

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : TECHNOLOGIE DES MATÉRIAUX

Intitulé du mémoire

**Synthèse des hydroxides doubles lamellaires
(H.D.L) Application à l'élimination du Lixiviat**

Réaliser par :

M^{elle} MAHMOUDI Souhila

Soutenue le 19 septembre 2016 devant le jury composé de :

M ^r CHEKNANE	Président
M ^{me} CHEMAT	Encadreur
M ^r NACEUR	Co-promoteur
M ^{me} Zermane	Examineur
M ^r Damardji	Examineur

Année universitaire 2015/2016

Résumé

L'objectif de ce travail est de préparer des adsorbants de types hydroxydes doubles lamellaires : (Co-Al-HDL et Fe-Cr-HDL) par la méthode de co-précipitation et de tester l'efficacité de ces deux HDL sur le traitement du Lixiviat de la décharge de MAGTAA Khéra qui est chargé en polluants organiques, minéraux sous forme ionique et des cations de métaux lourds à l'état de traces.

La caractérisation des supports adsorbants préparés a montré que les diffractogrammes de DRX des deux HDLs (Co-Al-HDL et Fe-Cr-HDL) des bandes caractéristiques de l'hydrotalcite avec notamment les raies (003) et (110) et Les spectres infrarouges à Transformée de Fourier (IFTR) d'adsorption des échantillons HDL montrent que l'allure des spectres est similaire à celle des hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions carbonates interlamellaires (CO_3^{-2}) au voisinage de 1360 cm^{-1} .

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré avec les mêmes conditions opératoires optimales de masse $m=0,2 \text{ g}$ et un pH égale à 2 et un temps de contact de $t=3\text{h}$ que les rendements d'éliminations maximales sont de 87.63% pour le Co-Al-HDL et 75.63% pour le Fe-Cr-HDL. En effet, le traitement du Lixiviat par Co-Al-HDL fait passer la DCO de 1745 mg/l à 987 mg/l, le DBO_5 de 375mg/l à 128 mg /l et la conductivité de $16,5 \text{ ms.cm}^{-1}$ à $2,01 \text{ ms.cm}^{-1}$. Alors que pour le Fe-Cr-HDL, la DCO passe de 1745 mg/l à 1276 mg/l, la DBO_5 passe de 375mg/l à 217mg / l et la conductivité passe de $16,5 \text{ ms.cm}^{-1}$ à $3,10 \text{ ms.cm}^{-1}$.

Mots Clés : Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) , Adsorption , Lixiviat, DCO

DBO_5

Abstract

The objective of this work is to prepare adsorbents of type hydroxides lamellate doubles : (Co-Al-HDL and Fe-Cr-HDL) by the method of Co-précipitation and to test the effectiveness of these two HDL on the treatment of Lixiviats of the discharge of MAGTAA Khéra which is charged in organic pollutants, minéraux in ionic form and of the cations of heavy metals to the state of traces.

The characterization of the prepared adsorbent supports showed that the diffractograms of DRX of both HDLs (Co-Al-HDL and Fe-Cr-HDL) of the bands characteristic of hydroxalcite with in particular the lines (003) and (110) etLes infra-red spectra with Transform of Fourier (IFTR) of adsorptiondes samples HDL show that the pace of the spectra is similar to that of the lamellate double hydroxides containing anions carbonates interlamellaires (CO_3^{2-}) in the vicinity of 1360 cm^{-1} .

The got experimental results showed with the same optimal operating conditions of mass $m=0,2 \text{ G}$ and a pH equal to 2 and a time of contact of $T=3\text{h}$ that the outputs of maximum eliminations are of 87.63% for Co-Al-HDL and 75.63% for Fe-Cr-HDL. Indeed, the treatment of Lixiviat by Co-Al-HDL makes pass the DCO of 1745 mg/l to 987 mg/l, the DBO 5de 375mg/l with 128 Mg /l and the conductivity of $16,5\text{ms}\cdot\text{cm}^{-1}$ with $2,01\text{ms}\cdot\text{cm}^{-1}$. Whereas for Fe-Cr-HDL, the DCO passes from 1745 mg/l to 1276 mg/l, the DBO 5 passes from 375mg/l to 217mg/L and laconductivity passes from $16,5\text{ms}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $3,10\text{ms}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Keywords: Lamellate Double hydroxides (HDL), Adsorption, Lixiviat, DCO ;DBO 5

ملخص

المراد من هذه الدراسة هو تحضير الممتزجات من نوع هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات من أجل اختبار فعالية الهيدروكسيدات من نوع (المشارك في الأش-دي-أل) و(الحديد-الكروم-الأش دي أل) بطريقة الترسيب أحادية الكربون من أجل تطهير عصارة النفايات في محطة التفريغ "مقطع خيرة" المحملة بالملوثات العضوية و الأملاح في شكل أيوني و الكاتيونات و المعادن الثقيلة.

تظهر النتائج التجريبية أن 3 ساعات من وقت الاتصال كافية للتوصل إلى توازن الممتزات / الممتز بغض النظر عن والقضاء على ما يقارب 87.63% بالنسبة إلى(المشارك في الأش-دي-أل) و75.63%. درجة الحموضة

وبالإضافة إلى ذلك، فقد بينت النتائج أيضا أن الحد الأقصى لسعة الامتزاز يمكن الحصول عليه عند كتلة

0.2 غرام من مادة هيدروكسيد مزدوج الطبقات عند درجة الحموضة 2 و مدة 3 ساعات

كما أظهرت النتائج ان المادة العضوية الحد الاقصى 987 غ/ل و بيو عضوية 217 غ/ل

الكلمات المفتاحية ، الامتزاز، الهيدروكسيد مزدوج الطبقات ، المادة العضوية ، بيو عضوية.

REMERCIEMENTS

En premier lieu, Je remercie Dieu « ﷻ » le tout puissant qui a guidé mes pas vers le savoir et qui m'a donné la force de concevoir ce modeste travail.

Le travail qui fait l'objet du présent mémoire à été réalisé au laboratoire 206 de département de génie des procédés, la faculté de technologie à l'université « BLIDA.1. »

Mes plus vifs et sincères remerciements s'adressent à ma directrice de thèse Madame Z.CHEMAT-DJENNI pour avoir accepté la responsabilité d'encadrer dans la réalisation ce travail de thèse et de proposer ce sujet d'une valeur scientifique, pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien cette thèse

*Je témoigne ici ma reconnaissance aussi Madame **F. ZERMANE**, qui asu me guider et m'encourager dans toutes mes démarches en me donnant les moyens nécessaires à la réalisation de ce projet.*

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude et mes sincères remerciement à monsieur le professeur W. NACEUR et madame TAOUALIT et qui m'ont énormément aidé et soutenu seconde après seconde dans cette étape très importante et pour les encouragements et la confiance qu'elles ma témoignés tout au long de cette recherche.

Je souhaiterai remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs.

Enfin, Un très grand merci à mes parents pour leurs innombrables sacrifices, à mes frères, mes sœurs, à mes collègues de technologie des matériaux et mes amies qui m'ont toujours entouré et aidé de prés ou de loin.

Dédicace

A l'occasion de la réalisation de ce mémoire de master,

Je dédie ce modeste travail à :

Ma très chère mère, qui a toujours été présente pour moi, dans les moments les plus difficiles et qui sans cesse veille sur moi avec ses prières, pour ses grands sacrifices et tout l'amour quelle me porte.

Mon très cher père, pour tout ses conseils et pour toute la confiance qu'il a mise en moi et pour son dévouement pour mon bonheur : que dieu me le garde.

A mes frères Amine, Mouhamed et Mounir

A mes sœurs

Rania et khalida

*A mes amis et spécialement : Zaki , Mounira , feryel, Lynda ,Sabah,Ilhame,
Kawthere ,Ikram,Amina , Asma*

A tout la promotion 2016

A tous ceux qui connu MAHMOUDI Souhila

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	
REMERCIEMENTS.....	
TABLE DES MATIERES.....	
LISTE DES FIGRES ET DES TABLEAUX.....	
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I.....	
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	
1.1. Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)	3
1.1.1- Généralité	3
1.1.2. Structure des Hydroxydes doubles Lamellaires :	3
1.1.3. Espèce interfeuille	5
1.1.4. Synthèse des HDLs	6
1.1.5. Travaux sur les HDL.....	7
1.1.5. Application d'hydroxyde double lamellaire.....	8
1.1.6. Utilisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) en adsorption.....	9
1.2. Généralité sur le Lixiviat.....	11

1.2.1. Introduction	1
1.2.2. Localisation géographique de la décharge.....	12
1.2.3. Différentes étapes du traitement dans installations	12
1.2.4. Composition des Lixiviat	13
1.2.5. Types du lixiviats :	14
1.2.6. Mécanismes de formation du Lixiviat.....	15
1.2.7. Impact du Lixiviat sur l'environnement et la sante humaine.....	15
1.2.8. Procédés de traitement des Lixiviat.....	16
1.3. L'adsorption	19
1.3.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption	19
1.3.2. Principe et définition	19
1.3.3. Types d'adsorption	20
1. 3.4. Application	20
1.3.5. Mécanismes d'adsorption	21
1.3.6. Facteurs influençant l'adsorption.....	21
1. 3.7.Adsorbants	22
CHAPITRE 2.....	

MATERIELLES ET METHODE.....	
2.1. Introduction.....	24
2.2. Procédure de préparation de l'hydroxyde double lamellaire.....	24
2.3. Méthodes et techniques de caractérisation des HDLs_	27
2.3.1. Etude de Co-Al-HDL et Fe-Cr-HDL par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(IRTF) :	27
2.3.2.Point de charge nulle (PZC)	27
2.3.3. Diffraction des rayons X (DRX) des HDLs.....	27
2.3.4. Analyse granulométrique	28
2.4. Caractérisation du Lixiviat.....	28
2.4.1. Conductivité.....	29
2.4.2. Demande biochimique en oxygène (DBO ₅)	29
2.4.3. Demande chimique en oxygène (DCO)	29
2.5. Application à l'adsorption du Lixiviat en système discontinu.....	29
2.5.1. Effet de masse sur la capacité d'adsorption.....	29
2.5.2. Effet du pH sur la capacité d'adsorption.....	30
2.5.3.Étude cinétique	31

CHAPITRE 3	
RESULTATS ET DISCUSSIONS	
3.1. caractérisation de la phase CO-Al-HDL et Fe-Cr HDL calciné.....	32
3.1.1. Résultats de Diffraction des rayons X (DRX) des HDL.....	32
3.1.2. Résultat de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IFTR) d'adsorption d'HDL à base de CO-Al-HDL et Fe-Cr HDL calciné.....	34
3.1.3. Point de zéro charge pH_{PZC}	35
3.1.5. Analyse granulométrique	37
3.2. Résultats l'application de l'hydroxyde double lamellaire en réacteur discontinue.....	38
3.2.1. Traitement des Lixiviats par un couplage de procédés biologique et adsorption sur (Co-Al-HDL) calciné.....	38
CONCCLUSION.....	47
Annexe A.....	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	

LISTE DES FIGURESE ET DES TABLEAUX

Figure 1.1:	Représentation de la Structure des HDL.....	4
Figure 1.2:	Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL.....	7
Figure 1.3:	Centres de Stockage de Déchets Ultimes.....	11
Figure 1.4:	Présentation des installations de traitement.....	12
Figure 1.5:	Phénomènes d'adsorption.....	19
Figure 2.1:	Schéma représentatif pour la préparation des HDL.....	26
Figure 3.1 :	HDL calciné.....	32
Figure 3.2 :	Diffractogrammes DRX de solide Al- Co-HDL calcinés.....	33
Figure 3.3 :	Diffractogrammes DRX de solide Fe-Cr-HDL calcinés.....	33
Figure 3.4:	Spectre infrarouge (FTIR) de Al-Co-HDL calciné.....	34
Figure 3.5:	Spectre infrarouge (FTIR) de Fe-Cr-HDL calciné.....	35
Figure 3.6:	Détermination du point de charges nulles du Co-Al-HDL calciné..	36
Figure 3.7:	Détermination du point de charges nulles du Fe-Cr-HDL calciné.....	36
Figure 3.8:	Distribution de taille des particules du CO-Al-HDL calciné.....	37
Figure 3.9:	Distribution de taille des particules du Fe-CI-HDL calciné.....	38
Figure 3.10:	Traitement des Lixiviats par un couplage de procédés.....	38
Figure 3.11:	Traitement des Lixiviats par adsorption.....	42
Tableau 1.1:	Quelques résultats de travaux sur l'application les hydroxydes double lamellaires dans l'adsorption.....	9
Tableau 1.2:	Caractéristiques principales des différents types de Lixiviats.....	14
Tableau 1.3 :	Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	20
Tableau 1.4 :	Les différentes étapes de l'adsorption.....	21
Tableau 1.5 :	Les adsorbants les plus courants.....	23
Tableau 2.1 :	récapitule la liste de tous les produits utilisés dans notre travail...	24

Tableau 2.2 :	Les caractéristiques physico-chimiques des Lixiviats de la décharge de MAGTAA Khéra.....	29
Tableau 2.3 :	Conditions expérimentales utilisées sur l'effet de masse.....	30
Tableau 2.4 :	Conditions expérimentales utilisées sur l'effet de PH.....	31
Tableau 2.5 :	Conditions expérimentales utilisées sur l'effet de temps.....	32
Tableau 3.1 :	Résultats de purification du Lixiviat en fonction de la masse de Co-Al- HDL calciné, température ambiante , $pH_i=7,9$, $t=24$ h.....	39
Tableau 3.2:	Résultats de la décoloration du Lixiviat en fonction de la masse de Co-Al- HDL, calciné, $pH_i= 7,5$, $t=24$ h.....	40
Tableau 3.3:	Résultats de purification du Lixiviat en fonction de pH, température ambiante ; $m=0.2g$ de Co-Al-HDL calciné ; $t=24$ h.....	40
Tableau 3.4 :	Résultats de purification du Lixiviat en fonction de temps ; température ambiante, $m=0,2g$, $pH =2$ de Co-Al-HDL calciné.....	41
Tableau 3.5 :	Résultats de purification du Lixiviat en fonction de la masse de Fe-Cr- HDL calciné température ambiante, $pH_i= 7.9$, $t= 24h$	42
Tableau 3.6 :	Résultats de la décoloration du Lixiviat en fonction de la masse de Fe -Cr-HDL calciné, température ambiante, $pH_i= 7,9$; $t= 24h$	43
Tableau 3.7 :	Résultats de purification du Lixiviat en fonction de pH température ambiante, $m=0,2g$ de Fe-Cr-HDL calciné et $t= 24$ h.....	43
Tableau 3.8 :	Résultats de purification du Lixiviat en fonction de temps température ambiante, $pH=2$; $m=0,2g$ de Fe-Cr-HDL calciné.....	44
Tableau 3.9 :	Caractéristiques physico-chimiques des lixiviats après le traitement par un couplage de procédés sur (Co-Al-HDL) calciné dans les conditions optimales (température ambiante, $pH= 2$, $m =0,2$ g ; $t = 3$ h)	45
Tableau 3.10 :	Les caractéristiques physico-chimiques des lixiviats après l'adsorption sur Fe-Cr-HDL dans les conditions optimales (température ambiante, $pH= 2$, $m =0,2$ g ; $t=3$ h)	45

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

HDL	hydroxyde double lamellaire.
DRX	Diffraction des rayons X.
IRFT	Infra Rouge à transformée de Fourier.
DCO	Demande chimique en oxygène
L	La substitution partielle des cations trivalents.
M	La substitution partielle des cations divalents.
X ⁿ⁻	La neutralité électrique globale des espèces anioniques.
M ^{II} et M ^{III}	Métaux divalents et trivalents.
T	Taux d'humidité.
PZC	Point de zéro charge.
DBO ₅	Demande biochimique en oxygène dissous
%	Pourcentage.
M	La masse molaire.
V	volume de la solution vert malachite en (L).
M	la masse de HDL en g.
R	le rendement.
°C	Degrés Celsius
Cpm	coups par minute pendent
Al	Aluminium
h	Heur
min	Minute
Å	Angström
g	Gramme
Co	Cobalt
Fe	Fer
Cr	Chrome

INTRODUCTION GENERALE

A l'origine, la mise en décharge constituait la technique d'élimination des déchets la plus utilisée dans le monde, facile à mettre en œuvre et relativement peu coûteuse (Saadi et al., 2013). Dans les pays en développement, il s'agit principalement de décharges non contrôlées et à ciel ouvert, où tous les types de déchets (urbains, industriels hospitaliers et agricoles) sont rejetés à l'état brut et mélangé. L'un des problèmes majeurs associés à cette mise en décharge est la production d'effluents liquides riches en matières organiques et minérales appelés Lixiviats ou "jus de décharge" [1], toxique et engendre un impact négatif sur le milieu récepteur (sol, cour d'eau, mer...).

En effet, leurs charges polluantes souvent importantes, les lixiviats doivent subir un traitement d'épuration avant d'être rejetés vers le milieu naturel. Devant des réglementations de plus en plus strictes, en termes de rejet, les filières traditionnelles, qui dérivent du traitement des eaux usées (traitement biologique, osmose inverse, nanofiltration...) présente un coût opérationnel élevé et génère des volumes élevés des boues supplémentaires [2].

L'adsorption est une méthode importante dans le traitement des eaux à haute efficacité de l'élimination des espèces organiques. Actuellement, le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé grâce à son pouvoir adsorbant qui est très important vis-à-vis des colorants mais l'inconvénient est que le charbon actifs coûte cher et demande de grands investissements (oxydation, broyage, tamisage, activation, conditionnement). C'est dans ce contexte que nous avons proposés de tester de nouveaux adsorbants synthétiques à base d'hydroxyde double lamellaire [3].

L'objectif de ce travail est de tester l'efficacité de l'hydroxyde double lamellaire [Co-Al-HDL] et [Fe-Cr-HDL] sur le traitement des Lixiviats de décharge de Magtaa Khéra qui sont chargés en polluants organiques.

Ce mémoire est composé de trois chapitres :

Dans le chapitre 1, nous présenterons une synthèse bibliographique sur les différents travaux publiés sur les hydroxydes doubles lamellaires [Co-Al-HDL] et [Fe-Cr-HDL] et leurs applications dans le traitement des eaux usées.

Dans le chapitre 2, nous détaillerons le protocole de préparation et de caractérisation physico-chimique d'hydroxyde double lamellaire [Co-Al-HDL] et [Fe-Cr-HDL]. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation des procédures expérimentales utilisées pour l'étude d'adsorption du Lixiviat par les hydroxydes doubles lamellaires.

Dans le chapitre 3, l'ensemble des résultats de ce travail est présenté en deux parties : La première est consacrée à la caractérisation de la phase d'hydroxyde double lamellaire [Co-Al-HDL] et [Fe-Cr-HDL] préparées. La partie suivante concerne l'étude de l'adsorption du Lixiviat par des hydroxydes doubles lamellaires [Co-Al-HDL] et [Fe-Cr-HDL].

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale et des perspectives de cette étude.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. L'hydroxyde double lamellaire (HDL)

1.1.1. Généralité :

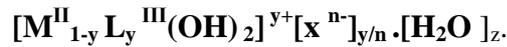
Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des minéraux lamellaires dont la charge structurale est portée par des feuillets plans. Cette charge est compensée par des « contre-ions » placés entre les feuillets. Contrairement aux argiles cationiques (saponites ...), aux silices lamellaires (magadiite, kenyaite...), la charge portée par le feuillet est positive et est compensée par un anion hydraté. Pour cette raison, les HDL sont aussi appelés argiles anioniques. On peut citer quelques polytypes minéraux: Hydrotalcite (à base Mg-Al), Pyroaurite (à base Mg-Fe), Stichtite (à base Mg-Cr), Takovite (à base Ni-Al),... [4].

Les phases HDL sont moins répandues dans la nature que les argiles cationiques. On retrouve toutefois régulièrement la phase HDL à base de fer ferreux et fer ferrique, "les rouilles vertes", dans certains sols hydromorphes [5] contrairement aux argiles cationiques. Les HDL sont très facilement synthétisables en laboratoire, et leurs propriétés les rendent très intéressantes pour un certain nombre d'activités : elles sont utilisées comme échangeurs anioniques en raison de leurs capacités d'échange importantes [6] et sont utilisées en traitement des eaux, tout comme dans notre cas où on va profiter de leurs propriétés d'échanges pour les utiliser comme adsorbant du Lixiviat.

1.1.2. Structure des Hydroxydes doubles Lamellaires :

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires notés HDL constituent une famille de composés formés par un empilement de feuillets de type brucite $Mg(OH)_2$, dans les quels une fraction de l'élément métallique divalent est substituée par un métal trivalent, créant ainsi un excédent de charge positive compensé par l'intermédiaire d'anions hydratés qui viennent se loger entre les feuillets. La formule générale des HDL est la suivante [7]:

Les HDL cristallisent selon un réseau cristallin hexagonal, la formule générale d'un HDL est :



- M^{II} et M^{III} : représentent les cations du feuillet.
- X^{n-} : représente l'anion inter feuillets de valence y
- n : est le taux de métal trivalent.

Les feuillets sont composés de cations divalents et trivalents distribués de façon aléatoire dans des octaèdres $M(OH)_6$ liés par les arêtes (figure 1.3)

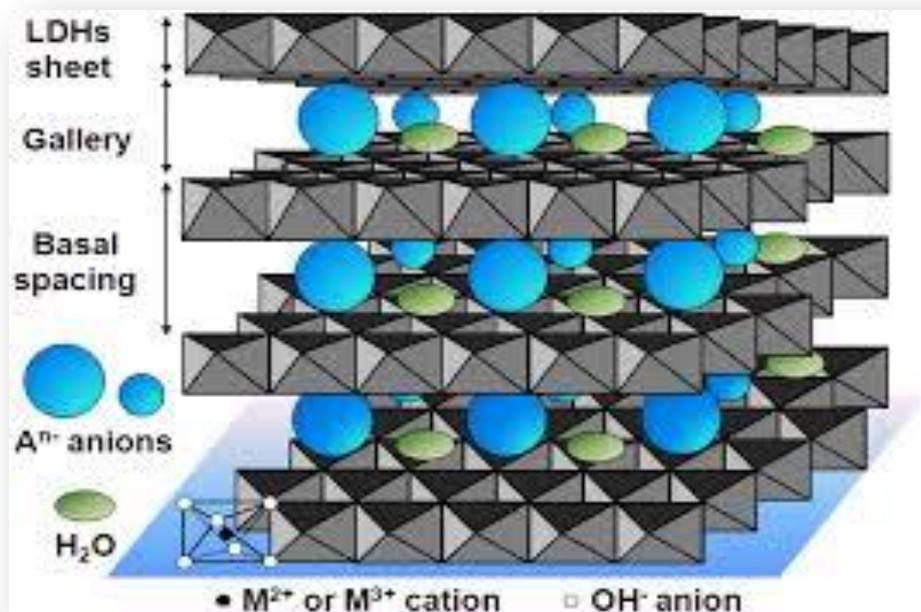


Figure 1.1 : Représentation de la Structure des HDL.

La figure 1.1 montre la substitution partielle des cation trivalent L aux cations divalents M génère un excès de charge positive sur les feuillets, la densité de charge étant proportionnelle au rapport $x = \frac{n(M^{III})}{n(L^{III} + M^{II})}$, afin d'assurer la neutralité électrique globale des espèces anionique (X^{n-}) sont alors intercalées dans l'espace inter feuillet conjointement à des molécules d'eau, la cohésion de la structure résulte, d'une part les d'interactions électrostatique entre les feuillets métallique oxygénés et les anions, et

d'autre part d'un réseau de liaison hydrogène s'établissant entre la molécule d'eau, les anions interlamellaires hydroxyde des feuillets.

Le feuillet : nature de M^{II} et M^{III} :

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDL.

Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés

- **métaux divalents** : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ...

- **métaux trivalents** : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} ...

1.1.3. Espèce interfeuillet :

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillet ceci est principalement dû au fait que les anions ne se présentent pas un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau : on peut donc dire que, généralement l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné, Néanmoins dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [8, 9].

L'espace interlamellaire est défini par la nature des anions qui le constituent a priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions, cependant il faut que : Ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires et qu'il y ait pas de contrainte stérique ou géométrique.

Une grande variété d'espace interfeuillet :

anions simples : OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- .

halocomplexes: $(NiCl_4)^-$, $(CoCl_4)^-$, $(IrCl_6)^-$

Anions organique ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique ou acrylate et polyacrylate, sulfonate

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace interfeuillet ne dépasse pas 15 Å, et les espèces organiques, l'épaisseur de l'espace interfeuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets [10].

1.1.4. Synthèse des HDLs :

La synthèse des HDL résumée sur la figure 1.2, présente trois méthodes. Les plus utilisés sont la co-précipitation directe et l'échange anionique, celle dite de reconstruction est moins courante.

1.1.4.1. Co-précipitation directe :

C'est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler). Il est généralement nécessaire de se placer dans des conditions de sursaturation afin de garantir la précipitation des cations métalliques, et ainsi, que la composition de la phase HDL est celle souhaitée. Cette méthode « universelle » permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques différentes avec une charge du feuillet bien définie [11].

1.1.4.2. Echange anionique :

On utilise ici une des principales propriétés de HDL, la réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est à dire que la structure iono-covalente des feuilles est conservée alors que les liaisons plus faible anions, feuillets sont cassées. Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions carbonates, des chlorures ou des nitrates en suspension dans une solution avec un pH souhaité, en maintenant une agitation et il faut également opérer à l'abri du CO₂ de l'air. Les anions carbonates s'intercalent préférentiellement.

Il à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO₃⁻ pour la matrice est moindre que celles des ions Cl⁻ et CO₃⁻ [12], cette affinité diminue en effet selon l'ordre suivant.



1.1.4.3. Reconstruction:

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxyde mixte, si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il doit être remplacé par un autre anion, on parle alors de façon abusive de "l'effet mémoire" des

HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2 se recombinent pour former une nouvelle phase HDL, tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination [13].

Les trois méthodes les plus utilisées sont résumées dans la figure 1.2.

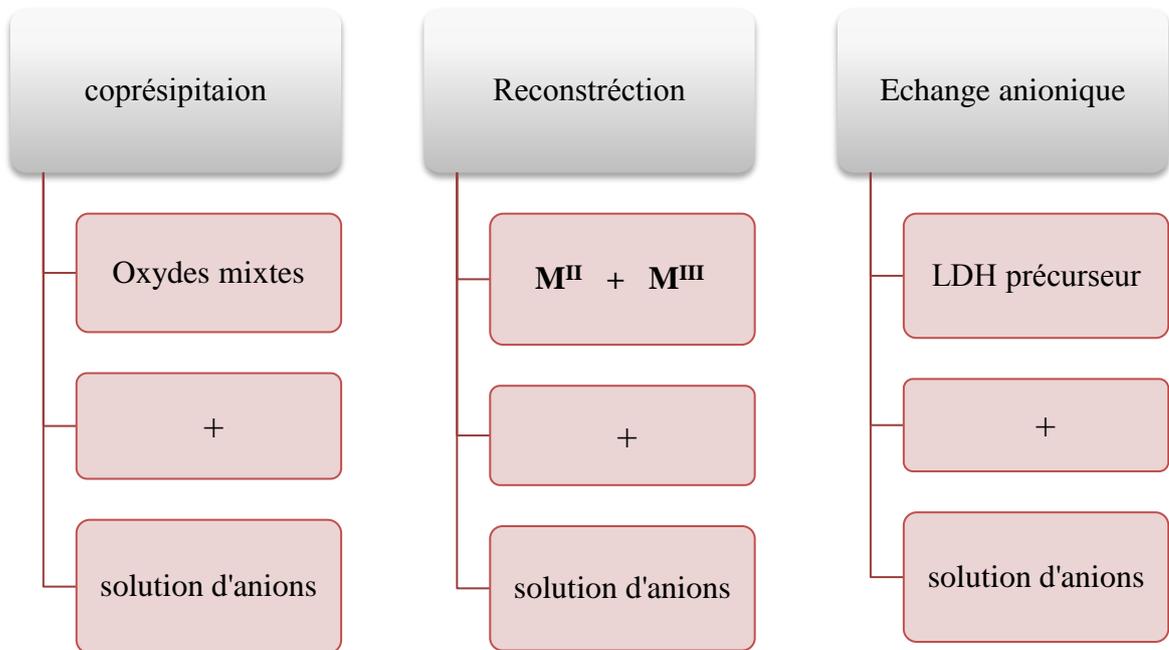


Figure 1.2 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL

1.1.5. Travaux sur les HDL :

En 1915, E. Manasse et al propose la première formule pour le composé hydrotalcite naturel. Cette formule $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est la première à mettre clairement en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure [14].

La synthèse de composés de type hydrotalcite fut réalisée, pour la première fois, dès 1942 par Feitknecht [15-16]. Il appela ces composés appelés hydroxydes doubles lamellaires (HDL) (structures doubles couches), considérant l'empilement simple de feuillets de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de feuillets $\text{Al}(\text{OH})_3$. Cette structure simple fut démentie dans les années 60 par Allmann [17] et Taylor [18] qui se sont appuyés sur une analyse cristallographique d'un monocristal. Ils conclurent que les deux cations (Mg^{2+} et Al^{3+})

étaient situés sur la même couche et montrèrent la présence d'ions carbonates et de l'eau dans le domaine interlamellaire.

1.1.6. Domaines d'Application d'hydroxyde double lamellaire :

Les domaines d'applications des matériaux HDL sont extrêmement variés :

1.1.6.1. En catalyse :

Les oxydes mixtes issus des phases HDL ont trouvé de nombreuses applications en catalyse. En effet, de nombreuses propriétés nouvelles sont induites telles que leurs grandes surfaces spécifiques (100-300 m²/g), leurs propriétés basiques directement dépendantes de la nature cationique du feuillet, la dispersion homogène des métaux, etc. La catalyse basique ayant prouvé toute son efficacité dans des réactions de chimie fine, les HDL se sont imposés dans de nombreux domaines (chimie organique, chimie environnementale, conversion de gaz naturel, etc.) [20]. Ces matériaux sont utilisés comme support pour la condensation aldolique, l'estérification ou encore la polymérisation d'oléfine. Le support des métaux de transition sur des oxydes mixtes favorise la réduction catalytique sélective des NO par NH₃, la déshydrogénation oxydante du n-butane ou encore la synthèse d'isobutyraldéhyde à partir de méthanol et de n-propanol [19].

1.1.6.2. Applications dans le domaine médical :

Les hydrotalcites [Mg-Al-CO₃] sont utilisées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. C'est un traitement efficace de l'ulcère Gastrique. Des phases à base de Mg, Al et Fe se sont révélées efficaces pour la prévention et le traitement de maladies associées à des déficiences en fer [20].

1.1.6.3. Echangeurs anionique et adsorbants :

De par leurs propriétés de surface et d'échange anionique, les HDL sont largement étudiées pour des applications dans le domaine de l'environnement, le traitement des eaux polluées. L'immobilisation de molécules organiques, inorganiques [21] voire même radioactives [22], est envisageable par adsorption ou bien incorporation.

1.1.7. Utilisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) en adsorption :

Tableau 1.1 : Quelques résultats de travaux sur l'application des hydroxydes doubles lamellaires dans l'adsorption

Supports adsorbants	Polluants	Q max (mg/g)	T (°C)	pH	S (m ² /g)	Réf.
Zn/Al-CO ₃ -HDL	Etude de 2,4,5 trichlorophenol	45.5	/	/	78.8 à 31.7	[23]
Mg/Fe-HDL Mg/Cr-HDL Mg/Al -HDL	réactions d'alkylation des composés aromatiques par des halogénures aromatiques	/	/	/	100-300	[24]
Mg/Al-HDL Zn/Al-HDL Ni/Al-HDL	les métaux lourds (Zinc ; nickel chrome)	/	/	/	20 à 85	[25]
Zn/Ni/Al-HDL	polluant (CrVI)	/	/	/	85	[26]
Mg/Fe-HDL Mg/Fe-HDLC	Orange G from aqueous solution	76.4 et 378.8	/	/	/	[27]
Mg/Fe-HDL Sur	acid brown 14	38.41	/	/	35.4	[28]
Mg/Al- CO ₃ HDL	Treatment of dye wastewater by in situ hybridization	44 Et 1064	/	/		[29]
Mg/Al-CO ₃ -HDL	dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid)	/	/	/	85	[30]
Mg/Al-CO ₃ -HDL	nanoparticles Evaluation of the thermal stability in polypropylene matrix	/	/	/	80	[31]

NiFeCO ₃ -LDH Rapport molaire de 3 (co-précipitation)	Bactéries	45-55	25-30	7-8	/	[32]
Mg / Fe calciné	colorant brun acide 14	41,7	/	4	/	[33]
Zn/Al-LDH calciné	orange de méthyle	$55,6 \cdot 10^{-2}$	25	6	/	[34]
Mg/Al-LDH	Acide bleu 9	$6,09 \cdot 10^{-2}$	/	9,5	/	[35]
Mg/Al-LDH	Orange II	$0,361 \cdot 10^{-2}$	25	7	/	[36]

1.2. Génialité sur le Lixiviat :

1.2.1. Introduction :

Le Lixiviat ou communément appelé "jus de décharge" est un liquide résiduel qui provient de la percolation des eaux de pluie à travers les déchets ainsi que les eaux contenues dans les déchets et celles de leur dégradation (Hakkou et al. 2001) .

L'eau s'y infiltre et produit des Lixiviats chargés de substances organiques, minérales et des éléments de traces (métaux lourds....) qui engendrent une pollution essentiellement de type organique et inorganique, donc c'est une source de pollution des sols et des eaux , y compris souterraines [37]. Ce qui impose leur traitement avant de les évacuer dans ce milieu.



Figure 1.3 : Centres de Stockage de Déchets Ultimes

1.2.2. Localisation géographique de la décharge :



Figure I.4 : Présentation des installations de traitement

1.2.3. Différentes étapes de traitement dans l'installation de Magtaa Khéra :

Dans l'installation de Magtaa Khéra, il existe 05 étapes de traitement : le Stockage au niveau du bassin (30 000 m³), équipé d'un système de traitement d'odeurs, suivit par un traitement biologique (03 bassins) puis un traitement membranaire (UF et NF) et enfin de traitement, l'eau traitée est stockée au niveau de la bache à eau. Cette dernière est utilisée pour nettoyer l'installation et l'arrosage des espaces verts.

1.2.4. Composition des Lixiviat :

Les compositions chimiques et biochimiques des Lixiviats sont non seulement très diverses mais aussi variables dans le temps et dans l'espace. Pronost et Matejka [38] relèvent classiquement quatre types de polluants :

- La matière organique dissoute ou en suspension, issue de la biomasse, exprimée généralement en DCO (les substances humiques et fulviques...)
- Les micropolluants organiques (hydrocarbures, composés aromatiques...)

- Les composés minéraux majeurs sous forme ionique (Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Na^+ ; K^+ ; NH_4^+ ; Fe^{2+} ; HCO_3^- ; Cl^- ; SO_4^{2-} ..) ainsi que d'autres composés tels que les borates, les sulfites... [39]
- Les cations de métaux lourds à l'état de traces, sous forme majoritairement complexée par des ligands minéraux (HCO_3^- ; Cl^- ; SO_4^{2-} ...) ou organiques (macromolécules de type humique et fulvique).

1.2.5. Types du Lixiviats :

Suivant le stade d'évolution biologique des déchets, trois types de Lixiviats ont été distingués.

1.5.2.1. Lixiviats jeunes <5ans :

Ces Lixiviats se caractérisent par une charge organique élevée [40] relativement biodégradable (seuil de biodégradabilité $\text{DBO}/\text{DCO} > 0,3$) constituée principalement d'acides gras volatils. Ces Lixiviats peuvent être chargés en métaux (jusqu'à 2 g l^{-1}) du fait de leur pH relativement bas ($< 6,5$). Ils correspondent aux premières phases non méthanogènes de l'évolution d'une décharge [40].

1.5.2.2. Lixiviats intermédiaires :

Au fur et à mesure que la décharge vieillit et que les déchets se stabilisent, la charge organique diminue et les acides gras volatils se raréfient (20 à 30% de la charge du Lixiviat) au profit de composés de hauts poids moléculaires. L'émergence de ces composés tend à diminuer la biodégradabilité du Lixiviat. De ce fait, le pH est voisin de la neutralité et la charge en métaux devient négligeable. Ces Lixiviats correspondent globalement à la phase méthanogène stable.

1.5.2.3. Lixiviats stabilisés (> 10 ans) :

Ils sont caractérisés par une faible charge organique, composée essentiellement de substances humiques (acides fulviques et humiques) de hauts poids moléculaire (la DCO dépasse 3000 mg l^{-1}) [41] qui sont réfractaires à la biodégradation ($\text{DBO}_5/\text{DCO} < 0,1$). Ces Lixiviats stabilisés correspondent à la phase de maturation de la décharge.

Le tableau 1.2. Présente les principales caractéristiques des différents types de Lixiviats

Tableau 1.2: Caractéristiques principales des différents types de Lixiviats [40]:

	Lixiviats jeunes	Lixiviats Intermédiaires	Lixiviats stabilisés
Age de la décharge	< 5 ans	5 à 10 ans	5 à 10 ans
pH	5 à 10 ans	5 à 10 ans	> 7,5
DCO (g l ⁻¹)	10 à 20	10 à 20	< 5
DBO5/DCO (biodégradabilité)	> 0,5 Bonne	0,1 à 0,5 Assez faible	< 0,1 Très faible

En résumé, les Lixiviats vieilles sont globalement moins chargés que les Lixiviats jeunes, c'est pour cela qu'on a traité un Lixiviat jeune.

1.2.6. Mécanismes de formation du Lixiviat :

Les Lixiviats sont produits lorsque la teneur en humidité dépasse la valeur maximale de rétention qui est définie comme la valeur maximale de liquide que peut retenir un milieu poreux sans produire de percola [42]. Ce processus dépend de plusieurs facteurs :

- Facteurs climatiques et hydrogéologiques : les pluies, la neige, l'intrusion des eaux souterraines .
- Qualité des déchets : l'âge, la perméabilité, la teneur initiale en humidité, la taille des particules... .
- L'exploitation et la gestion du site : compactage, végétation, couverture, recirculation, irrigation...
- Mécanismes internes : décomposition des composés organiques, formation de biogaz et de la chaleur.

1.2.7. Impact du Lixiviats sur l'environnement et la sante humaine :

Suite au dépôt dans la décharge, les déchets sont soumis à des processus de dégradation liés à des réactions biologiques et physico-chimiques complexes. L'eau s'y infiltre et produit des Lixiviats et du biogaz chargés en substances organiques ou minérales qui engendrent une pollution essentiellement de type organique et métallique en relation avec la biodégradation naturelle des déchets confinés et avec leurs composants anthropiques qui libèrent de nombreuses substances toxiques dans le milieu naturel. Sur les sites de décharges on rencontre essentiellement trois types de pollution : pollution par les matières organiques et/ou minérales, pollution par les métaux lourds et pollution par les microorganismes [43].

1.7.2.1. Pollution par les matières organiques et minérales :

La composition des Lixiviats est une photographie de l'état des déchets à un certain moment de leur dégradation, Christensen et *al.* [44], en étudiant plusieurs sites, ont défini les fourchettes de fluctuations de la composition physico-chimique des Lixiviats d'ordures ménagères. La fraction minérale des Lixiviats est essentiellement constituée de chlorures, Sulfates, bicarbonates, potassium, sodium et ammonium. La partie organique est liée à l'âge des déchets. La matière organique peut se retrouver dans les eaux de surface et souterraines quand les conditions minimales d'enfouissement de déchets ne sont pas respectées. Cependant, même si dans certaines décharges on assiste à la mise en place des géomembranes, la durée de vie de ces matériaux est mal connue vu qu'ils sont soumis à l'agressivité chimique des Lixiviats. Une éventuelle fuite dans ces membranes peut occasionner la contamination de la nappe.

1.7.2.2. Pollution par les métaux lourds :

La migration des métaux lourds dans les sols (à partir de décharge des déchets suite à Lixiviation) et leur infiltration vers les eaux souterraines met en jeu un grand nombre de phénomènes : solubilisation à pH acide, complexation par la matière organique de type humique, précipitation à pH basique, rétention des matières en suspension sur des particules de sol, adsorption des ions ou des molécules à la surface des grains de matrice poreuse, phénomène d'échange d'ions... [45].

1.7.2.3. Pollution par les microorganismes :

L'effectif bactérien dans le Lixiviat brut oscille entre $0,04 \cdot 10^6$ et $0,34 \cdot 10^6$ bactéries ml^{-1} et la biomasse bactérienne varie entre 8,78 et 77,51 $\mu\text{g } ^\circ\text{C l}^{-1}$. Plusieurs maladies hydriques sont causées par la consommation des eaux contaminées par les Lixiviats qui contiennent des microorganismes pathogènes. Durant la dernière décennie, les problèmes relatifs à l'eau sont devenus de plus en plus vastes, avec l'émergence de nouvelles maladies infectieuses et la réémergence d'autres qui sont déjà connues, (salmonelle, choléra, shigellose) [43].

1.2.8. Procédés de traitement des Lixiviats :

1.8.2.1. Méthodes biologiques :

Grâce à sa fiabilité, sa simplicité et son rapport coût-efficacité élevé, le traitement biologique est couramment utilisé pour le traitement de la majeure partie du Lixiviat contenant des concentrations élevées de DBO [46-47]. La biodégradation des composés organiques est effectuée par le biais de micro-organismes pour donner du dioxyde de carbone et des boues, dans les conditions aérobies, et du biogaz (un mélange composé principalement de CO_2 et CH_4) dans les conditions anaérobies [48]. Les traitements biologiques se sont révélés très efficaces pour éliminer les matières organiques et azotées des jeunes Lixiviat lorsque le DBO/DCO a une valeur élevée ($>0,5$). Avec le temps, la présence importante de composés réfractaires (principalement des acides humiques et fulviques) tend à limiter l'efficacité du processus.

1.8.2.2. Méthodes physico-chimiques :

1.8.2.2.1. Flottation

Pendant de nombreuses années, la flottation a été largement utilisée, elle est basée sur l'élimination des colloïdes, des ions, des macromolécules, des micro-organismes et des fibres [49]. Cependant, jusqu'à ce jour, très peu d'études ont été consacrées à l'application de la flottation pour le traitement des Lixiviats. Récemment, Zouboulis et *al.* [50] ont étudié l'utilisation d'une colonne de flottation comme une étape de post-traitement pour éliminer l'acide humique résiduel (composés non biodégradables) des Lixiviats de décharges. Sous les conditions optimales, près de 60% d'acide humique a été éliminé.

1.8.2. 3. Adsorption

L'adsorption, en général, est un procédé qui permet de collecter des substances solubles dans une solution vers une interface solide adaptée. L'adsorption d'un soluté par un solide est basée sur des forces agissant entre l'adsorbant et le soluté. Ces forces peuvent être classées parmi les interactions de Van Der Waals, Coulomb et acide-base de Lewis. Dans le passé, l'adsorption n'avait pas été intensément utilisée dans la purification de l'eau [51].

L'adsorption des polluants sur charbon actif, en colonne [52] ou sous forme de poudre [53,54], donne un bon taux d'abattement de la DCO par rapport aux méthodes chimiques et ce quelle que soit la concentration initiale de la solution en matière organique. Selon plusieurs travaux, le procédé d'adsorption sur charbon actif a été utilisé en conjonction avec des procédés biologiques pour le traitement des Lixiviats [54-55]. Rodriguez et al. [56] ont étudié l'efficacité de différentes résines pour l'élimination de la matière organique bio-récalcitrante et ont montré que le charbon actif présente la plus forte capacité d'adsorption. Les principaux inconvénients de ce procédé sont la nécessité de régénérer fréquemment les colonnes ainsi que la forte consommation de charbon actif [57].

1.8.2.4. Méthodes membranaires

1.8.2.4.1. La nanofiltration :

La nanofiltration a déjà eu à montrer son efficacité dans l'enlèvement d'une grande variété de composants indésirables dans l'eau [54]. Son mécanisme de séparation combine un effet de tamisage, les différences de diffusivité et de solubilité des solutés, et les interactions électrostatiques entre les groupements superficiels des membranes et les ions [58].

1.8.2.4.2. L'osmose inverse :

L'osmose inverse semble être l'une des méthodes les plus prometteuses dans le traitement des Lixiviats. En effet, plusieurs études effectuées à la fois à l'échelle du laboratoire et à l'échelle industrielle ont montré l'efficacité de ce procédé dans l'élimination des contaminants présents dans les Lixiviats [59, 60]. Les taux d'abattement de la DCO et des métaux lourds sont respectivement supérieurs à 98 et 99%. L'osmose

inverse présente plusieurs inconvénients qui sont : la faible rétention des petites molécules qui passent à travers la membrane et la possibilité de dépôt de substances dissoutes ou en suspension à la surface externe de la membrane [61]. Autre limitation de l'osmose inverse est la forte consommation d'énergie. Peters [62] a précisé que le coût de la consommation d'énergie représentait environ 60-80% du coût de traitement.

1.3. L'adsorption :

1.3.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption :

L'adsorption est un procédé de traitement utilisé dans l'élimination d'une très grande diversité de composés toxiques dans l'environnement et surtout dans le traitement de l'eau et de l'air.

1.3.2. Principe et définition :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique, qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (figure 1.5). C'est un phénomène de surface.

L'adsorption par un solide peut être définie, comme le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface solide. Il s'agit donc d'un transfert de matière de la phase gazeuse ou liquide vers la surface solide.

Le siège de cette adsorption est le support solide, appelé adsorbant et le composé fixé est appelé adsorbat [63].

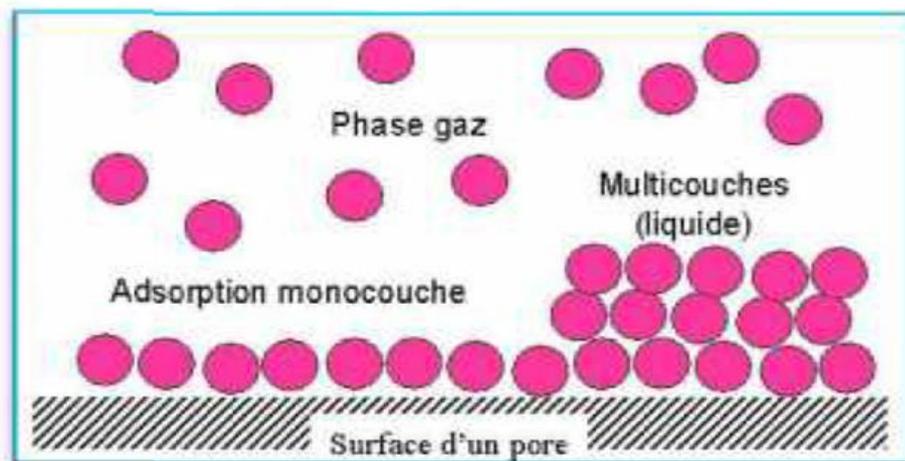


Figure 1.5 : Phénomènes d'adsorption [64]

1.3.3.Types d'adsorption :

Il ya deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique. Le tableau 1.3 regroupe les critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau 1.3 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [65]

Paramètre	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque kcal/mole : 1à15 kcal/mole	Quelque dizaine de kcal/mole : 15 à 50 kcal/mole
Nature de liaison	Van Der Waals	Covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Réversibilité	Réversible pour les solides non sporeux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

1. 3.4. Application :

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbât. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [66].

1. 3.5. Mécanismes d'adsorption :

L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes, comme il est illustré dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4: Les différentes étapes de l'adsorption [67]

Etape 1	Transfert de la particule	Très rapide	
Etape 2	Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact avec le charbon	Rapide	
Etape 3	Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence de gradient de concentration.	Lente	
Etape 4	Adsorption dans un micropore	Très rapide	

1. 3.6. Facteurs influençant l'adsorption [68] :

Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux reposent sur la présence de pores de dimensions moléculaires qui exercent sur toutes les molécules situées dans leur environnement immédiat, une attraction dont la force dépend entre autres, de la taille des pores, de leur géométrie, de leur connectivité mais aussi du nombre et de la nature des sites actifs présents à leur surface. Les principaux paramètres régissant le phénomène d'adsorption sont :

1. 6.3.1. Surface spécifique de l'adsorbant :

La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface développée en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide), plus la surface est grande plus l'adsorption est meilleure.

1. 6.3.2. pH du milieu :

Le pH conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique car les liaisons avec l'eau y sont minimales.

1. 6.3.3. Température :

La température est un paramètre thermodynamique important dans l'adsorption, car elle peut modifier les interactions moléculaires entre une phase fluide et la surface d'un solide.

1. 6.3.4. Nature de l'adsorbant :

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les molécules polaires et les solides non polaires adsorbent de préférence des substances non polaires.

1. 6.3.5. Concentration du produit à adsorber :

L'équilibre d'adsorption, qui s'établit entre les concentrations de la phase solide et de la phase liquide, dépend de la concentration initiale des substances adsorbables.

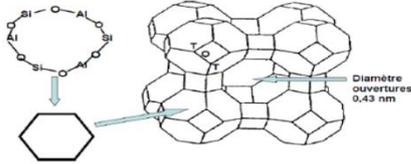
1. 6.3.6. Temps de contact :

Pour atteindre l'équilibre, il faut que le temps de contact entre les deux phases adsorbant et adsorbat, soit suffisant ; et qui dit temps de contact perçoit aussi vitesse d'adsorption.

1. 3.7. Adsorbants :

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ces adsorbants sont nécessairement microporeux ou méso poreux.

Tableau 1.5 : Les adsorbants les plus courants

Adsorbant	Structure	Propriété
charbon actif		<p>Surface spécifique CA poudre 800 a 1500 m²/g [69]</p>
Zéolites		<p>La structure microporeuse forme un réseaux cristallins[70]</p>
Gels de silice		<p>La structure de gel de silice possède une surface spécifique d'environ 300 à 800 m² /g[70]</p>
Les alumines activées		<p>-Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires -Surface spécifique 150 à 300 m².g-1 [71]</p>

CHAPITRE 2

MATERIEL ET METHOD

2.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les techniques de préparation et caractérisation des HDLs et leur application dans la purification de l'eau de décharge à partir de l'adsorption sur des HDLs.

2.1.1. Produits :

Comme dans tout traitement physico-chimique, on a besoin d'un ensemble de produits afin de mener à bien l'opération, dans notre travail, nous avons eu besoin d'une panoplie de matières premières, réactifs et appareils qu'on citera dans cette section :

- **Produits chimiques :**

Le tableau 2.1 : récapitule de la liste de tous les produits utilisés dans notre travail.

Produit	Formule Chimique	Pureté (%)	Marque
Chlorure de cobalt	$\text{Co Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99 %	Riedel-de haen AG-D-3016 Seelze-1
Chlorure d'aluminium	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99 %	Fluka
Chlorure de Fer2	$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98.01%	Panreac
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	99.5 %	Panreac
Hydroxydes de sodium	NaOH	98 %	Panreac
Chlorure de Crome	CrCl_3	98 %	Fluka

2.2. Procédure de préparation de l'Hydroxyde Double Lamellaires :

La technique de préparation des hydroxydes doubles lamellaires la plus utilisée est la méthode de co-précipitation [72]. Cette méthode consiste à précipiter simultanément au moins deux éléments au sein d'une solution généralement aqueuse. Le premier élément doit être divalent M(II) et le second un élément trivalent M(III), il faut d'abord choisir le rapport molaire (X) entre les deux métaux qui coexisteront dans la structure du composé final.

Protocole expérimentale :

La synthèse des HDL a été réalisée en respectant un rapport molaire de $R=2$

Type : Co- Al-HD

Le solide **Co- Al** -HDL a été préparé par la méthode de co-précipitation à pH constant (pH \approx 10), qui consiste à mélanger deux solutions :

Préparation de la solution A :

- ✓ Contient un mélange de sels de nitrates d'un métal bivalent $\text{COCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M=CO) et de sels de Chlorure d'un métal trivalent : $\text{Al}(\text{Cl}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M= Al), définie par un rapport molaire égal à 2.

Préparation de la solution B:

- ✓ Contenant de carbonates de sodium (Na_2CO_3) et d'hydroxydes de sodium (NaOH) avec :

Le mélange des deux solutions est préparé, en titrant 50 ml d'une solution (A) par 50 ml d'une solution (B) à l'aide d'une burette à température ambiante sous une forte agitation. Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis à reflux à 60°C pendant 15 heures afin de permettre la croissance des cristaux.

Une fois le traitement thermique terminé, le produit est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'élimination complète des ions excédentaires sur le solide (NO_3^- , Na^+ , etc..) puis sécher à l'étuve à (70°C) durant une nuit. Le produit obtenu est sous forme d'un solide fritté, est broyé à l'aide d'un mortier d'agate, ce qui donne une poudre très fine. Par la suite, le solide est calciné dans un four à température ($T = 600^\circ\text{C}$) avec une entrée d'air, pendant quatre heures, et une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Le même travail pour Fe-Cr-HDL.

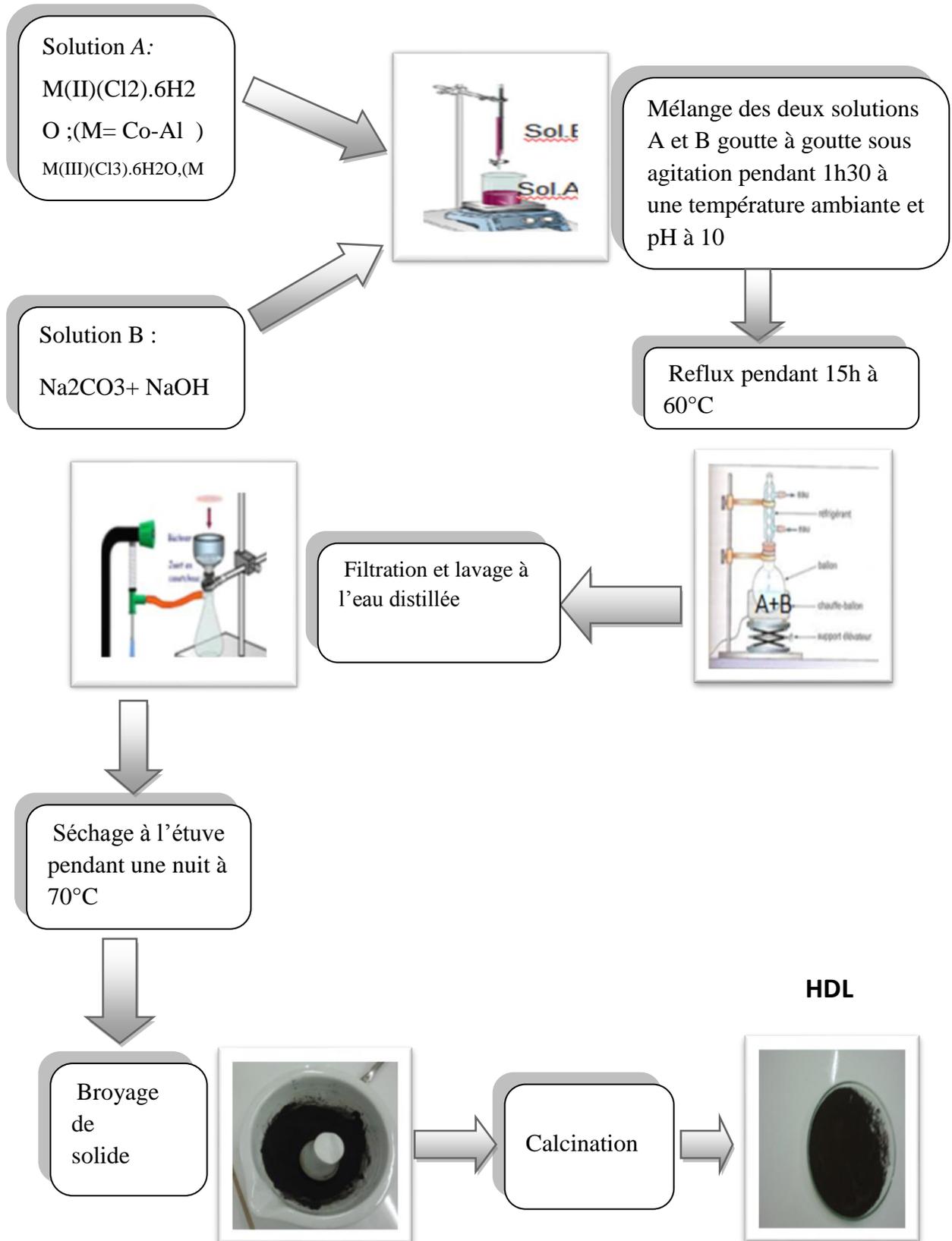


Figure 2.1 : schéma représentatif pour la préparation des HDL

2.3. Méthodes et techniques de caractérisation des HDLs :

2.3.1. Etude de Co-Al-HDL et Fe-Cr-HDL par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge est une méthode spectrale couramment utilisée en adsorption, elle permet de caractériser ou d'identifier les fonctions d'un produit d'adsorption et de vérifier sa pureté par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger. Dans le cas des hydrotalcites, cette technique permet de détecter la présence d'anions carbonate indésirables, via la bande de vibration caractéristique $\nu_3(\text{CO}_3)$ aux alentours de 1360 cm^{-1} [73].

2.3.2. Point de charge nulle (PZC) :

Le point de charges nulles pH_{PZC} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle

Le pH au point zéro charge a été déterminé par la méthode d'addition de solide. Le pH initial de nitrate de calcium KNO_3 de concentration de 0.1 N est ajusté de 3 à 11 par l'ajout d'HCl ou NaOH (0.1N). Nous ajoutons à chaque 50 ml de KNO_3 dans des flacons, une masse de 0,1 g de la matrice Co-AL-HDL et Fe-Cr-HDL. Les solutions obtenues sont ensuite soumises en suite à une agitation pendant 30 min. Le pH_i de chaque solution obtenu est ajusté à la valeur soit: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,10 et 11. Le pH final est mesuré. La différence entre le pH initial et le pH final a été tracée en fonction du pH initial et la valeur de pH correspondant au point où $\text{pH}_f - \text{pH}_i = 0$ est prise comme étant le pH_{pzc} [74].

2.3.3. Diffraction des rayons X (DRX) des HDLs :

C'est une technique d'étude de la structure des matériaux cristallins, on fait appel à cette technique d'analyse le plus souvent pour déterminer la nature des HDL, pour Vérifier la bonne cristallinité et mesurer la distance réticulaire séparant les feuillets.

2.3.4. Analyse granulométrique :

L'étude granulométrique a pour but la détermination des différentes tailles des particules d'une substance solide.

La distribution granulométrique des particules des Co-Al-HD et Fe-Cr-HDL a été déterminée en utilisant une tamiseuse électrique. Cette dernière est composée d'une série de tamis d'un granulats et emboîtés les un sur les autres, dont les dimensions des ouvertures sont décroissantes du haut vers le bas.

Le principe consiste à verser une masse ($m = 5 \text{ g}$) de Co-Al-HDL et Fe-Cr-HDL en haut de la colonne de tamis et celle-ci entre en vibration à l'aide de la tamiseuse électrique pendant 20 minutes. Le refus du tamis ayant la plus grande maille est pesé. Soit m_1 la masse de ce refus. Le refus du tamis immédiatement inférieur est pesé avec le refus précédent. Soit m_2 la masse du deuxième refus. Cette opération est poursuivie pour tous les tamis pris dans l'ordre des ouvertures décroissantes. Ainsi le tamisât présent sur le fond de la colonne du tamis est également pesé. Sans oublier de brosser le tamis avec un pinceau pour ramasser les grains bloqués dans les ouvertures des tamis. Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbe fraction cumulée (%) en fonction de la taille des particules (μm) selon la relation suivante:

Fraction cumulée (%) = f (Taille des particules (μm))

2.4. Caractérisation du Lixiviat :

Il est difficile de déterminer avec précision les propriétés des Lixiviats vu que ces derniers évoluent au cours du temps.

Le tableau 2.2 récapitule les principales propriétés physicochimiques des Lixiviats de MAGTAA Khéra .

Tableau 2.2 : Les caractéristiques physico-chimiques des Lixiviats de la décharge de MAGTAA Khéra

Caractérisation	Lixiviat avant	Lixiviat Après
Conductivité (ms.cm ⁻¹)	16,5	-
DCO (mg.l ⁻¹)	1745	95
DBO ₅ (mg.l ⁻¹)	375	60
Pb (mg.l ⁻¹)	0,48	0,01
Zn (mg.l ⁻¹)	0,44	-

2.4.1. Conductivité de la solution :

La conductivité dépend de la nature des ions présents dans la solution et de leur concentration, elle peut être mesurée à l'aide d'un conductimètre.

- Méthode de calcul :

$$R (\%) = \frac{Cond_i - Cond_f}{Cond_i} * 100 \quad \text{Eq.1}$$

Où :

Cond_i: La conductivité du Lixiviat avant l'adsorption.

Cond_f: La conductivité du Lixiviat après l'adsorption.

2.4.2. Demande biochimique en oxygène (DBO₅) :

La demande biochimique en oxygène, c'est la valeur de la quantité d'oxygène (donnée en mg/l) que des bactéries utilisent pour décomposer partiellement ou pour oxyder totalement en CO₂ des substances organiques dans l'eau, au bout de 5 jours à l'aide de leur système enzymatique. La DBO₅ est une mesure de la teneur dans l'eau en substances biochimiquement dégradables [75].

2.4.3. Demande chimique en oxygène (DCO) :

La demande chimique en oxygène (DCO) est la consommation en dioxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées [75].

2.5. Application à l'adsorption du Lixiviat en système discontinu :

Nous avons fait un traitement des lixiviat par un couplage de précédés biologique et adsorption sur (Co-Al-HDL) calcinée en premier lieu, en deuxième lieu nous avons traité lixiviat par adsorption discontinu (sans traitement biologique) sur Fe-Cr-HDL calcinée .

2.5.1. Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'élimination :

Des masses variant de 0,01 à 1 g d'hydroxyde double lamellaire auxquelles sont mélangées avec des mêmes volumes de (V) de la solution du Lixiviat dans des flacons de 50 ml. Fermés à bouchant et couvert du papier d'aluminium. L'ensemble est placé sous agitation, à une température ambiante et à des agitations de 600 cpm, avec un temps de contact de 24 h. Les filtrats des différentes solutions utilisés sont analysés par la conductivité.

Les conditions expérimentales utilisées dans l'effet de masse sur la capacité d'adsorption sont regroupés sur le tableau 2.3.

Tableau 2.3: Conditions expérimentales utilisées sur l'effet de masse.

pH	7.9
Température (°C)	Ambiante
Masse varie de CO/AL HDL et Fe/Cr HDL (g)	0.01 à 1
Volume de la solution (ml)	50
Temps (h)	24

2.5.2. Effet du pH sur le rendement d'élimination :

Dans un premier temps, les expériences d'adsorptions du Lixiviat sont effectuées au pH initial de l'équilibre de Co-Al-HDL et Fe-Cr-HDL. Dans un seconde temps, l'influence du pH de la solution sur l'adsorption du Lixiviat est réalisé en faisant varier le pH de (2 à 11).

L'ajustement du pH est effectué goutte à goutte en ajoutant soit quelques gouttes de solutions d'acide chlorhydrique (0,1N) ou d'hydroxyde de sodium (0,1N). Les filtrats des différentes solutions utilisés sont analysés par la Conductivité.

Les conditions opératoires adoptées dans cette partie de notre étude sont résumées dans le tableau 2.4 ci-dessous :

Tableau 2.4 : Conditions expérimentales utilisées sur l'effet de pH

pH varie	2 à 11
Température (°C)	ambiante
Masse de CO /AL HDL et Fe/Cr HDL(g)	0,2
Volume de la solution (ml)	50
Temps (h)	24

2.5.3. Étude cinétique :

2.5.3.1. Influence du temps de contact :

Le principe consiste à préparer plusieurs flacons en verre de 50 ml fermés à bouchons, contenant tous des mêmes masses (m) d'HDL auxquelles sont ajoutés séparément les mêmes volumes de (V) de la solution. L'ensemble est placé sous agitation, à une température ambiante et à des agitations de 200 cpm. Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 à 24 heures de contact. Après filtration, les solutions du Lixiviat sont analysées directement par : (Conductivité ; DCO, BDO₅).

Les conditions expérimentales utilisées pour l'étude cinétique de décoloration du Lixiviat sont regroupées dans le tableau 2.5.

Tableau 2 .5: Conditions expérimentales utilisées sur l'effet de temps

pH	2
Température (°C)	ambiante
Masse de Co / Al HDL et Fe/Cr HDL (g)	0.2
Volume de la solution (ml)	50
Temps (h)	0 à 24

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSIONS

La technique de préparation des hydroxydes doubles lamellaires la plus utilisée est la méthode de co-précipitation. Cette méthode donne une poudre très fine.

3.1. Caractérisation de la phase Co-Al-HDL et Fe-Cr HDL calcinés :

L'hydroxyde double lamellaire Co-Al-HDL et Fe-Cr HDL ont été caractérisé par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par diffraction des rayons X (DRX). Nous avons déterminé aussi le point de charge nulle pH_{pzc} , le taux d'humidité ainsi que l'analyse granulométrique.

3.1.1. Résultats de Diffraction des rayons X (DRX) des HDLs :

Les diffractogrammes de DRX des deux HDLs calcinés représentés sur les figures 3.2, 3.3 et montrent les spectres caractéristiques de l'hydrotalcite avec notamment les raies (003) et (110) rencontrées dans les composés à structure lamellaire selon De Roy et al [76].

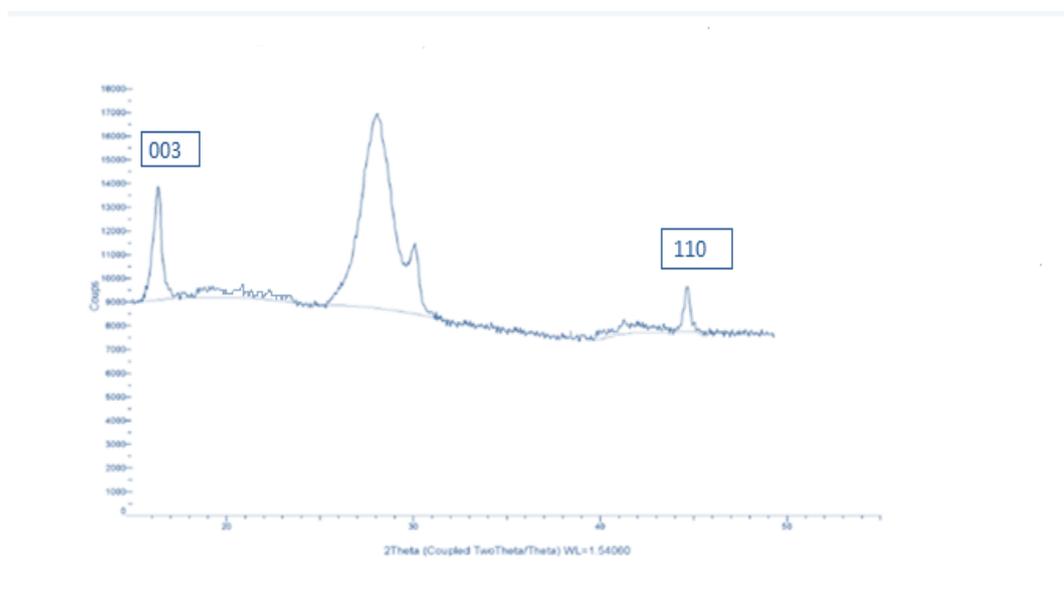


Figure 3.2 : Diffractogrammes DRX de solide Co- Al-HDL calcinés.

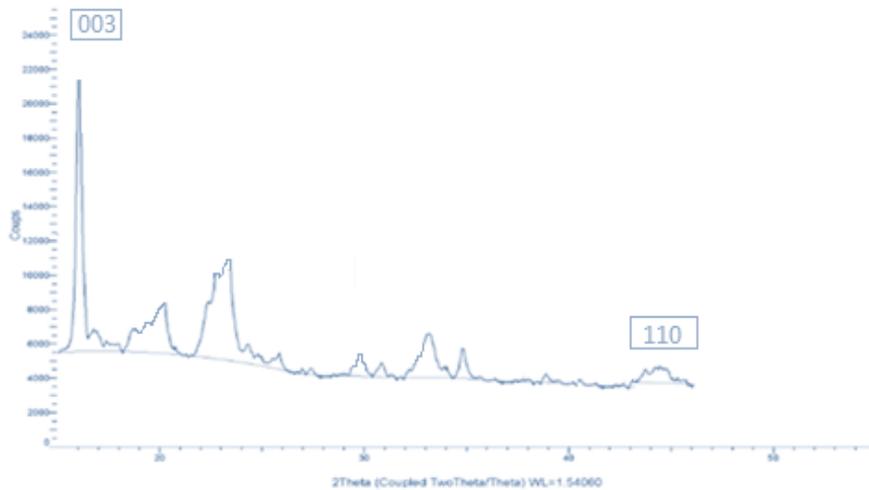


Figure 3.3 : Diffractogrammes DRX de solide Fe-Cr-HDL calcinés.

Les distances inter réticulaires des raies (003) et (110) permettent de calculer les paramètres **a** et **c** correspondant respectivement aux distances entre les cations voisins au sein d'une couche de type brucite et **c** est le paramètre de la maille calculé [77, 78].

Ces paramètres sont tirés de la loi de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$) avec $a=2 \times d$ et $c = 3c$ (c correspondant à la somme de l'épaisseur d'une couche de brucite et du domaine interlamellaire).

-L'allure générale des spectres est typique des composés de type hydrotalcite. En effet, cette caractéristique est représentée par l'existence des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ et des pics moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées.

- Les diffractogrammes des différents échantillons de HDL montrent que le premier pic situé à $2\theta \approx 11.20^\circ$ a été indexé comme étant (003) et correspond à $d_{003} \approx 7,62 \text{ \AA}$ selon la loi de Bragg. Cette réflexion de base correspond à l'espace interfeuillelet, elle permet de calculer le paramètre (c) de la maille.

- La réflexion intense aux environs de $2\theta \approx 48^\circ$ a été indexé comme étant (110) et correspond à $d_{110} \approx 1,75 \text{ \AA}$. Cette réflexion est indépendante du mode d'empilement des couches constituant l'hydroxyde lamellaire. En effet, la distance inter-réticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillelet.

3.1.2. Résultat de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IFTR)d'adsorption d'HDL à base de Co-Al-HDL et Fe-Cr HDL calciné :

L'étude spectroscopique (figure 3.4) et (figure 3.5) permet de caractériser les groupements fonctionnels présents à la surface.

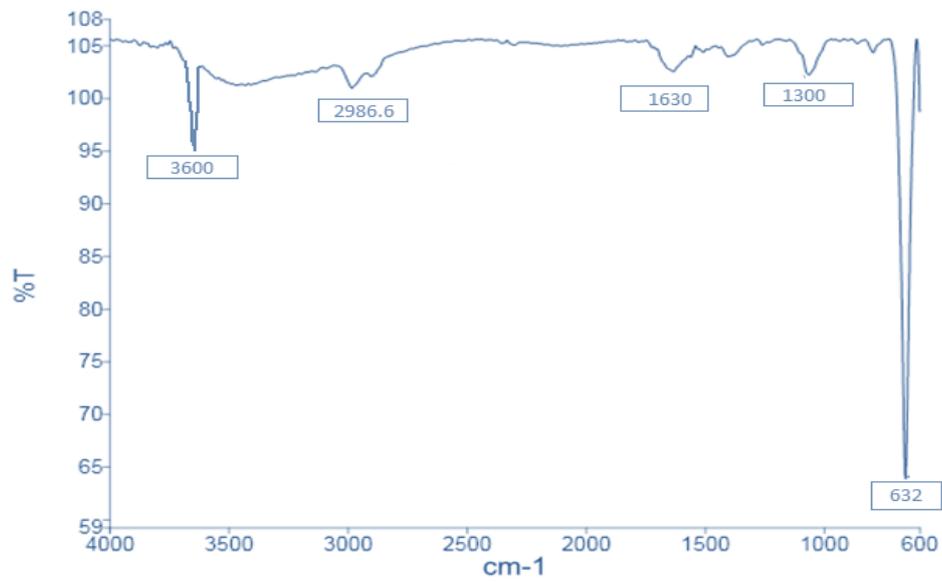


Figure 3.4 : Spectre infrarouge (FTIR) de Al-Co-HDL calciné

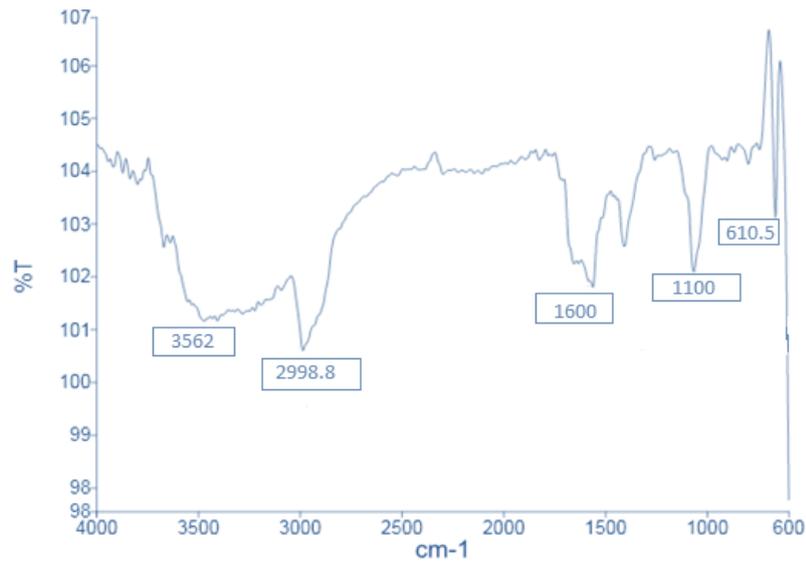


Figure 3.5 : Spectre infrarouge (FTIR) de Fe-Cr-HDL calciné.

Les spectres infrarouges des échantillons HDL sont représentés sur les figures 3.4 et 3.5, l'allure des spectres est similaire à celle des hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions carbonates intercalés.

L'examen du spectre fait apparaître les bandes d'absorption suivantes :

- Une large bande aux environs de 3600 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation des groupements hydroxydes lamellaires liés aux différents métaux [79].
- Une petite bande de vibration observée au voisinage de 2990 cm^{-1} qui correspond à l'élongation des molécules d'eau liées aux anions carbonates [80,81].
- Une bande de vibration observée au voisinage de 1630 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation des molécules d'eau intercalées [80,81].
- Une bande de vibration observée au voisinage de 1380 cm^{-1} qui correspond à l'élongation antisymétrique des carbonates interlamellaires (CO_3^{2-}) [80,81].
- Les bandes de vibrations observées aux basses valeurs (en dessous de 1000 cm^{-1}) sont caractéristiques du mode de vibration M-O avec $M : M^{+2}$ ou M^{+3} [82].

3.1.3. Point de zéro charge pH_{PZC} :

Le point de charges nulles pH_{PZC} est le paramètre correspondant au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle.

Sur les figures 3.6 et 3.7, nous avons tracé l'évolution du ($pH_{final} - pH_{initial}$) pour les deux HDLs Co-Al-HDL et Fe-Cr HDL) en fonction du $pH_{initial}$ ajusté.

-Pour Co-Al-HDL calciné : $pH_{PZC} = 7$

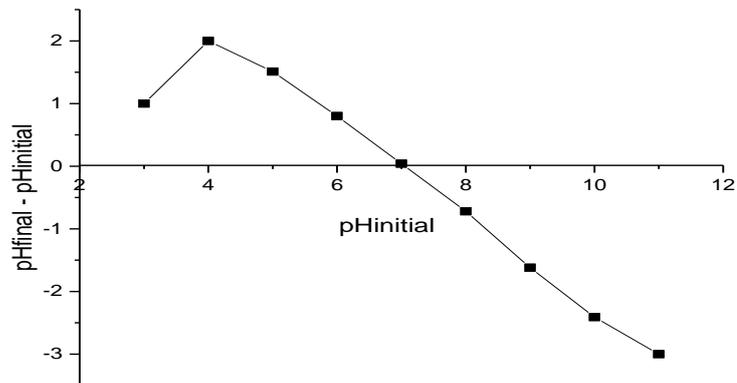


Figure 3.6 : Détermination du point de charges nulles du Co-Al-HDL calciné.

-Pour Fe-Cr-HDL calciné : $pH_{PZC} = 7.5$

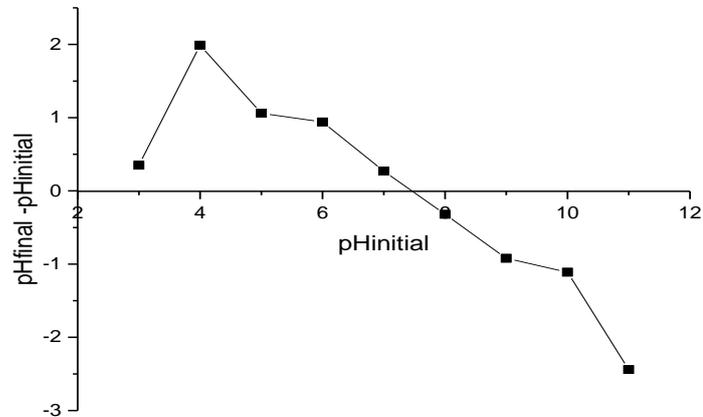


Figure 3.7 : Détermination du point de charges nulles du Fe-Cr-HDL calciné.

-L'examen de cette courbe indique clairement que le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue lorsqu' on ajoute les HDLs correspond au pH_{PZC} de notre matériau. Il est de 7 ainsi pour des pH supérieurs, la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs à 7 la surface est chargée positivement.

- L'examen de cette courbe indique clairement que le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue avec le Fe-Cr HDL correspond au pH_{PZC} de notre matériau. Il est de 7.5 ainsi pour des pH supérieurs, la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs à 7.5 la surface est chargée positivement.

3.1.4. Analyse granulométrique :

Les différentes granulométries des Co-Al-HDL et Fe-Cr-HDL est déterminée par l'utilisation d'un certain nombre de tamis de dimensions de mailles différentes. Les résultats obtenus indiqués respectivement dans les figures 3.8 et 3.9 montrent bien qu'il s'agit d'une poudre fine ayant une distribution de taille des particules comprise entre 50 et 1000 μm pour les deux HDLs. Le diamètre moyen des particules de Co-Al-HDL est 146,3 μm et celui de Fe-Cr-HDL est de 147,1 μm .

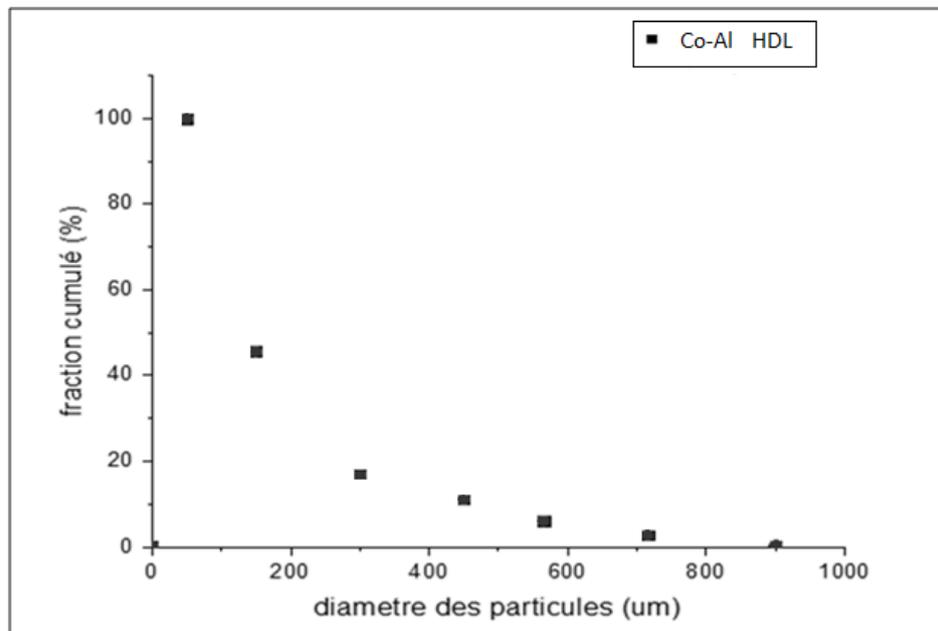


Figure 3.8: Distribution de taille des particules du Co-Al-HDL calciné

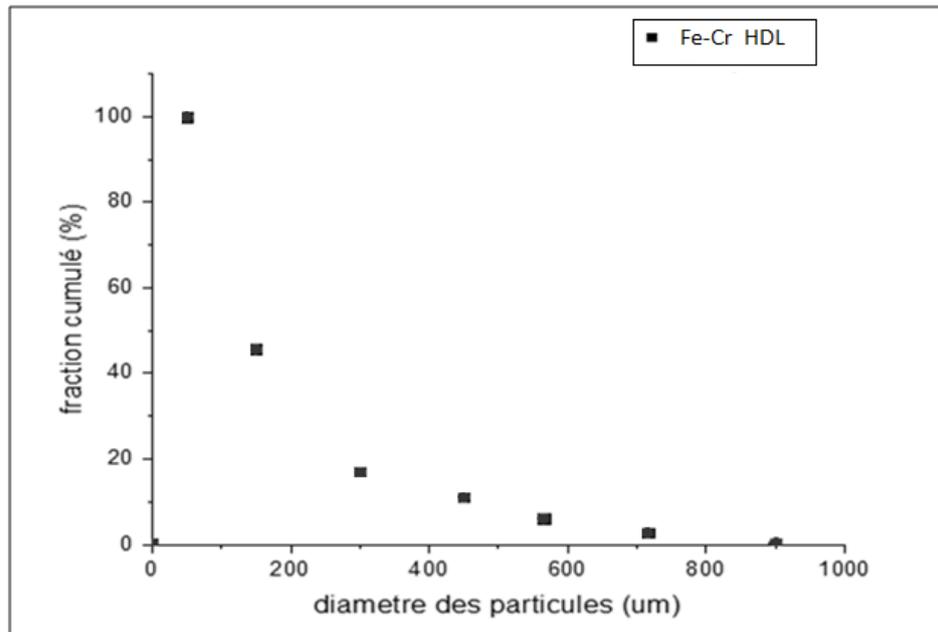


Figure 3.9: Distribution de taille des particules du Fe-Cr-HDL calciné.

3.2. Résultats l'application de l'hydroxyde double lamellaire en réacteur discontinu :

3.2.1. Traitement des Lixiviats par un couplage de procédés biologique et adsorption sur (Co-Al-HDL) calciné

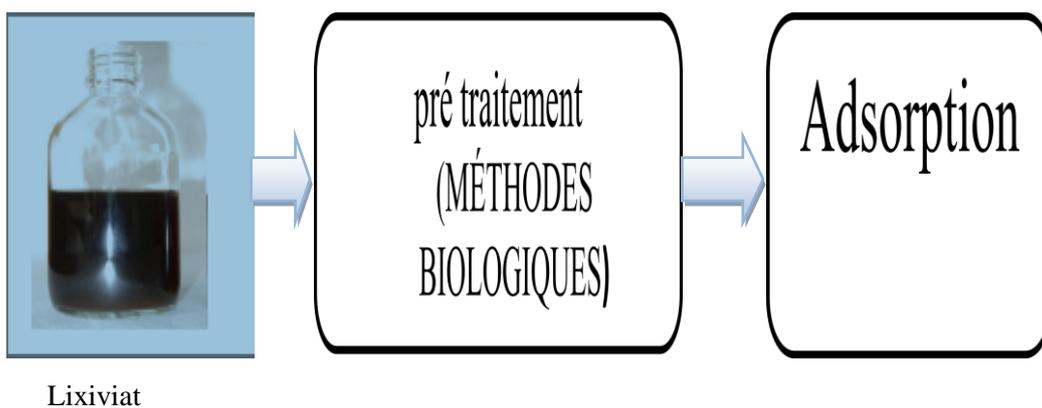


Figure 3.10 : Traitement des Lixiviats par un couplage de procédés

3.2.1.1. Effet de la masse d'adsorbant (Co-Al-HDL) sur le rendement d'élimination :

Le tableau 3.1 représente les variations des rendements d'élimination (%) du Lixiviat sur Co-Al-HDL en fonction de la masse (g).

Tableau 3.1 : Résultats de purification du Lixiviat en fonction de la masse de Co-Al-HDL calciné, température ambiante, $pH_i = 7,9$ et $t = 24$ h

m(g)	Conductivité (ms.cm ⁻¹)	R%
0	16,5	0
0,02	9,2	44,24
0,2	2,91	82,36
0,4	2,90	82,42

Les résultats obtenus montrent que les rendements d'élimination du Lixiviat augmentent avec l'augmentation de la masse après le traitement du Lixiviat par un couplage avec le procédé biologique et l'adsorption par HDL. En effet, le rendement d'élimination augmente de 44,24 à 82,42 (%) lorsque la masse varie de 0,02 à 0,4, suivis par une stabilisation du rendement d'élimination. Puisque, le maximum d'élimination (82,36%) n'est obtenu que lorsque la masse du Co-Al-HDL atteint 0,2 g. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles est d'autant plus important que la masse soit grande, ce qui favorise l'adsorption d'importante quantité du Lixiviat. Etant donné que, la conductivité passe de 16,5ms.cm⁻¹ à 2,90 ms.cm⁻¹, on remarque la conductivité de 2,91 ms.cm⁻¹ devient constante que pour la masse variant entre [0,2 ; 0,4g] ce qui explique la saturation des sites actives .

Tableau 3.2 : Résultats de la décoloration du Lixiviat en fonction de la masse de Co-Al-HDL, calciné ; température ambiante, $pH_i = 7.9$, $t = 24$ h.

m(g)	0	0,02	0,2	0,4
Décoloration				

D'après le tableau 3.2, nous constatons une nette variation de couleur du Lixiviat passant du noir sombre vers une couleur jaune claire en fonction de la masse d'adsorbant de 0 à 0,2 au cours de 24h; au delà de cette masse la couleur reste inchangée.

3.2.1.2. Effet du pH sur le rendement d'élimination :

Le tableau 3.3 représente les variations des rendements d'élimination (%) du Lixiviat sur Co-Al-HDL en fonction de pH.

Tableau 3.3 : Résultats de purification du Lixiviat en fonction de pH
température ambiante, $m = 0,2$ g ; $t = 24$ h de Co-Al-HDL calciné

pH	Conductivité ($ms.cm^{-1}$)	R%
2	3,2	80,60
7	4,5	72,72
10	5,1	69,09

D'après les résultats obtenus dans le tableau 3.3, nous remarquons que l'effet inhibiteur des pH acides sur les rendements d'éliminations d'adsorption du Lixiviat par Co-Al-HDL.

Quand le $\text{pH} < 7$, les rendements d'éliminations du Lixiviat par Co-Al-HDL augmentent régulièrement et le rendement d'élimination maximale 80,60% du Lixiviat est obtenu à un $\text{pH} = 2$.

Nous pouvons expliquer l'augmentation des rendements d'éliminations du Lixiviat avec l'augmentation du pH comme suit :

L'ajout des cations H^+ pour baisser le pH entraîne la neutralisation des ions OH^- libérés par la structure de Co-Al-HDL. Ceci défavorise l'adsorption du Lixiviat cationique en milieu acide. Par ailleurs, lorsque le pH augmente il y a une diminution des cations H^+ et apparition des ions OH^- libérés par Co-Al-HDL ce qui favorise l'adsorption du Lixiviat.

3.2.1.3. Effet de la cinétique d'adsorption sur le rendement d'élimination:

Le tableau 3.4 représente les variations des rendements d'élimination (%) du Lixiviat sur Co-Al-HDL en fonction de temps.

Tableau 3.4 : Résultats de purification du Lixiviat en fonction de temps

température ambiante, $m=0,2\text{g}$, $\text{pH} = 2$ de Co-Al-HDL calciné

t(h)	Conductivité (ms.cm^{-1})	R%
0	16,5	0
1	9	55,46
3	2,03	87.63
6	2.02	87.75

Les résultats obtenus montrent que les rendements d'élimination du Lixiviât augmentent avec l'augmentation de temps. En effet, le rendement d'élimination augmente de 55,46 à 87,75 (%) lorsque le temps varie de 1h à 6h, suivis par une stabilisation du rendement d'élimination. Et enfin, le maximum d'élimination (87,63%) n'est obtenu que lorsque le temps atteint 3h

3.2.2. Traitement des Lixiviats par l'adsorption sur Fe-Cr-HDL calciné :

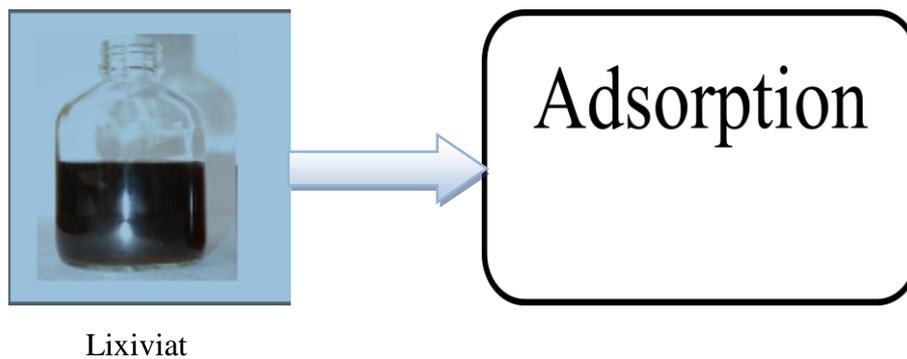


Figure 3.11 : Traitement des Lixiviats par adsorption

3.2.2.1. Effet de la masse d'adsorbant (Fe-Cr-HDL) sur le rendement d'élimination :

Le tableau 3.5 représente les variations des rendements d'élimination (%) du Lixiviât sur Fe-Cr-HDL calciné en fonction de la masse (g).

Tableau 3.5 : Résultats de purification du Lixiviât en fonction de la masse de Fe-Cr-HDL calciné, température ambiante, $pH_i = 7.9$, $t = 24h$

m(g)	Conductivité ($ms.cm^{-1}$)	R%
0	16,5	0
0.02	9,30	43,63
0.2	5.30	67,87
0.4	5.29	67.93

Les résultats obtenus montrent que les rendements d'élimination du Lixiviat augmentent avec l'augmentation de la masse après le traitement du Lixiviat par l'adsorption Fe-Cr-HDL. En effet, le rendement d'élimination augmente de 43,63 à 67,93 (%) lorsque la masse varie de 0,02 à 0,4, suivis par une stabilisation du rendement d'élimination. Puisque, le maximum d'élimination (67,87%) n'est obtenu que lorsque la masse du Fe-Cr-HDL atteint 0,2 g. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles est d'autant plus important que la masse soit grande, ce qui favorise l'adsorption d'importante quantité du Lixiviat. Etant donné que, la conductivité passe de $16,5\text{ms.cm}^{-1}$ à $5,29\text{ms.cm}^{-1}$, on remarque la conductivité de $5,30\text{ms.cm}^{-1}$ devient constante que pour la masse variant entre $[0,2 ; 0,4\text{g}]$ ce qui explique la saturation le HDL.

Tableau 3.6 : Résultats de la décoloration du Lixiviat en fonction de la masse de Fe -Cr-HDL calciné, température ambiante, $\text{pHi}= 7,9$; $t= 24\text{h}$

m(g)	0	0,02	0,2	0,4
Décoloration				

D'après le tableau 3.6, nous constatons une nette variation de couleur du Lixiviat passant du noir sombre vers une couleur jaune foncé en fonction de la masse d'adsorbant de 0 à 0,2 au cours de 24h; au delà de cette masse la couleur reste inchangée.

3.2.2.2. Effet du pH sur le rendement d'élimination :

Le tableau 3.7 représente les variations des rendements d'élimination (%) du Lixiviat sur Fe-Cr-HDL en fonction de pH.

Tableau 3.7 : Résultats de purification du Lixiviat en fonction de pH ; température ambiante, m=0,2g de Fe-Cr-HDL calciné et t= 24 h.

pH	Conductivité (ms.cm ⁻¹)	R%
2	4,52	72,60
7	7,5	54,54
10	11	33,33

D'après les résultats obtenus dans le tableau 3.7, nous remarquons que l'effet inhibiteur des pH acides sur les rendements d'éliminations d'adsorption du Lixiviat par Fe-Cr-HDL.

Quand le pH < 7, les rendements d'éliminations du Lixiviat par Co-Al-HDL augmentent régulièrement et le rendement d'élimination maximale 72,60% du Lixiviat est obtenu à un pH =2.

3.2.2.3. Effet de la cinétique d'adsorption sur le rendement d'élimination:

Le tableau 3.8représenté les variations des rendements d'élimination (%) du Lixiviat sur Fe-Cr-HDL en fonction de temps.

Tableau 3.8: Résultats de purification du Lixiviat en fonction de temps ; température ambiante, pH=2 ; m=0,2g de Fe-Cr-HDL calciné.

t(h)	Conductivité (ms.cm ⁻¹)	R%
0	16,5	0
1	9	45,45
3	4,02	75,63
6	4	75,75

Les résultats obtenus montrent que les rendements d'élimination du Lixiviat augmentent avec l'augmentation de temps. En effet, le rendement d'élimination augmente de 45,45 à 75,75 (%) lorsque le temps varie de 1h à 6h, suivis par une stabilisation du rendement d'élimination. Et enfin, le maximum d'élimination (75,63%) n'est obtenu que lorsque le temps atteint 3h.

3.3. Caractérisation du Lixiviat :

Les résultats des analyses physico-chimiques sont présentés dans les tableaux 3.9 et 3.10 ci-dessous. Les Lixiviats étudiés, présentent une couleur brunâtre et une odeur fécaloïde indiquant l'influence des déchets sur la qualité des eaux. Les teneurs en éléments chimiques déterminées après analyse sont importantes.

Tableau 3.9 : Caractéristiques physico-chimiques des lixiviats après le traitement par un couplage de procédés sur (Co-Al-HDL) calciné dans les conditions optimales (température ambiante, pH= 2, m =0,2 g ; t = 3 h).

Caractéristiques	Lixiviat avant	Lixiviat Après
DCO (mg.l ⁻¹)	1745	987
DBO ₅ (mg.l ⁻¹)	375	128

Les caractéristiques physico-chimiques des Lixiviats citées respectivement diminuent par rapport à ces valeurs initiales tel que : DCO de 1745 mg/l à 987 mg/l ;

DBO₅ de 375mg/l à 128 mg / l.

Tableau 3.10: Les caractéristiques physico-chimiques des Lixiviats après l'adsorption sur Fe-Cr-HDL dans les conditions optimales (température ambiante, pH= 2, m =0,2 g ; t=3 h).

Caractéristiques	Lixiviat avant	Lixiviat Après
DCO (mg.l ⁻¹)	1745	1276
DBO ₅ (mg.l ⁻¹)	375	217

Les caractéristiques physico-chimiques des Lixiviats citées respectivement diminuent par rapport à ces valeurs initiales tel que : DCO de 1745 mg/l à 1276 mg/l ; DBO₅ de 375mg/l à 217 mg /l.

La diminution de la DCO et du DBO₅ est due a la fixation de la matière organique sur les sites actifs des HDLs. Nous notons que la diminution est plus rapide avec le couplage traitement biologique et adsorption par rapport au traitement par adsorption seul. Alors nous concluons que la meilleure méthode pour le traitement du Lixiviat est lorsque nous passons par le traitement biologique ensuite on applique l'adsorption pour diminuer la DCO et DBO₅. Par contre pour diminuer la conductivité il est préférable d'appliquer directement l'adsorption pour avoir un meilleur rendement.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail est de préparer des adsorbants de types hydroxydes doubles lamellaires : (Co-Al-HDL et Fe-Cr-HDL) par la méthode de co-précipitation et tester l'efficacité des deux HDLs pour le traitement du Lixiviat jeune de la décharge de MAGTAA Khéra qui est chargé en polluants organiques, minéraux et des traces métaux lourds.

D'après les résultats obtenus nous pouvons conclure que :

Les supports adsorbants obtenus ont été caractérisés par la spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et la détermination du PZC. Afin de montrer l'efficacité de ces adsorbants vis-à-vis de la purification du Lixiviat.

Les diffractogrammes de DRX des deux HDLs (Co-Al-HDL et Fe-Cr-HDL) montrent des bandes caractéristiques de l'hydrotalcite avec notamment les raies (003) et (110)

Nous notons que le point de zéro charge pH_{PZ} est respectivement : 7 et 7,5 pour lequel la surface des deux HDLs présente une charge nulle.

Les spectres infrarouges à Transformée de Fourier (IFTR) d'adsorption des échantillons HDL montrent que l'allure des spectres est similaire à celle des hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions carbonates interlamellaires (CO_3^{-2}) au voisinage de 1360 cm^{-1} .

Les rendements d'éliminations du Lixiviat suivi par conductivité présentent une efficacité maximale pour une $m = 0.2\text{g/l}$, un temps de contact de 3h et un $pH=2$ pour les deux HDLs. Le taux d'élimination du Lixiviat est de 87,63% pour Co-Al-HDL et 75,63% Fe-Cr-HDL.

Nous constatons une nette diminution de la DCO et du DBO₅ du lixiviat traité par rapport au lixiviat jeune non traité. En effet, le traitement par Co-Al-HDL fait passer la DCO de 1745 mg/l à 987 mg/l et le DBO₅ de 375mg/l à 128 mg /l. Alors que pour le Fe-Cr-HDL, la DCO passe de 1745 mg/l à 1276 mg/l et la DBO₅ passe de 375mg/l à 217mg / l.

L'étude de l'adsorption a montré des capacités intéressantes des HDLs pour l'élimination des micropolluants. L'influence du mode de prétraitement, nous a permis de confirmer que la meilleure méthode pour le traitement du Lixiviat est lorsque nous passons par le traitement biologique ensuite nous appliquons l'adsorption pour diminuer la DCO et DBO₅. Par contre pour diminuer la conductivité , il est préférable d'applique directement l'adsorption pour avoir un meilleur rendement.

Annexe A

Tableau A.1 : Résultats de point de charge nulle pH_{PZC} pour Co-Al HDL

pH_i	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$pH_f - pH_i$	0,81	2	1,5	0,8	0	-0,72	-62	-2,5	-3

Tableau A.2 : Résultats de point de charge nulle pH_{PZC} pour Fe-Cr HDL

pH_i	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$pH_f - pH_i$	0,35	2	1,02	0,94	0,27	-0,32	-1,1	-1,2	-2,63

Tableau A.3: Distribution granulométrique de Co-Al-HDL

Ouverture tamis	Classe $d_{min} < d < d_{max}$	masse (g) retenu	Fréquence retenu (%)	Fréquence cumulé (%)	d_i (diamètre moyen) μm
1 mm	$1000 < d < \infty$	0,0065	0,133	0,133	0
800 μm	$800 < d < 1000$	0,0129	0,265	0,398	900
630 μm	$630 < d < 800$	0,1196	2,460	2,858	715
500 μm	$500 < d < 630$	0,1528	3,144	6,002	565
400 μm	$400 < d < 500$	0,2510	5,164	11,166	450
200 μm	$200 < d < 400$	0,2826	5,814	16,98	300
100 μm	$100 < d < 200$	1,3932	28,678	45,687	150
Fond	$d < 100$	2,6402	54,325	99,983	0
		mt=4,858			

Tableau A.4 : Distribution granulométrique du Fe-Cr-HDL

Ouverture tamis	Clase $d_{\min} < d < d_{\max}$	masse (g) retenu	Fréquence retenu (%)	Fréquence cumulé (%)	d_i (diamètre moyen) μm
1 mm	$1000 < d < \infty$	0,0051	0,108	0,108	0
800 μm	$800 < d < 1000$	0,0098	0,208	0,316	900
630 μm	$630 < d < 800$	0,1380	2,935	3,251	715
500 μm	$500 < d < 630$	0,1405	2,988	6,239	565
400 μm	$400 < d < 500$	0,2691	5,724	11,963	450
200 μm	$200 < d < 400$	0,2830	6,019	16,982	300
100 μm	$100 < d < 200$	1,4002	29,785	45,767	150
Fond	$d < 100$	2,4562	52,24	98,982	0
		mt=4,701			

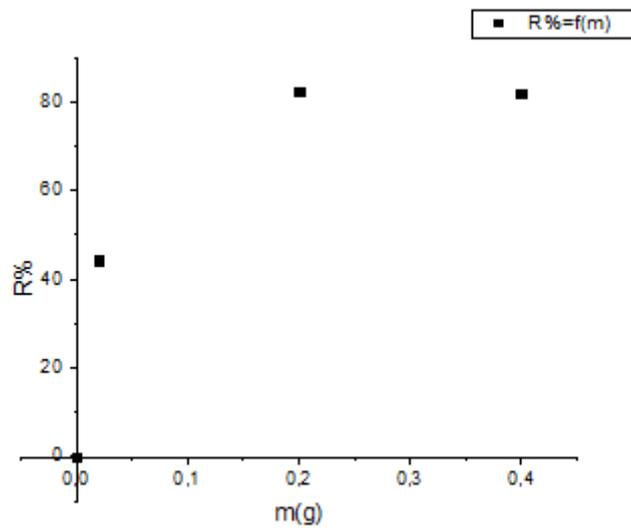


Figure A.1 : Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement de d'élimination
température ambiante ; pHi=7,9 et t =24 h

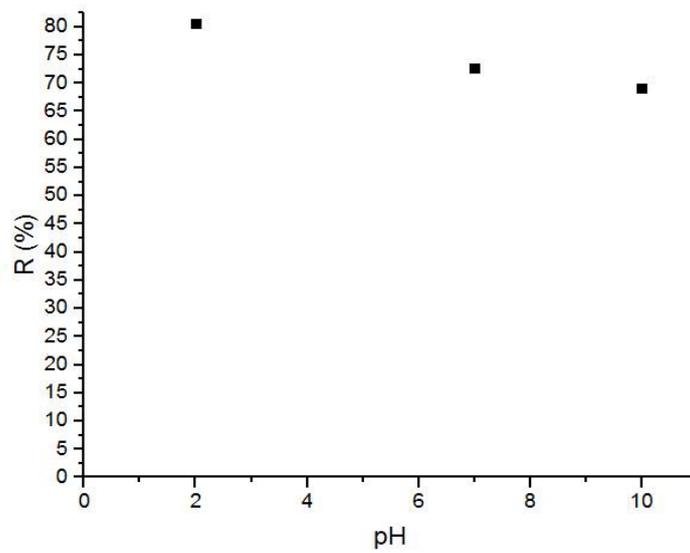


Figure A.2 : Effet de PH sur le rendement de d'élimination
température ambiante ; t = 24 h et m=0, g de Co-Al-HDL

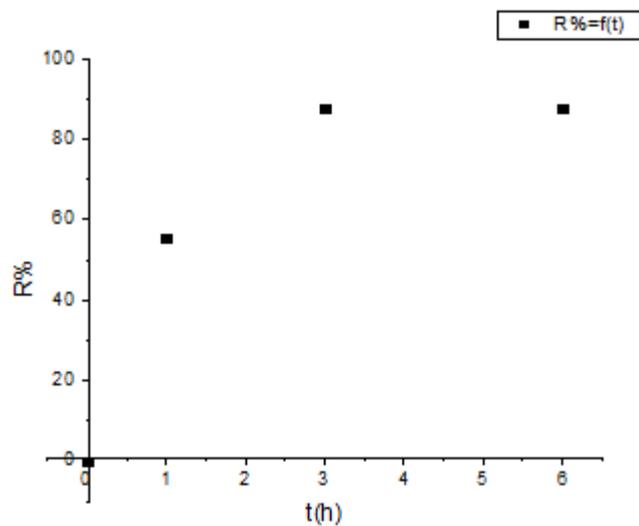


Figure A.3: Effet de temps sur le rendement de d'élimination température ambiante, $m=0.2g$ et $pH =2$ de Co-Al-HDL

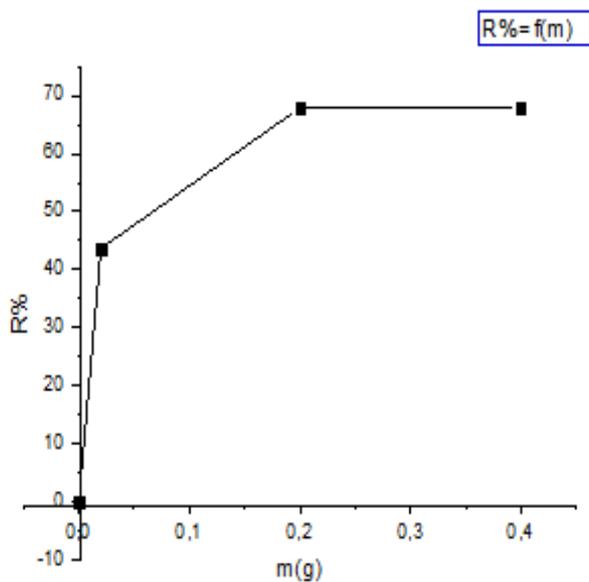


Figure A.4 : Effet de la masse d'adsorbant Fe-Cr-HDL sur le rendement de d'élimination température ambiante ; $t=24 h$; $pHi =7,9$

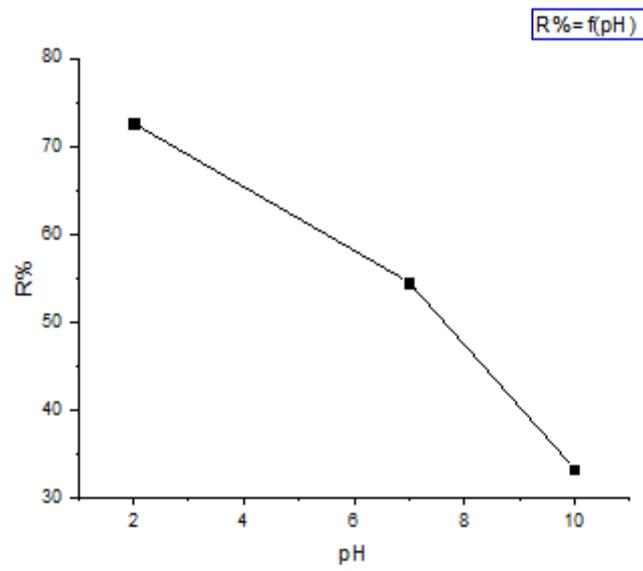


Figure A.5 : Effet de PH sur le rendement de d'élimination température ambiante ,t=24 h et m=0.2g de Fe-Cr-HDL

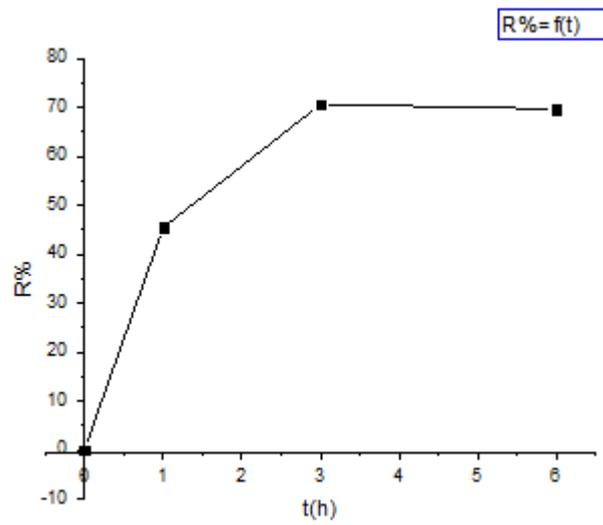


Figure A.6 : Effet de temps sur le rendement de d'élimination ,température ambiante ; pH=2 et m=0.2g de Fe-Cr-HDL

REFIRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] HAKKOU R.. la décharge publique de Marrakech: caractérisation des lixiviats, étude de leur impact sur les ressources en eau et essai de leur traitement. Thèse de doctorat d'état, université de CAPI AYYAD, Maroc, 150 p. (2001)
- [2] Souhaila Trabelsi.(Etudes de traitement des lixiviats des dechets urbains par les procedes d'oxydation avance photochimiques et électrochimiques : application aux lixiviats de la decharge tunisienne "Jebel Chakir"). Sciences de la Terre. Université Paris-Est, 2011 Français.
- [3] NEDJARI Fatima, contreibungen a l' étude de l'élimination d'un colorant (Ver t Malacite),2013
- [4] Defontaine, G « Synthèse et hydratation des Hydroxydes Lamellaires Doubles; Etude des Takovites » Thèse de Doctorat en Géoscience, Université de Lorraine, France. (2004).
- [5] Abdelmoula M., Trolard F., Bourier G. et Génin J.-M. R'Evidence for the Fe(II)-Fe(III) Green Rust "Fougerite" Mineral Occurrence in a Hydromorphic Soil and Its Transformation with Depth", *Hyperfine Interactions*, 1998, 112, 235-238.
- [6] Miyata, S. "Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds", *Clays and Clay minerals*, Vol 31, N°4, pp 305-311. (1983).
- [7] Segni, R « Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite » Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal. . (2005).
- [8] S. A. Solin, D. R. Hines, G. T. Seidler and M. M. J. Treacy, *J. Phys Chem. Solids*, (1996), 57- 1043.
- [9] M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug. A. De Roy and J. P. Besse. *Mat. Res. Bull*, (1998), 33 -1835.

- [10] V. Rives and M. A. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.* (1999), 181 - 61.
- [11] B. I. Intorre and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 358
- [12] A. Mendiboure and R. Schöllhorn, *Rev. Chim. Miner.*, (1986), 23 - 819.)
- [13] Nedjaré, S. Carlino, *Solid State Ionics*, (1997), 98 - 73.).
- [14] T. V. Hughes et C. R. Chambers, *U. S. Patent*, (1889) 405, 480.
- [15] J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, (1984), 85- 631.
- [16] S. Iijima, *Nature*, (1991) ,354 -56.
- [17] K. P. De Jong, J. W. Geus, *Catal. Rev.–Sci. Eng.*, (2000), 42 -481.
- [18] P. Serp, M. Corrias, P. Kalk, *Appl. Catal. A*, (2003),253 - 337.
- [19] Abdou, D. « Elimination des ions nitrate en solution aqueuse par adsorption sur un organosilicate mésoporeux type SBA-15 », Mémoire pour l'obtention du grade de Maitre des Sciences, Université Laval, Québec, 2013.
- [20] Anabuki H. and S. Myata, *Eur. Patent*, 611, 75 (1982).
- [21] C.S. SWAMY, S. KANNAN and S. VELU, “in Main Group Elements and Their Compounds”, Narosa Publishing House, (1996), New Delhi. (Bouda)
- [22] SATO. T, WAKABAYASHI. T. and SHIMADA. M . *Ing.chem.Prod.Res.Dev*, 25, 89(1986). (bouda).
- [23] Chafia Tiar. « Etude de 2,4,5 trichlorophenol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles de type Zn /Al ». Intern Symposim on Hydrocarbon and Chemistry (ISHC) . 2012.

[24] Tahir .ans « les réactions d'alkylation des composes aromatiques par des halogénures aromatiques » .2007.

[25] Adeline TATANGEO .et all. « Optimisation de la précipitation des métaux lourds (Zinc ; nickel chrome) en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes métalliques obtenues : Application aux effluents de traitement de surfaces » .2006.

[26] Loïc PERRIN. et all. » Faisabilité de la valorisation des BHpM comme piègeur de polluant (CrVI) et validation comme MTD ». 2009.

[27] Erwan GÉRAUD et all. « Élaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses ». 2006.

[28] N. Benselka-Hadj Abdelkader .et all. Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution. Chemical Engineering Journal .2011.

[29] Yanwei Guo , et all; Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered Double hydroxide with memory effect. Chemical Engineering Journal; 2013.

[30] Yan-Ping Wei; ET ALL; Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide; Applied Clay Science.2002.

[31] M. Ardanuy et J.I. Velasco ; Mg–Al Layered double hydroxide nanoparticles Evaluation of the thermal stability in polypropylene matrix. Applied Clay Science;2011

[32] JIANYONG LIU, CHAO DUAN, JIZHI ZHOU, XIANGLING LI, GUANGREN QIAN, ZHI PING XU, “Adsorption of bacteria onto layered double hydroxide particles to form biogranule-like aggregates”. Applied Clay Science 75-76 (2013) 39-45.

[33] YANWEI GUO, ZHILIANG ZHU, YANLING QIU, JIANFU ZHAO, “Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect”. Chemical Engineering Journal 219 (2013) 69-77.

- [34] Z.M. Ni, S.J. Xia, L.G. WANG, F.F. XING, G.X. PAN, "Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: adsorption property and kinetic studies". *J. Colloid Interface Sci.* 316 (2007) 284–291.
- [35] A.R. AUXILIO, P.C. ANDREWS, P.C. JUNK, L. SPICCIA, D. NEUMANN, W. RAVERTY, N. VANDERHOEK, "Adsorption and intercalation of Acid Blue 9 on Mg–Al layered double hydroxides of variable metal composition". *Polyhedron* 26 (2007) 3479– 3490.
- [36] M.M. BOUHENT, Z. DERRICHE, R. DENOYEL, V. PREVOT, C. FORANO, "Thermodynamical and structural insights of orange II adsorption by MgRAINO₃ layered double hydroxides". *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 1016–1024
- [37] HAKKOU R la décharge publique de Marrakech: caractérisation des lixiviats, étude de leur impact sur les ressources en eau et essai de leur traitement. (Thèse de doctorat d'état, université de CAPI AYYAD, Maroc, 150). (2001).
- [38] proronost R Matejka, les lixiviats de décharges d'ordures ménagères.producyion ,caractérisation , traitement,Environement &Technique.196(20000)25-29.
- [39] Xu Y. D, Yue D.B., Zhu Y. Nie Y .F. Fraction of dissolved organic matter in mature
- [40] Institut de Veille Sanitaire ,Stockage des Déchets et santé publique .Synthés et recommandation .Raport rédigé à la demande des ministères respectivement chargés de l'environnement et de la senté Françaises (2004) .
- [41] Chang J.E., Treatment of landfill leachte With an upflow anaerobic reactor combining a sludge bed and a filter, *Water. Sci.Technol.*21(1989)133-143.
- [42] El-Fadel M.,Bou-Zied E .,Chahine W .,Alayli B .,Temporal variation of leachate quality form pre-sorted and baled municipal solid Waste With high organic and moisture content ,*Waste. Manage.*22(2002)269-282.

- [43] Kehila Y., Aina M., Mezouari F., Matejka G., Mamma D., Quelles perspectives pour l'enfouissement technique et le stockage éco-compatible des résidus solides dans les pays en développement ? Actes des JSIRAUF, Hanoi, 6-9 novembre 2007.
- [44] Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H.G., Heron G., Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Appl. Geochem.* 16(2001)659-718.
- [45] Lagier., Étude des macro molécules de lixiviat : Caractérisation et comportement vis-à-vis des métaux. Thèse de Doctorat. Université de Limoge. France (2000).
- [46] Kargi F., Pamukoglu M.Y., Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation, *Enzyme. Microb. Tech.* 33 (2003) 588-595.
- [47] Gálvez A., Giusti L., Zamorano M., Ramos-RIDAO A.F. Stability and efficiency of biofilms for landfill leachate treatment, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 4895-4898.
- [48] Lema J.M., Mendez R., Blazquez R., Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review, *Water. Air. Soil. Pollut.* 40 (1988) 223-250.
- [49] Rubio J., Souza M.L., Smith R.W., Overview of flotation as a wastewater treatment technique, *Miner. Eng.* 15 (2002) 139-155.
- [50] Zouboulis A., Jun W., Katsoyiannis A., Removal of humic acids by flotation, *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Aspects.* 231 (2003) 181-193.
- [51] Amokrane A., Comel C., Veron J., Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation, *Water Res.* 31 (1997) 2775-2782.
- [52] Lim Y.N., Ghazaly Shaaban M., Yin C.Y., Treatment of landfill leachate using palm shell-activated carbon column: Axial dispersion modeling and treatment profile, *J. Chem. Eng.* 146 (2009) 86-89.

- [53] Agha mohammadi N., bin Abdul Aziz H., Isa M.A., Zinatizadeh A.A., Powdered activated carbon augmented activated sludge process for treatment of semi-aerobic landfill leachate using response surface methodology, *Bioresource. Technol.* 98 (2007) 3570-3578.
- [54] Li W., Hua T., Zhou Q., Zhang S., Li F., Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption, *Desalination.* 264 (2010) 56-62.
- [55] Bu L., Wang K., Zhao Q.L., Wei L.L., Zhang J., Yang J.C., Characterization of dissolved organic matter during landfill leachate treatment by sequencing batch reactor, aeration corrosive cell-Fenton, and granular activated carbon in series, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 1096-1105.
- [56] Rodriguez J., Castrillon L., Maranon E., Sastre H., Fernandez E., Removal of nonbiodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption, *Water Res.* 38 (2004) 3297–3303.
- [57] Renou S., Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., Landfill leachate treatment: Review and opportunity, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 468-493.
- [58] Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y. H., Jung, W., Lee, S. H., Kim, S. J., Lee, G., Suk, H., Kim, H. S., Min, B., Kim, S. H., Jeon, B. H. et Kang, J. W. (2008). “Removal of Nitrate from Water by Adsorption onto Zinc Chloride Treated Activated Carbon”, *Separation Science and Technology*, Vol.43, p.886-907.
- [59] Linde K., Jönsson A.S., Wimmerstedt R., Treatment of three types of landfill leachate with reverse osmosis, *Desalination.* 101 (1995) 21-30.
- [60] Ushikoshi K., Kobayashi T., Uematsu K., Toji A., Kojima D., Matsumoto K., Leachate treatment by the reverse osmosis system, *Desalination.* 150 (2002) 121-129.
- [61] Choo K.H., Lee C.H., Membrane fouling mechanism in the membrane-coupled anaerobic bioreactor, *Water Res.* 30 (1996) 771–1780.

[62]: Peters T.A., Past and future of membrane filtration for the purification of landfill leachate, Proceedings of the 7th International Landfill Symposium Sardinia, Italy (1999) 335–344.

[63] Laurette S. Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et Nglycosylation. Application à la synthèse d’analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat ; université de Limoge, (2004).

[64] Mecrafi-adsorption désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux, thèse de doctorat. Univ Mohamed V, Faculté des sciences Rabat Maroc. (2002) MATE Principaux rejets industriels en France bilan de l'année 1998 février 2000.

[65] Koller: Aide mémoire Génie chimique ,Deuxième édition.

[66] HIMETI .M. étude de l’adsorption industriel.magèster : Génie des procédés. Nancy.2007, 140 Pages.

[67] Koller : Aide mémoire Génie chimique ,Troisième édition I.S.B.N.

[68] Stoeckli. F, Slasli. A, Guillot. A, Hugi-Cleary. D, Microporous and Mesoporous Materials 51, 197, (2002).

[69] YAHYAOUI Nouora. Etude de l’adsorption des composés phénoliques des margines d’olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Magister : chimie de l’environnement. Tizi ouzou, 2012, 105 pages.

[70] Abdelbassat SLASLI Mohammed. Modélisation de l’adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Doctorat : Sciences Chimie-Physique. Neuchâtel, 2002,118 Pages.

[71] R.F. Barron, Cryogenic systems, Oxford University Press, N.Y.2 nd Edition, 1985.

[72] A. De Roy, *Mol. Cryst Liq. Cryst.*, (1998)311,173.

[73] J. M. Fernandez, M.A. Ulibarri, F. M. Labajos, V. Rives, *J. Mater. Chem*, 8 (1998), 2507.

[74] A.K., Kushwaha, Neha Gupta, M.C., "Chattopadhyaya Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*", *Journal of Saudi Chemical Society*. (2011).

[75] IMPACTS DES MARGINES SUR LES EAUX DE OUED BOUCHTATA (Wilaya de Skikda) mémoire hocineboudoukhana (pdf).

[76] De Roy A, Forano C, El Malki K, Besse J-P. Anionic clays: trends in pillaring chemistry, p.108–169. *Dans* Occelli ML, Robson HE (éd.), *Synthesis of microporous materials*. Van Nostrand Reinhold, New-York.(1998).

[77] M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug, A. De Roy and J. P. Besse, *Mat. Res. Bull.*, (1998), 33 -1835.

[78] C. S. Swamy, S. Kannan and S. Velu, in *Main Group Elements and Their Compounds*, Narosa Publishing House, (1996) , New Delhi .

[79] *Artemisia annua*. Fiche technique de culture. Service Chrétien d'Animation Rurale-Suisse.

[80] *Artemisia annua*. Fiche technique de culture. Service Chrétien d'Animation Rurale-Suisse.

[81] CURTIS, SUTTER, WALKER et HOFFMAN, Editions De Boeck PHARMACOLOGIE INTEGREE De Boeck. 2001.

[82] K.DEBBAH, « LA RÉACTION DE CONVERSION DU GAZ À L'EAU SUR DES MATÉRIAUX POREUX »

