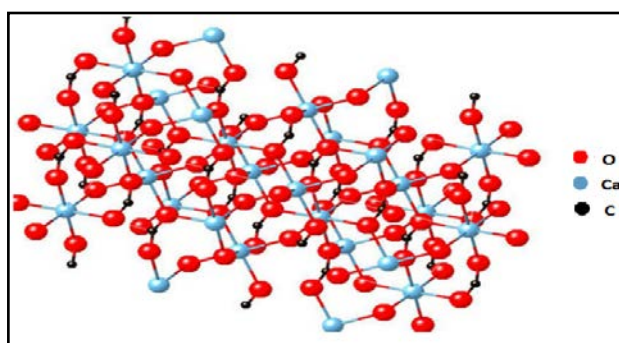


Figure 25 : structure de la calcite

I.4.5 Amphibole

Les amphiboles famille de minéraux à base de silicates de calcium, de magnésium et de fer à composition variable et qui se présente sous un très grand nombre d'aspects, que l'on rencontre dans les roches éruptives et les schistes cristallins.

Les amphiboles peuvent être presque blanches (rares), vert clair, vert foncé, bleue ou noire. Leurs fin aiguilles peuvent conférer à la roche un aspect soyeux.

I.5 Granulométrie

L'analyse granulométrique permet de déterminer la grosseur et les pourcentages pondéraux respectifs des différentes familles de grains constituant l'échantillon. Elle s'applique à tous les granulats de dimension nominale inférieure ou égale à 63mm.

La détermination de la granulométrie consiste à classer les différents grains constituant l'échantillon en utilisant une série des tamis (un tamis est constitué d'une toile métallique des mailles de trous carrés), emboîtées les uns sur les autres, dont les dimensions des ouvertures sont décroissantes du haut vers le bas (Figure 26).

Le matériau étudié est placé en partie supérieur des tamis et ceux-ci entre en vibration à l'aide de la tamiseuse électrique pendant 15 minutes. Le classement des grains s'obtient par vibration de la colonne de tamis.



Figure 26 : Dimension des trous des tamis

Les pourcentages des refus (la quantité de matériau qui est retenu sur le tamis) cumulés, ou ceux des tamisats (la quantité de matériau qui passe à travers le tamis) cumulés, sont représentés sous la forme d'une courbe granulométrique (Figure 27) en portant les ouvertures des tamis en abscisse, sur une échelle logarithmique, et les pourcentages en ordonnée, sur une échelle arithmétique. La courbe est tracée de manière continue et ne peut pas passer rigoureusement par tous les points.

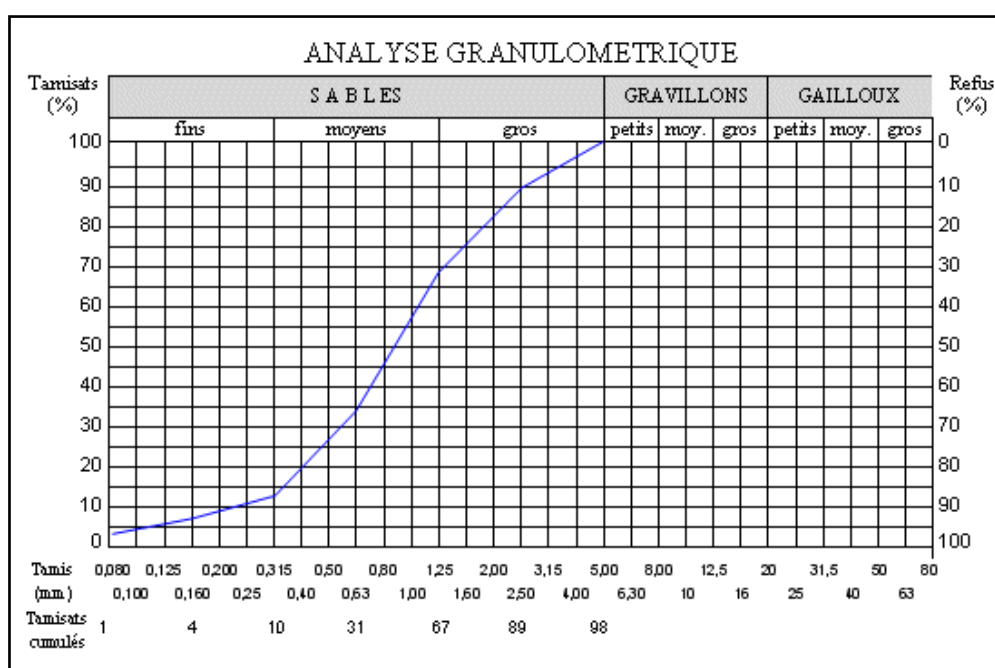


Figure 27 : Courbe d'analyse granulométrique

Cette courbe permet de déterminer les différents types de sable tels que :

- Sable grossier : particules comprises entre 0,2 mm et 2 mm.
- Sable fin : particules comprises entre 0,040 et 0,2 mm.
- Sable très fin : se distingue dans cette catégorie par des dimensions comprises entre 0,002 et 0,040 mm.

On peut aussi tirer de cette courbe deux paramètres importants (le diamètre effectif D_E (D_{10}) et le coefficient d'uniformité C_U) caractérisant le sable utilisé.

1.5.1 Diamètre effectif D_E (D_{10})

Le diamètre effectif D_E est une caractéristique granulométrique importante d'un matériau filtrant. Il correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laissent passer 10% de la masse de l'échantillon.

1.5.2 Coefficient d'uniformité C_U

Le coefficient d'uniformité est le rapport entre le diamètre qui laisse passer 60% des particules (D_{60}) et celui qui laisse passer 10% (D_{10}), soit :

$$C_U = D_{60}/D_{10} \quad (\text{Eq.BI.1})$$

1.5.3 La perméabilité (K)

La perméabilité mesure l'aptitude d'un matériau à se laisser traverser par les fluides (l'eau, gaz) qui se trouvent dans les pores. C'est donc une vitesse de circulation de l'eau libre entre les grains (l'eau "pelliculaire" "collée" autour des grains reste immobile).

Cette grandeur a été déterminée par la formule de Hazen $K \text{ (cm/s)} = A (D_{10})^2$, cette formule est valable avec D_{10} en cm, K en cm/s, pour $C_U < 5$ et $D_{10} < 3 \text{ mm}$. Généralement on prend $A=100$. Donc, La perméabilité K est donnée par l'expression suivante :

$$K = 100 (D_{10})^2 \quad (\text{Eq.BI.2})$$

Avec D_{10} exprimé en centimètre. Ce sont les éléments les plus fins qui jouent un rôle important dans la filtration de l'eau. Le tableau 7 regroupe la perméabilité de quelques matériaux.

Tableau 7 : Perméabilité de quelques matériaux

Matériaux	K en cm /s
Graviers	$10 \leq K \leq 10^2$
Sable	$10^{-3} \leq K \leq 10$
Argile	$10^{-7} \leq K \leq 10^{-3}$
Granite	$7.10^{-11} \leq K \leq 2,5.10^{-10}$

1.5.4 Densité relative du sable

On peut calculer expérimentalement la densité relative du sable γ_s , en divisant sa masse par celle de l'eau qu'il déplace. On procède de la façon suivante [5] :

- on pèse un certain volume d'eau (on obtient m_e) ;
- on pèse le sable sec (on obtient m_s) ;

c) on ajoute le sable à l'eau (l'eau déplacée déborde du récipient) ;

d) on pèse le mélange d'eau et de sable (on obtient m_{es}).

$$\gamma_s = \text{masse du sable/masse de l'eau déplacée} = m_s / (m_e + m_s - m_{es})$$

1.5.5 Masse unitaire sèche (P_u)

La masse unitaire sèche P_u , est la masse du matériau filtrant par unité de volume, masse qui varie en fonction du degré de compactage du matériau. Ainsi, on peut mesurer la masse unitaire sèche maximale ou minimale. Donc, P_u est la moyenne entre la valeur maximale et la valeur minimale. Cependant, la masse unitaire et la densité jouent également un rôle sur la porosité en influant la compacité du massif filtrant.

$$P_u = m / v \quad (\text{Eq.BI.3})$$

1.5.6 Porosité (E_0)

La porosité correspondant au volume relatif des vides présents dans un matériau (nombre sans dimension).

On calcule la porosité E_0 , d'un matériau en divisant le volume des vides dans ce matériau par son volume total :

$$E_0 = 1 - P_u / \gamma_s \quad (\text{Eq.BI.4})$$

1.5.7 Humidité

L'humidité est une des propriétés importantes des matériaux de construction. C'est un indice pour déterminer la teneur en eau réelle des matériaux au moment de l'expérience. En général l'humidité est notée W et s'exprime en pourcentage (%). On peut déterminer l'humidité d'un matériau quelconque en utilisant la formule suivante :

$$W = \frac{G_h - G_s}{G_s} \times 100\% \quad (\text{Eq.BI.5})$$

Où : G_s est la masse sèche d'échantillon (après passage à l'étuve).

G_h est la masse humide d'échantillon.

Le degré de l'humidité des matériaux dépend de beaucoup de facteurs, surtout de l'atmosphère où ils sont stockés, le vent, la température et de la porosité du matériau.

I.6 Utilisation du sable

Beaucoup de plantes et d'animaux vivent dans le sable, également, l'homme a connu aussi l'exploitation de ce minéral d'une manière large dans de nombreux domaines au cours de son histoire.

Parmi les domaines d'usage de sable, on s'intéresse à trois domaines principaux qui sont courants :

I.6.1 Domaine chimique

❖ Filtration

Le traitement des eaux usées par le procédé de filtration : La filtration est un procédé destiné à clarifier un liquide qui contient des matières en suspension en les faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire (Parmi les matériaux granulaires utilisés en traitement d'eau, le sable est le massif 1^{er} plus couramment mis en œuvre).

❖ Adsorption

La majorité des usines industrielles rejettent des colorants organiques polluants dans l'eau (le bleu de méthylène par exemple). Le sable est utilisé afin de minimiser l'infiltration de ses colorants à la nappe phréatique. L'adsorption fait par l'hydratation des groupements hydroxydes de surface du sable qui conduit à la fixation physico-chimique des ions [6].

I.6.2 Domaine industriel

L'utilisation de sable dans le domaine industriel a connu une grande évolution à cause des matériaux brillants qu'il contient d'une part comme le quartz (silice), le feldspath, le mica, la calcite ...etc, et leurs propriétés physico-chimiques d'autre part.

- La silice (SiO_2) : La silice constitue le principal ingrédient du verre. Ce dernier est constitué de 70-72% de SiO_2 .
- Le feldspath : Les feldspaths sont utilisés dans la céramique, porcelaine, articles sanitaires, porterie émaillée, les articles en faïence, isolateurs

électriques à haute tension et également dans la fabrication des dents artificielles.

- Le mica : Les micas sont des minéraux qui cristallisent sous la forme de cristaux tabulaires à contour hexagonal. Ils sont utilisés à cause de propriétés d'isolant électrique et de résistance à la chaleur dans les appareils électroménagers (grille-pain, four à micro-onde)

La muscovite et la phlogopite sont deux variétés de mica qui constituent les seuls micas utilisés par l'industrie :

- ❖ La muscovite est un mica blanc qu'on peut incorporer en fines paillettes dans plusieurs produits cosmétiques (vernis à ongle) et dans certains objets de décoration.
- ❖ La phlogopite : est une espèce minérale du groupe des silicates et du sous groupe des phyllosilicates de la famille de mica, de formule $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ avec des traces d'autres espèces.

La muscovite et la phlogopite servent également comme charge minérale :

- Peinture, papier
 - Caoutchouc, ciments à joints
 - Boue de forage.
- La calcite : il s'agit d'un très petit cristal qui forme le calcaire.

Le calcaire et le marbre calcitique sont des roches calcaires qui servent dans la fabrication de la chaux vive, de la chaux hydratée et du ciment.

Le calcaire est utilisé également comme charge minérale dans la fabrication du papier, la peinture, le plastique et le caoutchouc.

1.6.3 Domaine de construction

Dans le domaine de construction, le sable est considéré comme un élément fondamental utilisé dans plusieurs travaux notamment dans la fabrication des bétons, les mortiers, la construction des bâtiments, les travaux publics, ainsi que dans l'architecture.

II. Site d'étude

La station de Bensergao, est construite en 1986 sur le site des dunes de Bensergao à 6 Km au sud de la ville d'Agadir sur une surface de 300 m², Cette station fonctionne selon le procédé infiltration-percolation, la capacité de la station à traiter des eaux usées urbaines est de 750 m³/j. Le climat de la région est de type aride, caractérisé par une faible pluviométrie.

Les étapes de traitement des eaux usées dans la station sont les suivantes :

- Le prétraitement à l'entrée de la station d'épuration
- Le traitement primaire par lagunage anaérobie
- Le traitement secondaire constitué de cinq bassins d'infiltration-percolation, sur des lits de même surfaces et d'épaisseur de 2 m de sable.

La figure 28 montre la localisation du site de Bensergao et le point de prélèvement des eaux usées décantés après leur traitement primaire .



Figure 28 : Localisation de la station d'épuration des eaux usées de Bensergao
(www.maps.google.fr)

III. Réactifs utilisés

Au cours de cette étude on a employé différents réactifs qui sont illustrés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Listes des produits utilisés au cours des différentes manipulations effectuées dans ce travail

Produit	Formule chimique	Fournisseur	Qualité (%)
Chlorure d'Ammonium	NH_4Cl	SIGMA-ALDRICH	99-100%
Hydroxyde de sodium	NaOH	LABORATORY REAGENTS & FINE CHEMICALS	98-100%
Sulfanilamide	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$	FLUKACHEMIKA	98%
Nitrite de sodium	NaNO_2	PANREAC QUIMICA SA	98%
Tartrate de potassium et d'antimoine	$(\text{KSbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, 0,5\text{H}_2\text{O}$	SCHARLAUCHEMIE S.A	Extra pure
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	FLUKA CHEMIKA	99%
Chlorure de barium	BaCl_2	FARCO CHEMICAL SUPPLIES	Pure 99,5%
Nitrate d'argent	AgNO_3	SCHARLAUCHEMIE S.A	Extra pure
Chromate de potassium	K_2CrO_4	PRS PANREAC	99%
Persulfate de sodium	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	RIEDEL-DE HAEN	99%
Sulfate de manganèse	MnSO_4	LABORATORY REAGENTS & FINE CHEMICALS	98%
Acide ascorbique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	ACROS ORGANICS	99%
Acide chlorhydrique	HCl	SDFINE-CHEM LIMITED (SDFCL)	35-38%
Acide nitrique	HNO_3	SDFINE-CHEM LIMITED (SDFCL)	65%
Acide sulfurique	H_2SO_4	SDFINECHEMLIMITED (SDFCL)	98%
Tween 20	$\text{C}_{58}\text{H}_{114}\text{O}_{26}$	SIGMA-ALDRICH	d =1,095
Calcone carboxylique	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$	Indicateurs colorés	
Hélianthine	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$		
Noir d'eriochrome (NET)	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$		
Phénolphtaléine	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$		
Empois d'amidon	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$		

IV. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est constitué de deux colonnes en PVC qui est simulé au bassin d'infiltration-percolation. Ces colonnes ont une dimension de 19 cm de diamètre intérieur, remplis d'un profil de deux mètres de différents types de sables, l'un est vierge et l'autre déjà utilisé les deux sont prélevées dans la station d'épuration de Bensergao. La surface ménagée est donc d'environ $0,03\text{m}^3$. Ce dispositif expérimental est placé dans un local ouvert à la faculté des sciences d'Agadir à l'air libre (figure 1 voir l'annexe).

Avant l'utilisation de ces sables, on les a tamisé pour éliminer les particules grossières. Chaque colonne est équipée d'un système de drainage perforé à la base inférieure installé au-dessous d'un film en plastique, pour récupérer les eaux épurées après l'infiltration-percolation, le diamètre du drain est de six centimètres et celui des pores est de quelques millimètres.

En bas de chaque colonne on met une couche de quatre centimètres de gravier pour empêcher la perte des fractions fines de sable, et un support est installé pour fixer le massif filtrant. La figure 29 illustre le montage expérimental schématisé.

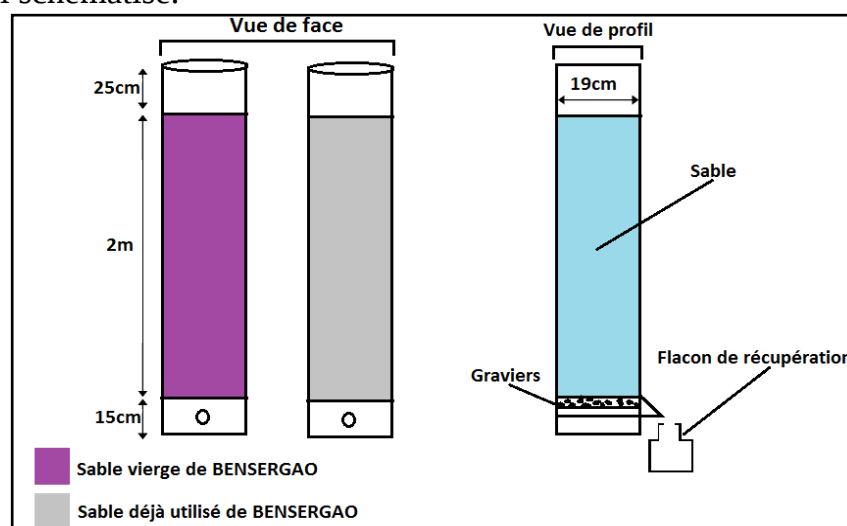


Figure 29 : Schéma du dispositif expérimental utilisé dans l'étude

L'épuration est assurée par le passage des eaux usées, après décantations à la station d'épuration de Bensergao, à travers les deux massifs filtrants. Cette

approche est capable de déterminer les teneurs en polluants dans l'eau épurée à la sortie de la colonne [7].

Pendant la durée de fonctionnement chaque colonne est soumise au rythme d'une journée d'alimentation et sept jours de repos (1/7), avec une même charge hydrique d'environ cinq litres pour chaque colonne. Durant la période de repos, il n'y a aucun traitement particulier pour les deux colonnes.

Les eaux usées prélevées dans la station de Bensergao ayant suivi un prétraitement qui comporte un certain nombre de mécanismes biologiques ou physiques. Ces eaux sont emportées dans une bouteille en plastique de vingt litres pour chaque prélèvement, rincée avant chaque remplissage avec les mêmes eaux usées. Cette étude a duré six mois, de 11/08/2013 jusqu'à 11/03/2014.

V. Méthode d'analyse des paramètres physico-chimiques des eaux usées

V.1 Introduction

Les analyses des paramètres physico-chimiques des eaux usées avant et après filtration par deux colonnes, sont effectuées dans notre Laboratoire Matériaux et Environnement (LME) au sein de la faculté des sciences d'Agadir et au laboratoire de l'agence de bassin hydraulique de Sous Massa Daraa (Agadir).

L'analyse des différents types de sables utilisés dans cette étude, soit par la diffraction des rayons X (DRX) ou par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ou par la Microscopie électronique à transmission sont effectués aux Unités d'Appui Technique à la Recherche Scientifique (UATRS) du Centre National pour la Recherche Scientifique (CNRST) à Rabat.

La mesure de la surface spécifique des différents types de sable a été effectuée au sein de laboratoire CPC du Centre de Recherche du REMINEX à Marrakech.

V.2 Mesure de la température, le pH, la turbidité et la conductivité

La mesure de la température et du pH des eaux usées décantées avant et après l'infiltration se fait à l'aide d'un multimètre (ASWA AD 1030 pH/mV et Température Meter). La mesure de la conductivité est déterminée en utilisant

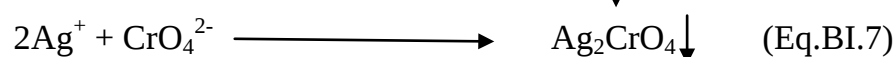
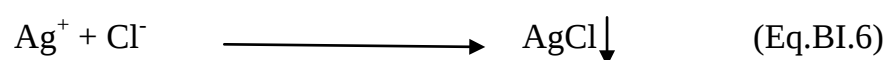
un appareil multiparamètres de type CONSORT C864. La mesure de la turbidité est déterminée par le turbidimètre digital standard de type THERMO Scientific ORION AQ4500. Ces analyses sont réalisées au sein de Laboratoire de Matériau et Environnement (LME) à la Faculté des sciences d'Agadir.

V.3 Analyse de NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , PT et NH_4^+

Les ions nitrates, nitrites, sulfates, ortho-phosphates, phosphore totale et l'azote ammoniacal ont été analysé par utilisation d'un spectrophotomètre de type (RAY LIGH VIS 7220 G) aux longueurs d'onde respectives de 410nm, 537nm, 650nm, 700nm et 630nm.

V.4 Dosage des Cl^- , TA, TAC, Ca^{2+} , Mg^{2+} , TH et l'oxygène dissout (O_2)

Pour tous ces ions, on fait un dosage volumétrique direct. Les ions chlorures sont dosés par une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) après l'ajout de chromate de potassium (K_2CrO_4) au milieu réactionnel, l'apparition du composé Ag_2CrO_4 d'une couleur rouge indique la disparition des ions chlorures, suivant les deux réactions :



Le dosage des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et TH se fait par la complexation avec l'agent complexant l'Acide Ethylène Diamine Tétraacétique (EDTA), pour déterminer la concentration des ions Ca^{2+} on utilise le calcon carboxylique en milieu basique (pH=12,5) comme indicateur coloré. Pour la dureté totale on a choisi le noir d'ériochrome (NET), ainsi que les ions Mg^{2+} sont déterminés par la différence entre TH et celle de Ca^{2+} .

L'alcalinité se mesure à l'aide d'une solution titrée d'acide fort en présence de phénolphtaléine pour TA (neutralisation des ions CO_3^{2-} et HCO_3^-) et l'hélianthine pour TAC (neutralisation des ions CO_3^{2-} , HCO_3^- et OH^-).

Le dosage de l'oxygène dissous repose sur l'oxydation de l'hydroxyde manganoux, par acidification en présence d'un iodure. L'hydroxyde manganique formé une fois dissous, on a un dégagement de l'iode libre en quantité équivalente à celle de l'oxygène initialement dissous dans notre

échantillon. La titration de cet iode s'effectue par les thiosulfates de sodium, avec l'empois d'amidon comme indicateur coloré.

V.5 Mesure de DBO_5 et DCO

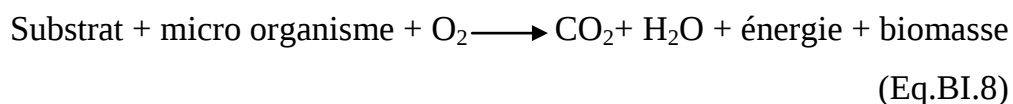
V.5.1 Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène est la mesure de la quantité en oxygène nécessaire pour la dégradation chimique de toute la matière organique biodégradable ou non contenue dans l'échantillon à l'aide du bichromate de potassium à 150°C [8]. Le bichromate de potassium est mis en excès en présence d' Ag_2SO_4 et Hg_2SO_4 pour complexer les ions chlorures, le milieu est acidifié par H_2SO_4 concentré, le chauffage est maintenue deux heures à reflux.

V.5.2 Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO_5)

La demande biologique en oxygène est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques biodégradables par voie biologique, par les bactéries, dans certaines conditions [9]. L'incubation se fait à l'abri de la lumière pendant cinq jours à 20°C.

La réaction chimique qui résulte est la suivante :



VI. Références bibliographiques

- [1] La norme Française NF P18-560 : Granulats-Analyse granulométrique par tamisage. Expérimentale septembre (1990).
- [2] A. Hamami, Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat. Ecole Nationale Polytechnique département de Génie Civil, Algérie. Juin (2010).
- [3] R. KETTAB, thèse de doctorat, école nationale polytechnique, Alger Algérie. (2007).
- [4] F. Plassard, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon I. (1999).
- [5] R. Disjardins, Edition de l'école polytechnique de Montréal, Canada. (1990).
- [6] A. C. M. Bourg, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I. (1983).
- [7] M. Ez-zahery et al, Phys. Chem. News. 39 (2008) 116-120.
- [8] J. Suschka, E. Ferreira, Water Research. 20 (2) (1986) 137-144.
- [9] AFNOR. Recueil des Normes Françaises (NF T.90. 103), Paris. (1991).

Chapitre B.II : Résultats et discussions

I. Analyse granulométrique des sables utilisés.

Les deux colonnes utilisées dans notre étude sont remplies par deux types de sables de la station d'épuration de BENSERGAO, l'un est vierge prélevé dans les dunes de la station (figure 2 Annexe) et l'autre déjà utilisé dans la station dans l'étape secondaire (figure 2 Annexe).

L'analyse granulométrique permet de déterminer la répartition des diverses dimensions des particules par tamisage. Elle permet aussi de mettre en évidence le comportement hydrodynamique des grains de sable en tenant compte à la fois de leur taille, de leur nature [1].

Les courbes granulométriques des deux types des sables utilisés dans ce procédé sont représentées sur la figure 30.

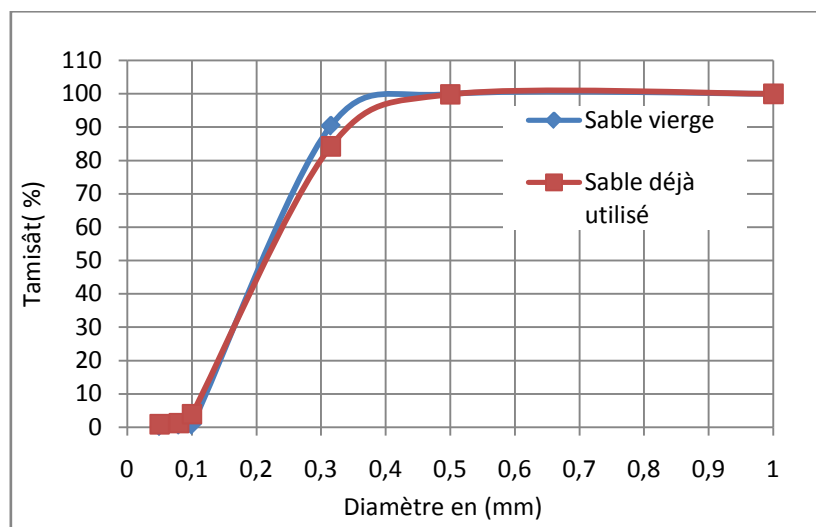


Figure 30 : Courbes granulométriques des deux types de sable utilisés

Le tableau 9 regroupe les résultats trouvés.

Tableau 9 : Résultats des analyses granulométriques des deux types de sables

Paramètres	Sable vierge	Sable déjà utilisé	observations
D_{10} (mm) [*]	0,145	0,143	Sable moyen et homogène
D_{60} (mm) ^{**}	0,230	0,232	
$C_u = D_{60}/D_{10}$ ^{***}	1,586	1,622	

(*) D_{10} : diamètre du tamis qui correspond à un tamisât de 10%

(**) D_{60} : diamètre du tamis qui correspond à un tamisât de 60%

(***) $C_u = D_{60}/D_{10}$: coefficient d'uniformité

I-1 Paramètres pondéraux

Les paramètres de base des deux types de sable utilisés sont représentés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Résultats des analyses de base des deux types de sables

Paramètres	Sable vierge	Sable déjà utilisé	Observations
Teneur en eau (W) (% massique)	0,191	0,264	Sable sèche
Masse volumique apparente ρ_{app} (g/cm ³)	1,684	1,643	Sable assez dense
Masse volumique absolue ρ_{abs} (g/cm ³)	2,629	2,378	
Porosité $P=1-(\rho_{app}/\rho_{abs})$	0,359	0,309	36% et 30% du volume total sont occupés par du vide
Masse unitaire sèche (g/cm ³)	1,684	1,643	-
Perméabilité (cm/s)	0,021	0,020	-

Les valeurs des paramètres pondéraux pour les deux sables sont comparables, le diamètre effectif D_E (D_{10}) indique que le sable est moyen au point de vue granulométrique et le coefficient d'uniformité C_u est inférieur à 4,5 ce qui montre que ces sables sont homogènes. Les résultats trouvés pour la porosité et la perméabilité sont en accord avec le type de sable (vierge ou déjà utilisé), le sable déjà utilisé possède des valeurs plus faibles.

II. Point de la charge nulle pH_{pzc}

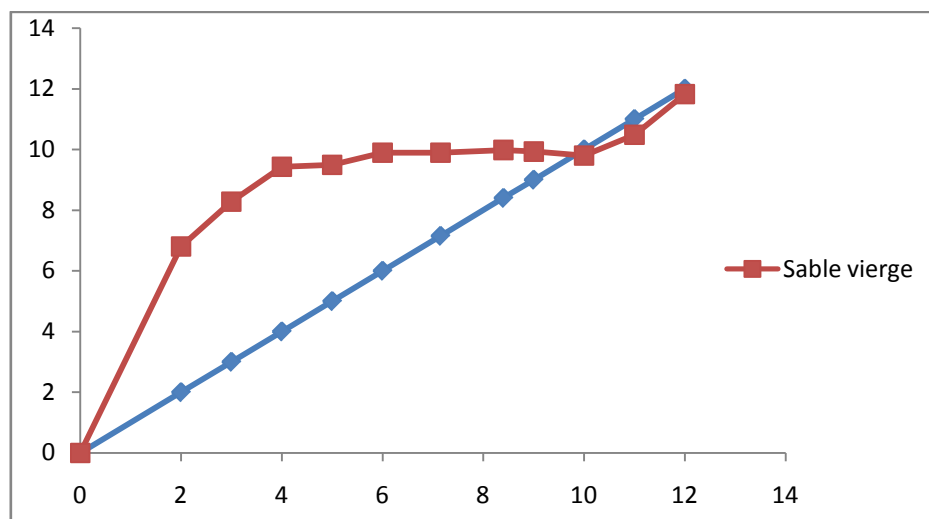
Le point de la charge nulle (pH_{pzc}) est défini comme étant le pH pour avoir la surface d'un solide qui atteint une charge nulle. Pour déterminer cette charge on utilise la méthode de Ferro-Garcia et al [2].

Cette méthode consiste à ajouter à 50ml d'une solution à 0,01mole.l⁻¹ de NaCl, une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou une solution d'hydroxyde de sodium (1N) avec un pH des solutions compris entre 2 et 12. Après la fixation des pH des solutions on y additionne 1,5g du sable, l'agitation est maintenue 8 heures, le tableau 11 regroupe les valeurs des pH finales des solutions

Tableau 11 : les valeurs des pH initial est les pH finale pour les deux sables

Sable vierge	$pH_{initial}$	2	3	4	5	6	7,15	8,4	9	10	11	12
	pH_{final}	6,83	8,28	9,43	9,49	9,89	9,89	9,98	9,93	9,81	10,48	11,82
Sable déjà utilisé	$pH_{initial}$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	pH_{final}	6,73	8,28	9,52	9,98	9,95	9,86	9,89	9,95	10,01	10,57	11,92

D'après la figure 31, le point d'intersection correspond au pH_{pzc} . Pour le sable vierge le pH_{pzc} est de 9,8 alors pour les valeurs de pH_{pzc} supérieur a cette valeur, la surface du sable vierge chargée négativement, inversement les pH inférieur à 9,8 la surface est chargée positivement. Pour le sable déjà utilisé (figure 32) le pH_{pzc} est de 10 alors pour les valeurs de pH_{pzc} supérieur a cette valeur, la surface du sable vierge chargée négativement, inversement les pH inférieur à 10 la surface est chargée positivement.

**Figure 31 : Détermination du point de charges nulles du sable vierge**

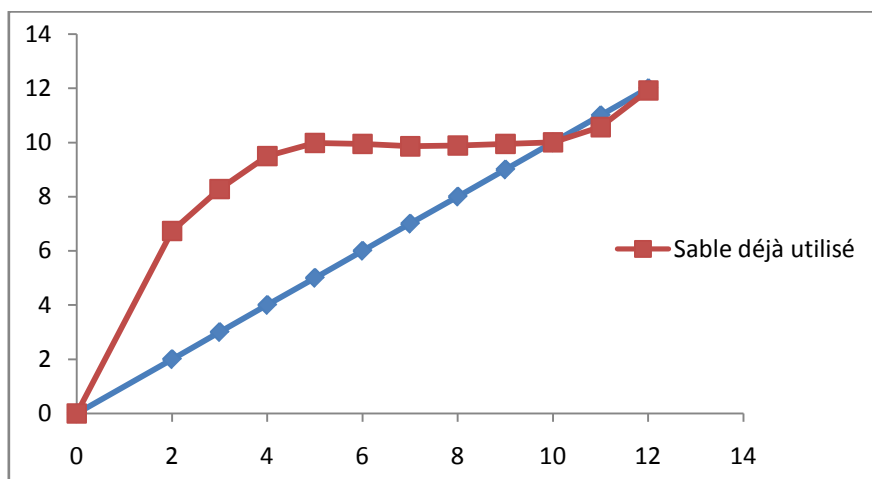


Figure 32 : Détermination du point de charges nulles du sable déjà utilisé

III. Surface spécifique

La surface spécifique est définie comme la surface totale par unité de masse, il s'agit de considérer toute la surface de chaque particule. Pour déterminer cette aire spécifique on utilise la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) [3], qui est basé sur l'adsorption de l'azote à 77K, température à laquelle l'azote devient liquide, c'est-à-dire le volume d'azote adsorbé en surface [4]. Cette surface joue un rôle important dans l'élimination des composés organiques. Pour les deux types de sables utilisés les valeurs de S_s déterminées sont : 1, 47 m^2/g pour le sable vierge et 2,37 m^2/g pour le sable déjà utilisé. Ces deux valeurs indiquent que la surface spécifique du sable vierge est moins importante que la surface spécifique du sable déjà utilisé. Cela est dû à la dissociation minérale des sels sur le sable vierge au cours de l'infiltration des eaux usées [5]. Généralement les deux valeurs de S_s des deux types de sable sont faibles, alors ils possèdent des faibles porosités.

IV. Analyse minéralogique des sables

L'analyse minéralogique a pour objectif la connaissance de la composition chimique et minéralogique des deux types de sables utilisés du site de BENSERGAO.

IV.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

L'utilisation des méthodes de rayons X est un outil très performant pour déterminer les différents constituants du sable. Les échantillons sont finement broyés et agglomérés sous forme des pastilles, l'analyse est réalisée aux unités d'Appui

Technique à la Recherche Scientifique (UATRS) du Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) à Rabat.

Les diffractogrammes pour le sable vierge et le sable déjà utilisé sont représentés respectivement sur les figures 33 et 34 suivantes :

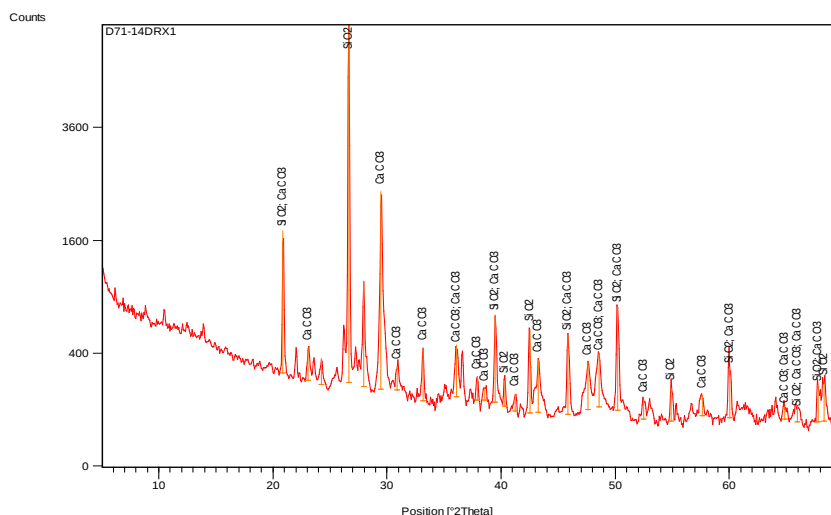


Figure 33 : Diffractogramme des rayons X du sable vierge de BENSERGAO

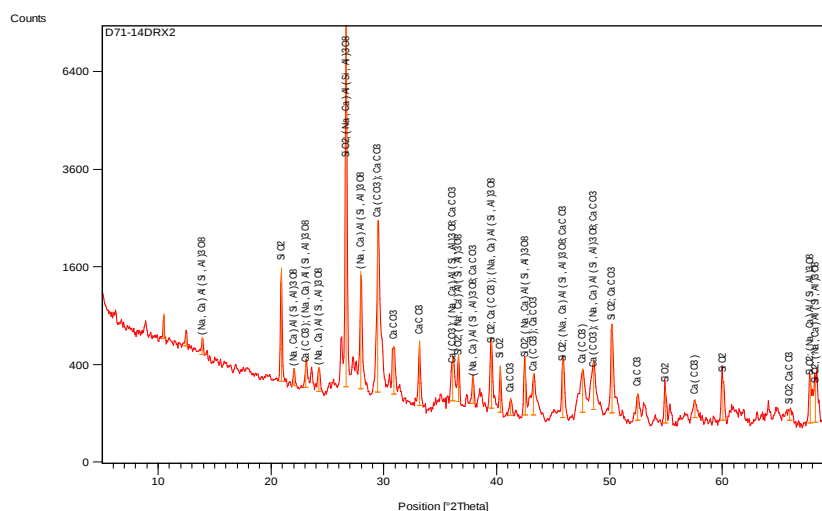


Figure 34 : Diffractogramme des rayons X du sable déjà utilisé de BENSERGAO

L'analyse du sable vierge et le sable déjà utilisé par diffraction des rayons X a montré que le sable vierge de BENSERGAO est constitué de quartz, de calcite et de l'aragonite. Le sable déjà utilisé est composé de quartz, de calcite, de l'aragonite et de l'albite. Le tableau 12 regroupe les différentes phases trouvées par DRX.

Tableau 12 : Les phases des deux types de sable trouvées par la DRX

Sable	Réf.Code	Nombre de point	Facteur d'échelle	Nom du composé	Formule chimique
Sable vierge	01-085-1054	72	0,980	Quartz	SiO ₂
	00-024-0027	60	0,319	Calcite	CaCO ₃
	00-041-1475	45	0,096	Aragonite	CaCO ₃
Sable déjà utilisé	01-085-0930	71	0,705	Quartz	SiO ₂
	01-086-2334	49	0,264	Calcite	Ca(CO ₃)
	00-041-1480	38	0,153	Albite	(Na, Ca) Al (Si, Al) ₃ O ₈
	00-001-0628	41	0,046	Aragonite	CaCO ₃

IV.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de la microscopie électronique à balayage est basé sur l'émission des électrons sur la surface d'un matériau solide (Annexe figure 4), l'énergie de bombardement de ces électrons est de l'ordre de 120 KV. L'image de l'échantillon est produite d'après un faisceau d'électrons accélérés, émis par un filament de tungstène. Le type du Microscope Electronique à Balayage qui est utilisé pour analyser le sable vierge et le sable déjà utilisé est de type (ESEM) (Marque FEI Quanta 200).

L'observation des deux types des sables montre une couche supplémentaire qui recouvre le sable déjà utilisé (figure 35), on constate que la pollution organique contenue dans les eaux usées est retenue par les grains de sable après l'infiltration. La figure 36 illustre que le sable vierge et la sable déjà utilisé sont des particules de forme irrégulières et arrondies.

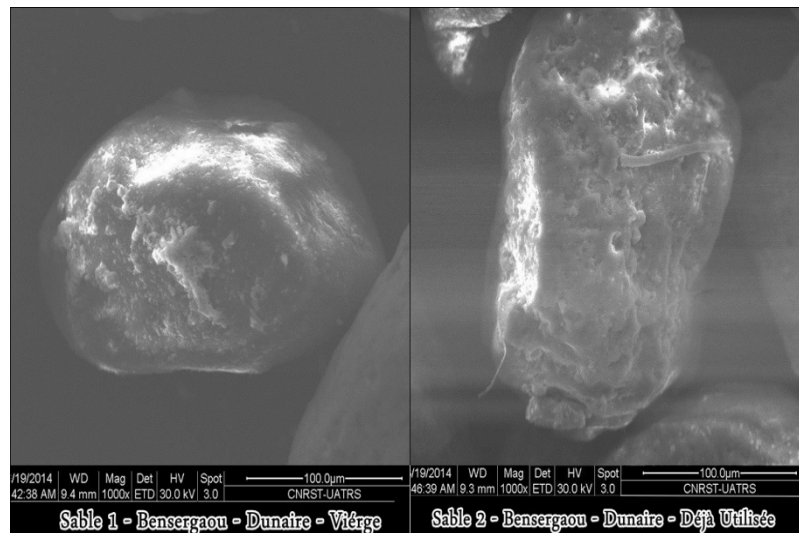


Figure 35 : Image MEB des deux types de sables : sable vierge et sable déjà utilisé

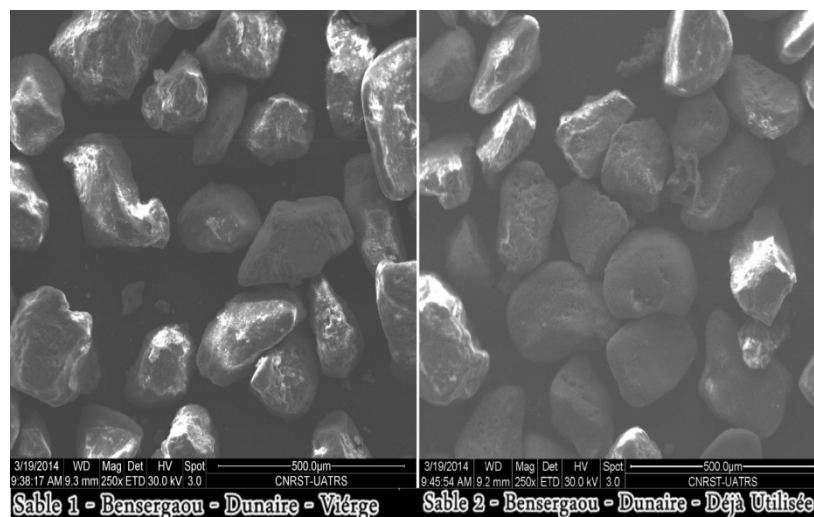


Figure 36 : Etude morphologique du sable SV et SU

IV.3 Etude par la microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission utilise le caractère ondulatoire des électrons en mouvement, avec une tension d'accélération allant jusqu'à 200 KV. Elle est équipée d'un analyseur X à dispersion d'énergie dont la taille de sonde est généralement entre 4 et 7nm, ce qui permet une analyse quantitative.

Le microscope électronique en transmission (Annexe figure 5) utilise un faisceau d'électron à haute tension, ces électrons sont produits par la source (Canon) sous l'effet du chauffage d'un filament de tungstène (W) à 2500°C (effet de joule). Ils sont accélérés par l'application d'une différence de potentiel. Ensuite un système de lentilles condenseur constitué d'un ensemble de lentilles et des diaphragmes, permet de focaliser les électrons sur l'échantillon. Après interaction électron-matière, il

apparaît à la sortie de l'échantillon un faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. L'ensemble de ces faisceaux traverse la lentille objective et converge dans le plan focal image de l'objectif.

Les traces des points de convergence des différents faisceaux forment dans le plan focal un diagramme de diffraction de l'échantillon. Par la suite, un système de lentilles (intermédiaires, projecteurs) permet d'agrandir les images, et de visualiser sur l'écran fluorescent du microscope soit l'image de la première image intermédiaire (mode image) soit l'image du plan focal de la lentille objectif, qui n'est autre que le diagramme de diffraction [5].

La microanalyse chimique des deux types des sables vierge et déjà utilisé (figure 37 et figure 38) qui est effectuée par le MET de type TECNAI G2/FEI installé aux unités d'appui Technique à la Recherche Scientifique (UATRS) du Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) à Rabat, a permis de déterminer leurs compositions chimiques. Le tableau 13 regroupe les pourcentages massiques des différents éléments.

Tableau 13 : Les pourcentages massiques des éléments présents dans le sable vierge et le sable déjà utilisé

	Sable vierge	Sable déjà utilisé
Élément	% massique	% massique
O	29,0	21,8
Na	00,0	20,3
Mg	02,8	04,1
Al	09,8	12,7
Si	19,2	29,4
P	01,2	01,4
Cl	00,0	00,4
K	01,0	02,7
Ca	32,7	05,9
Ti	00,1	00,2
Fe	04,0	01,1

D'après le tableau ci-dessus on remarque que l'apparition du sodium pour le sable déjà utilisé, et une chute pour le calcium 32,7% pour le sable vierge et 5,9% pour le sable déjà utilisé, cela est en accord avec les résultats trouvées par l'étude au RX. Le dosage du Ca^{2+} des eaux usées avant et après l'infiltration montre que la teneur des ions de calcium diminue après la percolation, alors que l'origine de ces ions est la dissociation du carbonate de calcium CaCO_3 . Pour les autres éléments, on constate une légère variation pour les deux types de sable.

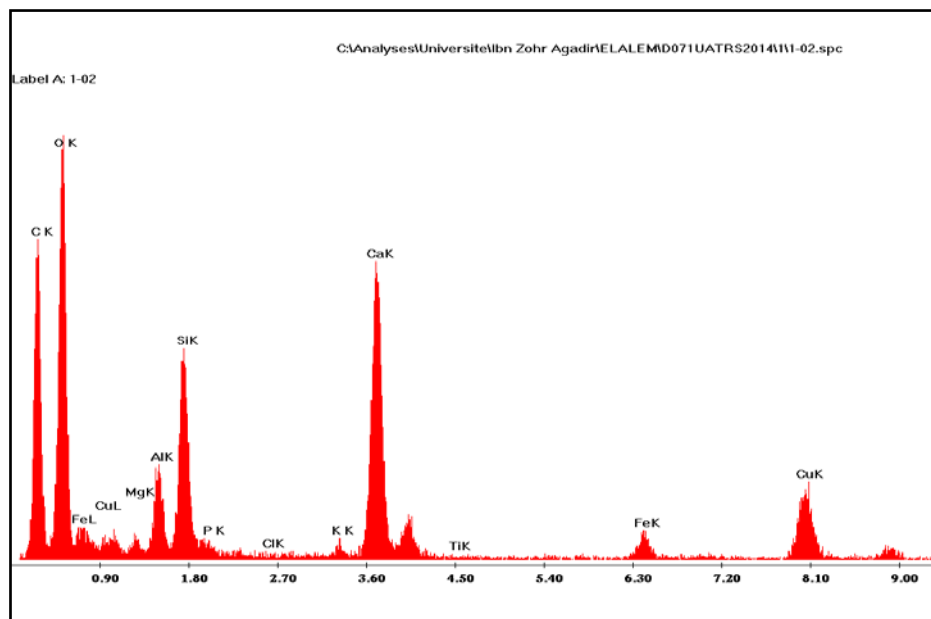


Figure 37 : Spectre d'analyse élémentaire du sable vierge de BENSERGAO

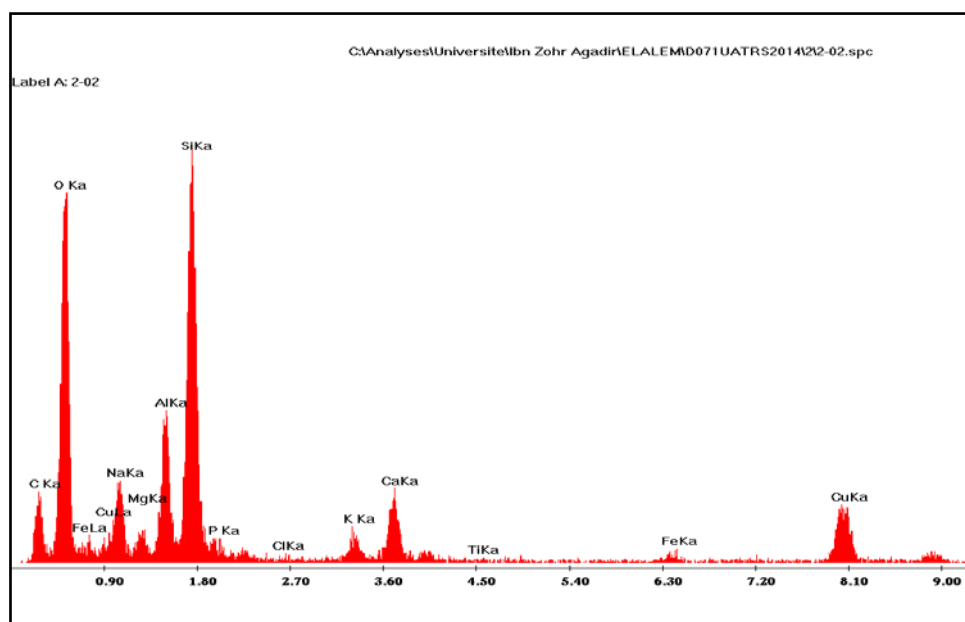


Figure 38 : Spectre d'analyse élémentaire du sable déjà utilisé de BENSERGAO

V. Performance épuratoire des eaux usées traitées par le sable vierge et le sable déjà utilisé.

Ce paragraphe concerne le suivi de l'évolution des différents paramètres physico-chimique des eaux usées décantées avant et après filtration par approche sur colonne, le pouvoir épuratoire de deux types de sables de même origine BENSERGAO, l'un est vierge et l'autre déjà utilisé (DCO, DBO₅, MES, le phosphore, la température, la conductivité électrique, l'oxygène dissous, la dureté totale, la dureté calcique...), les valeurs de ces paramètres sont regroupés dans le tableau 1 en annexe. Lorsqu'on compare les résultats trouvés en utilisant les deux types du massif filtrant, on constate que les performances épuratoires des deux sables sont différentes.

V.1 Le temps d'écoulement

D'après la figure 39 ci-dessous le suivi de la vitesse d'infiltration sur le lit qui contient le sable déjà utilisé montre que celle-ci est élevée d'environ 60 min par rapport au lit qui contient le sable vierge. Le temps d'écoulement pour le sable déjà utilisé (SU) varie de 167 min à 253 min avec une valeur moyenne de 203,42 min, pour le sable vierge (SV) les valeurs varient de 115 min à 182 min avec une valeur moyenne de 146,19 min.

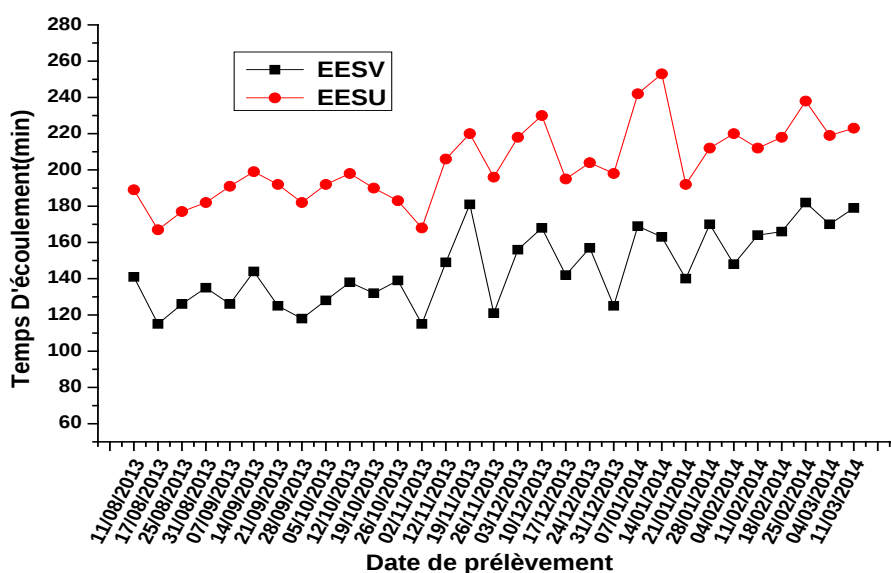


Figure 39 : Etude de l'évolution du temps d'écoulement, des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU) par les deux types de sable

La variation de la vitesse d'infiltration est un moyen d'investigation du phénomène de colmatage [6], en effet ce dernier est détecté par l'augmentation du temps d'écoulement des eaux infiltrées par le sable déjà utilisé. Cela est justifié par un contact plus long entre l'effluent et le matériau filtrant en raison d'un colmatage léger du système d'origine superficielle, lié à l'accumulation de dépôt essentiellement organique sur la plage filtrante. La comparaison des performances épuratrices de ces deux massifs montre que le sable vierge donne une meilleure réduction des polluants des eaux usées et que les valeurs des différents paramètres pour les eaux épurées avec le sable déjà utilisé ne sont pas médiocres, ce qui indique que ce dernier n'a pas atteint le stade d'un colmatage sévère.

V.2 Le pH de l'eau

L'analyse de la figure 40 ci-dessous montre que le pH des eaux usées décantées (ED) à l'entrée des deux colonnes varie entre 7,32 et 7,96 avec une valeur moyenne de 7,69. Le pH des eaux épurées avec le sable vierge (EESV) varie entre 7,95 et 8,61 avec une valeur moyenne de 8,36. Le pH des eaux épurées avec le sable déjà utilisé (EESU) varie entre 8,15 et 9,01 avec une valeur moyenne de 8,58.

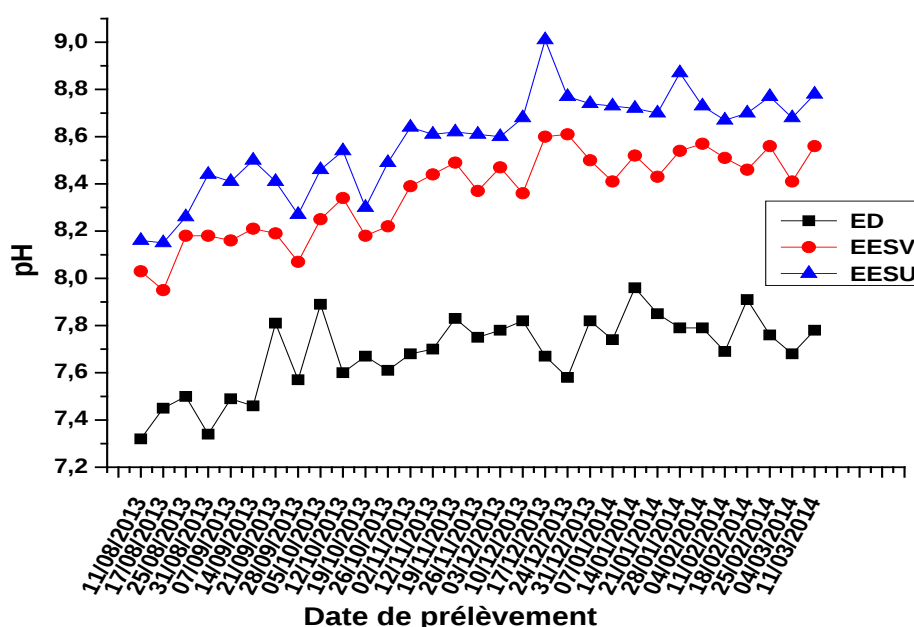


Figure 40 : Etude de l'évolution du pH des eaux usées décantées (ED), épurées par le sable vierge (EESV) et épurées par le sable déjà utilisé (EESU)

L'augmentation du pH des eaux épurées à la sortie du procédé, peut être expliquée à la fois par la diminution de la décomposition aérobie de la matière organique le long de massif filtrant et par le caractère alcalin du sable [7].

Les résultats du test ANOVA montre que Pvalue (pH) = 0,717 ($p > 0,05$), ceci implique que la différence entre les valeurs du pH entre les deux colonnes n'est pas significative, donc l'augmentation du pH est similaire dans les deux massifs.

V.3 La température

La température de l'eau, est un facteur écologique qui entraîne d'importantes répercussions écologiques [8]. La figure 41 ci-dessous montre les températures enregistrées pour les eaux décantées (E.D) qui oscillent entre 15,70°C et 27,80°C avec une valeur moyenne de 21,45°C, pour les eaux (EESU) leurs températures varient entre 14,90°C et 27,70°C (la valeur moyenne est de 20,67°C), en ce qui concerne les eaux (EESV) leurs températures varient entre 14,30°C et 26°C (la valeur moyenne est de 20,02°C).

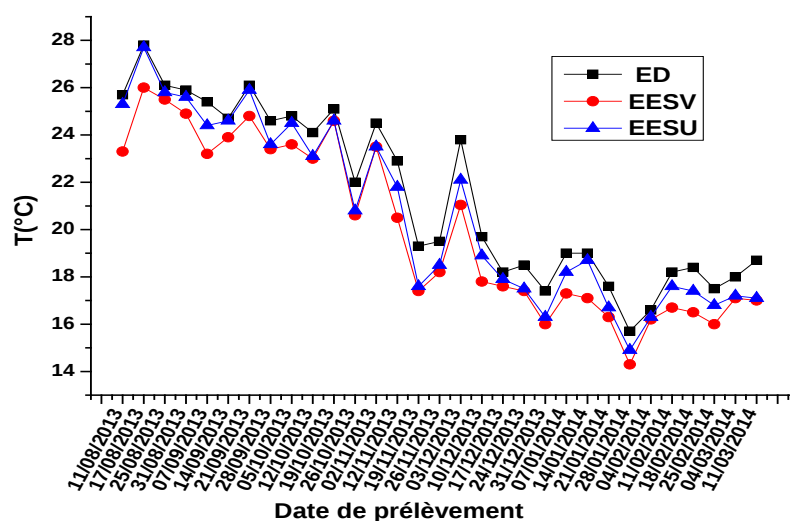


Figure 41 : Etude de l'évolution de la température des eaux usées décantées (ED), épurées par le sable vierge (EESV) et épurées par le sable déjà utilisé (EESU)

V.4 Les matières en suspension (MES)

La majorité des matières en suspension sont éliminées après la décantation des eaux usées brutes, la partie restante est éliminée lorsqu'on effectue l'infiltration par le système. En effet, la figure 42 montre la variation de la teneur des MES, pour les eaux

(ED) la valeur moyenne est de 115,70 mg/l alors que les eaux (EESV) ont une valeur moyenne de 1,82 mg/l et les eaux (EESU) ont une valeur moyenne de 3,48 mg/l.

L'analyse de variance par le test ANOVA montre que la différence entre les deux colonnes est significative ($P_{\text{value}}(\text{MES}) = 0,019$ ($p < 0,05$)) pour l'élimination des MES.

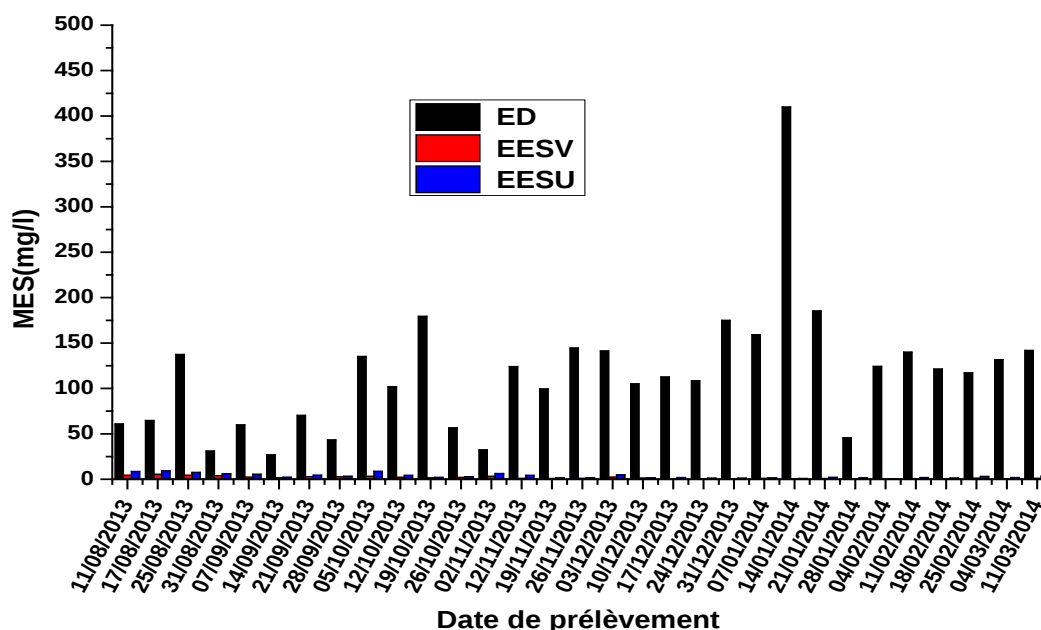


Figure 42 : Etude de l'évolution des matières en suspension des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)

V.5 La demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène représente la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables chimiquement contenues dans l'eau. Elle est représentative de la majeure partie des composés organiques mais également des sels minéraux oxydables (sulfures, chlorures. etc.) [9].

La figure 43 montre la concentration en DCO pour les eaux usées décantées utilisées à l'entrée du système pilote qui fluctue entre 166 mg/l et 788 mg/l avec une valeur moyenne de 420 mg/l. Les teneurs de la DCO enregistrées à la sortie du lit à sable vierge varient de 3 mg/l à 61 mg/l avec une concentration moyenne de 26 mg/l et pour le lit à sable déjà utilisé, elles varient de 9mg/l à 98mg/l avec une concentration moyenne de 47mg/l.

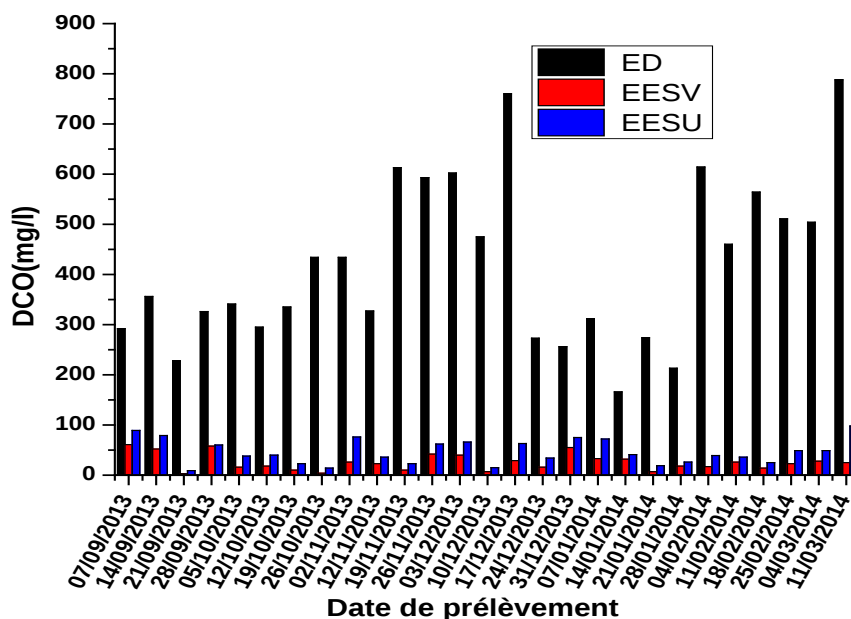


Figure 43 : Etude de la variation de la demande chimique en oxygène des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)

V.6 La demande biologique en oxygène

D'après la figure 44, la concentration en DBO_5 à l'entrée des deux colonnes varié entre 66 mg/l et 450 mg/l avec une valeur moyenne de 235 mg/l, à la sortie de la colonne remplie par le sable vierge la valeur de DBO_5 fluctue entre 1mg/l et 12 mg/l avec une valeur moyenne de 6 mg/l, pour les eaux épurées (EESU) les valeurs de DBO_5 varient de 3mg/l à 39 mg/l avec une valeur moyenne de 13 mg/l.

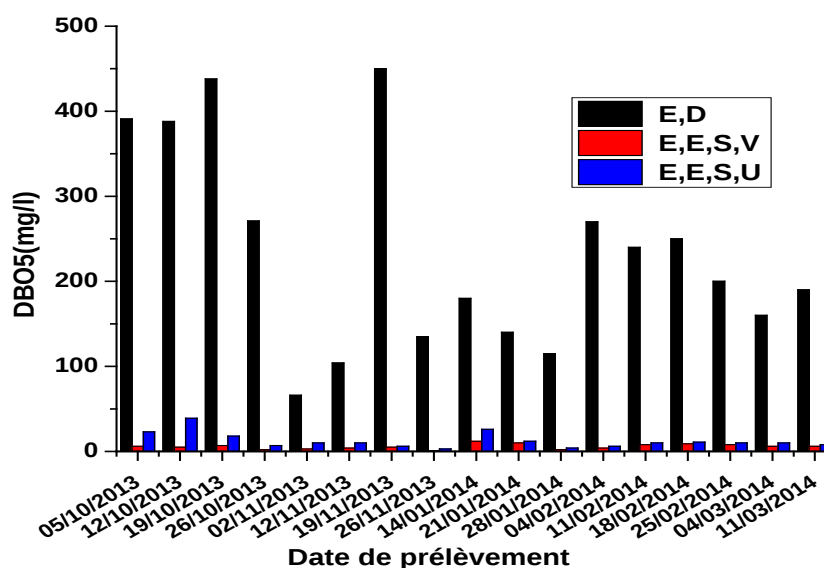


Figure 44 : Etude de la variation de la demande biologique en oxygène des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)

V.7 Les Nitrates

Les nitrates sont considérés comme une substance nutritive pour les plantes, leurs concentrations dans les eaux naturelles varient entre 1 et 10 mg/l ; cependant leurs teneurs dans les eaux usées non traitées sont faibles [10]. L'histogramme des teneurs en nitrates dans les eaux épurées (figure 45), montre une élévation de ces teneurs qui oscillent entre 24,68 mg/l et 187,55 mg/l avec une valeur moyenne de 93,28 mg/l pour les eaux (EESV), et entre 24,77 mg/l et 283,83 mg/l avec une valeur moyenne de 145,62 mg/l pour les eaux (EESU). Pour les eaux (ED), ils ont une faible teneur qui varie de zéro à 15,62 mg/l avec une valeur moyenne de 2,83mg/l, cette valeur est comparable à celle trouvée pour les eaux usées prétraitées d'une façon générale [11]. Cette augmentation est due à la nitrification et à la nitrification qui transforme (NH_4^+ , NH_3) en NO_2^- (nitrites) ou NO_3^- (nitrates). Ce sont des réactions d'oxydation qui se font par catalyse enzymatique reliées à des bactéries dans le sable et dans l'eau:

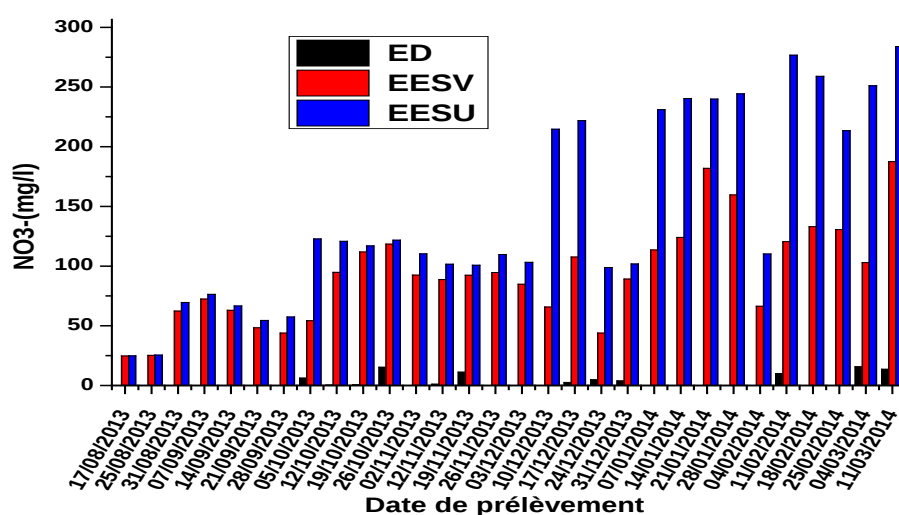


Figure 45 : Etude de l'évolution des nitrates des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)

On constate aussi une élévation de ce paramètre à partir d'une certaine date, cela peut être liée soit au pH du milieu qui a légèrement augmenté pendant cette période (voir figure 40) et cela conduit à une amplification de la nitrification [12], soit à la quantité des ions ammonium retenue par le sable qui est importante à cause de l'activité humaine pour laquelle on a une eau usée riche en NH_4^+ (figure 46). On note d'après les résultats trouvés au cours du suivi de l'ion ammonium NH_4^+ que la rétention et/ou la transformation en ions nitrites et nitrates est presque de 100% pour les deux types de sable.

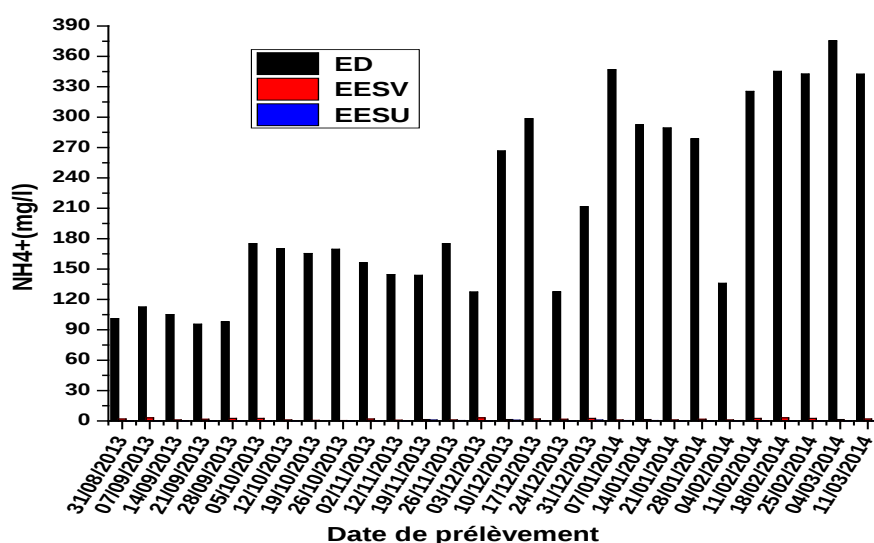


Figure 46 : Etude de l'évolution de l'ammonium NH_4^+ des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)

V.8 Les Nitrites

L'existence des ions nitrites dans les eaux épurées, peut être due à une oxydation incomplète des ions ammonium (réaction (1)) ou à une réduction des nitrates sous le phénomène de dénitrification. D'après la figure 47 qui résume l'évolution des nitrites dans ce procédé, on constate que la teneur en nitrite est beaucoup moins élevés que celle des nitrates, ce qui explique que la nitratisation est plus rapide que la formation des nitrites ou bien ces derniers sont moins stables et disparaissent assez rapidement dans le milieu naturel (dismutation). Les teneurs des eaux (ED) varient de zéro mg/l à 0,94 mg/l avec une valeur moyenne de 0,03 mg/l, de 0,01 mg/l à 2,19 mg/l avec une valeur moyenne de 0,22 mg/l pour les

eaux (EESV) et pour les eaux (EESU) les valeurs varient de 0,02mg/l à 5,42 mg/l avec une valeur moyenne de 1,02 mg/l.

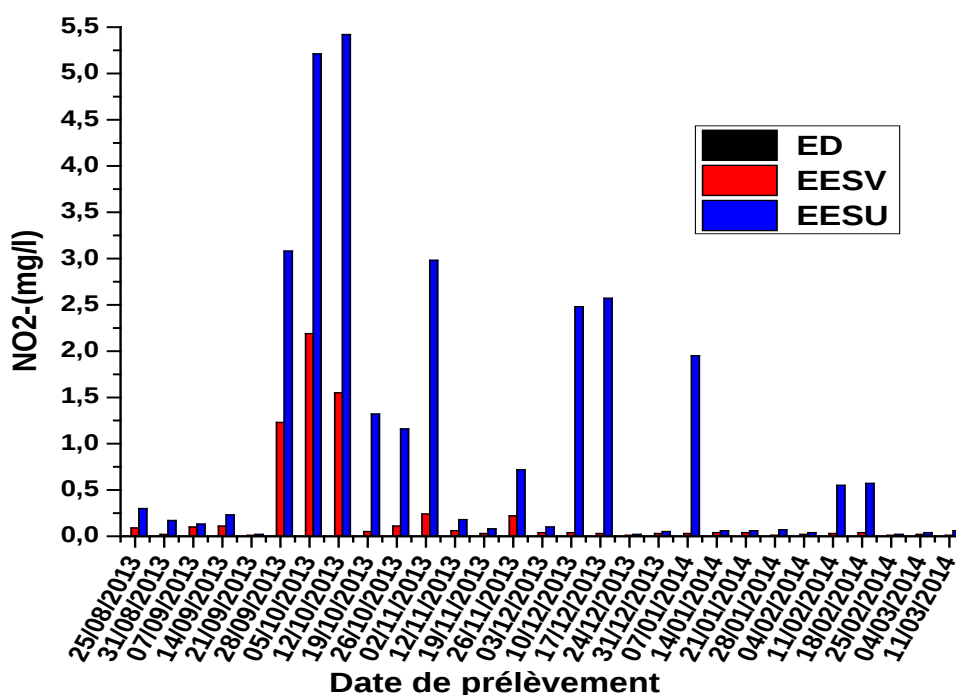


Figure 47 : Etude de l'évolution des nitrites des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)

V.9 Les Orthophosphates

Le phosphore est un élément de base des acides nucléiques ADN et ARN. Il participe à la distribution de l'énergie dans le corps humain [13]. Les teneurs élevées de cet élément dans les eaux de surface peuvent entraîner leur eutrophisation. Cependant, ils ont un effet bénéfique en jouant un rôle régulateur : ils favorisent tous les phénomènes de fécondation, la mise à fruit et la maturité des organes végétatifs [14]. Le suivi des valeurs enregistrées des orthophosphates (figure 48) montre que les valeurs des usées eaux (ED) varient entre 7,54 mg/l et 32,55 mg/l avec une moyenne de 16,39 mg/l, pour les eaux (EESV) les valeurs varient entre 0,67 mg/l et 2,6 mg/l avec une moyenne de 2,03 mg/l et pour les eaux (EESU) les valeurs varient entre 2,4 mg/l et 6,03 mg/l avec une moyenne de 4,23 mg/l.

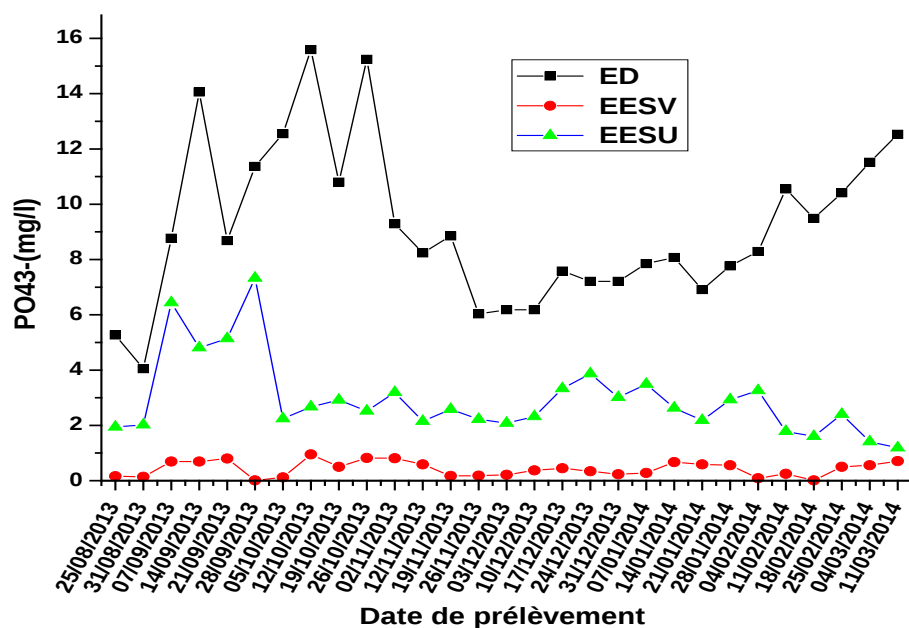


Figure 48 : Etude de l'évolution des Orthophosphates des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)

La fixation du phosphate par le sable vierge est assez importante, par contre, on observe une chute pour le sable déjà utilisé, cela pourrait être dû à l'existence de la matière humique dans le massif filtrant qui réduit la concentration des éléments susceptibles de précipiter le phosphore tels que le calcium et le fer et qui libère du phosphore organique [15].

V.10 La conductivité électrique

Le suivi des valeurs enregistrées de la conductivité électrique (figure 49) montre que les valeurs des eaux usées (ED) varient entre 1044 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 1763 $\mu\text{S}/\text{cm}$ avec une moyenne de 1362 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pour les eaux (EESU) les valeurs varient entre 1135 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 2280 $\mu\text{S}/\text{cm}$ avec une moyenne de 1588,29 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et pour les eaux (EESV) les valeurs varient entre 1024 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 1644 $\mu\text{S}/\text{cm}$ avec une moyenne de 1263 $\mu\text{S}/\text{cm}$. L'augmentation de la conductivité pour les eaux (EESU) à cause de l'augmentation des différents ions (figure 53 et 54).

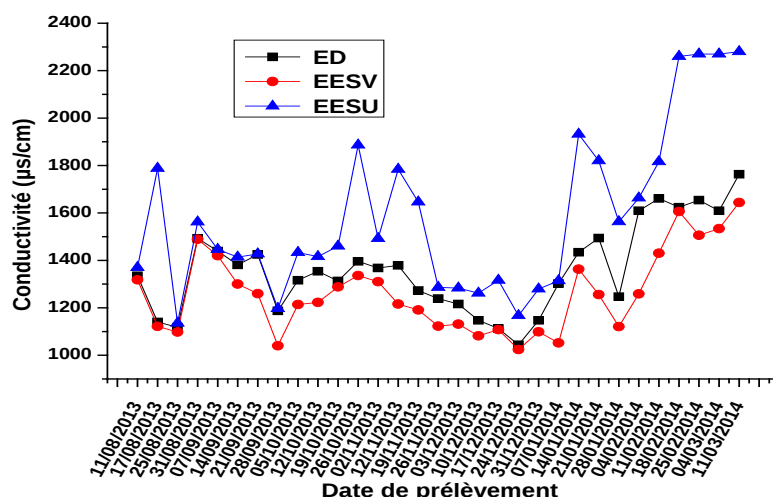


Figure 49 : Etude de l'évolution de la conductivité électrique des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)

V.11 L'oxygène dissous

L'oxygène dissous est considéré comme l'un des paramètres le plus utile pour déterminer la qualité de l'eau. Notre étude d'après la figure 50, montre que les valeurs d' O_2 dissous des eaux (ED) varient entre zéro mg/l à 0,54 mg/l avec une valeur moyenne de 0,02 mg/l , les valeurs des eaux (EESV) varient de 5,54 mg/l à 9,67 mg/l avec une valeur moyenne de 7,69 mg/l et pour les eaux (EESU) varient de 4,14 mg/l à 7,16 mg/l avec une valeur moyenne de 5,70 mg/l .

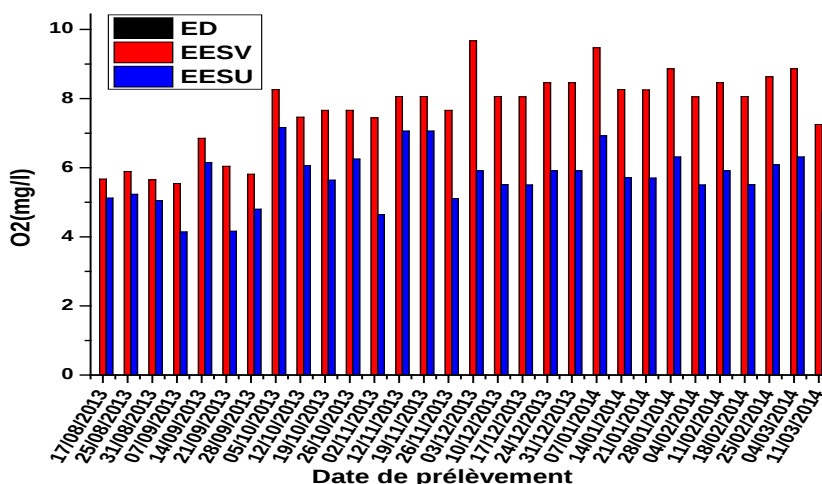


Figure 50 : Etude de l'évolution d'oxygène dissous des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)

V.12 La dureté totale

D'après la figure 51, les valeurs de la dureté totale (TH) trouvés pour les eaux épurées (EESV) ont une valeur moyenne de 672,06mg/l et les eaux épurées (EESU) on a une valeur moyenne de 550,11mg/l qui sont supérieurs à celle des eaux usées décantées (ED). Ceci montre que les deux types de sable libèrent des ions calcium car ils contiennent une teneur importante en calcaire. On constate aussi une augmentation pour les eaux épurées (EESV) par rapport aux eaux (EESU).

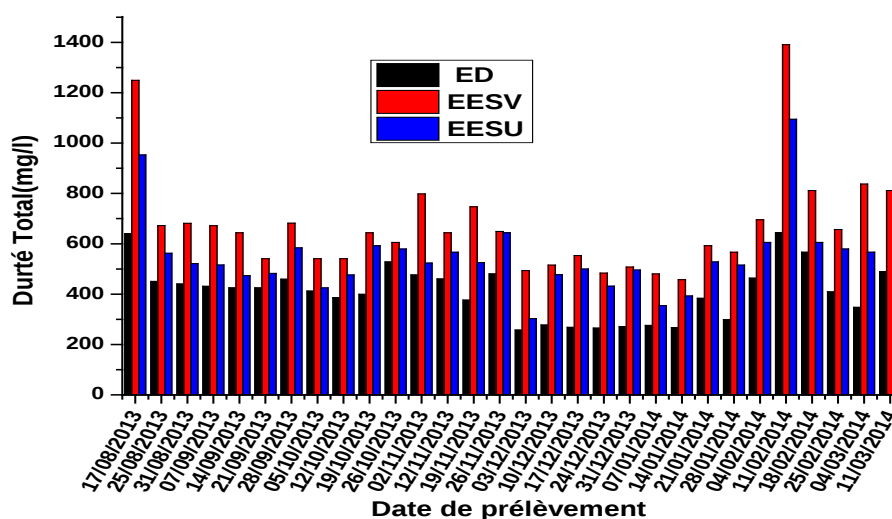


Figure 51 : Etude de l'évolution de la dureté totale des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)

V.13 La dureté calcique

La présence des ions calcium dans les eaux usées décantées, confirme que l'eau de site étudié (BENSERGAO) est très riche en calcaire et qu'il est l'une des causes de sa dureté élevée. La figure 52 montre que la teneur de Ca^{2+} des eaux usées (ED) varie de 117,9 mg/l à 439,1 mg/l avec une valeur moyenne de 217,6 mg/l, pour les eaux épurées (EESV) les valeurs oscillent entre 251,7 mg/l et 1246 mg/l avec une valeur moyenne de 527,5 mg/l, en ce qui concerne les eaux épurées (EESU) les teneurs varient entre 178,9 mg/l et 920,6 mg/l avec une valeur moyenne de 385,6 mg/l.

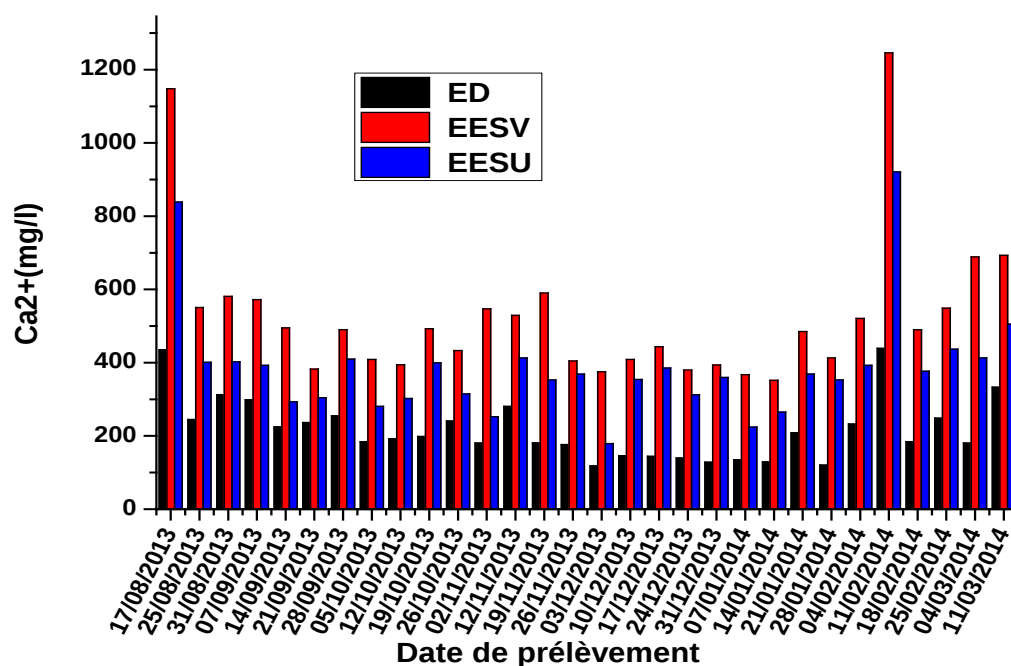


Figure 52 : Etude de l'évolution de Ca^{2+} des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)

V.14 La dureté complète TAC

Généralement les ions fixés sont : les ions carbonates, les ions bicarbonates et les ions orthophosphates. La figure 53 montre la variation des teneurs de TAC qui varient entre 1276,81 mg/l et 4693,14 mg/l pour les eaux usées (ED) avec une valeur moyenne de 2231,25 mg/l. Pour les eaux (EESV) les valeurs varient entre 483,12 mg/l et 2788,28 mg/l avec une valeur moyenne de 1223,63 mg/l, les valeurs des eaux (EESU) oscillent de 855,81 mg/l et 3395,62 mg/l avec une valeur moyenne de 1545,93 mg/l.

Les ions retenus sont les carbonates CO_3^{2-} , les bicarbonates HCO_3^- ou les orthophosphates PO_4^{3-} qui se sont transformés en d'autres composés tel que les carbonates de calcium qui peuvent précipiter à l'intérieur du massif filtrant à des valeurs du pH très élevées.

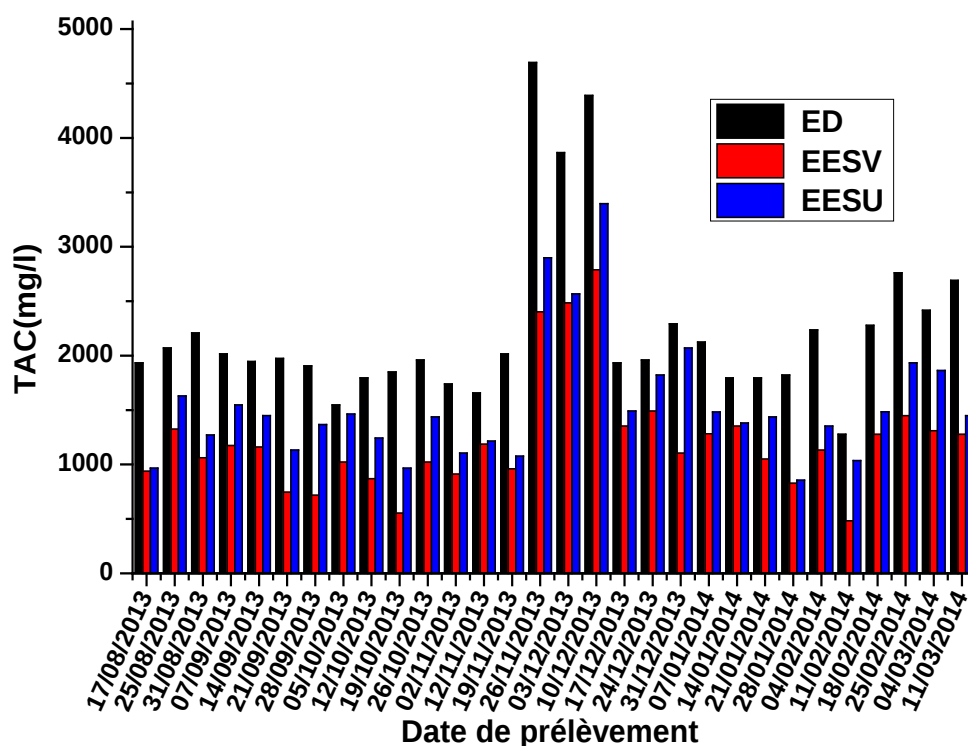


Figure 53 : Etude de l'évolution de TAC des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)

V.15 Le sodium Na^+

La source des ions de sodium est les détergents ou le chlorure de sodium. D'après l'histogramme de la figure 54 on remarque une faible rétention de Na^+ pour le sable vierge et le sable déjà utilisé. Les valeurs moyennes de Na^+ sont 127,11mg/l pour les eaux (ED), 101,48mg/l pour les eaux (EESV) et 117,93mg/l pour les eaux (EESU).

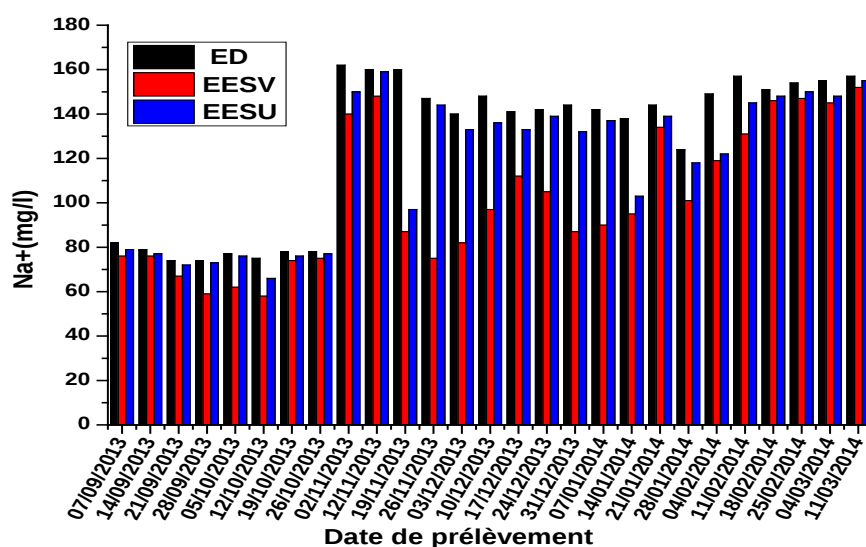


Figure 54 : Etude de l'évolution de sodium Na^+ des eaux usées décantées (ED), des eaux épurées (EESV) et des eaux épurées (EESU)

VI. Conclusion

La comparaison du temps d'écoulement des eaux usées à travers le sable vierge et celui déjà utilisé a permis de mettre en évidence le phénomène de colmatage pour le second massif filtrant, mais en tenant compte des résultats trouvés pour les différents paramètres physico-chimiques des eaux usées épurées on peut conclure que ce phénomène n'a pas trop affecté les performances épuratrices du massif filtrant. Les résultats obtenus pour le sable vierge sont : un abattement de 85% à 99% pour la DCO, 93% à 99% de MES, 82% à 94% de PO_4^{3-} , une augmentation de 94% à 100% de NO_3^- et 95% à 100% de NO_2^- .

Un abattement de 82% à 96% de DCO, 82% à 98% de MES, 75% à 96% de PO_4^{3-} , une augmentation 87% à 100% de NO_3^- et 50% à 100% de NO_2^- .

La valeur moyenne de la conductivité électrique pour les eaux (EESU) est de 1578,94 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et celle des eaux (EESV) est de 1263 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Pour l'oxygène dissous, on a une valeur moyenne de 7,69 mg/l pour les eaux (EESV) et de 5,70 mg/l pour les eaux (EESU). Les teneurs de la dureté totale et de la dureté calcique pour les eaux épurées sont supérieures à celle des eaux usées décantées (ED) ce qui montre que les deux types de sable libèrent des ions calcium car ils contiennent une teneur importante de calcaire.

VII. Références bibliographiques

- [1] Y. A N'guessan, V. Wognin, A. Coulibaly, S. Monde, T. E. Wango, K. Aka, *Revue Paralia*. 4 (2011) 1-14.
- [2] M. A. F. Garcia, J. R. Utrilla, I. B. Tollid, A.C. M. Castilla, *Langmuir*. 14 (1998) 1880-1886.
- [3] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of American Chemical Society*. 60 (1938) 309-319.
- [4] K. S. W Sting, *Pure and Appl. Chem*. 54 (1982) 2201-2218.
N. Elalem. *J. Mater. Environ. Sci*. 5 (S2) (2014) 2409-2412.
- [5] R. Benmechta. Thèse de doctorat, Faculté des Sciences et Technique, Université de Limoges. (2005) p 35.
- [6] K. Zomorodi, *water ressources planning and management*. 116 (1990) 639-651.
- [7] M. Achak, N. Ouazzani, L. Mandi, *Journal of Water Science*. 22 (3) (2009) 421-433.
- [8] G. Leynaud, *Les pollutions thermiques, influence de la température sur la vie aquatique*. B.T.I. Ministère de l'agriculture, (1968) 224-81-881.
- [9] M. Makhoukh, M. Sbaa, A. Berrahou, M. V. Clooster, *Larhyss Journal*. 9 (2011) 149-169.
- [10] UNEP/MAP/MEDPOL, *Guidelines on environmental inspection systems for mediterranean region*, MAP technical reports, series N° 149 (2004).
- [11] I. Chaouki, L. Mouhir, S. Souabi, M. Fekhaoui, A.El Abidi, *Afrique Science*. 09 (3) (2013) 91-102.
- [12] Andrainarisoa K.S, thèse de doctorat, université Henri Poincaré, Nancy I, France. (2009).
- [13] F. Claude, F. Christianne, M. Paul, D. Jean, *Ecologie : Approche scientifique et pratique*, 4ème Edition, Lavoisier TEC and DOC, Paris. (1998).
- [14] M. Vilain *La production végétale*, Vol 2: la maitrise de technique de la production, ED, Lavoisier (ed. J. Bailliére), Paris- France. (1989).
- [15] F. Bennani, M. Badraoui, M. Mikou, *Phy. Chem. News*. 23 (2005) 9-14.

Partie C :

**Adsorption du bleu de méthylène sur
différents types de sables**

Chapitre C.I : Adsorption du BM sur deux types des sables de BENSERGAO

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions l'adsorption d'un colorant synthétique qui est le bleu de méthylène (BM) sur les sables des dunes de BENSERGAO (Région d'Agadir), le premier sable est vierge et l'autre un sable déjà utilisé dans la station d'épuration des eaux usées de BENSERGAO.

Le bleu de méthylène est un colorant utilisé dans plusieurs domaines surtout dans l'industrie du textile. Il a une influence néfaste sur le système respiratoire et provoque des brûlures oculaires des yeux [1]. Le matériau largement utilisé pour traiter les colorants organiques est le charbon actif, mais le coût du procédé est très élevé et l'adsorbant difficile à régénérer [2]. Dans cette étude on utilise le sable comme adsorbant car il présente un grand intérêt au point de vue du son coût accessible et son abondance. Ce sable utilisé est naturel, il est employé à l'état brut (ne subit aucun traitement physico-chimique).

L'étude expérimentale comporte la réalisation des étapes suivantes :

- ◆ Représentation des résultats de l'étude préliminaire de certains paramètres physico-chimiques : Le rapport solide/liquide, le pH de la solution, la concentration initiale du BM et le temps de contact.
- ◆ L'étude cinétique de l'adsorption.
- ◆ Détermination des isothermes d'adsorption.

II. Analyse granulométrique des sables utilisés.

Les deux sables utilisés comme des matériaux adsorbants sont les deux sables étudiés dans le chapitre B.II, le sable vierge et le sable déjà utilisé de la station d'épuration de BENSEGAO. Alors que la courbe granulométrique est représentée sur la figure30.

III. La courbe d'étalonnage et la longueur d'onde maximale du bleu de méthylène

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par le dosage spectrophotométrie, Nous avons utilisé le spectromètre (Ray Liegh Vis 7220 G) (annexe figure 6) dans le domaine du visible, en se basant sur la loi de Beer-Lambert : lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, une absorption aura lieu avec l'intensité I du faisceau émergent plus faible que I_0 .

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon.C.L \quad (\text{Eq.CI.1})$$

Avec :

I : Intensité du faisceau émergent

I_0 : intensité du faisceau incident

A : Absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté

C : Concentration du soluté

L : Epaisseur de la cellule optique.

La figure 55 montre que le spectre du BM obtenu soit en milieu acide (pH=3) ou en milieu basique (pH=11) contient deux bandes d'intensité variable. La deuxième bande est caractérisée par une longueur d'onde maximale d'adsorption de 660 nm, alors que la variation du pH du milieu n'a pas affecté le spectre d'absorption du BM.

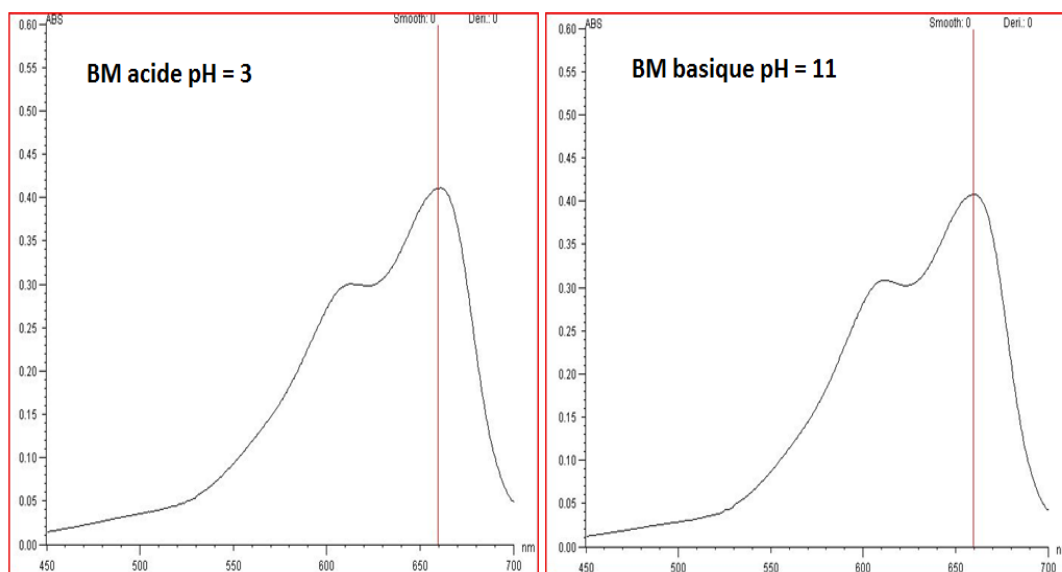


Figure 55 : Spectre d'absorption maximale du bleu de méthylène ($10^{-5}M$) dans le milieu acide et dans le milieu basique

La quantité adsorbée du bleu de méthylène est déterminé par l'équation (CI.2) suivante :

$$Q_{\text{ads}} = (C_0 - C_{\text{eq}})/R \quad (\text{Eq.CI.2})$$

Avec :

- Q_{ads} : Quantité adsorbé par gramme d'adsorbant
- C_0 : Concentration initiale en mg/l
- C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/l
- R : Masse d'adsorbant par unité de volume de solution (g/l)

Une série d'échantillons a été préparée à partir d'une solution mère du bleu de méthylène pour tracer la courbe d'étalonnage, la droite d'étalonnage est représentée sur la figure 56 suivante :

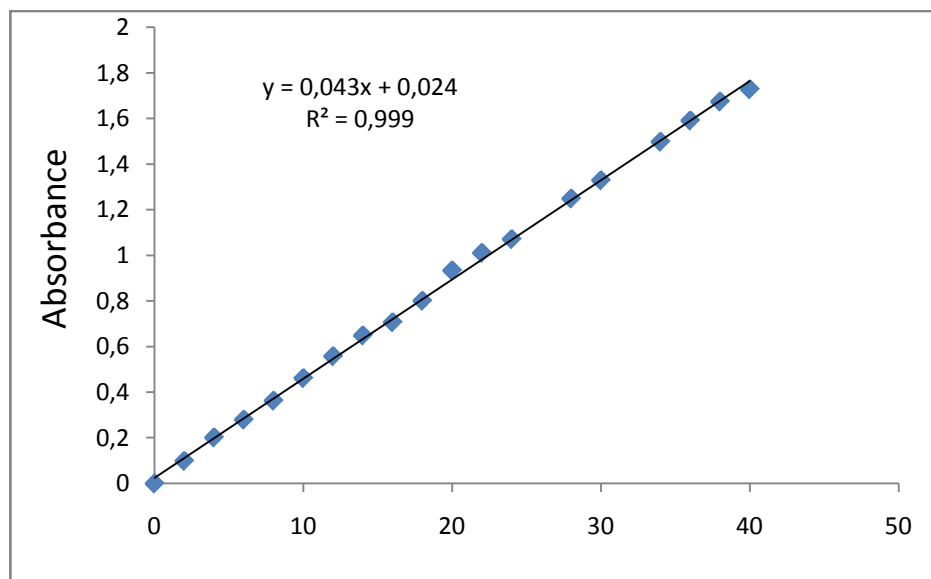


Figure 56 : Courbe d'étalonnage, Variation de l'absorbance en fonction de la concentration en bleu de méthylène

IV. Effet de la quantité des sables sur la rétention du bleu de méthylène

Pour étudier l'influence de la quantité des deux types des sable (sable vierge et sable déjà utilisé), on a varié la masse des sables de 1g à 10g, ces quantités sont ajoutées aux volumes de 50ml, la concentration du colorant étant de 128mg/l. Le mélange obtenu est agité pendant une heure (1h). Les surnageants obtenus sont analysés pour les

concentrations résiduelles du bleu de méthylène, la figure 57 représente les résultats obtenus.

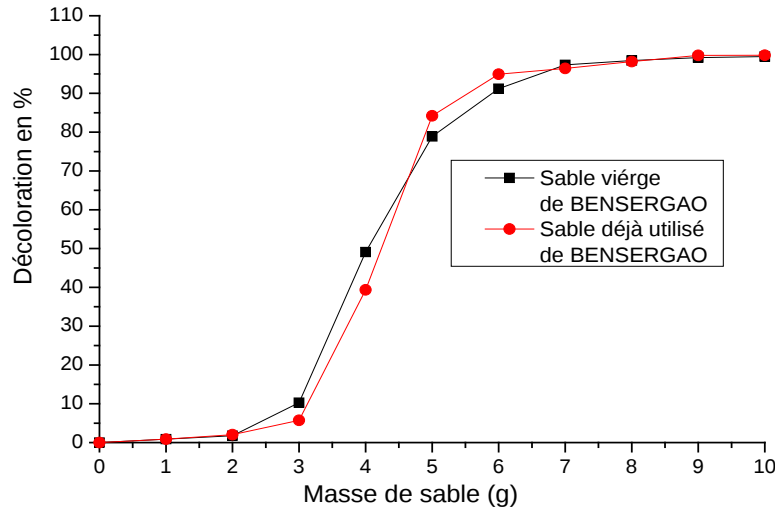


Figure 57 : Variation des pourcentages de décoloration en fonction de la masse de deux types de sable de BENSERGAO (SV et SU)
($C_0=128\text{mg/L}$, $V = 50 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6,5$ et $T = 21\pm 1^\circ\text{C}$, Temps de contact = 1h)

D'après la figure 57, la concentration résiduelle du bleu de méthylène diminue avec la masse du sable mise en suspension dans la solution, pour le sable vierge la décoloration totale de la solution est atteinte par une masse de sable $m = 8\text{g}$, et pour le sable déjà utilisé la masse est $m = 8,5\text{g}$. Les fonctions de surface des deux types de sables jouent un rôle important dans l'adsorption du bleu de méthylène, alors que le sable vierge contient des quantités plus importantes des carbonates de calcium par rapport aux sables déjà utilisé [3], cela explique la masse minimale utilisé du sable pour décolorer la solution.

V. Effet de la concentration initiale du BM sur l'adsorption

L'adsorption a été étudiée en fonction de différentes concentrations initiales (entre 30mg/l et 500mg/l) du bleu de méthylène pour déterminer la quantité adsorbée du colorant par les deux types de sable de BENSERGAO (SV et SU). Le pH de la solution est égal à 6,5 et la température $T = 22\pm 1^\circ\text{C}$. D'après la figure 58 on remarque que la

quantité adsorbée du BM à l'équilibre augmente avec la concentration pour le sable vierge et le sable déjà utilisé, on explique cette augmentation par la diffusion des molécules du BM de la solution aux surfaces des deux types de sable [4], mais la quantité adsorbée par le sable vierge est plus significative que la quantité adsorbée par le sable déjà utilisé. Pour une masse de 8g du sable vierge, la saturation est atteinte à partir de la concentration initiale égale à 330mg/l, avec $Q_{ads} = 1,89\text{mg/g}$, et pour le sable déjà utilisé, une masse de 8,5g, la saturation est atteinte à partir de 330mg/l avec $Q_{ads} = 1,79\text{mg/g}$.

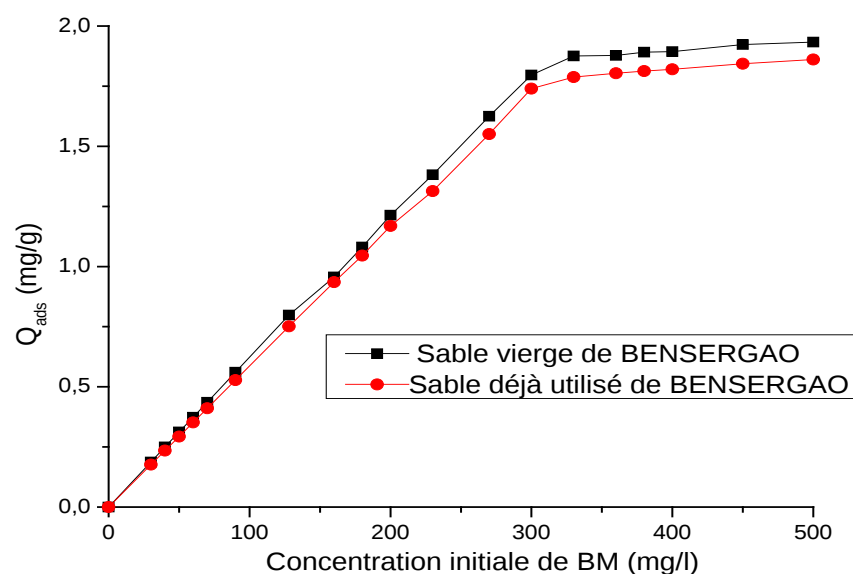


Figure 58 : Variation de la quantité adsorbée (Q_{ads}) du BM par les deux types de sables de BENSERGAO (SV et SU) en fonction de la concentration initiale ($m_{SV} = 8\text{g}$, $m_{SU} = 8,5\text{g}$, $V = 50\text{ ml}$, $pH = 6,5$ et $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$, Temps de contact = 1h)

VI. Cinétique d'adsorption

Au niveau économique, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants pour les systèmes de traitement des eaux usées [5]. La figure 59 représente l'évolution de la quantité adsorbée du bleu de méthylène en fonction du temps. On met dans une série des flacons 50 ml d'une solution aqueuse du BM à une concentration égale à 128mg/l et 8g du sable vierge dans le premier b cher et 8,5g du sable déjà utilisé dans le deuxième, le mélange est soumis   une agitation

magnétique à une vitesse constante permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéité, la température est égale à 22°C et le pH = 6,5.

La quantité adsorbée du BM augmente rapidement avec le temps, à 8 minutes on a une élimination de 79% du colorant pour les deux types de sables (SV et SU), après 8 minutes l'adsorption devient lente. L'équilibre est atteint à un temps optimal de 96 minutes pour le sable vierge et 80 minutes pour le sable déjà utilisé, avec une quantité adsorbée égal à 0,8mg/g pour le sable vierge et 0,75mg/g pour le sable déjà utilisé.

La fixation rapide du bleu de méthylène sur les deux types de sables s'explique par la grande affinité des supports à la rétention du colorant, ces résultats sont semblables avec l'adsorption des colorants sur le sable de M'Zar [6], les aérobies granules [7] et la Kaolinite [8].

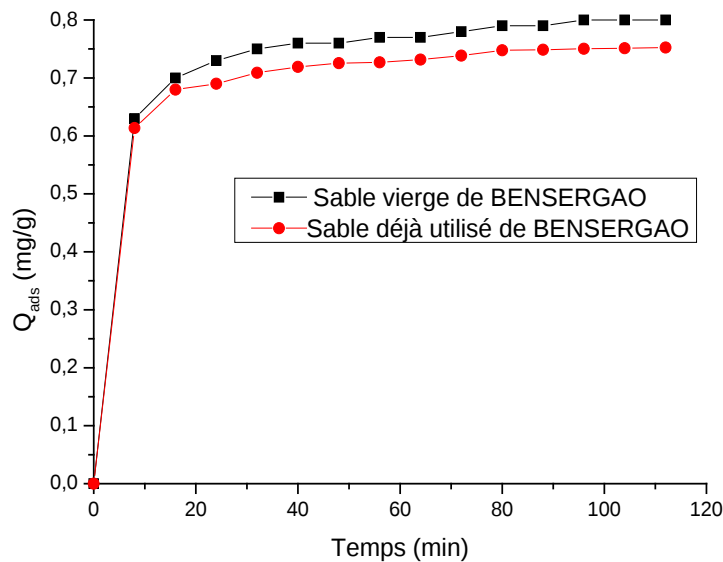


Figure 59: Evolution de la quantité adsorbée du BM par les deux types de sables de BENSERGAO (SV et SU) en fonction du temps
($m_{SV} = 8g$, $m_{SU} = 8,5g$, $V = 50 ml$, $pH = 6,5$ et $T = 22 \pm 1^\circ C$)

VII. Ordre cinétique de l'adsorption

Pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les sables SV et SU, on utilise deux modèles : le modèle du pseudo-premier-ordre et le modèle du pseudo-second-ordre.

VII.1 le modèle du pseudo-premier-ordre

Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée Q_e et à la quantité Q_t adsorbé à l'instant [9, 10, 11]. Pour déterminer la constante d'équilibre on utilise l'équation de Lagergreen. Le modèle du pseudo-premier-ordre est exprimé par l'équation (CI.3) suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \text{ (Eq.CI.3)}$$

La constante de vitesse K_1 est déterminée d'après l'équation linéaire (CI.4) suivante, on représentant $\text{Log}_{10} (Q_e - Q_t)$ en fonction de t :

$$\text{Log}_{10}(Q_e - Q_t) = \text{Log}_{10}Q_e - \frac{K_1}{2,303}t \text{ (Eq.CI.4)}$$

Où :

Q_e : la quantité du colorant adsorbé à l'équilibre en (mg/g)

Q_t : la quantité du colorant adsorbé à l'instant t en (mg/g)

t : le temps de contact en min

K_1 : la constante de vitesse en min^{-1}

VII.2 le modèle du pseudo-second-ordre et le modèle du deuxième ordre

Le modèle du pseudo-second-ordre est capable de décrire la cinétique d'adsorption du colorant sur l'adsorbant, soit que la fixation des solutés est rapide ou lente [12]. L'équation (CI.5) traduit ce modèle [13], et l'équation (CI.6) sa forme linéaire.

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \text{ (Eq.CI.5)}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}t \text{ (Eq.CI.6)}$$

Le modèle du deuxième ordre est caractérisé par la même équation (CI.5) avec la forme linéaire (CI.7) :

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_2t \text{ (Eq.CI.7)}$$

Pour déterminer la constante de vitesse K_2 et la Quantité adsorbé à l'équilibre Q_e on trace la courbet/ Q_t en fonction de t .

En ce qui concerne le modèle du deuxième ordre, pour déduire Q_e on représente la droite $1/(Q_e-Q_t)$ en fonction de t , Q_e est déduite d'après l'ordonné à l'origine et K_2 c'est la pente de la droite.

Les figures 60, 61 et 62 représentent les courbes de la forme linéaire de ces différents modèles.

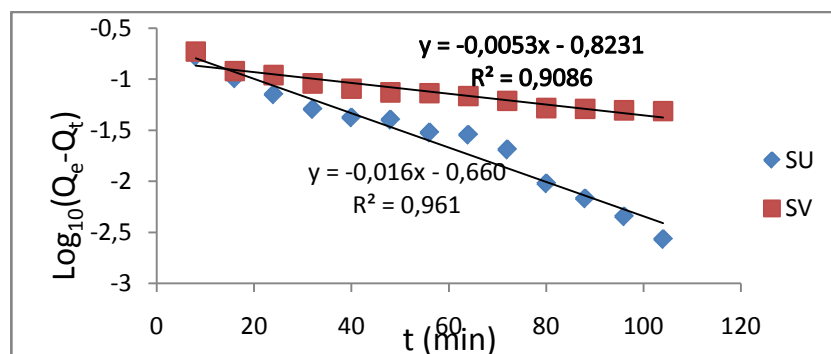


Figure 60 : La courbe de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier-ordre

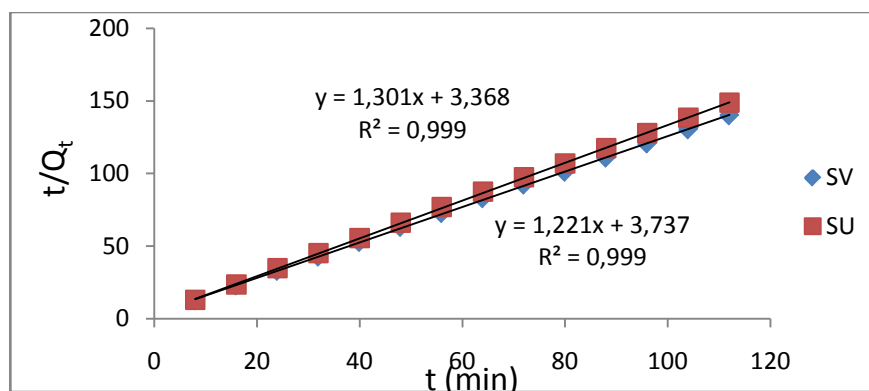


Figure 61 : La courbe de la forme linéaire du modèle du pseudo-deuxième-ordre

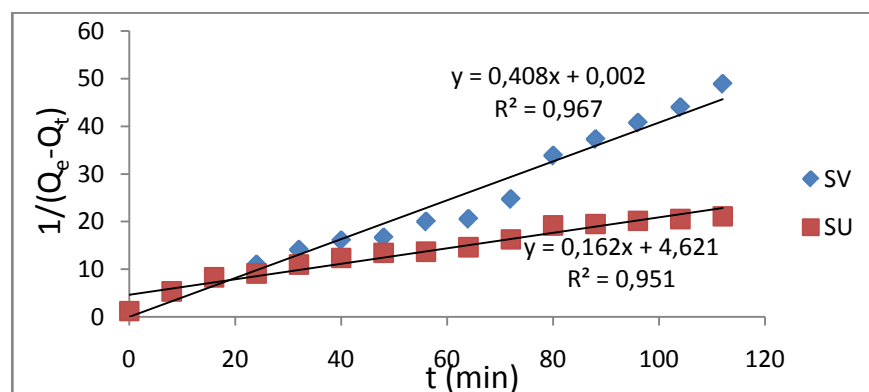


Figure 62 : La courbe de la forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre

Le tableau 14 regroupe les constantes des vitesses des différents modèles déduites à partir des figures 60, 61 et 62 :

Tableau 14 : Les constantes cinétiques d'adsorption du BM par les deux types de sable (SV et SU) pour les trois modèles

Modèle pseudo-premier-ordre			
Support	Paramètres	K_1	R^2
	SV	0,012	0,91
	SU	0,037	0,96
Modèle deuxième ordre			
Support	Paramètres	K_2	R^2
	SV	0,408	0,97
	SU	0,162	0,95
Modèle pseudo- deuxième -ordre			
Support	Paramètres	K_2	R^2
	SV	0,399	0,99
	SU	0,503	0,99

D'après les résultats représentés sur le tableau 14, on remarquant que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour le modèle du pseudo-second-ordre sont plus proches que les deux autres modèles. Donc ce modèle décrit mieux les résultats de l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux supports. Ces résultats sont en accord avec l'adsorption du bleu de méthylène sur différents adsorbants [14,15,16,17] et l'adsorption du vert de brillant sur des supports à base de l'argile[18,19,20,21].

VIII. Isotherme d'adsorption

Dans cette étude on utilise deux isothermes simples largement utilisé : le modèle de Langmuir [22] et le modèle de Freundlich [23].

VIII.1 Modèle de Langmuir

D'après l'équation linéaire de Langmuir suivant :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} K_L} * \frac{1}{C_e} \quad (\text{Eq.CI.8})$$

Avec :

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre en mg/l.

Q_e : la quantité adsorbée à la surface d'adsorbant à l'équilibre en mg/g.

$Q_{\max}$: la quantité maximale d'adsorbat retenu sur le support en mg/g.

K_L : la constante de Langmuir, exprimée en l/mg.

On représente $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ pour déterminer expérimentalement K_L et $Q_{\max}$ (la figure 63).

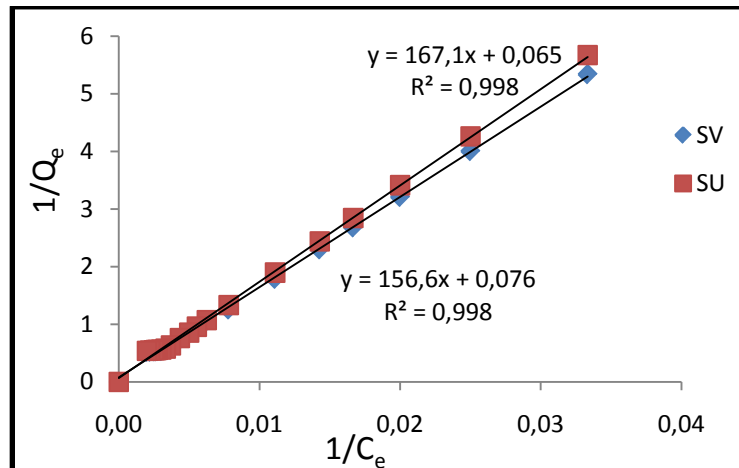


Figure 63 : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les sables SV et SU

VIII.2 Modèle de Freundlich

Pour ce modèle on trace $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ à partir de l'équation linéaire (CI.9)

suivante : $\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$ (Eq.CI.9)

K_F et n sont des constantes positives du modèle de Freundlich dépendant de la température.

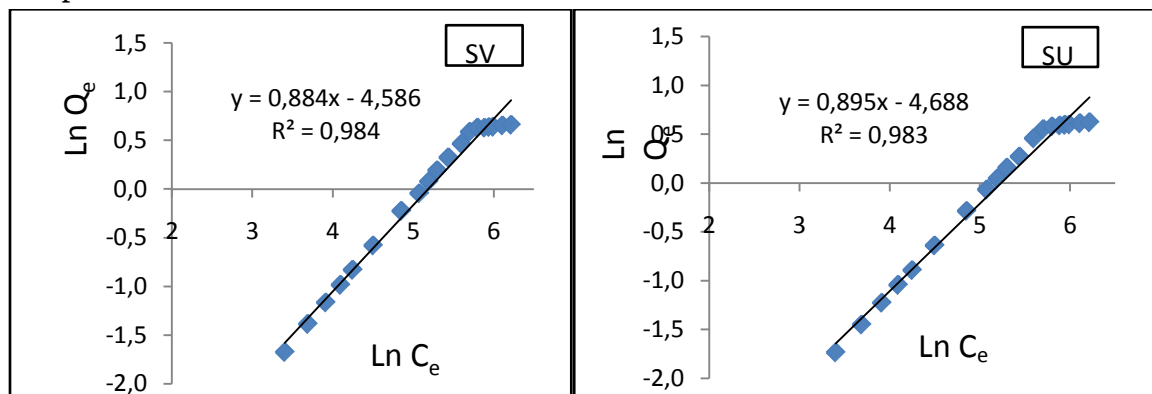


Figure 64 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les sables SV et SU

L'utilisation des formes linéaires des équations de Langmuir et de Freundlich, montre que La meilleure corrélation des résultats expérimentaux obtenue à partir du modèle de Langmuir ($R^2 = 0,99$) pour les deux types de sables SV et SU (Tableau 15).

Tableau 15 : Paramètres d'équilibres d'adsorption selon les modèles de Langmuir et de Freundlich

		Langmuir			Freundlich		
Paramètres		$Q_{\max}$	$K_L (\times 10^{-4})$ (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2
Adsorbant	SV	13,16	$04,85 \cdot 10^{-4}$	0,99	0,010	01,13	0,98
	SU	15,38	$03,88 \cdot 10^{-4}$	0,99	0,009	01,11	0,98

IX. Facteurs influençant l'adsorption du bleu de méthylène

Généralement le phénomène d'adsorption d'un colorant sur un support est influencé par plusieurs facteurs, on cite :

- ❖ Structure électronique de la molécule adsorbée [24];
- ❖ Taille et forme de la molécule [25] ;
- ❖ Hydrophobicité et hydrosolubilité de la molécule [26] ;
- ❖ Composition de l'adsorbant [27] ;
- ❖ Les paramètres physicochimiques du milieu : température et pH.

IX.1 Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux types de sable SV et SU a été étudié à un pH de la solution égal à 6,5 et à une concentration de la solution égale à 128mg/l, les masses des sables sont $m_{SV} = 8g$ et $m_{SU} = 8,5g$. Les mélanges sont plongés dans un bain thermostaté pour garder la température constante. L'étude est réalisée aux températures suivantes : 25, 35, 40, 50, 60 et 70°C. Le temps de contact est 60 min (figure 65 et 66).

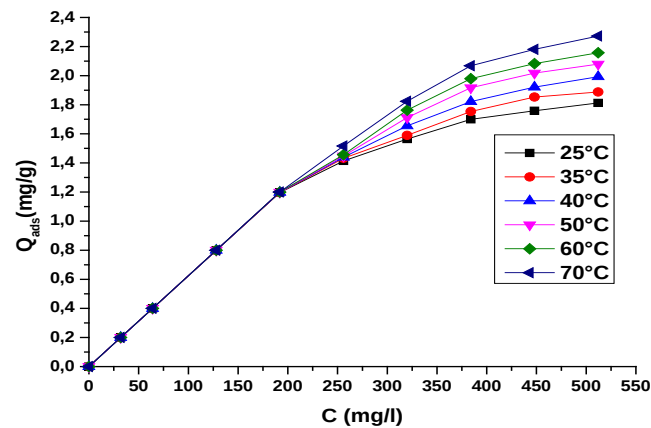


Figure 65 : Influence de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le sable vierge de BENSERGAO

$(m_{SV} = 8g, V = 50 ml, pH = 6,5 \text{ et Temps de contact} = 1h)$

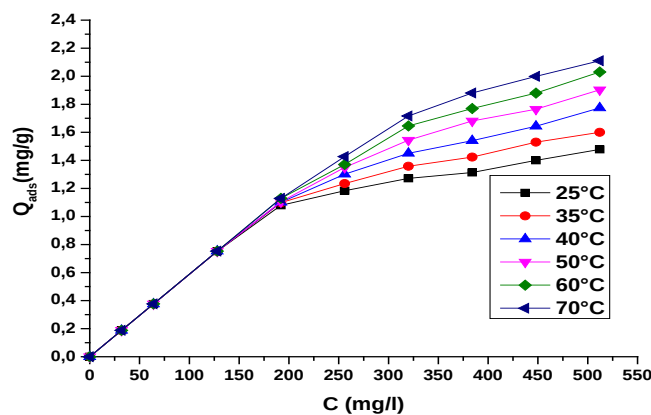


Figure 66 : Influence de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le sable déjà utilisé de BENSERGAO

$(m_{SU}=8,5g, V = 50 ml, pH = 6,5 \text{ et Temps de contact} = 1h)$

Dans les tableaux 16 et 17, on représente les valeurs des paramètres de Langmuir pour chaque température de l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux types de sable.

Tableau 16 : Les valeurs des paramètres de Langmuir pour chaque température de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable vierge de BENSERGAO

Température (°C)	$Q_{ads}(mg/g)$	$K_L 10^{-4}$	R^2
25	1,56	9,5	0,997
35	1,59	8,5	0,997
40	1,65	7,4	0,998

50	1,71	6,3	0,998
60	1,76	5,5	0,999
70	1,82	4,2	0,999

Tableau 17 : Les valeurs des paramètres de Langmuir pour chaque température de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable déjà utilisé de BENSERGAO

Température (°C)	$Q_{ads}(mg/g)$	$K_L 10^{-4}$	R^2
25	1,27	16,4	0,994
35	1,36	13,4	0,996
40	1,45	10,6	0,997
50	1,54	08,3	0,998
60	1,65	06,5	0,998
70	1,72	04,9	0,999

On remarque une excellente corrélation ($0,994 < R^2 < 0,999$), ce qui traduit que le modèle de Langmuir est plus adéquat pour la présentation des résultats expérimentaux de cette étude.

L'effet de la température sur l'adsorption est que d'une part elle augmente la solubilité de l'adsorbat et d'autre part elle augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules du support [28,29].

D'après la figure 65 l'augmentation de la température augmente la quantité du bleu de méthylène adsorbée sur le sable vierge, la quantité adsorbée est de 1,56 mg/g à $T = 25^\circ\text{C}$ et de 1,82 mg/g à $T = 70^\circ\text{C}$ pour une concentration égale à 320 mg/l. Pour le sable déjà utilisé (figure 66) à 25°C la quantité adsorbée est 1,27 mg/g et 1,71 mg/g à $T = 70^\circ\text{C}$ pour la même concentration.

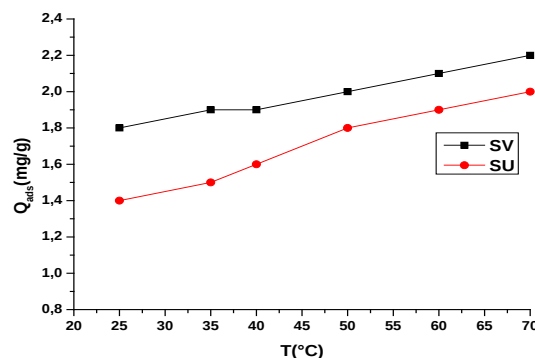


Figure 67 : Influence de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur les deux types de sable SV et SU
($m_{SV} = 8g$, $m_{SU} = 8,5g$, $V = 50\text{ ml}$, $pH = 6,5$ et Temps de contact = 1h)

L'adsorption est un phénomène qui peut être une chimisorption ou une physisorption selon la chaleur d'adsorption ΔH° [31], d'autre part l'adsorption est endothermique si $\Delta H^\circ > 0$ et exothermique si $\Delta H^\circ < 0$. Pour déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie standard ΔH° , l'enthalpie libre standard ΔG° et l'entropie standard ΔS° , on utilise les équations ci-dessous [30]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Eq.CI.10})$$

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{Eq.CI.11})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_d \quad (\text{Eq.CI.12})$$

$$\ln k_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (\text{Eq.CI.13})$$

Avec :

K_d : la constante de distribution.

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g.

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre en mg/l.

R : constante des gaz parfaits en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

T : la température absolue en K.

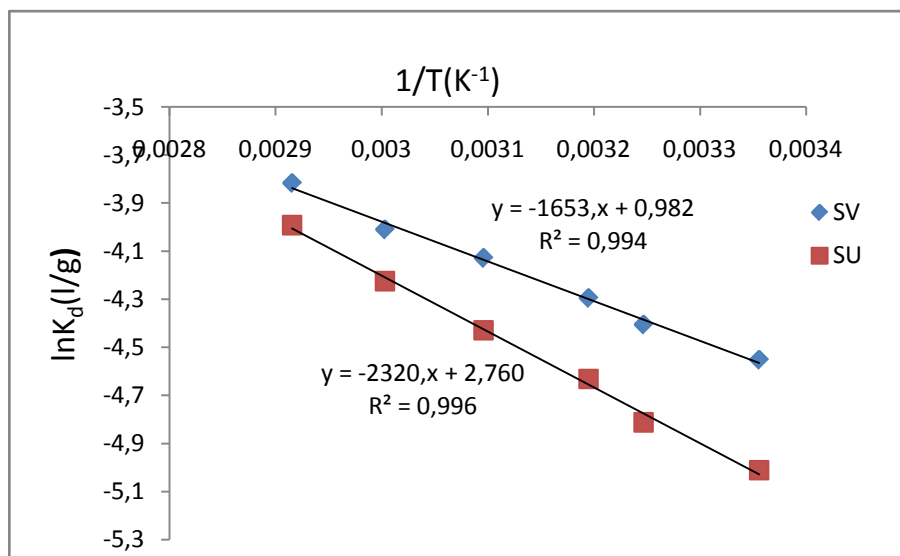


Figure 68 : Courbe de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Bleu de méthylène sur les sables SV et SU de BENSERGAO

Le tableau 18 donne, pour les deux types de sable SV et SU, les valeurs de l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°), extrapolées à partir de la droite $\text{Ln}K_d = f(1/T)$ (figure 68).

Tableau 18 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène sur les sables SV et SU de BENSERGAO

Sable vierge de BENSERGAO					
LnK _d	T (K)	ΔS° (J/K.mole)	ΔH° (kJ/mole)	ΔG° (kJ/mole)	R ²
-4,55	298	8,16	13,74	11,28	0,994
-4,40	308			11,27	
-4,29	313			11,18	
-4,13	323			11,11	
-4,01	333			11,10	
-3,82	343			10,88	
Sable déjà utilisé de BENSERGAO					
LnK _d	T (K)	ΔS° (J/K.mole)	ΔH° (kJ/mole)	ΔG° (kJ/mole)	R ²
-5,01	298	22,95	19,37	12,41	0,996
-4,81	308			12,32	
-4,63	313			12,05	
-4,43	323			11,89	
-4,22	333			11,69	
-3,99	343			11,38	

On remarque que les valeurs de ΔG° pour les deux supports sont positives et diminuent avec l'augmentation de la température, cela signifie que l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux types de sable devient de plus en plus facile c'est-à-dire que le phénomène d'adsorption nécessite une quantité d'énergie pour atteindre l'équilibre. Les valeurs de l'enthalpie standard ΔH° sont positives et inférieures à 80 kJ.mol^{-1} indiquent que la réaction mise en jeu est endothermique et l'adsorption du BM sur les deux types de sable est de nature physisorption [31]. Les valeurs de ΔG° sont positives, cela veut dire que le désordre augmenté en milieu réactionnel.

IX.2 Effet du pH

L'influence du pH est une étape très importante car le pH conditionne d'une part la charge de la surface du support adsorbant et d'autre part la structure des molécules du polluant [32]. L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux types de sable SV et SU est réalisée à partir d'une concentration initiale de 160 mg/l et d'une masse de 8g pour le sable SV et 8,5g pour le sable SU. Le pH du milieu réactionnel varie de 2 à 12. L'ajustement est effectué soit par l'acide nitrique (; 0,1M) ou par la soude (NaOH ; 0,1M).

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 69, elle représente la quantité adsorbée du bleu de méthylène en fonction du pH. D'après ces résultats, on remarque la quantité fixée du bleu de méthylène sur les deux types de sable augmente avec l'augmentation du pH du mélange. Le bleu de méthylène présente une charge positive alors il s'adsorbe sur les sites négatifs des deux types de sable surtout les ions silanol SiO^- et les ions Aluminol AlO^- [33]. Lorsqu'on diminue le pH du milieu, alors on a la neutralisation des sites négatifs de la surface des deux types de sable par les protons H^+ , cela défavorise l'adsorption du bleu méthylène. Par contre l'augmentation du pH du milieu conduit à l'augmentation des sites négatifs sur les surfaces des sables SV et SU, ce qui favorise l'adsorption du bleu de méthylène [34].

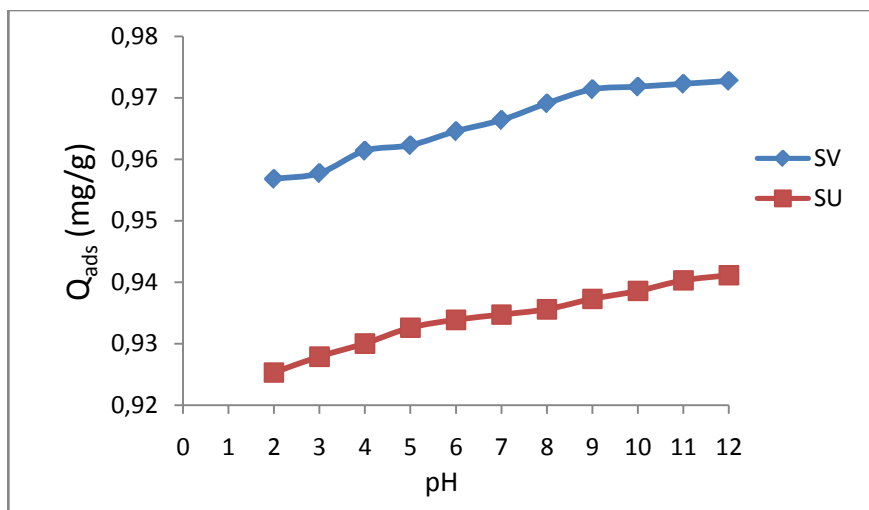


Figure 69 : Influence du pH sur l'adsorption de bleu de méthylène sur les deux types de sable SV et SU

($m_{\text{SV}} = 8\text{g}$, $m_{\text{SU}} = 8,5\text{g}$, $V = 50\text{ ml}$, Temps de contact = 1het $C_{\text{ini}} = 160\text{ mg/l}$)

IX.3 Effet de la force ionique

Généralement les eaux usées contiennent des sels, alors il est important d'évaluer l'influence de la force ionique sur l'adsorption du colorant sur notre support. On peut employer différents éléments pour tester la force ionique (NaCl , NaNO_3 , CaCl_2 ...) [35].

Pour étudier l'effet de la force ionique sur l'adsorption du bleu de méthylène on introduit dans un flacon 25ml d'une solution du BM de concentration égale à 128mg/l ; puis on additionne 25ml de la solution de NaCl avec des concentrations allant de 0 à 0,5 mg/l, les masses des sables ajoutées aux mélanges sont respectivement : 8g du sable vierge et 8,5g du sable déjà utilisé.

D'après les graphes de la figure 70 on remarque qu'il ya une diminution de la quantité adsorbée du bleu de méthylène sur les deux types des sables SV et SU lorsque la concentration du NaCl augmente. Pour le sable vierge la quantité adsorbée varie de 0,8mg/g à 0,77mg/g et pour le sable déjà utilisé la valeur de la quantité adsorbée varie de 0,75mg/g à 0,73mg/g. On peut expliquer ces résultats comme suit : lorsque la force ionique augmente, la double couche électronique qui entoure les molécules des deux types des sables utilisés dans le mélange diminue, alors on a une juxtaposition des particules des sables [36,37].

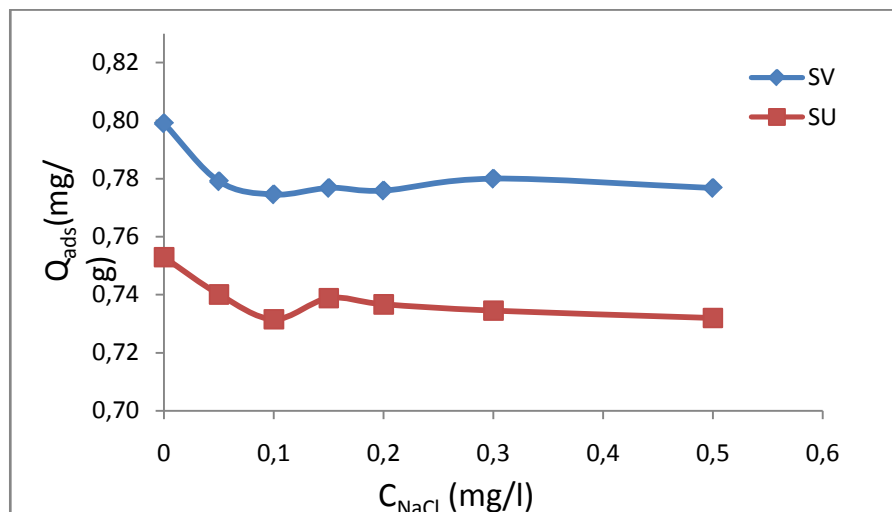


Figure 70 : Influence de la force ionique sur l'adsorption de bleu de méthylène sur les deux types des sables SV et SU
 ($m_{\text{SV}} = 8\text{g}$, $m_{\text{SU}} = 8,5\text{g}$, $V = 50\text{ ml}$, $\text{pH} = 6,5$, $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$, Temps de contact = 1h et $C_{\text{ini}} = 128\text{ mg/l}$)

X. Conclusion

Les deux supports que nous avons utilisé dans cette étude sont deux types des sables prélevés de la station d'épuration des eaux usées de BENSERGAO : le sable vierge qui n'a subi aucun traitement, on l'utilise dans sa forme brute et le sable déjà utilisé dans les bassins de la station précédente. Ce sont deux matériaux très abondantes et peu coûteux. Ces deux matériaux ont montré une efficacité pour faire diminuer la pollution des eaux des rejets textile. L'accumulation des sables colmatés posent un problème d'encombrement dans les espaces de décharge. Alors on peut le réutiliser après son colmatage pour éliminer le bleu de méthylène.

Les résultats expérimentaux montrent que le processus d'adsorption dépend de la concentration initiale du bleu de méthylène, de la température du milieu réactionnel et du pH de la solution. L'étude cinétique de l'adsorption du BM montre que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second-ordre. Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que la réaction est une physisorption, endothermique. L'adsorption est bien adaptée par le modèle de Langmuir.

Pour un temps de contact de 60 minutes, on a une adsorption de 0,8mg du BM par 8g du sable vierge et 0,75mg du BM par 8,5g du sable déjà utilisé.

La force ionique a un effet négatif sur l'adsorption du BM, une légère diminution de la quantité adsorbée sur les deux types de sables a été marquée.

XI. Références bibliographiques

- [1] K.Goye, A.Zimmerman, B.Newalkar, S.Komarneni, S.Brantly, J.Chorover, J. Prous Mat. 9 (2002) 243-256.
- [2] A. Al-kaim, M. S. Thesis, College of Science, University of Babylon. (2005).
- [3] S. Et-taleb, M. Ez-zahery, R. Aba-aaki, R. Elhaouti, M. Abbaz , S. Lhanafi, N. El alem, J. Mater. Environ. Sci. 5 (S2) (2014) 2409-2412
- [4] Y.H. Li, S. Zhang, J. Wei, C. Xu, Z. Luan, D. Wu, Mater. Res. Bull. 38 (2003) 469-476.
- [5] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerozohori, A. Shokrollahi, F. Shojaipour. Désalination. 218 (2011) 226-233.
- [6] M. Ez-zahery, R. Aba-Aaki, S. Et-taleb, M. Raji, N. El Alem, Phys. Chem. News.58 (2011) 06-11.
- [7] X.F. Sun, S.G. Wang, X.W. Liu, W.X. Gong, N. Bao, B.Y. Gao, H.Y. Zhang, Technol. 99(2008) 3475-3483.
- [8] M.Dogan, M. H. Karaoglu, M. Alkan, J. Hazard.Mater. 165(2009) 1142-1151.
- [9] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E.K. Lhadi, M. Bensitel, J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) (2014) 1927-1939.
- [10] N.K. Lazaridi, T.A. Pandi, K.A. Matis, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (9) (2004) 2209-2215.
- [11] N.K. Lazaridi, D.D. Asouhidou, Water Res. 37(12) (2003) 2875-2882.
- [12] Y.S. Ho, G. McKay, Process Biochemistry. 34 (1999) 451–465.
- [13] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, J.Hazard. Mater.81(2001) 167-177.
- [14] J. Ma, Y. Ja, Y. Jing, Y. Yao, J. Sun, Dyes and Pigments. 93(2012) 1441-1446.
- [15] C.A.P. Almeidaa, N.A. Debacher, A.J.Downs, L.Cottet, C.A.D. Mello, Journal of Colloid and Interface Science. 332 (2009) 46–53.
- [16] A.L. Cazetta, A.M.M. Vargas, E.M. Nogami, M.H. Kunita, M.R. Guilherme, A.C. Martins, T.L. Silva, J.C.G. Moraes, V.C. Almeida. Chemical Engineering Journal. 174(1) (2011) 117–125.
- [17] N. Gupta, A.K. Kushwaha, M.C. Chattopadhyaya. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.43(4) (2012) 604–613.
- [18] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, J. Hazard. Mater. 161 (200) 387–395.
- [19] I. Norain, N. A. A. Rahim, A. Yahya, S.H. Sarijo, International Conference on Chemistry and Environmental Sciences Research. (ICCESR) (2014).

- [20] R. Kumar, M. A. Barakat. Chemical Engineering Journal. 226 (2013) 377–383.
- [21] M.P. Tavlieva, S.D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev, Journal of Colloid and Interface Science. 409 (2013) 112–122.
- [22] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361-1403.
- [23] H. Freundlich, J. Colloid and Cappillary Chemistry, Ed. Methuen, Loondon.(1926) p 883.
- [24] S. A. Boyd, Soil Sci.134 (5)(1982)377-343.
- [25] A. Sabljic, Health Perspectives. 83 (1989) 179-190.
- [26] R.P. Schwarzenbach, P.M. Gschwend, D. M. Imboden, Environmental Organic Chemistry. New York, John Wiley & Sons.(1992) p 681.
- [27] P. Duchaufour, Pédologie : Sol, Végétation, Environnement. Collection Abrégés^{3ème} édition Paris : Masson, ISBN : 2-225-82421-5(1991)p 289.
- [28] M.H. Karaoglu, M. Dogan, M. Alkan, désalination.256 (2010) 154-165.
- [29] Z. Al-qodah, Water. Res. 34(17) (2000) 4295-4303.
- [30] B. Benguella, A. Yacouta-Nour, C. R. Chimie.12 (2009) 762-771.
- [31] Y. Seki, K.Yurdakoc, Adsorption. 12(1) (2006) 89-100.
- [32] M. R. Madhava, A. Ramesh, G.P. R.Chandra, K. Sessaiah, J. of Hazar. Mater. 129 (2006) 123-129.
- [33] R. L. ramos, L. F. Rubio, R.M. G. coronado, J. M. Barron, J. Chem.Tech. Biotechnol. 62 (1995) 64-67.
- [34] D. Ghosh, K.G. Bhattacharyya, Applied Clay Science. 20 (2002) 295-300.
- [35] S.B. Haderlein, K.W. Weissmahr, R.P. Schwazzenbach, Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 612-622.
- [36] M.A. Rashid, D. E. Buckley, K. R. Robertson, Geoderma.8 (1992) 11-18.
- [37] N. Barka, A. Assabbane, Y. Aît ichou, A. Nounah, Journal of Applied Sciences. 6 (3) (2006) 692-695.

Chapitre C.II: Adsorption du bleu de méthylène sur les sables brutes et broyés des différentes régions du Maroc

I. Introduction

Dans ce présent chapitre, on étudie l'élimination du bleu de méthylène sur dix types des sables du sud du Maroc (figure 71), afin d'identifier les meilleurs supports adsorbants. Les sables prélevés sont utilisés à l'état brut. Le tableau 2 (voir Annexe) donne le classement des différents sables selon leurs types et leurs origines et la figure 7 (voir Annexe) montre les photos de ces types de sable.

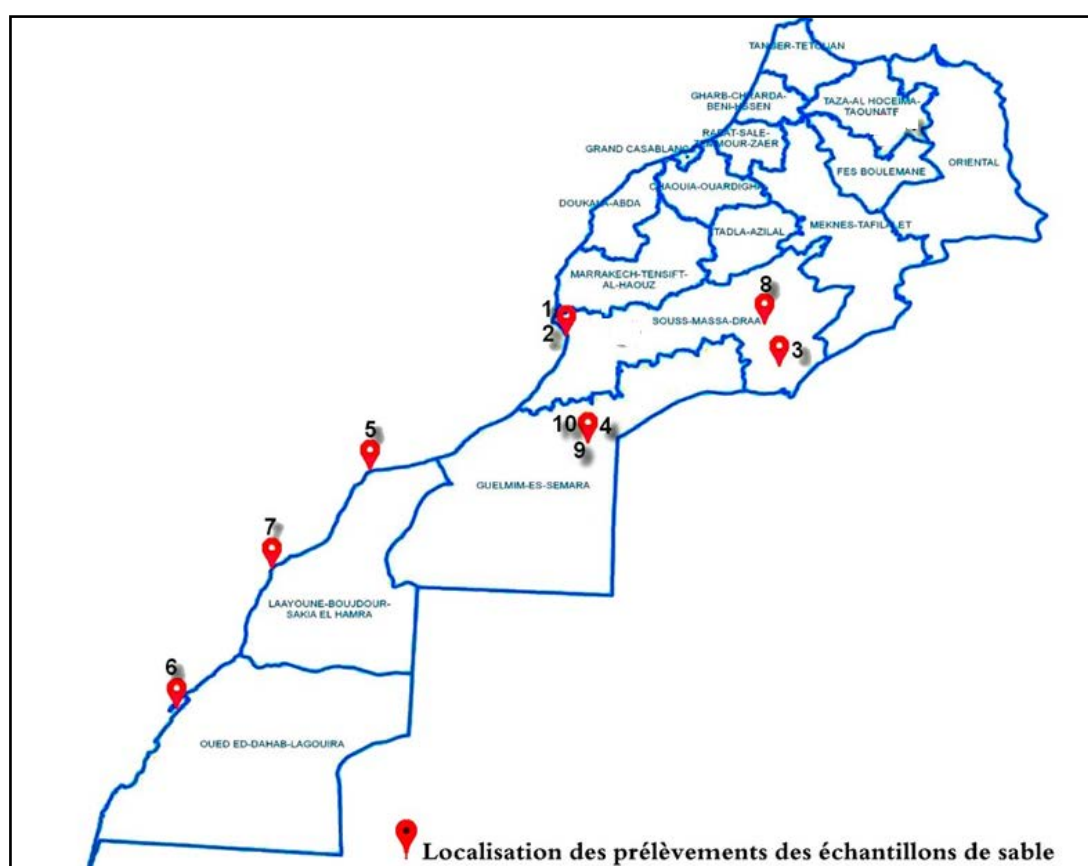


Figure 71 : Les sites des prélèvements des sables sur la carte du Maroc

II. Analyse minéralogique des sables

II.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse des dix échantillons des sables par la diffraction des RX nous a permis de déterminer la composition minéralogique de ces dernières, les tableaux ci-dessous illustrent la composition de chaque support :

L'analyse minéralogique des sables n°1 et n°2 est déjà donné (Tableau 12, partie B, chapitre II).

❖ Sable numéro 3 : AZLAG/ZAGORA de type dunaire

Tableau 19 : Composition minérale du sable n°3

Ref. Code	Score	Nom du composé	Déplacement [2Th°]	Facteur d'échelle	Formule chimique
01-087-2096	77	Quartz low	0,000	0,973	SiO ₂
00-009-0466	50	Albite, ordered	0,000	0,072	NaAlSi ₃ O ₈
01-085-1108	44	Calcium Carbonate	0,000	0,071	CaCO ₃
01-074-1687	32	Dolomite	0,000	0,023	Ca Mg(CO ₃) ₂

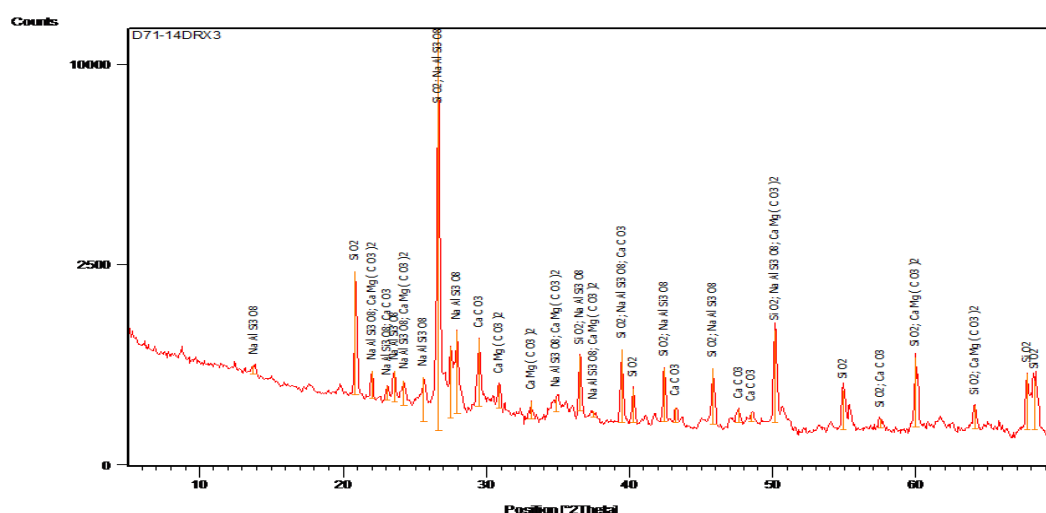


Figure 72 : Diffractogramme RX du sable n°3

❖ Sable numéro 4 : OUED TIGHZERT/ASSA de type Oued

Tableau 20 : Composition minérale du sable n°4

Ref. Code	Score	Nom du composé	Déplacement [2Th°]	Facteur d'échelle	Formule chimique
01-078-2315	81	Quartz	0,000	0,697	SiO ₂
01-086-2334	44	Calcite	0,000	0,031	Ca(CO ₃)

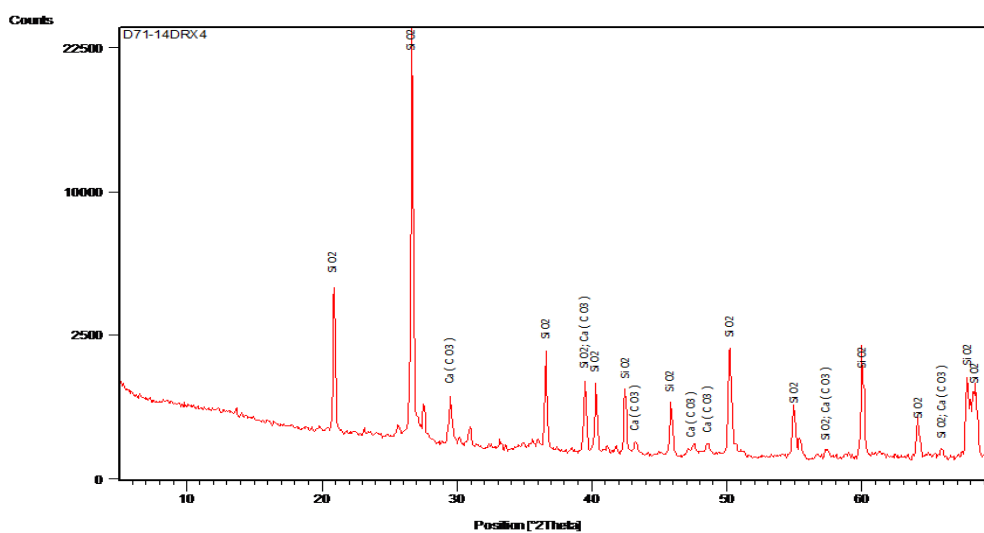


Figure 73 : Diffractogramme RX du sable n°4

❖ Sable numéro 5 : TARFAYA de type Dunaire

Tableau 21 : Composition minérale du sable n°5

Ref. Code	Score	Nom du composé	Déplacement [2Th°]	Facteur d'échelle	Formule chimique
00-046-1045	75	Quartz, syn.	0,000	0,754	SiO ₂
00-005-0586	52	Calcite, syn	0,000	0,112	CaCO ₃
00-024-0025	53	Aragonite	0,000	0,068	CaCO ₃
00-041-1480	29	Albite, calcian,	0,000	0,048	(Na, Ca)Al (Si, Al ₃)O ₈

		ordered			
--	--	---------	--	--	--

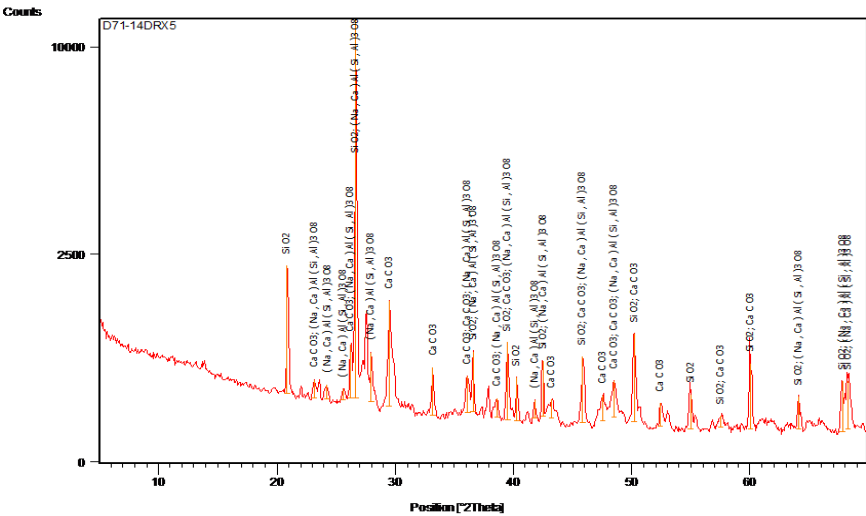


Figure 74 : Diffractogramme du sable n°5

❖ Sable numéro 6 : EDDAKHLA de type dunaire

Tableau 22 : Composition minérale du sable n°6

Ref. Code	Score	Nom du composé	Déplacement [2Th°]	Facteur d'échelle	Formule chimique
01-072-1937	34	Calcite	0,000	0,009	CaCO ₃
01-073-2409	23	Dolomite	0,000	0,012	Ca Mg (CO ₃) ₂
01-075-0443	93	Quartz	0,000	0,973	SiO ₂

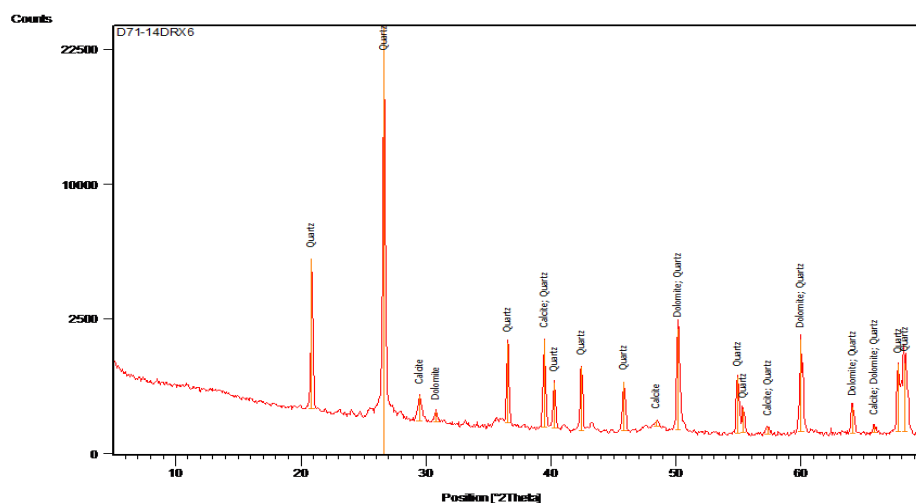


Figure 75 : Diffractogramme RX du sable n°6

❖ Sable numéro 7 : BOUJDOUR de type dunaire

Tableau 23 : Composition minérale du sable n°7

Ref. Code	Score	Nom du composé	Déplacement [2Th°]	Facteur d'échelle	Formule chimique
01-085-0794	76	Quartz	0,000	0,860	SiO ₂
00-029-1344	53	Carlinite, syn	0,000	0,147	Tl ₂ S
00-041-1475	57	Aragonite	0,000	0,082	CaCO ₃
01-089-1304	51	Calcite, magnesium, syn	0,000	0,148	(Mg _{0.03} Ca _{0.97}) (CO ₃)

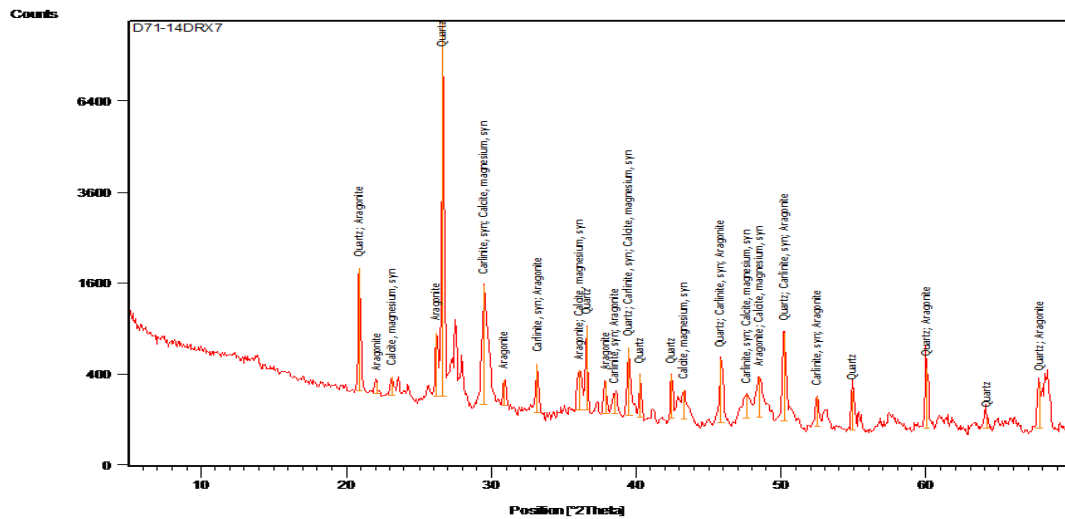


Figure 76 : Diffractogramme RX du sable n°7

❖ Sable numéro 8 : OUED DRAA/AGDEZ de type Oued

Tableau 24 : Composition minérale du sable n°8

Ref. Code	Score	Nom du composé	Déplacement [2Th°]	Facteur d'échelle	Formule chimique
01-085-0504	76	Quartz	0,000	0,725	SiO_2
00-041-1480	38	Albite, calcian, ordered	0,000	0,063	$(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Si}, \text{Al}_3)\text{O}_8$
00-001-1098	27	Muscovite	0,000	0,070	$\text{H}_2 \text{K Al}_3 (\text{Si O}_4)_3$
01-089-5862	32	Dolomite	0,000	0,025	$\text{Ca Mg}(\text{C O}_3)_2$
00-022-0675	25	Microcline, intermediate	0,000	0,199	KAlSi_3O_8

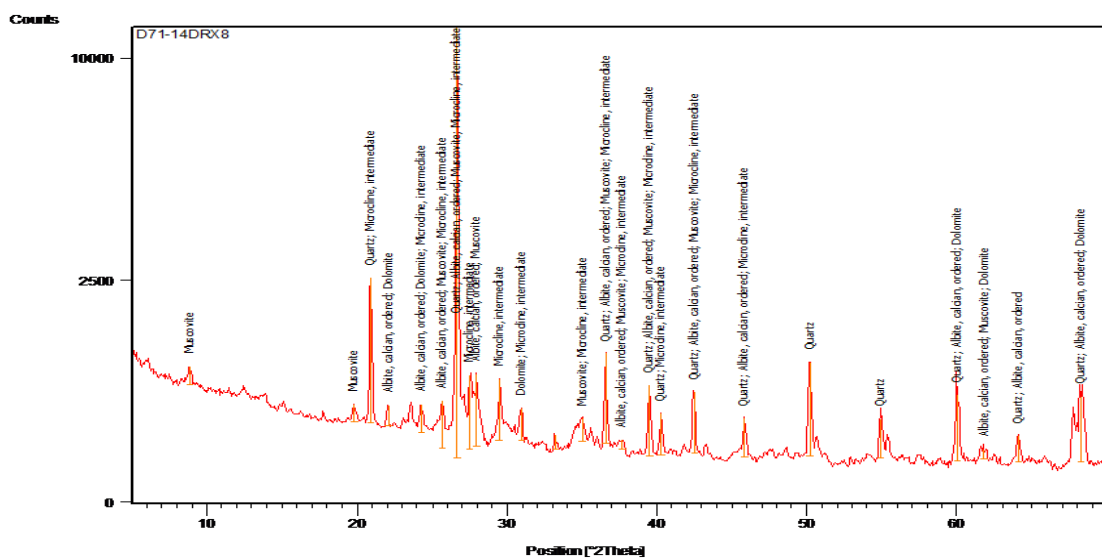


Figure 77 : Diffractogramme du sable n°8

❖ Sable numéro 9 : ASSA de type dunaire

Tableau 25 : composition minérale du sable n°9

Ref. Code	Score	Nom du composé	Déplacement [2Th°]	Facteur d'échelle	Formule chimique
03-065-0466	88	Quartz low, syn.	0,000	0,983	SiO ₂
00-007-0025	23	Muscovite-1\ITM\RG, syn.	0,000	0,017	K Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂
00-041-1480	27	Albite, calcian, ordered	0,000	0,014	(Na, Ca)Al(Si, Al) ₃ O ₈

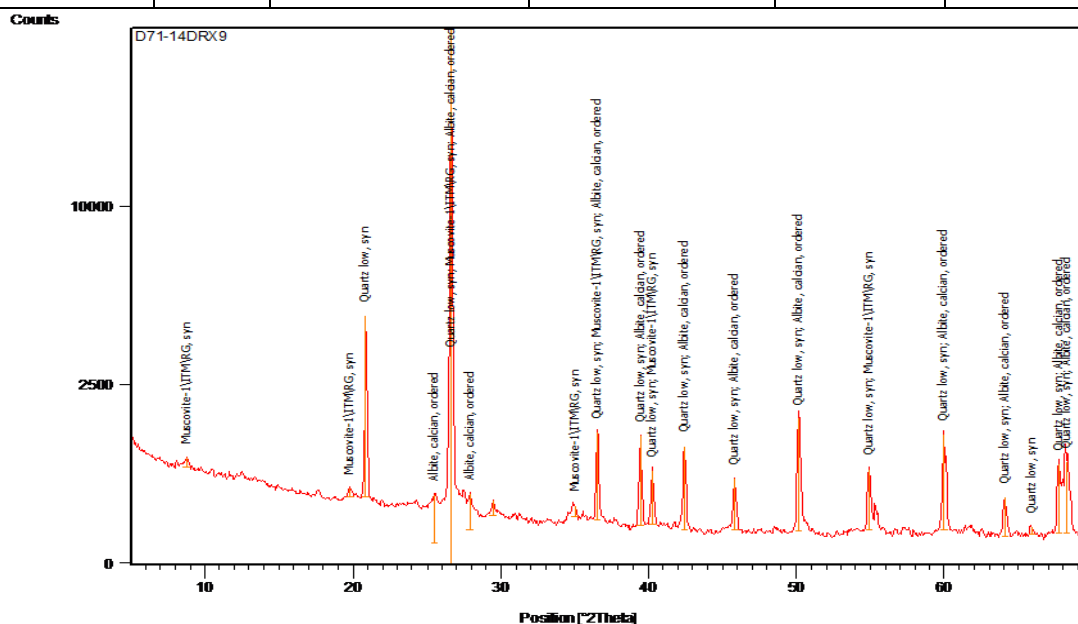


Figure 78 : Diffractogramme RX du sable n°9

❖ Sable numéro 10 : TANOUYASSET/ASSA de type Oued

Tableau 26 : Composition minérale du sable n°10

Ref. Code	Score	Nom du composé	Déplacement [2Th°]	Facteur d'échelle	Formule chimique
01-085-0504	86	Quartz	0,000	0,819	SiO ₂
01-072-1652	55	Calcite	0,000	0,084	Ca CO ₃
01-074-1687	30	Dolomite	0,000	0,028	Ca Mg (CO ₃) ₂

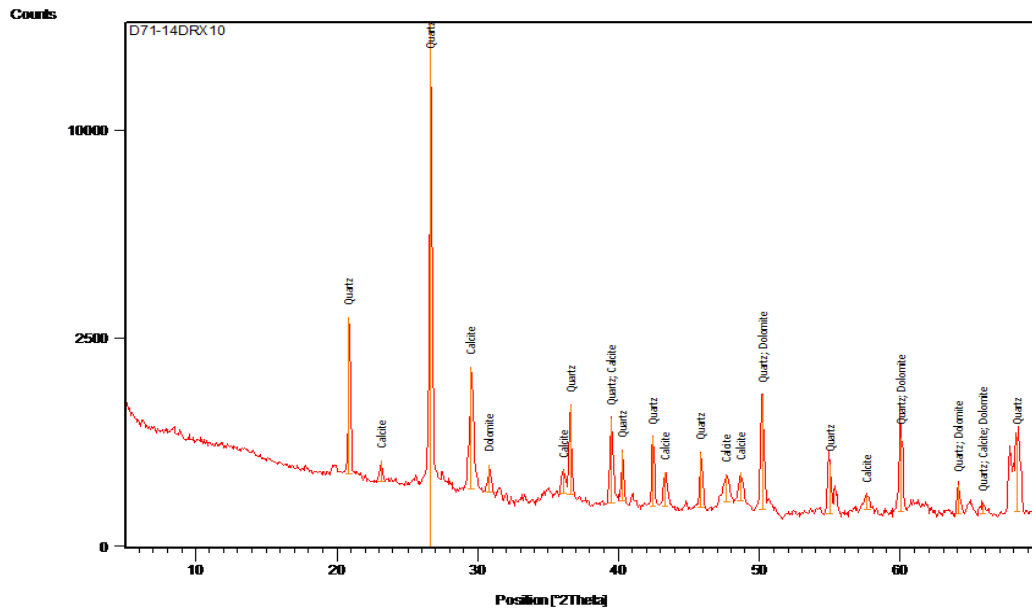


Figure 79 : Diffractogramme RX du sable n°10

- ✓ les sables n°1 de type dunaire vierge et n°2 de type dunaire déjà utilisé du BENSERGAO sont constitués de quartz, calcite et l'aragonite avec un constituant en plus pour le sable n°2 qui est l'albite calcian.
- ✓ les sables n°4 et n°10 de type oued sont constitués de quartz et de calcite en plus la dolomite pour le sable n°10. Pour le sable n°9 de type dunaire on a le quartz mais de faible quantité, la muscovite et l'albite calcian.
- ✓ les sables dunaires n°5, n°6 et n°7 sont riches en quartz notamment le sable n°6 en plus des quantités moyennes de calcite avec un constituant en plus pour le sable n°5 qui est l'albite calcian et l'aragonite, la dolomite pour le sable n°6, le carlinite et la calcite magnésium pour le sable n°7.
- ✓ Pour les sables n°3 de type dunaire et n°8 de type oued de la région de Zagora, sont constitués d'une même quantité de quartz avec des qualités différentes, également des quantités identiques de dolomite avec un constituant en plus pour le sable n°3 qui est l'albite et le carbonate de calcium. L'albite calcian, muscovite et le microcline intermédiaire pour le sable n°8.

II.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour l'analyse de la morphologie des sables on utilise la microscopie électronique à balayage. Le type du microscope utilisé est ESEM Marque FEI Quanta 200, installé aux unités d'appui technique à la recherche scientifique (UATRS) du centre national

pour la recherche scientifique et technique (CNRST) à Rabat, Cet appareil a une tension d'accélération allant jusqu'à 120 kV.

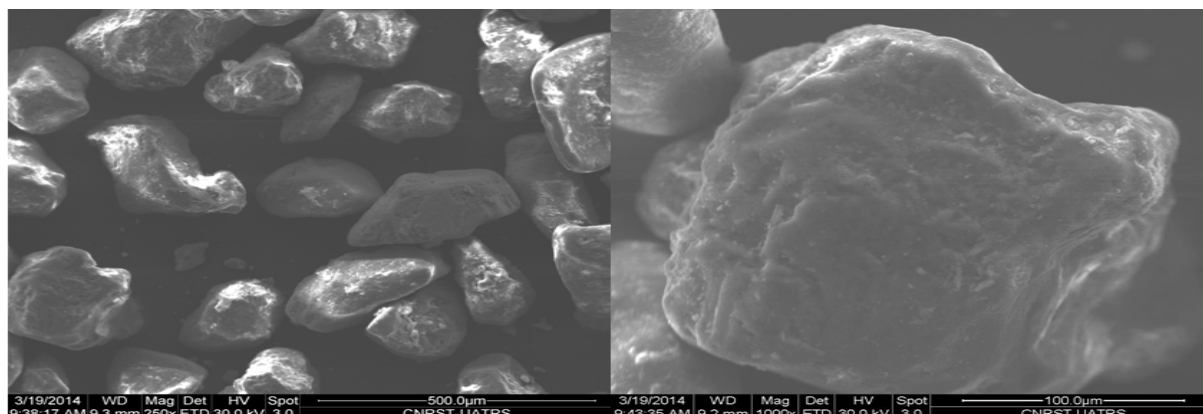


Figure 80 : Analyse morphologique du sable n°1

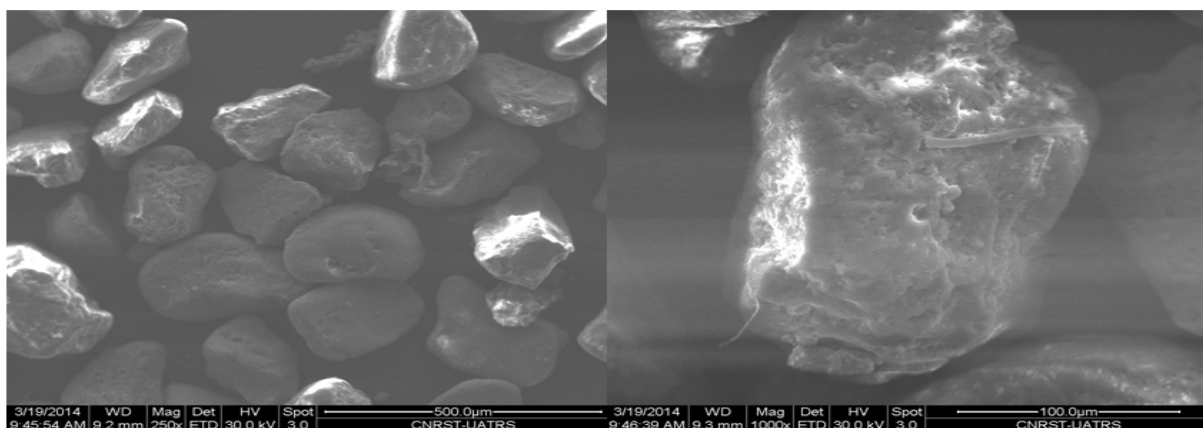


Figure 81 : Analyse morphologique du sable n°2

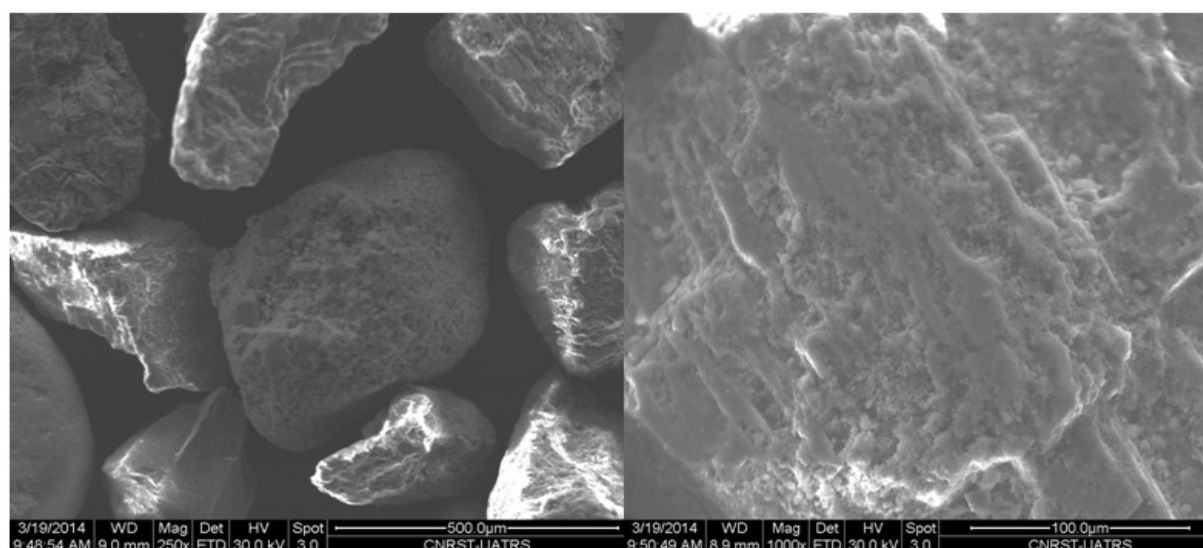


Figure 82 : Analyse morphologique du sable n°3

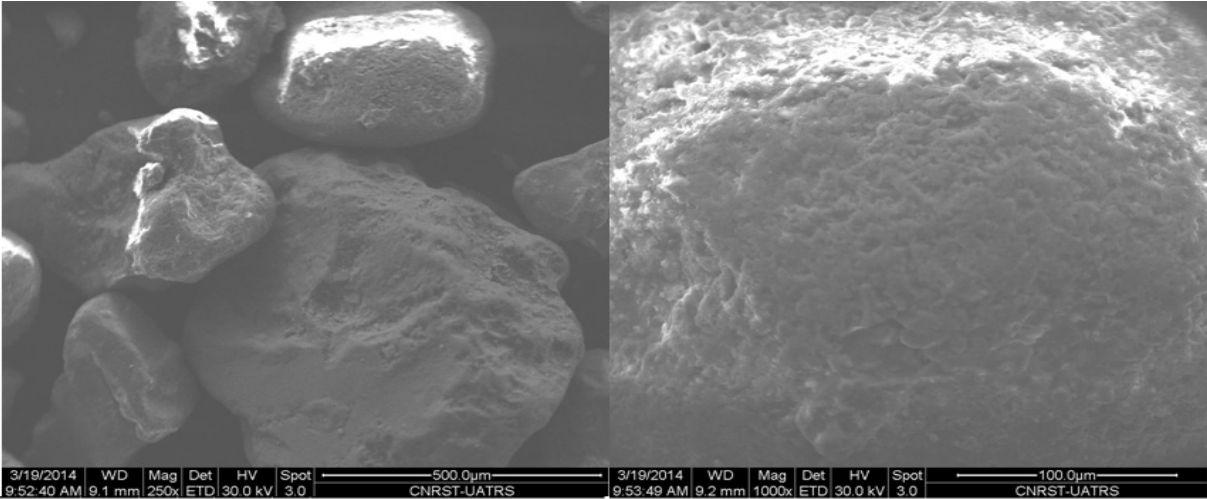


Figure 83 : Analyse morphologique du sable n°4

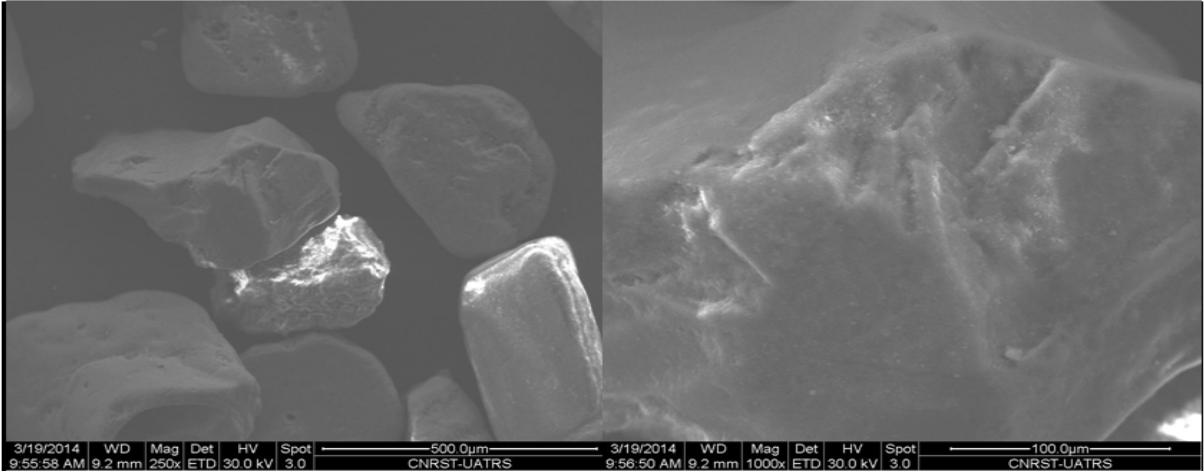


Figure 84 : Analyse morphologique du sable n°5

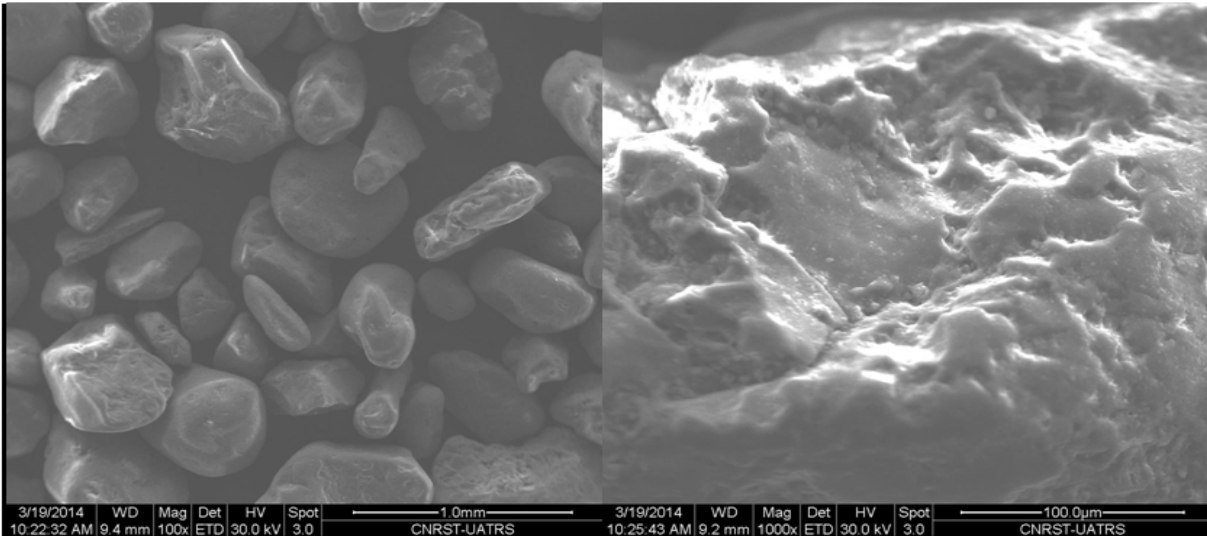


Figure 85 : Analyse morphologique du sable n°6

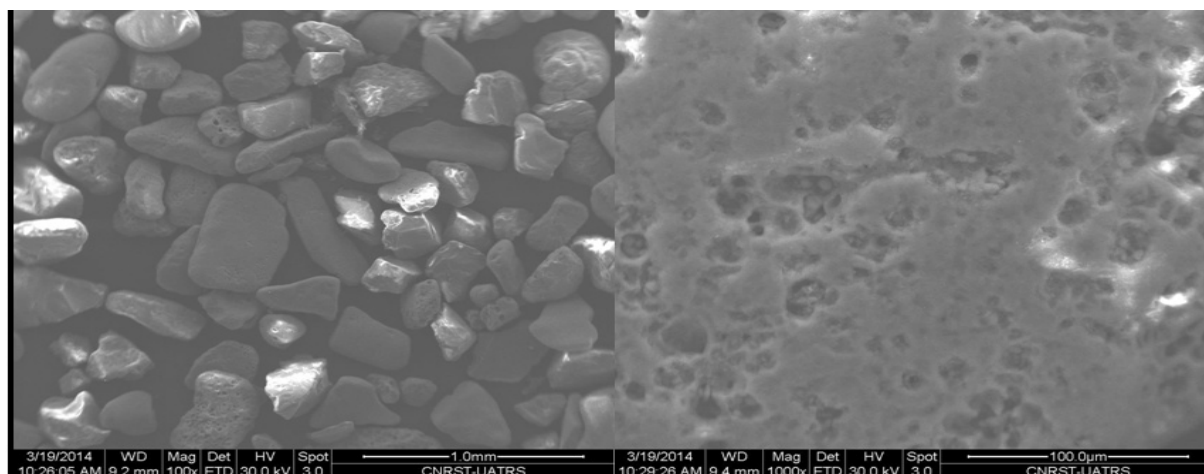


Figure 86 : Analyse morphologique du sable n°7

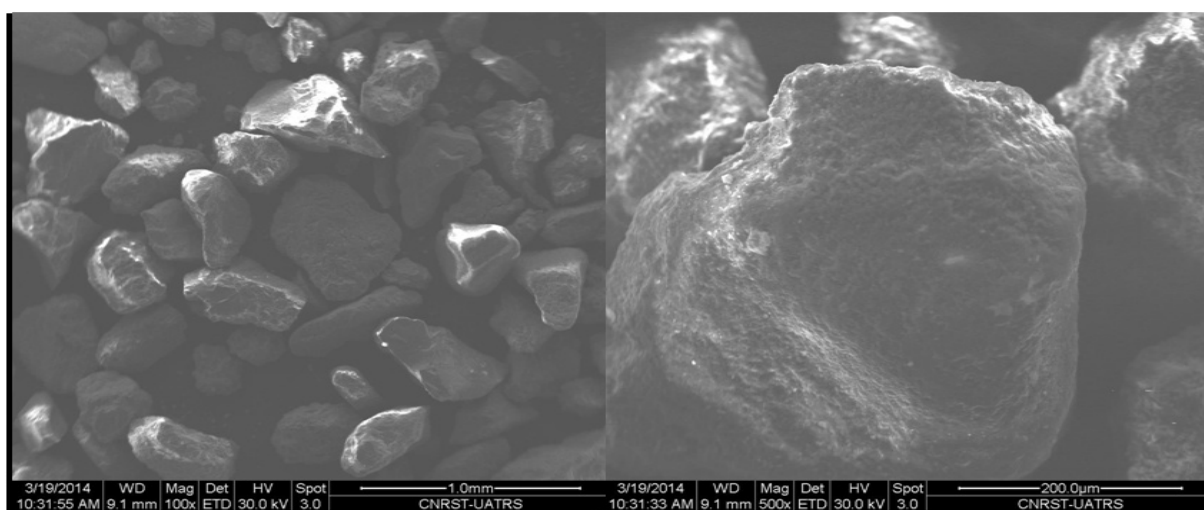


Figure 87 : Analyse morphologique du sable n°8

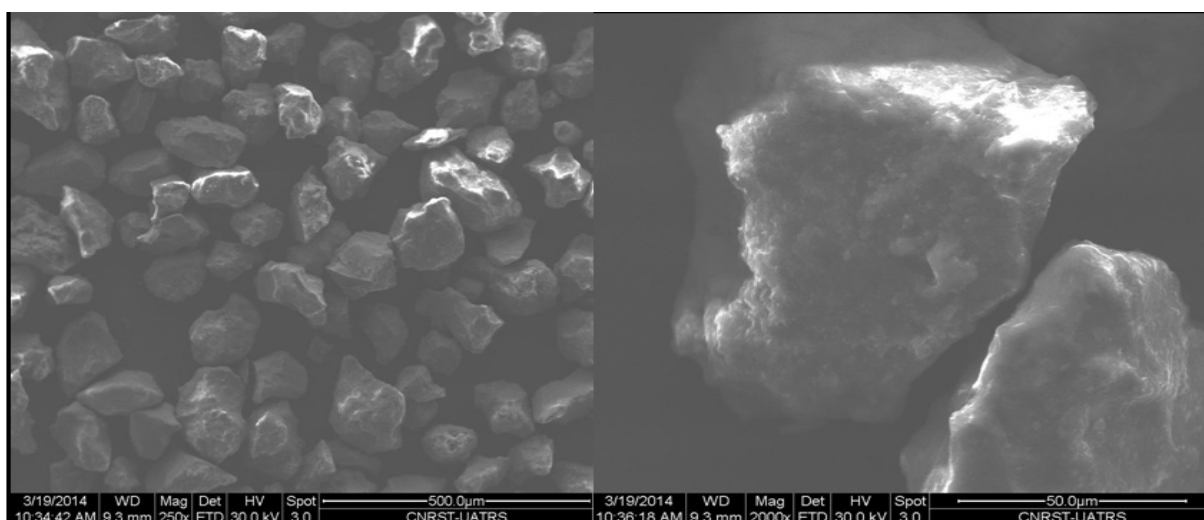


Figure 88 : Analyse morphologique du sable n°9

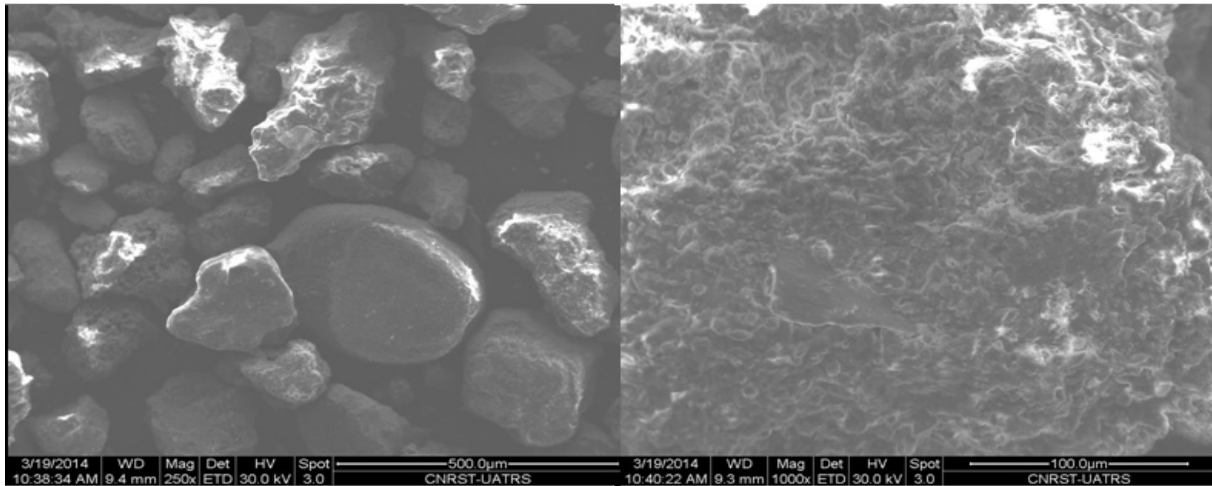


Figure 89 : Analyse morphologique du sable n°10

D'après les figures (80 à 89) on remarque que tous les types des sables utilisés ont des morphologies différentes.

La figure 81 nous montre qu'une couche supplémentaire est apparue sur le sable n°2 cela est dû à la pollution organique qu'est retenue par les grains de sable contenue dans les eaux résiduaires domestiques.

Le sable S7 de Boujdour est caractérisé par des trous ressemblant à des grottes alors que celui d'Eddakhla (S6) est anguleux ressemblant à des montagnes.

Les grains de sable S4, type Oued contient des petits pores et les grains de sables de S9 dunaire sont sculptés à cause des chocs durant leur transport.

Les grains d'origine Oued (S8) sont émoussés qui comportent de nombreuses traces de chocs dus à l'action de l'eau. Alors que les grains d'origine dunaire (S3) sont crissants, un peu comme une roche marine, ce sable peut être utilisé comme abrasif pour les pièces métalliques.

III. Analyse granulométrique des sables utilisés

L'analyse granulométrique a pour but de déterminer les classes de particules constituant le sable et trois coefficients principaux : D_{10} , D_{60} et C_u . On met une masse de 200 g de chaque type de sables dans un vibreur contenant une série de tamis superposés, puis on pèse le contenu de chaque tamis [1], sur le graphe on représente les pourcentages des tamis cumulé en fonction des diamètres des tamis.

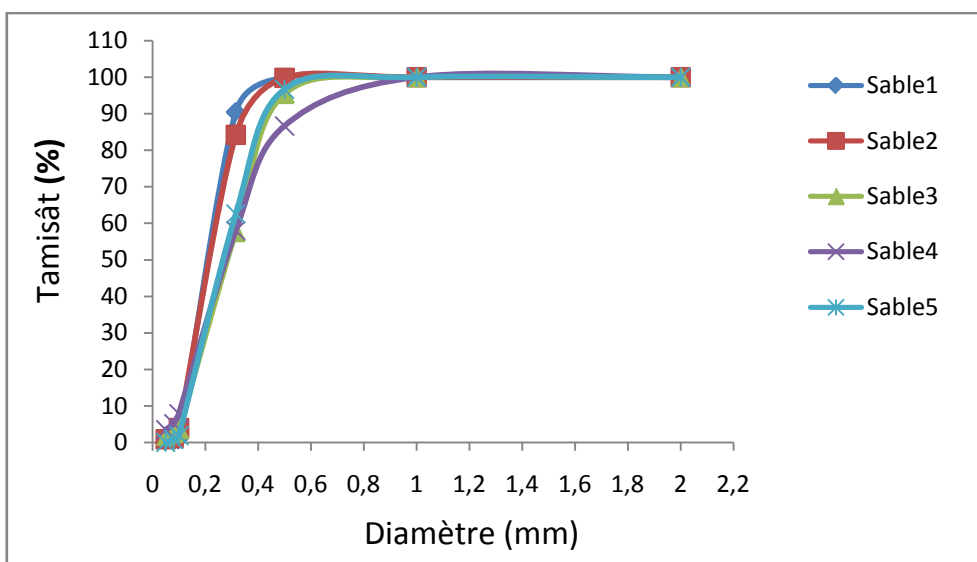


Figure 90 : Les courbes granulométriques des sables S1, S2, S3, S4 et S5

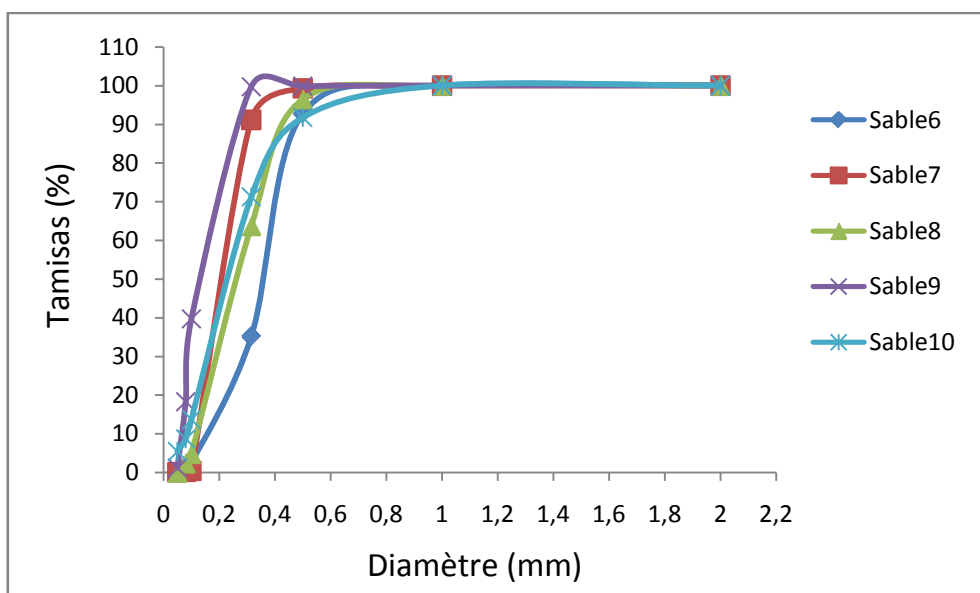


Figure 91 : Les courbes granulométriques des sables S6, S7, S8, S9 et S10

A partir des courbes granulométriques (figure 90 et 91), on détermine les paramètres D_{10} , D_{60} et C_u .

Tableau 27 : les paramètres pondéraux des dix sables utilisés

N° du sable	D_{10}	D_{60}	C_u	Observations
N°1	0,145	0,230	1,586	Granulométrie serrée
N°2	0,143	0,232	1,622	Granulométrie serrée

N°3	0,151	0,328	2,172	Granulométrie étalée
N°4	0,114	0,319	2,798	Granulométrie étalée
N°5	0,163	0,305	1,871	Granulométrie serrée
N°6	0,197	0,396	2,010	Granulométrie étalée
N°7	0,145	0,244	1,683	Granulométrie serrée
N°8	0,129	0,293	2,271	Granulométrie étalée
N°9	0,064	0,121	1,891	Granulométrie serrée
N°10	0,085	0,263	3,094	Granulométrie étalée

D'après le tableau 27 les sables 1, 2, 5, 7 et 9 sont riches en élément fins et présentent des granulométries uniformes car $C_u < 2$. Alors que les sables 3, 4, 6, 8 et 10 ont des particules variées et grosses et des granulométries étalées ($C_u > 2$).

Tableau 28 : Les paramètres de base des dix sables utilisés

Paramètres	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Teneur en eau (W)	0,191	0,264	0,202	0,169	0,188	0,151	0,187	0,307	0,135	0,313
Masse volumique absolue ρ_{abs} (g/cm ³)	2,629	2,378	2,658	2,541	2,621	2,637	2,631	2,637	2,558	2,465
Masse unitaire sèche (g/cm ³)	1,684	1,643	1,650	1,822	1,673	1,811	1,675	1,655	1,590	1,601
Porosité $P=1-(\rho_{app}/\rho_{abs})$	0,359	0,309	0,379	0,283	0,362	0,313	0,363	0,372	0,379	0,350
Perméabilité (cm/s)	0,021	0,020	0,023	0,014	0,023	0,032	0,023	0,016	0,005	0,008

Le tableau 28 montre que tous les différents supports sont peu humides, et la perméabilité des supports S1, S2, S3, S5, S6 et S7 sont assez élevées.

IV. Effet de la quantité des sables sur la rétention du bleu de méthylène

Le colorant testé dans cette étude est le bleu de méthylène (la courbe d'étalonnage et la longueur d'onde maximale (partie C, chapitre I, courbe ...))

Les figures 92 et 93 représentent l'effet de la quantité des sables sur l'adsorption du bleu de méthylène.

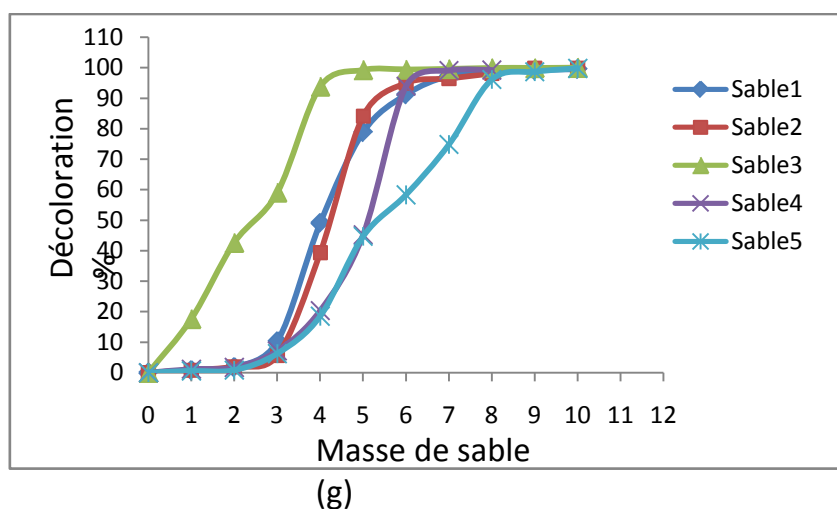


Figure 92 : Le pourcentage de décoloration du bleu de méthylène retenu en fonction de la masse des sables S1, S2, S3, S4 et S5 à $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$, $C_{ini} = 128\text{mg/l}$ et $\text{pH} = 6,5$

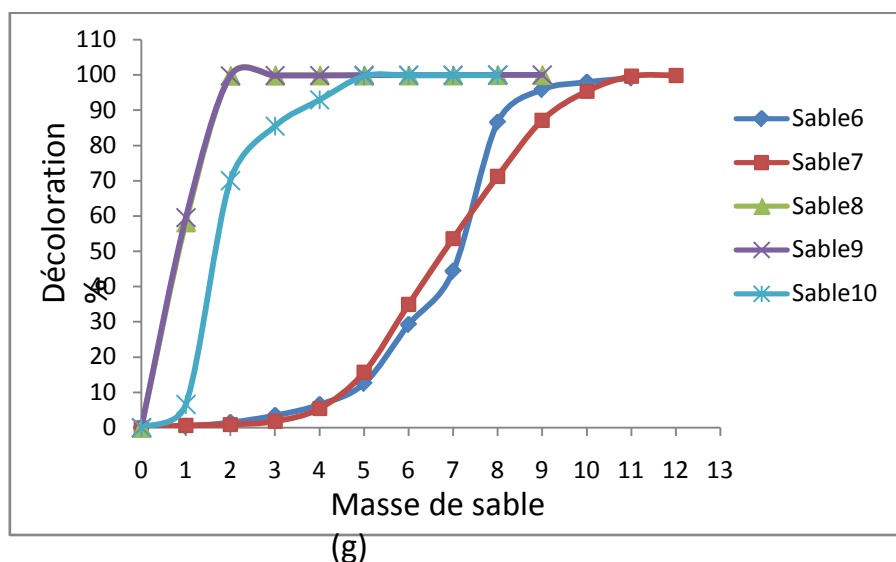


Figure 93 : Le pourcentage de décoloration du bleu de méthylène retenu en fonction de masse des sables (S6, S7, S8, S9 et S10) à $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$, $C_{ini} = 128\text{mg/l}$ et $\text{pH} = 6,5$

Les masses minimales des dix sables, qui sont déduites à partir des figures 92 et 93 sont regroupées dans le tableau 29.

Tableau 29 : Les masses minimales des dix sables utilisés

Sable	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
La masse minimale (g)	8	8,5	3	7	10	12	9,5	1,6	1,5	5
Quantité adsorbée (mg/g)	0,80	0,75	2,13	0,91	0,64	0,53	0,67	4	4,27	1,28

D'après le tableau 29, on constate que les sables S3, S8 et S9 ont respectivement des quantités adsorbées de 2,13 mg/g, 4 mg/g et 4,27 mg/g.

La suite de notre étude sera axée sur les deux types des sables qui présentent les meilleures rétentions du BM : le sable N°3 qui a une granulométrie étalée et le sable N°9 qui a une granulométrie très fine. Par la suite on fait broyer ces deux types de sables pour voir l'influence de la taille des grains sur l'adsorption du BM.

Le broyage est réalisé à l'aide d'un broyeur à anneaux, installé au Laboratoire d'hydrogéologie à la Faculté des Sciences d'Agadir. La taille des particules obtenues après le broyage est inférieure à 10 μm (figure 8 Annexes). Les sables broyés N°3 et N°9 portent successivement les symboles N°3B et N°9B.

V. La surface spécifique et le point de la charge nulle des sables N°3, N°9, N°3B et N°9B.

V.1 La surface spécifique

Lorsqu'on fait Broyer le sable, on a une augmentation de la surface spécifique, cela signifie que la diminution des dimensions du support adsorbant conduit à une augmentation des sites sur ce support [2,3]. Les surfaces spécifiques des sables N°3 et N°3B sont déterminés par la méthode B.E.T, les valeurs trouvées sont respectivement de 1,18 m^2/g et 4,07 m^2/g .

V.2 Le point de la charge nulle

Le point de la charge nulle (PH_{PZC}) est le pH pour lequel la charge protonique de la surface de l'adsorbant est nulle [4]. Il est déterminé par le dosage acido-basique après huit heures de l'agitation (voir le chapitre BII). La figure 94 montre l'allure du $\text{pH}_{\text{initial}}$ en fonction du pH_{final} des deux sables N°3B et N°9B. Les valeurs du PH_{PZC} pour les deux sables sont successivement : 9,87 et 9,96.

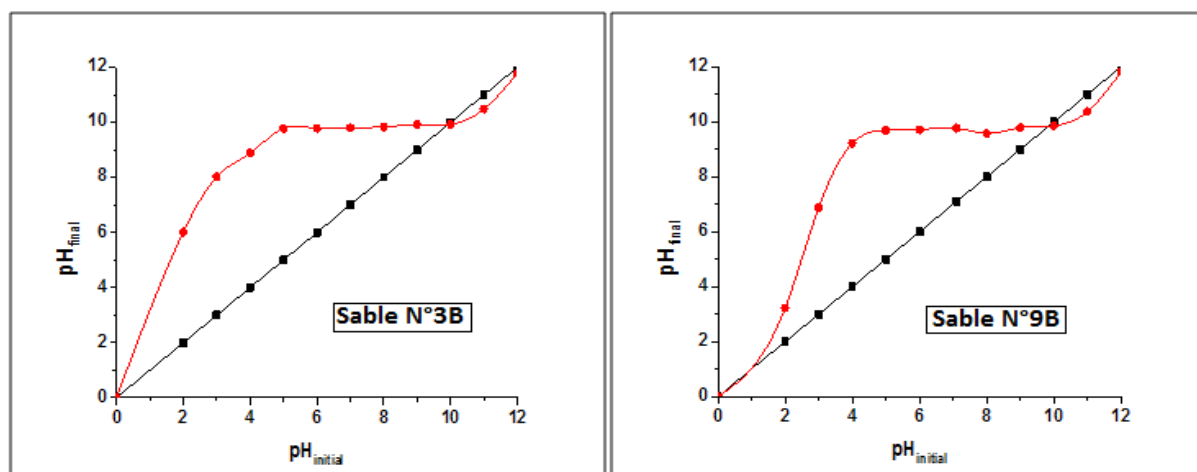


Figure 94 : Détermination du point de charges nulles des sables N°3B et N°9B

VI. Effet de la quantité des sables N°3B et N°9B sur la rétention du bleu de méthylène

D'après le tableau 29 les quantités adsorbées du bleu de méthylène pour les sables brutes N°3 et N°9 sont respectivement 2,13 mg/g et 4,27 mg/g, après le broyage de ces sables les quantités adsorbées augmentent. Pour le sable N°3B la valeur est égale à 4,267 mg/g et pour le sable N°9B la valeur est de 6,4 mg/g (figure 95). On remarque que la quantité adsorbée après le broyage du sable N°3 est deux fois plus importante et pour le sable N°9B la quantité adsorbée est 1,5 fois plus importante. Ces résultats sont meilleurs que ceux trouvés lors de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable de M'zar [5] et sur le sable Titanifère [6].

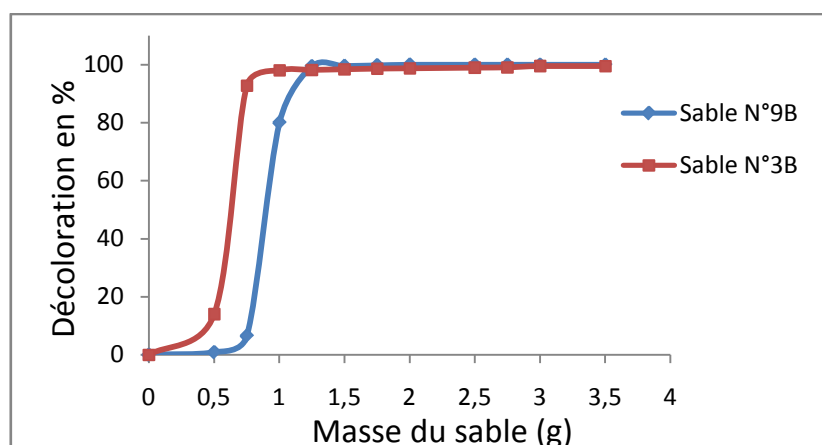


Figure 95 : le taux de décoloration de la solution en fonction des masses des sables N°3B et N°9B, à $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$, $C_{ini} = 128\text{mg/l}$ et $pH = 6,5$

VII. Les facteurs influençant l'adsorption du BM sur les sables N°3, N°9, N°3B et N°9B

VII.1 Effet du pH

L'effet du pH sur la fixation du BM sur les quatre types des sables N°3, N°9, N°3B et N°9B, a été étudié sur une gamme de pH allant de 2 à 12.

Les résultats sur les figures 96 et 97 montrent que la quantité adsorbée du bleu de méthylène a subi une légère augmentation. Pour le sable N°3 la quantité adsorbée varie de 2,54 mg/g à 2,60 mg/g, en ce qui concerne le sable broyé N°3B la valeur passe de 4,47 mg/g à 4,54 mg/g. Pour le sable N°9, la quantité adsorbée oscille de 4,86 mg/g à 4,98 mg/g, alors que le sable broyé N°9B les valeurs des quantités adsorbées sont entre 6,48 mg/g et 6,63 mg/g. Cela est expliqué comme suit : D'après les points de la charge nulle des sables N°3B et N°9B (figure 94) la surface du sable N°3B est chargée négativement aux $\text{pH} > (\text{pH}_{\text{pzc}} = 9,87)$ ce qui favorise la fixation du bleu de méthylène qu'est de nature cationique. Même chose pour le sable N°9B, la surface de ce dernier est chargée négativement aux $\text{pH} > (\text{pH}_{\text{pzc}} = 9,96)$, alors on a une augmentation significative après cette valeur du pH. Par contre pour les deux types de sable lorsque les $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, les surfaces sont chargées positivement à cause de l'augmentation des protons H^+ ce qui repousse les cations du bleu de méthylène [7, 8, 9 et 10].

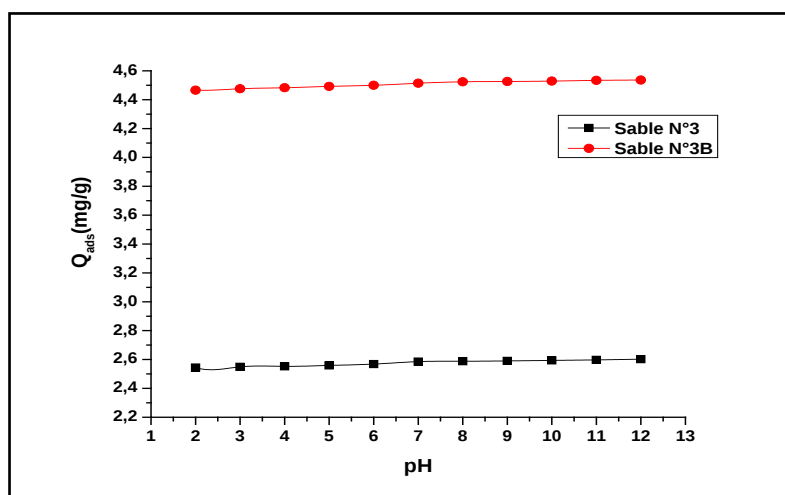


Figure 96 : Effet du pH sur l'adsorption du BM sur Les sables N°3 et N°3B
 ($m_{\text{N}^\circ 3} = 3\text{g}$, $m_{\text{N}^\circ 3\text{B}} = 1,5\text{g}$, $V = 50\text{ml}$, $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$ et $C_{\text{ini}} = 128\text{mg/l}$)

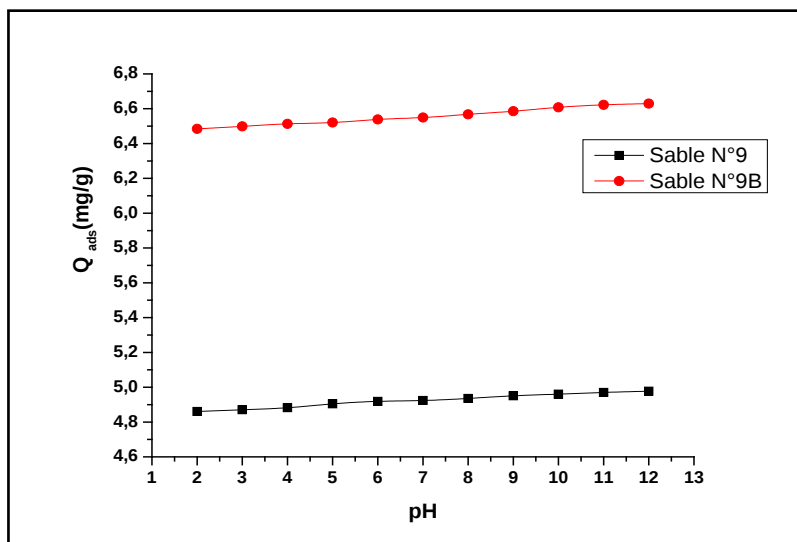


Figure 97 : Effet du pH sur l'adsorption du BM sur Les sables N°9 et N°9B
 ($m_{N°9} = 1,5g$, $m_{N°9B} = 1g$, $V = 50ml$, $T = 24 \pm 1^\circ C$, $C_{ini} = 128mg/l$ et $TC = 1h$)

VII.2 Effet de la force ionique

Pour avoir l'influence de la force ionique sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les quatre types des sables N°3, N°9, N°3B et N°9B, on réalise une série d'essais d'adsorption avec des solutions du bleu de méthylène ($C_i = 128 \text{ mg/l}$), avec six solutions de NaCl de concentration allant de $0,05 \text{ mg/l}$ à $0,5 \text{ mg/l}$. Les masses des sables ajoutés aux différentes mélanges sont: $m_{N°3} = 3 \text{ g}$, $m_{N°9} = 1,5 \text{ g}$, $m_{N°3B} = 1,5 \text{ g}$ et $m_{N°9B} = 1 \text{ g}$.

Sur la figure 98, on remarque que l'influence du sel NaCl est négligeable, l'addition de ce sel ne favorise pas le processus de rapprochement-association des particules des sables, donc aucun nouveau site n'a été formé. Même résultats trouvés par l'addition de KCl sur l'adsorption des colorants Rouge Drimarene (RD) et Orange G (OG) sur la polyaniline [11].

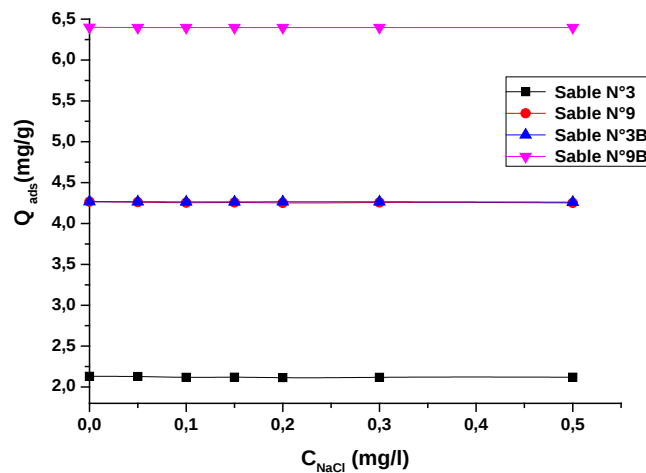


Figure 98 : Influence de la force ionique sur l'adsorption de bleu de méthylène sur les sables N°3, N°9, N°3B et N°9B ($m_{N°3} = 3g$, $m_{N°9} = 1,5g$, $m_{N°3B} = 1,5g$, $m_{N°9B} = 1g$, $V = 50ml$, $T = 23 \pm 1^\circ C$, $C_{ini} = 128mg/l$, $pH = 6,5$ et $TC = 1h$)

VIII. Cinétique d'adsorption

D'après les figures 99 et 100, l'élimination est presque totale (96%) du bleu de méthylène sur le sable N°3 au bout de 60 min et pour le sable N°9 au bout de 80 min, par contre l'adsorption du BM sur les sables broyés : 40min pour le sable N°3B et 4min pour le Sable N°9B.

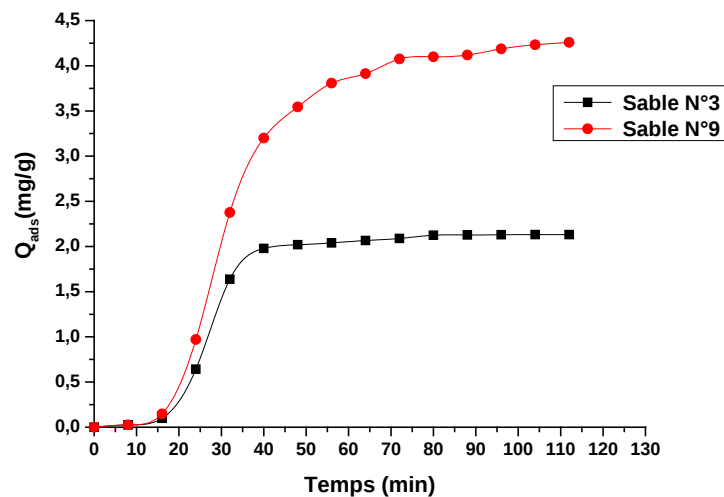


Figure 99 : Evolution de la quantité adsorbée du BM par les deux types de sables N°3, N°9 en fonction du temps ($m_{N°3} = 3g$, $m_{N°9} = 1,5g$, $V = 50ml$, $T = 22 \pm 1^\circ C$, $C_{ini} = 128mg/l$, $pH = 6,5$)

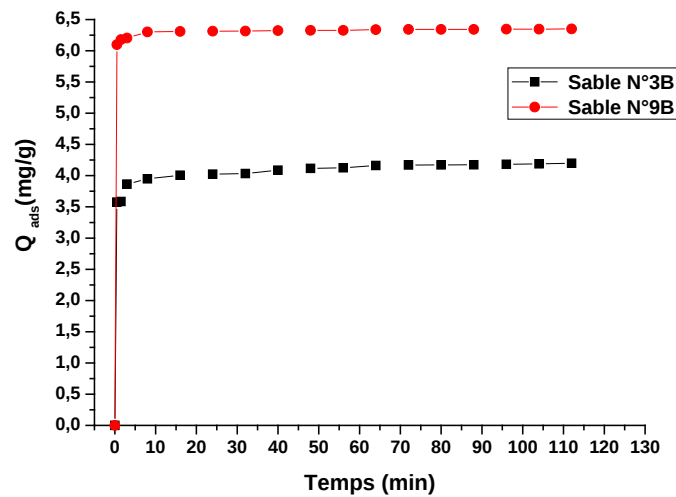


Figure 100 : Evolution de la quantité adsorbée du BM par les deux types de sables N°3B, N°9B en fonction du temps
 ($m_{N°3B} = 1,5g$, $m_{N°9B} = 1g$, $V = 50ml$, $T = 22 \pm 1^\circ C$, $C_{ini} = 128mg/l$, $pH = 6,5$)

IX. Ordre cinétique de l'adsorption

L'utilisation des modèles pseudo-premier-ordre et pseudo-second-ordre, nous a permis de déduire les paramètres cinétiques tels que les constantes des vitesses, les quantités adsorbées et les coefficients de corrélations. Les résultats obtenus à partir des figures 101, 102, 103 et 104 sont regroupés dans le tableau 30.

Nous remarquons que le modèle pseudo-second-ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène par les sables N°3, N°9, N°3B et N°9B, car les coefficients de corrélations sont supérieurs à 0,99, et les quantités adsorbées calculées théoriquement sont proches aux quantités trouvées expérimentalement [12].

IX.1 le modèle du pseudo-premier-ordre

D'après l'équation linéaire (Eq.CII.1) :

$$\text{Log}_{10}(Q_e - Q_t) = \text{Log}_{10}Q_e - \frac{K_1}{2,303}t \quad (\text{Eq.CII.1})$$

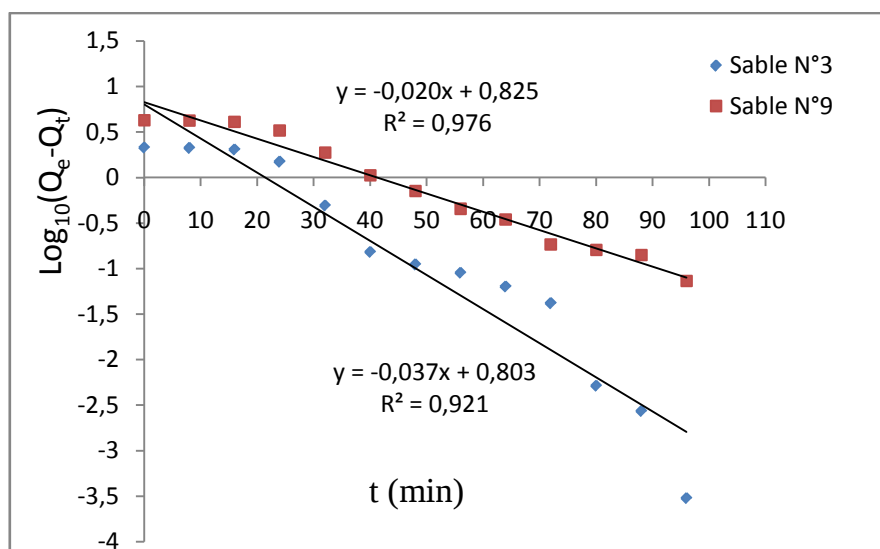


Figure 101 : La courbe de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier-ordre pour les Sables N°3 et N°9

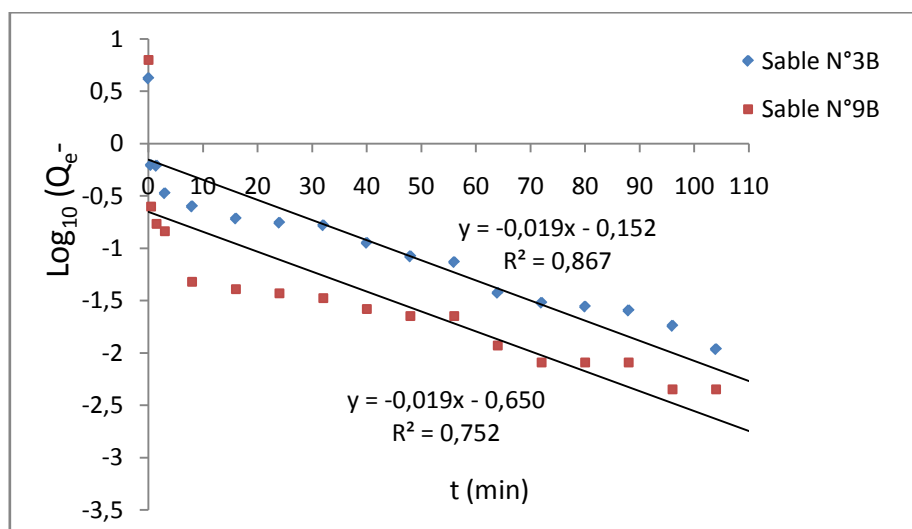


Figure 102 : La courbe de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier-ordre pour les Sables N°3B et N°9B

IX.2 le modèle du pseudo-second-ordre

D'après l'équation linéaire ((Eq.CII.2) :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{Eq.CII.2})$$

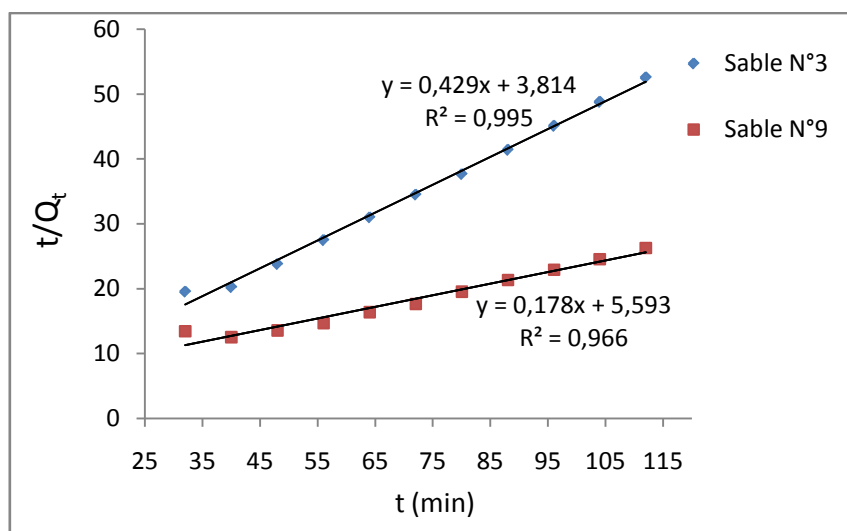


Figure 103 : La courbe de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour les Sables N°3 et N°9

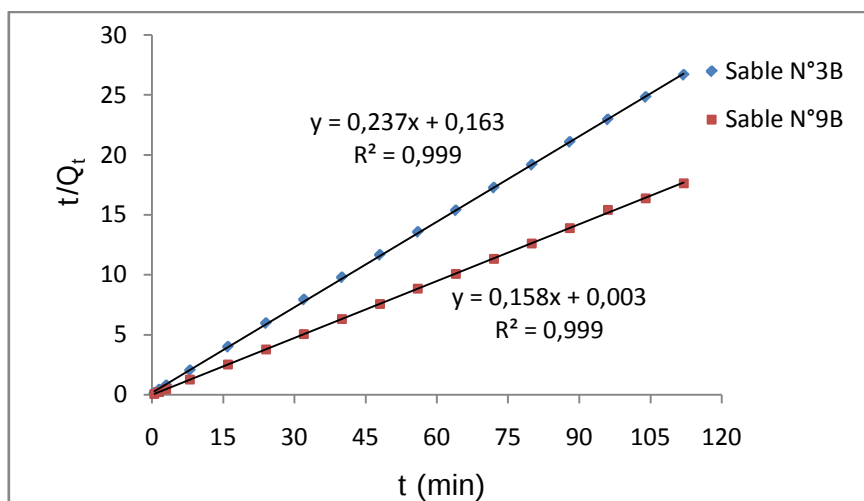


Figure 104 : La courbe de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour les Sables N°3B et N°9B

Tableau 30 : Paramètres cinétiques selon le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre

Modèle pseudo-premier-ordre					
Support		Paramètres			
		Q_e (mg/g) exp	Q_e (mg/g)	K_1	R^2
	SN°3	2,13	6,359	0,086	0,921
	SN°9	4,26	6,697	0,046	0,967
	SN°3B	4,26	0,703	0,044	0,867
	SN°9B	6,40	0,223	0,043	0,752

Modèle pseudo- second –ordre					
Support		Paramètres			
		Q_e (mg/g) exp	Q_e (mg/g)	K_2	R^2
	SN°3	2,13	2,330	0,048	0,995
	SN°9	4,26	5,601	0,005	0,966
	SN°3B	4,26	4,206	0,345	0,999
	SN°9B	6,40	6,631	7,153	0,999

X. Effet de la concentration initiale

La figure 105 illustre la variation des quantités adsorbées du bleu de méthylène sur les quatre adsorbants N°3, N°9, N°3B et N°9B. On remarque une augmentation de la capacité d'adsorption du bleu e méthylène quand la concentration initiale augmente. La saturation est atteinte successivement pour les quatre supports : 450mg/l par 3g pour le sable N°3, 500mg/l par 1,5g pour le sable N°3B, 500mg/l par 1,5g pour le sable N°9 et 380mg/l par 1g pour le sable N°9B. Les quantités adsorbées sont déterminées à partir de la méthode des restes [13, 14].

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

Avec :

Q_e : Quantité adsorbé à l'équilibre ;

C_0 : concentration initiale du soluté ;

C_e : concentration résiduelle en solution à l'équilibre ;

m : masse du support ;

V : volume de la solution.

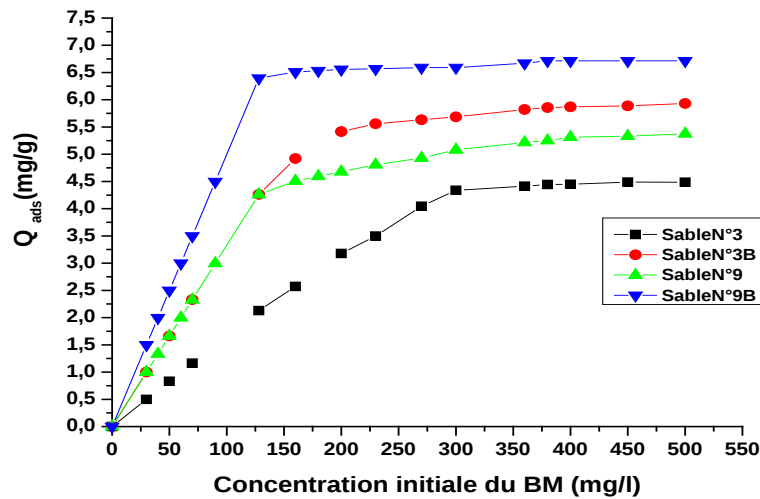


Figure 105 : Variation de la quantité adsorbée (Q_{ads}) du BM sur les sables N°3, N°9, N°3B et N°9B en fonction de la concentration initial ($m_{N°3} = 3g$, $m_{N°9} = 1,5g$, $m_{N°3B} = 1,5g$, $m_{N°9B} = 1g$, $V = 50ml$, $T = 24 \pm 1^\circ C$, $pH = 6,5$ et $TC = 1h$)

XI. Isothermes d'adsorption

❖ Le modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir est appliqué lorsque l'adsorption est en monocouche [15]. La linéarisation de l'équation de Langmuir donne la forme suivante (figure 106 et 107) :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} K_L} * \frac{1}{C_e} \quad (\text{Eq.CII.4})$$

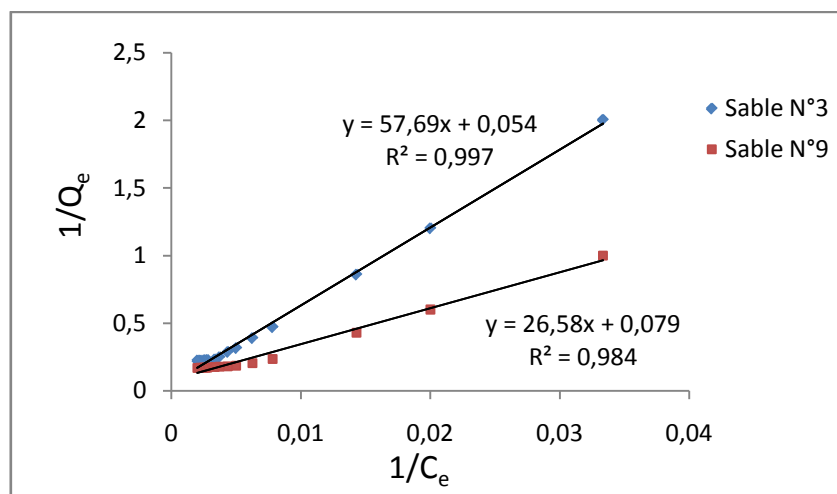


Figure 106 : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les sables N°3 et N°9

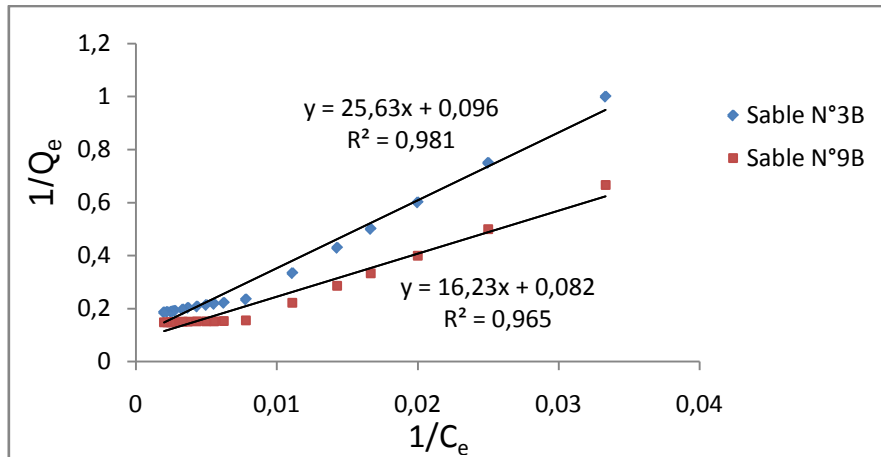


Figure 107 : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les sables N°3B et N°9B

❖ Le modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich indique que l'adsorption se fait sur une surface hétérogène par un mécanisme multicouche d'adsorption [10].

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne la forme suivante (figure 108 et 109) :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq.CII.5})$$

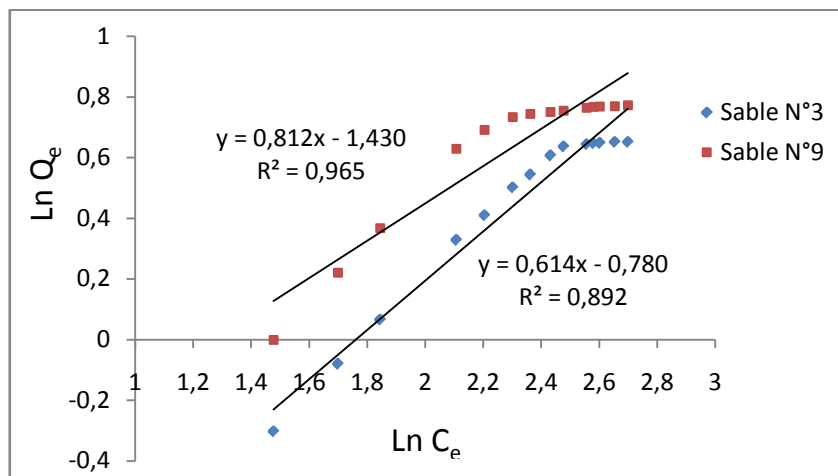


Figure 108 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les sables N°3 et N°9

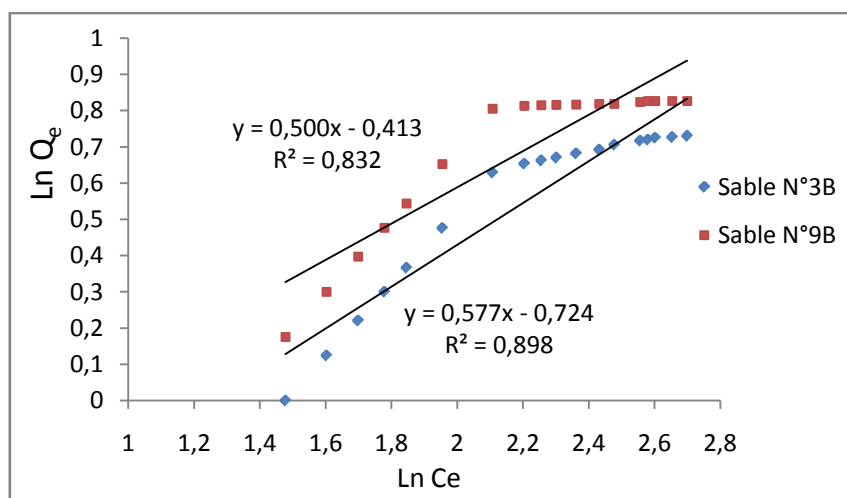


Figure 109 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les sables N°3B et N°9B

Les paramètres d'équilibres d'adsorption pour les modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les sables N°3, N°9, N°3B et N°9B sont regroupés sur le tableau 31. Pour le modèle de Freundlich on a les coefficients de corrélation pour les quatre supports n'est pas bons (N°3, N°3B et N°9B $\leq 0,89$ et N°9 $< 0,97$) par contre pour le modèle de Langmuir les valeurs de R^2 sont supérieures à 0,98 sauf le Sable N°9B ($R^2 = 0,965$).

Tableau 31 : Paramètres d'équilibres d'adsorption d'après les modèles de Langmuir et Freundlich

		Supports			
Isothermes	Paramètres	Sable N°3	Sable N°9	Sable N°3B	Sable N°9B
Freundlich	K_F (mg/g)	0,47	0,26	0,51	0,89
	n	1,63	1,23	1,73	1,99
	R^2	0,892	0,965	0,898	0,832
Langmuir	Q_{max} (mg/g)	18,28	12,64	10,37	12,08
	$K_L(\times 10^{-4})$ (L/mg)	09,48	29,75	37,61	51,01
	R^2	0,997	0,984	0,981	0,965

Le paramètre d'équilibre est calculé à partir de l'équation ((Eq.CII.6) :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Eq.CII.6})$$

Avec :

C_0 : concentration initiale en mg/l ;

K_L : constante de Langmuir en l/mg.

Les valeurs de R_L sont regroupées dans le tableau 32 :

Tableau 32 : Paramètre d'isotherme d'adsorption R_L

Paramètre	Supports			
	Sable N°3	Sable N°9	Sable N°3B	Sable N°9B
R_L	0,89	0,72	0,68	0,60

Les valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1 pour les quatre types de sables, cela signifie que les isothermes d'adsorption du BM sur les quatre adsorbants sont favorables, donc le modèle de Langmuir décrit bien ce phénomène d'adsorption.

XII. Effet de la température sur la fixation du BM et détermination des paramètres thermodynamiques.

XII.1 Effet de la température

Plusieurs études montrent que l'augmentation de la température de la solution conduit à l'augmentation de la quantité adsorbée du bleu de méthylène sur l'adsorbant [10, 16, 17]. Les résultats trouvés sur les figures 110 à 113 montrent que l'augmentation de la température favorise la fixation du bleu de méthylène sur les quatre types des sables N°3, N°9, N°3B et N°9B.

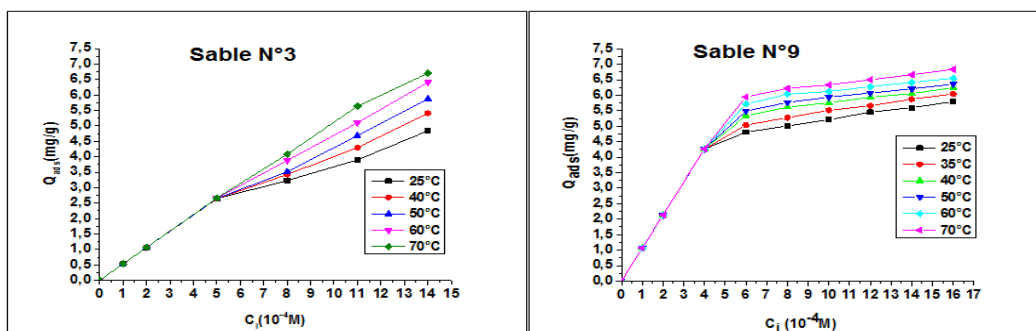


Figure 110 : Influence de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur les sables N°3 et N°9 ($m_{N^{\circ}3} = 3g$, $m_{N^{\circ}9} = 1,5g$, $V = 50\text{ ml}$, $pH = 6,5$ et Temps de contact = 60min (pour N°3) et 100min (pour N°9))

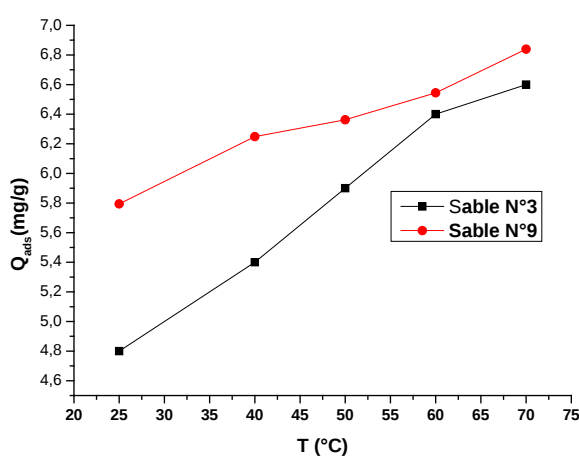


Figure 111 : Evolution de la quantité adsorbée du bleu de méthylène sur les sables N°3 et N°9 en fonction de la température ($m_{N^{\circ}3} = 3g$, $m_{N^{\circ}9} = 1,5g$, $V = 50\text{ ml}$, $pH = 6,5$ et Temps de contact = 60 min (pour N°3) et 100 min (pour N°9))

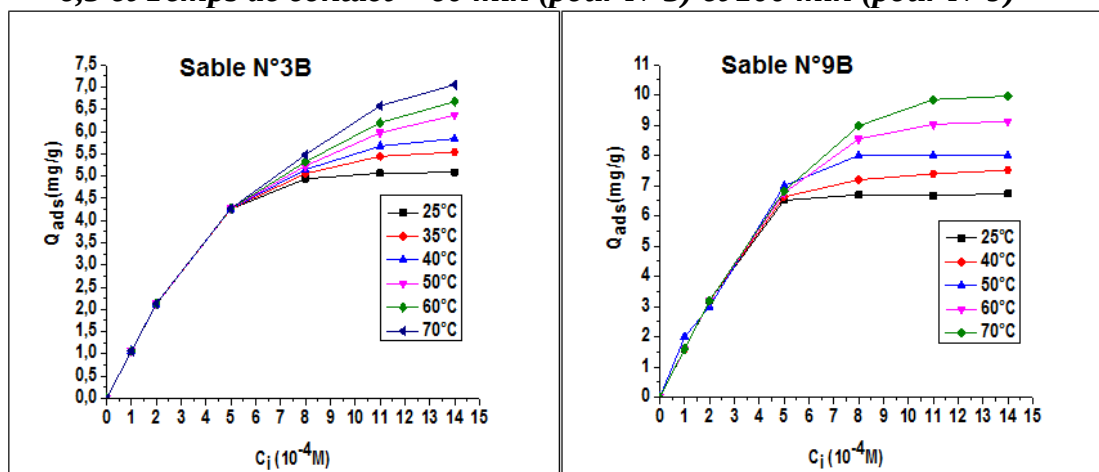


Figure 112 : Influence de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur les sables N°3B et N°9B ($m_{N^{\circ}3B} = 1,5g$, $m_{N^{\circ}9B} = 1g$, $V = 50\text{ ml}$, $pH = 6,5$ et Temps de contact = 30 min (pour N°3B) et 15 min (pour N°9B))

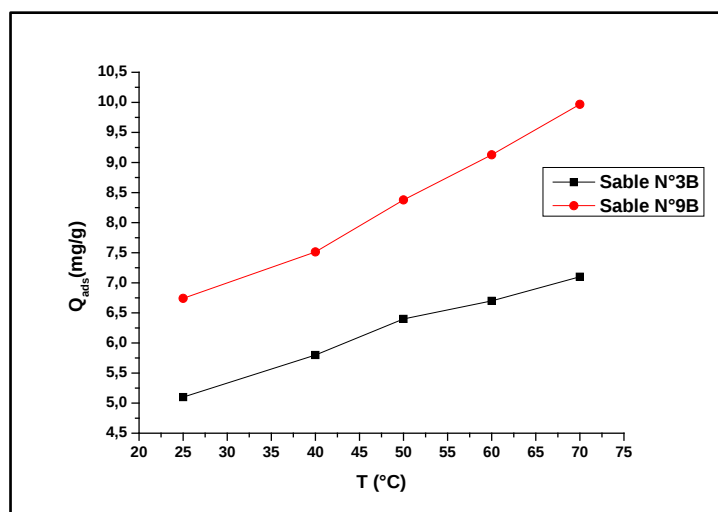


Figure 113 : Evolution de la quantité adsorbée du bleu de méthylène sur les sables N°3B et N°9B en fonction de la température ($m_{N°3B} = 1,5g$, $m_{N°9B} = 1g$, $V = 50 ml$, $pH = 6,5$ et Temps de contact = 30 min (pour N°3B) et 15 min (pour N°9B))

XII.2 Etude thermodynamique

D'après les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Eq.CII.7})$$

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{Eq.CII.8})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_d \quad (\text{Eq.CII.9})$$

$$\ln k_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (\text{Eq.CII.10})$$

On détermine les paramètres thermodynamiques suivants (figure 47 et tableau 17) :

- ✓ L'enthalpie standard ΔH° : montre si l'adsorption est exothermique ou endothermique ;
- ✓ L'enthalpie libre standard ΔG° : indique la spontanéité de la réaction d'adsorption ;
- ✓ L'entropie standard ΔS° : définit le désordre à l'interface solide-liquide.

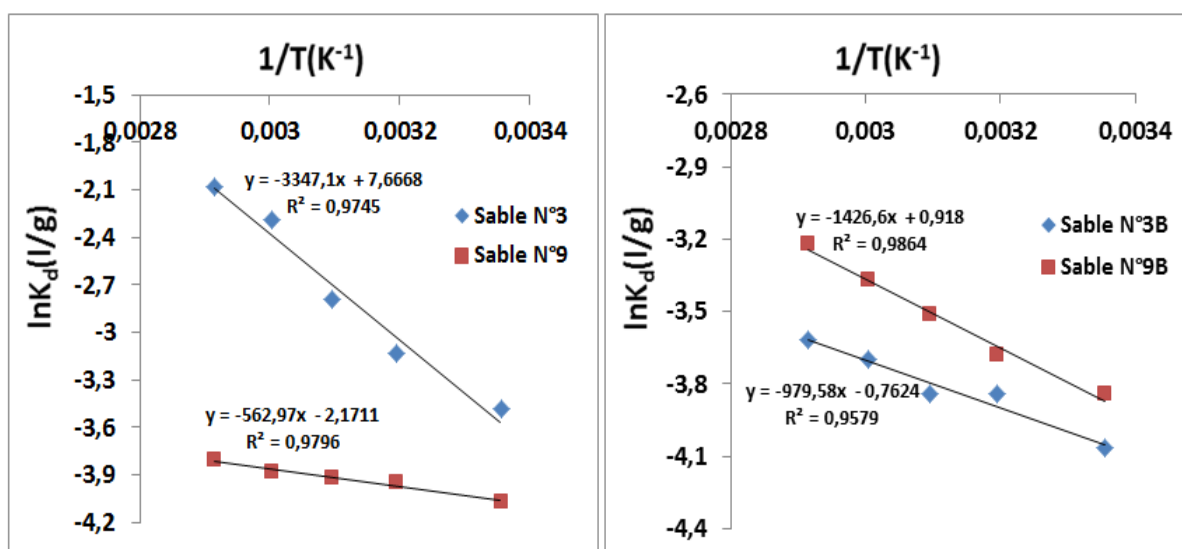


Figure 114 : Courbe de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Bleu de méthylène sur les sables N°3, N°9, N°3B et N°9B

Tableau 33 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène sur les sables N°3, N°9, N°3B et N°9B

Sable N°3					
LnK _d	T (K)	ΔS° (J/K.mole)	ΔH° (kJ/mole)	ΔG° (kJ/mole)	R ²
-3,48	298	63,74	27,82	8,62	0,974
-3,13	313			8,13	
-2,79	323			7,48	
-2,29	333			6,34	
-2,08	343			5,91	
Sable N°9					
LnK _d	T (K)	ΔS° (J/K.mole)	ΔH° (kJ/mole)	ΔG° (kJ/mole)	R ²
-4,07	298	-18,05	04,68	10,07	0,979
-3,95	313			10,27	
-3,92	323			10,53	
-3,88	333			10,73	
-3,80	343			10,84	

Sable N°3B					
LnKd	T (K)	ΔS° (J/K.mole)	ΔH° (kJ/mole)	ΔG° (kJ/mole)	R ²
-4,06	298	- 06,34	08,14	10,06	0,957
-3,84	313			10,00	
-3,84	323			10,32	
-3,70	333			10,23	
-3,61	343			10,30	
Sable N°9B					
LnKd	T (K)	ΔS° (J/K.mole)	ΔH° (kJ/mole)	ΔG° (kJ/mole)	R ²
-3,84	298	07,63	11,86	9,51	0,986
-3,68	313			9,57	
-3,51	323			9,42	
-3,37	333			9,33	
-3,22	343			9,17	

Les résultats indiqués sur le tableau 33 montrent que les valeurs de l'enthalpie standard ΔH° pour les quatre supports sont positives, cela signifie que les réactions mises en jeu sont endothermiques. Les valeurs de l'enthalpie libre standard ΔG° pour les quatre adsorbants sont positives, donc les réactions d'adsorption ne sont pas spontanées. Pour les sables N°9 et N°3B on a les valeurs de l'entropie standard qui sont négatives, ce qui nous permet de conclure qu'il y a un ordre à l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption, par contre un désordre à l'interface solide-liquide pour les réactions concernant les sables N°3 et N°9B, car les valeurs de l'entropie standard sont positives.

XIII. Conclusion

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les dix types des sables prélevés dans les régions du sud du Maroc et de la région du Souss-Massa-Draa, nous a permis de choisir les supports ayant une capacité maximale d'adsorption du bleu de méthylène.

Nous avons constaté que le sable de Zagora ([Sable N°3] prélevé à AZLAG/20 km de Zagora vers Agdz) et le sable d'Assa-Zag ([Sable N°9] prélevé à l'entrée de la ville d'Assa), ont les meilleures quantités adsorbées, 2,13 mg/g pour le sable N°3 et 4,27 mg/g pour le sable N°9. En ce qui concerne les conditions du milieu réactionnel, on remarque que l'élimination du colorant testé est meilleure quand le pH du milieu augmente, ainsi que l'augmentation de la température favorise la réaction d'adsorption du BM sur les deux supports. NaCl (force ionique) n'a pratiquement aucune influence sur le processus d'adsorption pour les deux adsorbants. La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les deux types de sables est le pseudo-second ordre, ainsi que le modèle de Langmuir décrit le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur les sables choisis. Les paramètres thermodynamiques montrent que les réactions d'adsorption du bleu de méthylène sur les sables N°3 et N°9 sont endothermiques et la fixation du colorant sur les deux supports n'est pas spontanée avec un désordre au bord de l'interface solide-liquide du sable N°3.

Les sables N°3 et N°9 ayant subis à un broyage contiennent de grains très fins inférieurs à 10 μ m, cela donne une augmentation de la surface spécifique. Les quantités adsorbées du bleu de méthylène sur ces sables broyés sont deux fois supérieure pour le sable N°3 et une fois et demi plus importante pour le sable N°9. L'augmentation de la température de 25°C à 70°C a un effet très favorable sur l'adsorption du bleu de méthylène sur ces nouveaux supports, la quantité adsorbée du BM sur le sable N°3B passe de 5,08 mg/g à 7,05 mg/g et de 6,74 mg/g à 9,96 mg/g pour le sable N°9B. La cinétique d'adsorption sur les adsorbants N°3B (40 min) et N°9B (4 min) est très rapide par rapport aux sables brutes N°3 (60 min) et N°9 (80 min). le modèle de Langmuir décrit bien le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur les deux supports N°3B et N°9B.

XIV. Références bibliographiques

- [1] R. Desjardins : Traitement des eaux, 2^{ème} édition revue et enrichie. (1997).
- [2] C. Kaewprasit, E. Hequet, N. Abidi, J. P. Gurlot, J. Cotton Sci. 2 (1998) 164-173.
- [3] W. J. Masschelein, Traitement de l'eau par échanges ioniques. Version française de l'ouvrage américain Unit Processes in Drinking Water Treatment. Édition CEBEDOC (Liège, Belgique). (1996) p 481-495.
- [4] B. K. Schtoth, G. Sposito, Clays and Clay Min. 45(1997) 85-91.
- [5] M. Ez-zahery, R. Aba-Aaki, S. Et-taleb, M. Raji, N. El Alem, Phys. Chem. News 58 (2011) 06-11.
- [6] M. Abbaz, R. Aba aaki, R. El haouti, S. Et-taleb, M. Ez-zahery, S. Lhanafi, N. El alem, J. Mater. Environ. Sci. 5 (S2) (2014) 2418-2425.
- [7] M. El Haddad, R. Mamouni, N. Saffaj, S. Lazar, Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences. 12 (2012) 48–54.
- [8] C. H. Weng, Y. F. Pan, Journal of Hazardous Materials. 144 (2007) 355–362.
- [9] W. T. Tsai, H. C. Hsu, T. Yi. Su, K.Yu. Lin, C. L. Ming, T.H. Dai, Journal of Hazardous Materials. 147 (2007) 1056–1062.
- [10] Y. Miyah, M. Idrissi, F. Zerrouq, J. Mater. Environ. Sci. 6 (3) (2015) 699-712.
- [11] M. Laabd, A. EL Jaouhari, H. Chafai, N. Aarab, M. Bazzaoui, A. Albourine, J. Mater. Environ. Sci. 6 (4) (2015) 1049-1059.
- [12] E. Errais, J. Duplay, F. Darragi, I. M'Rabet, A. Aubert, F. Huber, G. Morvan, Désalination. 275 (2011) 74–81.
- [13] M. Erdem, A. Ozverdi, Sep. Purif. Technol. 42 (2005) 259-264.
- [14] O. Gercel, H. F. Gercel, J. Chem. Eng. 132 (1–3) (2007) 289-297.
- [15] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361-1403.
- [16] M. H. Karaoglu, M. Dogan, M. Alkan, desalination. 256 (2010) 154-165.
- [17] Z. Al-qodah, Water. Res. 34 (17) (2000) 4295-4303.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La première partie de ce travail traite l'étude du phénomène du colmatage du massif filtrant dans le procédé d'infiltration-percolation de la station d'épuration des eaux usées de BENSERGAO et son influence sur la performance du système. Ce phénomène modifie le fonctionnement du procédé, il diminue son rendement au niveau de la vitesse d'écoulement et la qualité des eaux épurées. Les deux massifs filtrants utilisés sont le sable vierge et le sable déjà utilisé de la station de BENSERGAO. Les résultats moyens des paramètres les plus importants obtenus pour les deux massifs sont :

- Le temps d'écoulement est 144,90 min pour le sable vierge et 196 min pour le sable déjà utilisé.
- L'abattement de DBO_5 est de 98% pour le sable vierge et de 94% pour le sable déjà utilisé.
- L'abattement de DCO est de 94% pour le sable vierge et de 89% pour le sable déjà utilisé.
- L'abattement des MES est de 98% pour le sable vierge et de 95% pour le sable déjà utilisé.
- La valeur de la conductivité des eaux épurées par le sable vierge est égale à 1263mg/l et 1578,94mg/l pour celles épurées par le sable déjà utilisé, avec une valeur de 1362mg/l pour les eaux décantées.
- L'abattement de 96% des orthophosphates pour le sable vierge et 66% pour le sable déjà utilisé.
- L'élimination du phosphore total atteint une valeur de 93% pour le sable vierge et 66% pour le sable déjà utilisé.
- L'abattement de l'azote ammoniacal est de 99,18% pour le sable vierge et 99,86% pour le sable déjà utilisé.
- L'augmentation du NO_3^- est de 96,97% pour le sable vierge et 98,06% pour le sable déjà utilisé.
- La concentration des nitrites est de 0,22mg/l pour les eaux épurées par le sable vierge et 1,02mg/l pour les eaux épurées par le sable déjà utilisé, avec l'absence des NO_2^- dans les eaux décantées.

La deuxième partie a pour objectif l'élimination du bleu de méthylène par le procédé d'adsorption sur différents types de sables du Maroc {Sahara (Assa, Eddakhla, Tarfaya et Boujdour), la région du sous massa (Bensergao) et la région de Draa Tafilalet (Zagora)}. Les sables provenant de Bensergao sont les mêmes sables qui remplissent les colonnes précédents afin de valoriser le sable colmaté.

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène montre que la capacité d'adsorption à l'équilibre pour les différents types de sables atteint des valeurs comprises entre 0,53 mg/g et 4,27 mg/g:

L'influence de la température et du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les différents sables, montre une augmentation de la quantité adsorbée du bleu de méthylène sur ces supports.

Les enthalpies standards ΔH° sont positives ce qui montre que les réactions misent en jeu sont de types endothermiques.

Les sables N°3 et N°9 ayant subi un broyage présentent des quantités adsorbées importantes, elles sont respectivement de 4,27mg/g et 6,40mg/g.

Une agitation de 8 min est suffisante pour atteindre l'équilibre pour le sable N°9 Broyé, par contre pour l'atteindre avec le sable N°9 brute il faut 80 min, ce résultat présente un intérêt au niveau économique.

Les perspectives à long terme :

- ❖ Etude du traitement du colmatage du massif filtrant ;
- ❖ Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les sables prélevés dans d'autres régions du Maroc (tableau 3 et figure 9 voir l'annexe) ;
- ❖ Etude de l'effet de la granulométrie du sable sur l'adsorption du bleu de méthylène ;
- ❖ Etude de l'adsorption d'un colorant anionique sur ces types de sables ;
- ❖ Analyse thermogravimétrique des sables ;
- ❖ L'étude de la désorption du bleu de méthylène c'est-à-dire le degré de solidité de rétention du BM sur les sables.

Annexe

ANNEXE



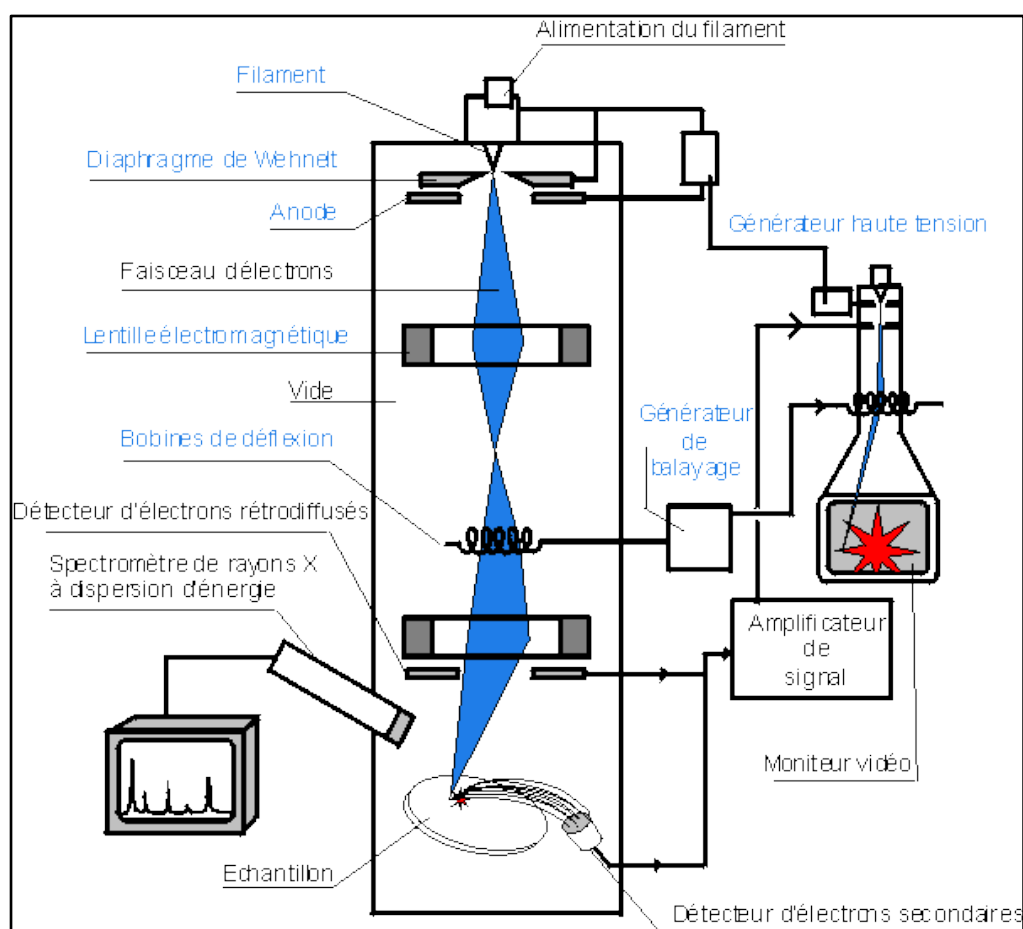
Figure 1 : La station pilote utilisée dans l'étude qui est installée à la faculté des sciences d'Agadir



Figure 2 : Les deux types de sable de BENSERGAO qui sont utilisés comme massif filtrant.



Figure 3 : Le prélèvement des eaux usées dans la station d'épuration de



BENSERGAO.

Figure 4 : Schéma simplifié de la microscopie électronique à balayage

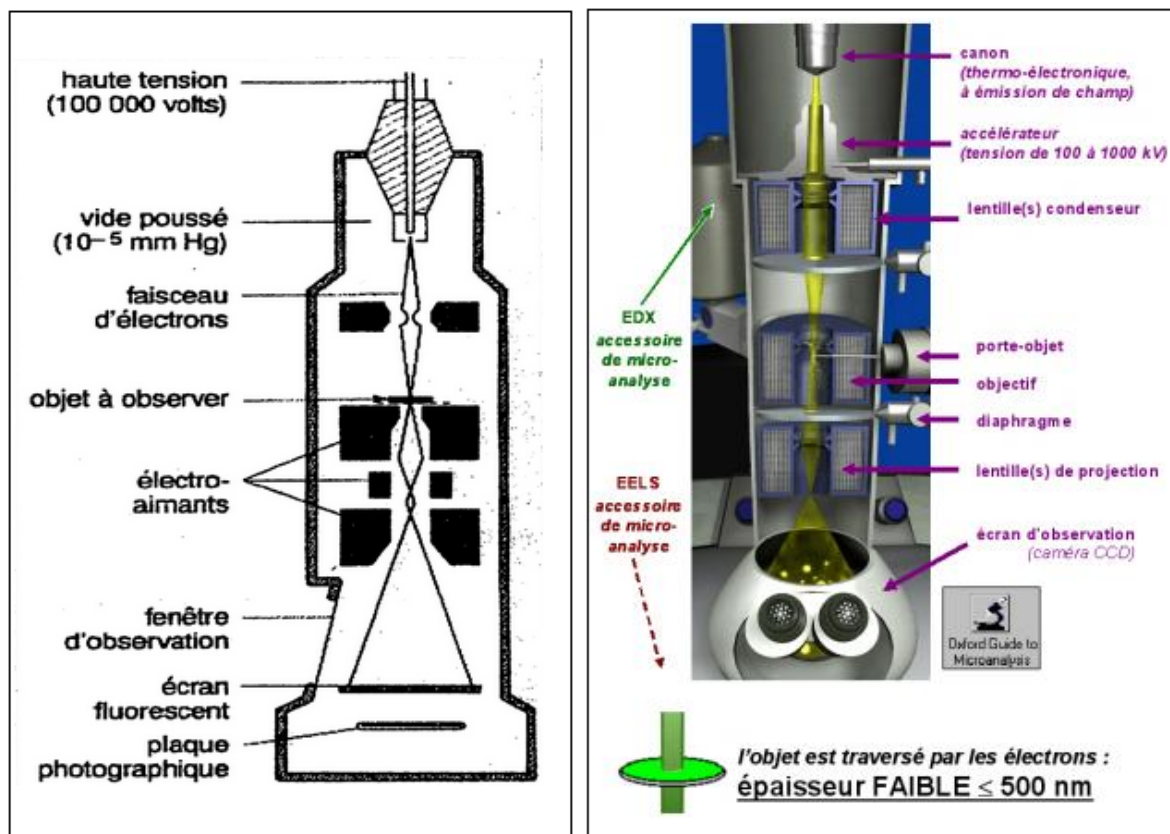


Figure 5 : Schéma simplifié de la microscopie électronique en transmission

Tableau 1 : Les valeurs des paramètres physico-chimiques des eaux (ED), des eaux (EESV) et des eaux (EESU).

Paramètres	Eaux	11/08/13	17/08/13	25/08/13	31/08/13	07/09/13	14/09/13	21/09/13	28/09/13
pH	E-D	07.32	07.45	07.50	07.34	07.49	07.46	07.81	07.57
	E-G	08.03	07.95	08.18	08.18	08.16	08.21	08.19	08.07
	E-U	08.16	08.15	08.26	08.44	08.41	08.50	08.41	08.27
Température	E-D	25.70	27.80	26.10	25.90	25.40	24.70	26.10	24.60
	E-G	23.30	26.00	25.50	24.90	23.20	23.90	24.80	23.40
	E-U	25.30	27.70	25.80	25.60	24.40	24.60	25.90	23.60
Conductivité (µS/cm)	E-D	1335	1140	1118	1493	1439	1381	1425	1187
	E-G	1318	1122	1098	1489	1420	1300	1260	1040
	E-U	1370	1788	1135	1562	1446	1414	1427	1197
Turbidité (NTU)	E-D	60.92	64.78	137.4	31.05	59.86	26.88	70.28	43.25
	E-G	04.50	05.50	04.38	03.96	02.30	01.81	02.97	02.79
	E-U	08.62	09.31	07.53	06.26	05.46	02.15	04.49	03.27
DCO (mg/l)	E-D					292	356	228	326
	E-G					61	52	3	58
	E-U					89	79	9	60
O ₂ Dissous (mg/L)	E-D		00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
	E-G		05.67	05.89	05.65	04.54	06.85	05.04	01.81
	E-U		05.32	05.53	05.05	04.54	06.45	04.16	00.80
NH ₄ ⁺ (mg/l)	E-D					175	112.5	105	120

	E- G				02.00	03.00	01.00	01.75	02.50
	E- U				00.15	00.2	00.18	00.20	00.15
NO ₃ ⁻ (mg/l)	E-D		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	E-G		24,68	25,23	62,35	72,39	63,01	48,33	43,91
	E-U		24,77	25,40	69,49	76,35	66,58	54,45	57,38
NO ₂ ⁻ (mg/l)	E-D			0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	E-G			0,09	0,02	0,10	0,11	0,01	1,23
	E-U			0,30	0,17	0,13	0,23	0,02	3,08
TH (mg/l)	E-D		640,05	450,68	440,50	431,18	424,93	424,93	459,18
	E-G		1249,27	672,46	681,33	672,19	643,83	540,82	681,93
	E-U		952,98	562,46	521,25	515,44	473,70	482,19	583,93
Ca ²⁺ (mg/l)	E-D		435,12	244,67	312,85	298,60	224,52	236,66	255,34
	E-G		1148,04	550,78	580,82	572,16	494,83	382,69	489,77
	E-U		838,36	400,98	402,19	392,41	292,77	304,60	409,60
Mg ²⁺ (mg/l)	E-D		204,93	206,01	127,65	132,58	200,41	188,27	203,84
	E-G		101,23	121,68	100,51	100,03	149	158,13	192,16
	E-U		114,62	161,48	119,06	123,03	180,93	177,59	174,33
TA(mg/l)	E-D		00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
	E-G		30.81	53.91	46.20	23.11	38.51	25.30	28.42
	E-U		46.21	69.31	61.61	29.11	77.02	30.81	46.21
TAC (mg/l)	E-D		1932,47	2070,50	2208,54	2015,29	1946,27	1973,88	1904,86
	E-G		938,63	1325,12	1062,86	1173,28	1159,48	745,38	717,77
	E-U		966,23	1628,79	1269,91	1545,97	1449,35	1131,87	1366,53
PT (mg/l)	E-D				55.27	32.79	32.55	61.12	50.12
	E-G				02.46	02.46	03.04	03.04	03.63
	E-U				16.39	14.64	22.48	16.28	11.01
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	E-D			5,27	4,05	8,77	14,06	8,68	11,37
	E-G			0,16	0,14	0,69	0,69	0,80	0,01
	E-U			1,94	2,02	6,44	4,81	5,14	7,33
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	E-D		57.00	179.00	201.00	169.00	144.00	169.00	114.00
	E-G		49.00	121.00	131.00	109.00	114.00	84.50	59.00
	E-U		161.00	262.00	207.00	234.00	149.00	219.00	294.00
Cl ⁻ (mg/l)	E-D		389.99	319.08	343.90	310.22	310.22	327.94	319.08
	E-G		283.63	354.53	347.44	301.35	327.94	336.81	345.66
	E-U		301.35	425.44	340.35	319.10	319.10	257.04	327.94
Na ⁺ (mg/l)	E-D					82,00	79,00	74,00	74,00
	E-G					76,00	76,00	67,00	59,00
	E-U					79,00	77,00	72,00	73,00
k ⁺ (mg/l)	E-D					26,10	27,80	24,30	26,30
	E-G					18,70	25,10	23,10	15,30
	E-U					25,90	26,70	23,50	25,40
L'écoulement (min)	E-G	141,00	115,00	126,00	135,00	126,00	144,00	125,00	118,00
	E-U	189,00	167,00	177,00	182,00	191,00	199,00	192,00	182,00

Suit du Tableau 1 : Les valeurs des paramètres physico-chimiques des eaux (ED), des eaux (EESV) et des eaux (EESU).

Paramètres	Eaux	05/10/13	12/10/13	19/10/13	26/10/13	02/11/13	12/11/13	19/11/13	26/11/13
pH	E-D	07.89	07.60	07.67	07.61	07.68	07.70	07.83	07.75
	E-G	08.25	08.34	08.18	08.22	08.39	08.44	08.49	08.07
	E-U	08.46	08.54	08.30	08.49	08.64	08.61	08.62	08.61
Température	E-D	24.80	24.10	25.10	22.00	24.50	22.90	19.30	19.50
	E-G	23.60	23.00	24.60	20.60	23.50	20.50	17.40	18.20
	E-U	24.50	23.10	24.60	20.80	23.50	21.80	17.60	18.50
Conductivité (µS/cm)	E-D	1316	1354	1313	1396	1368	1379	1273	1239
	E- G	1214	1223	1288	1336	1310	1216	1191	1123
	E- U	1433	1416	1460	1886	1492	1784	1646	1286
Turbidité (NTU)	E-D	135.20	102.00	179.40	56.53	32.32	124.10	99.50	144.50
	E- G	03.26	02.24	01.63	02.12	03.28	01.06	00.86	01.09
	E- U	08.67	04.30	02.10	02.83	06.40	04.30	01.69	01.58
DBO ₅ (mg/l)	E-D	391	388	438	271	66	104	450	135
	E-G	6	5	7	2	3	4	5	1
	E-U	23	39	18	7	10	10	6	3
DCO (mg/l)	E-D	341	295	335	434	434	327	613	593
	E-G	16	18	10	4	26	23	10	42
	E-U	38	40	23	14	76	36	23	62
O ₂ Dissous (mg/L)	E-D	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
	E-G	08.26	07.46	07.66	07.66	05.44	08.06	08.06	07.66
	E-U	08.16	07.06	05.64	07.25	04.64	08.06	08.06	07.66
NH ₄ ⁺ (mg/l)	E-D	127,25	266,60	298,35	127,45	211,50	346,75	292,45	289,25
	E-G	3,00	1,50	2,00	101,00	112,50	105,00	95,50	97,75
	E-U	0,13	0,70	0,20	2,00	3,00	1,00	1,75	2,50
NO ₃ ⁻ (mg/l)	E-D	6,13	0,31	0,53	15,23	0,00	1,06	11,16	0,00
	E-G	54,25	94,75	111,87	118,43	92,42	88,73	92,35	94,62
	E-U	122,76	120,76	116,95	121,71	110,19	101,51	100,66	109,71
NO ₂ ⁻ (mg/l)	E-D	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	E-G	2,19	1,55	0,05	0,11	0,24	0,06	0,03	0,22
	E-U	5,21	5,42	1,32	1,16	2,98	0,18	0,08	0,72
TH (mg/l)	E-D	412,05	386,30	399,18	527,94	476,44	460,55	376,00	480,55
	E-G	540,82	540,82	643,83	605,20	798,35	643,83	746,85	648,99
	E-U	424,93	476,44	592,33	579,45	523,42	566,57	525,37	643,83
Ca ²⁺ (mg/l)	E-D	184,36	192,38	198,39	240,47	180,39	280,71	180,76	176,34
	E-G	408,80	394,44	492,77	432,85	546,82	528,96	590,25	404,60
	E-U	280,55	302,38	399,66	314,60	252,69	412,77	352,53	368,95
Mg ²⁺ (mg/l)	E-D	227,69	193,92	200,79	287,47	296,05	179,84	195,24	304,21
	E-G	132,02	146,38	151,06	172,35	251,53	114,87	156,6	244,39
	E-U	144,38	174,06	192,67	264,85	270,73	153,8	172,84	274,88
TA(mg/l)	E-D	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
	E-G	15.40	23.11	38.51	46.21	15.40	46.21	15.40	30.81
	E-U	46.21	46.21	77.02	107.82	92.42	56.21	61.61	77.02
TAC (mg/l)	E-D	1545,98	1794,44	1849,65	1960,08	1739,22	1656,40	2015,29	4693,14
	E-G	1021,45	869,61	552,14	1021,45	911,02	1187,09	960,17	2401,78
	E-U	1463,16	1242,30	966,23	1435,55	1104,27	1214,70	1076,66	2898,70

PT (mg/l)	E-D	54.33	47.54	48.48	35.36	40.52	47.54	53.63	49.18
	E-G	03.04	03.16	04.10	04.68	02.34	02.46	04.45	02.69
	E-U	11.36	13.00	10.89	10.54	12.76	21.19	20.02	14.05
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	E-D	12,55	15,59	10,80	15,24	9,29	8,24	8,85	6,03
	E-G	0,12	0,95	0,50	0,82	0,81	0,59	0,17	0,18
	E-U	2,24	2,67	2,92	2,52	3,19	2,15	2,58	2,22
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	E-D	190	160	140	130	110	125	490	400
	E-G	100	130	105	125	85	70	395	355
	E-U	355	250	200	235	120	250	600	435
Cl ⁻ (mg/l)	E-D	177.27	230.45	283.63	283.63	177.27	301.35	194.99	168.40
	E-G	283.63	265.90	265.90	248.17	248.17	301.35	265.90	177.27
	E-U	319.08	248.17	265.90	301.35	407.71	336.81	372.26	177.27
Na ⁺ (mg/l)	E-D	77,00	75,00	78,00	78,00	162,00	160,00	160,00	147,00
	E-G	62,00	58,00	74,00	75,00	140,00	148,00	87,00	75,00
	E-U	76,00	66,00	76,00	77,00	150,00	159,00	97,00	144,00
k ⁺ (mg/l)	E-D	27,50	25,10	26,70	25,30	26,70	26,90	27,90	28,20
	E-G	20,30	16,80	25,10	24,70	20,40	25,60	25,20	23,90
	E-U	25,20	21,00	26,00	25,00	25,00	26,40	27,00	24,60
L'écoulement (min)	E-G	128,00	138,00	132,00	139,00	115,00	149,00	181,00	121,00
	E-U	192,00	198,00	190,00	183,00	168,00	206,00	220,00	196,00

Suit du Tableau 1 : Les valeurs des paramètres physico-chimiques des eaux (ED), des eaux (EESV) et des eaux (EESU).

Paramètres	Eaux	03/12/13	10/12/13	17/12/13	24/12/13	31/12/13	07/01/14	14/01/14	21/01/14
pH	E-D	07.78	07.82	07.67	07.38	07.82	07.74	07.96	07.85
	E-G	08.47	08.36	08.60	08.61	08.50	08.41	08.52	08.43
	E-U	08.60	08.68	09.01	08.77	08.74	08.73	08.72	08.70
Température	E-D	23.80	19.70	18..20	18.50	17.40	19.00	19.00	17.60
	E-G	21.04	17.80	17.60	17.40	16.00	17.30	17.10	16.30
	E-U	22.10	18.90	17.90	17.50	16.30	18.20	18.70	16.70
Conductivité (µS/cm)	E-D	1216	1147	1113	1044	1147	1302	1434	1494
	E- G	1131	1082	1108	1024	1099	1052	1363	1256
	E- U	1283	1262	1316	1167	1279	1314	1932	1820
Turbidité (NTU)	E-D	141.30	105.10	112.60	108.50	174.90	159.10	409.90	185.30
	E- G	02.32	01.27	00.59	00.60	00.58	01.04	00.14	00.87
	E- U	04.81	01.65	01.89	01.23	01.23	01.49	00.90	02.08
DBO ₅ (mg/l)	E-D							180	140
	E-G							12	10
	E-U							26	12
DCO (mg/l)	E-D	602	475	760	273	256	312	166	274
	E-G	40	7	29	16	55	33	32	7
	E-U	66	15	63	34	75	72	41	19
O ₂ Dissous (mg/L)	E-D	00.54	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
	E-G	09.67	08.06	08.05	08.46	08.46	09.47	08.26	08.25
	E-U	08.46	08.06	08.05	08.46	08.46	09.47	08.26	08.25
NH ₄ ⁺ (mg/l)	E-D	175,00	170,00	165,45	169,55	156,22	144,54	143,75	175,00
	E-G	2,50	1,00	0,55	0,50	2,00	0,75	1,50	1,00

	E-U	0,15	0,20	0,05	0,15	0,18	0,15	0,90	0,48
NO ₃ ⁻ (mg/l)	E-D	0,00	0,00	2,55	4,72	3,86	0,00	0,00	0,00
	E-G	84,81	65,71	107,56	43,93	89,16	113,56	123,99	181,92
	E-U	103,08	214,60	221,81	98,76	101,73	231,03	240,41	239,90
NO ₂ ⁻ (mg/l)	E-D	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	E-G	0,04	0,04	0,03	0,01	0,03	0,03	0,04	0,04
	E-U	0,10	2,48	2,57	0,02	0,05	1,95	0,06	0,06
TH (mg/l)	E-D	257,23	277,23	268,14	265,11	271,17	275,71	266,62	383,29
	E-G	493,86	515,07	552,94	483,25	507,49	480,22	457,50	592,33
	E-U	302,98	477,20	499,92	431,37	495,75	354,11	392,74	527,94
Ca ²⁺ (mg/l)	E-D	117,88	146,17	144,28	139,57	128,25	134,85	129,19	208,41
	E-G	375,19	408,58	443,48	379,72	393,67	367,27	351,72	484,75
	E-U	178,88	353,87	385,30	312,29	359,76	224,09	264,86	368,56
Mg ²⁺ (mg/l)	E-D	139,35	131,06	123,86	125,54	142,92	140,86	137,43	174,88
	E-G	118,67	106,49	109,46	103,53	113,82	112,95	105,78	107,58
	E-U	124,1	123,33	114,62	119,08	135,99	130,02	127,88	159,38
TA(mg/l)	E-D	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
	E-G	00.00	61.61	46.21	46.21	15.40	41.26	30.81	30.81
	E-U	46.21	77.02	92.42	77.02	61.61	85.57	77.02	61.61
TAC (mg/l)	E-D	3864,93	4389,60	1932,47	1960,08	2291,36	2123,59	1794,43	1794,44
	E-G	2484,60	2788,28	1352,73	1490,76	1104,27	1281,74	1352,72	1049,05
	E-U	2567,42	3395,62	1490,76	1822,04	2070,50	1482,58	1380,34	1435,55
PT (mg/l)	E-D	47.31	34.89	48.01	49.88	44.03	44.26	44.03	42.15
	E-G	02.93	02.81	03.40	02.93	04.57	03.16	02.93	05.85
	E-U	15.22	16.98	17.10	19.20	10.30	17.10	12.18	17.21
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	E-D	6,18	6,18	7,58	7,21	7,21	7,85	8,07	6,91
	E-G	0,21	0,37	0,45	0,34	0,23	0,28	0,67	0,59
	E-U	2,08	2,32	3,33	3,87	3,01	3,49	2,63	2,18
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	E-D	410	265	545	385	500	345	570	550
	E-G	275	245	185	295	450	140	275	455
	E-U	700	490	705	515	805	390	620	690
Cl ⁻ (mg/l)	E-D	159.54	301.35	248.17	239.31	256.90	265.90	248.17	248.17
	E-G	177.26	283.63	274.76	248.17	256.90	248.17	248.17	265.90
	E-U	177.26	248.17	292.49	239.31	256.90	265.90	248.17	248.17
Na ⁺ (mg/l)	E-D	140,00	148,00	141,00	142,00	144,00	142,00	138,00	144,00
	E-G	82,00	97,00	112,00	105,00	87,00	90,00	95,00	134,00
	E-U	133,00	136,00	133,00	139,00	132,00	137,00	103,00	139,00
k ⁺ (mg/l)	E-D	27,70	27,90	26,80	25,60	25,80	27,10	29,40	29,40
	E-G	18,90	23,20	22,30	22,70	22,60	23,50	25,50	23,80
	E-U	24,80	25,20	25,70	23,70	25,50	26,20	25,70	27,30
L'écoulement (min)	E-G	66,00	168,00	72,00	187,00	195,00	169,00	193,00	130,00
	E-U	118,00	230,00	125,00	204,00	198,00	192,00	253,00	182,00

Suit du Tableau 1 : Les valeurs des paramètres physico-chimiques des eaux (ED), des eaux (EESV) et des eaux (EESU).

Paramètres	Eaux	28/01/14	04/02/14	11/02/14	18/02/14	25/02/14	04/03/14	11/03/14
pH	E-D	07.79	07.79	07.69	07.91	07.76	07.68	07.78
	E-G	08.54	08.57	08.51	08.46	08.56	08.41	08.56
	E-U	08.87	08.73	08.67	08.70	08.77	08.68	08.78
Température	E-D	15.70	16.60	18.20	18.40	17.50	18.00	18.70
	E-G	14.30	16.20	16.70	16.50	16.00	17.10	17.00
	E-U	14.90	16.30	17.60	17.40	16.80	17.20	17.10
Conductivité (µS/cm)	E-D	1247	1609	1661	1624	1654	1609	1763
	E-G	1121	1259	1430	1606	1506	1534	1644
	E-U	1273	1663	1816	2260	2270	2270	2280
Turbidité (NTU)	E-D	45.72	124.30	139.90	121.30	117.10	131.70	141.90
	E-G	00.45	00.12	00.80	00.74	01.11	00.81	01.08
	E-U	01.65	00.62	01.95	01.27	03.04	01.88	03.38
DBO ₅ (mg/l)	E-D	115	270	240	250	200	160	190
	E-G	2	4	8	9	8	6	6
	E-U	4	6	10	11	10	10	8
DCO (mg/l)	E-D	213	614	460	564	511	504	988
	E-G	18	17	26	14	23	28	25
	E-U	26	39	36	25	49	49	98
O ₂ Dissous (mg/L)	E-D	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
	E-G	08.86	08.05	08.46	08.06	08.63	08.86	07.25
	E-U	08.86	08.05	08.46	08.06	08.63	08.86	07.25
NH ₄ ⁺ (mg/l)	E-D	127,25	266,60	298,35	127,45	211,50	346,75	292,45
	E-G	3,00	1,50	2,00	1,75	2,50	1,00	1,50
	E-U	0,13	0,70	0,20	0,15	0,80	0,50	0,50
NO ₃ ⁻ (mg/l)	E-D	0,00	0,00	9,97	0,00	0,00	15,69	13,57
	E-G	159,61	66,34	120,51	133,07	130,55	102,92	187,55
	E-U	244,30	110,18	276,63	258,96	213,49	251,09	283,83
NO ₂ ⁻ (mg/l)	E-D	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	E-G	0,01	0,02	0,03	0,04	0,01	0,02	0,01
	E-U	0,07	0,04	0,55	0,57	0,02	0,04	0,06
TH (mg/l)	E-D	299,04	463,56	643,83	566,57	409,04	347,67	489,31
	E-G	566,57	695,34	1390,68	811,23	656,71	836,98	811,23
	E-U	515,07	605,20	1094,52	605,20	579,45	566,57	630,96
Ca ²⁺ (mg/l)	E-D	120,24	232,45	439,11	184,36	248,49	180,45	332,85
	E-G	413,00	520,63	1245,85	490,21	548,88	689,03	693,16
	E-U	352,53	392,61	920,60	376,74	436,66	412,67	504,99
Mg ²⁺ (mg/l)	E-D	178,8	231,11	204,72	382,21	160,55	167,22	156,46
	E-G	153,57	174,71	144,83	321,02	107,83	147,95	118,07
	E-U	162,54	212,59	173,92	228,46	142,79	153,9	125,97
TA(mg/l)	E-D	00.00	00.00	00.00	00.00	000.00	00.00	00.00
	E-G	15.40	30.81	19.25	38.51	57.76	38.51	38.51
	E-U	77.02	61.61	38.51	57.76	77.02	57.76	57.76
	E-D	1822,04	2236,14	1276,81	2277,55	2760,68	2415,59	2691,65

TAC (mg/l)	E-G	828,20	1131,87	483,12	1276,81	1449,35	1311,32	1276,81
	E-U	855,81	1352,72	1035,25	1483,86	1932,47	1863,45	1449,35
PT (mg/l)	E-D	41.45	57.85	62.06	60.19	63.70	48.95	59.02
	E-G	04.92	04.10	04.80	02.58	03.40	02.58	05.74
	E-U	17.45	14.64	17.45	18.03	18.97	16.86	17.92
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	E-D	7,77	8,29	10,55	9,49	10,41	11,52	12,53
	E-G	0,56	0,09	0,25	0,01	0,50	0,56	0,71
	E-U	2,93	3,26	1,78	1,60	2,40	1,41	1,19
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	E-D	110	312	246	192	194	188	188
	E-G	68	180	134	122	116	126	146
	E-U	154	526	688	218	200	592	342
Cl ⁻ (mg/l)	E-D	265.90	319.08	407.71	336.81	407.72	389.98	443.17
	E-G	230.45	239.31	283.63	336.81	336.80	301.35	372.26
	E-U	230.45	239.31	283.63	336.81	336.80	301.35	354.53
Na ⁺ (mg/l)	E-D	124,00	149,00	157,00	151,00	154,00	155,00	157,00
	E-G	101,00	119,00	131,00	146,00	147,00	145,00	152,00
	E-U	118,00	122,00	145,00	148,00	150,00	148,00	155,00
k ⁺ (mg/l)	E-D	26,50	33,10	35,80	36,20	35,30	35,10	35,50
	E-G	22,80	27,90	28,90	30,40	30,10	30,80	31,60
	E-U	25,10	30,20	33,20	31,00	31,00	31,10	32,10
L'écoulement (min)	E-G	170,00	148,00	164,00	166,00	182,00	170,00	179,00
	E-U	212,00	220,00	212,00	218,00	238,00	219,00	223,00

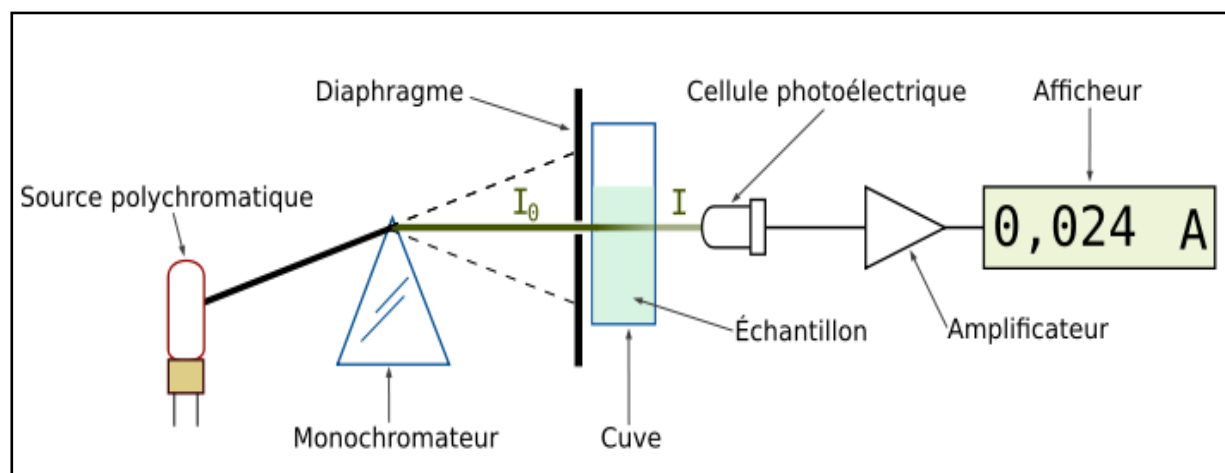


Figure 6 : Schéma simplifié du principe du spectrophotomètre UV-Visible

Tableau 2 : Les types des sables et leurs origines

province	numéro	région	type	prélèvement
AGADIR	1	BENSERGAOU	Dunaire/Vierge	2013
	2	BENSERGAOU	Dunaire/ Déjà Utilisée	2013

ASSA	9	ASSA	Dunaire	2013
	10	TANOUIYASSET/ASSA	Oued	2013
	4	OUED TIGHZERT/ASSA	Oued	2013
SAHARA	7	BOUJDOR	Dunaire	2013
	5	TARFAYA	Dunaire	2013
	6	EDDAKHLA	Dunaire	2013
ZAGORA	8	OUED DRAA/AGDEZ	Oued	2013
	3	AZLAG/ZAGORA	Dunaire	2013



Figure 7 : Les dix types des sables utilisés dans l'adsorption du bleu de méthylène

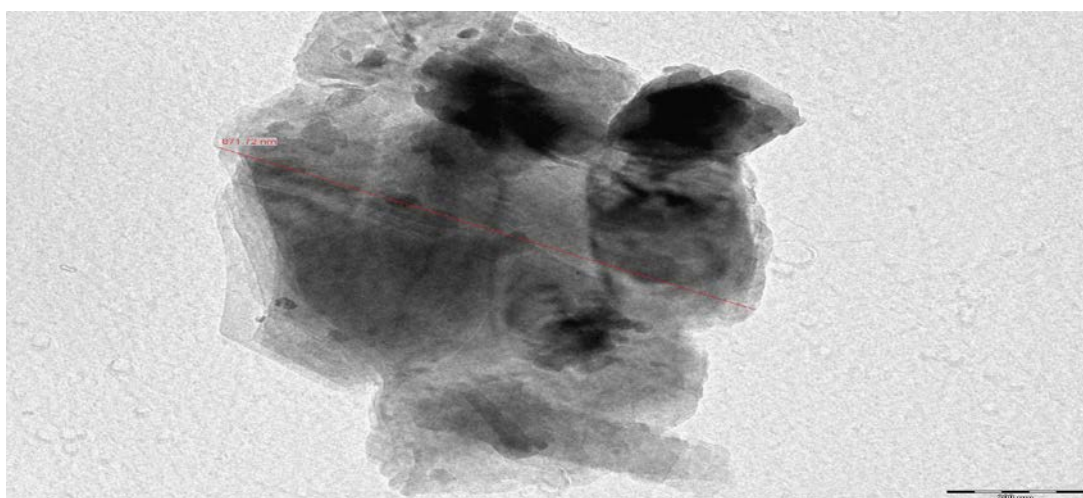


Figure 8 : Taille d'une particule de sable broyé qu'est analysé par MET.

Tableau 3 : Les sables prélevés dans les différentes régions du Maroc en attente de l'utilisation dans l'adsorption.

N°	Région	Type	prélèvement
11	OUED LAKHDAR/TAZA	OUED	2013
N°	Région	Type	prélèvement
12	OUED ISLI/OUJDA	OUED	2013
N°	Région	Type	prélèvement
13	MALOUIYA/GUERSSIF	OUED	2013
N°	Région	Type	prélèvement
14	ESSMARA	Dunaire	2013
N°	Région	Type	prélèvement
15	LAAYOUNE	Dunaire	2013
N°	Région	Type	prélèvement
16	ALOUATYA TANTAN	Dunaire	2013
N°	Région	Type	prélèvement
17	AKHFNNAIR	Dunaire	2013
N°	Région	Type	prélèvement
18	OUED LAKRAA/EDDAKHLA	Dunaire	2013
N°	Région	Type	prélèvement
19	LGARGARAT/LAGOUIRA	Dunaire	2013
N°	Région	Type	prélèvement
20	RAS OUMLIL/GUELMIME	Dunaire	2013
N°	Région	Type	prélèvement
21	OUED TANSSIFT Marrakech	OUED	2013
N°	Région	Type	prélèvement
22	AKHFNIR 60Km VERS ESSMARA	Dunaire	2013
N°	Région	Type	prélèvement
23	OUED SOUS/OULADAAISSA	OUED	2014



Figure 9 : Les sables prélevés dans les différentes régions du Maroc en attente de l'utilisation dans l'adsorption.