

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre.....
Série.....

THESE

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} CYCLE EN CHIMIE

Spécialité: Chimie Analytique et Environnement

Par

Amina Boughachiche

Thème

**Analyse Caractérisation et Valorisation
des Eaux et des Boues de la Station d'Épuration
de Sidi-Merouane (Wilaya de Mila)**

Devant le jury

Président: Pr. Kamel Ezzine Djebbar

Université Mentouri Constantine

Rapporteur: Pr. Chahrazed Boukhalfa-Djebbar

Université Mentouri Constantine

Examineur: Pr. Jean Marcel Dorioz

INRA Thonon les Bains - France

Examineur: Pr. Mustafa Chikhi

Université Constantine 3

Examineur: Pr Ali khodja Hocine

Université Mentouri Constantine

Soutenue le 08/11/18

Remerciements

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir accordé la force, le courage et les moyens à fin de pouvoir accomplir ce travail.

Au terme de ce travail, il m'est vraiment agréable de remercier toutes celles et ceux qui ont participé à sa réalisation.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués aux laboratoires de pollution et traitement des eaux de l'Université des Frères Mentouri de Constantine. Un stage de courte durée a été réalisé à l'Institut National de Recherche Agronomique (INRA) de Thonon-les Bains (France).

Tout d'abord je remercie infiniment Madame **Chahrazed Boukhalfa-Djebbar**, Professeur à l'Université des Frères Mentouri de Constantine, ma directrice de thèse qui m'a accompagnée des années durant, partageant mes difficultés, mes inquiétudes, pour son soutien scientifique et la confiance qu'il m'a accordée pendant ce travail, Merci également pour ses qualités humaines et l'apport autant scientifique qu'humain qu'il a su me transmettre

Mes remerciements à Monsieur **Kamel Ezzine Djebbar**, Professeur à l'Université des Frères Mentouri de Constantine de bien vouloir examiner ce travail et présider le jury de soutenance.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Jean Marcel Dorioz**, Directeur de Recherche à l'Institut National de Recherche Agronomique (INRA) de Thonon-les Bains pour son aide précieuse durant mon stage et de bien vouloir examiner ce travail.

Je remercie Monsieur **Mustapha Chikhi**, Professeur à l'Université Constantine 3, et Monsieur **Ali khodja Hosine**, Professeur à l'Université Frères Mentouri de Constantine, pour avoir accepté d'être membres du jury de soutenance.

Je remercie l'équipe de la station d'épuration de **Sidi Merouane** et les ingénieurs et les employés des Institut National de Recherche Agronomique (INRA) de Thonon-les Bains pour leur aide. Je leur exprime mes respects et ma gratitude.

Mes remerciements aussi à Monsieur **Ammar Mennour**, Professeur au Département de Chimie de l'Université des Frères Mentouri de Constantine et responsable du laboratoire B3.

Un grand merci à l'ensemble des membres de l'équipe de notre laboratoire, surtout Bouhouf loubna pour son aide et sa disponibilité

RÉSUMÉ

Dans la présente étude, les eaux épurées et les boues résiduelles de la station d'épuration de Sidi Merouane localisée dans la wilaya de Mila dans le Nord-Est Algérien, sont caractérisées dans le but d'une valorisation dans l'agriculture. Les boues sont utilisées pour la production de charbons actifs à utiliser dans le traitement des eaux.

La qualité des eaux épurées de la station de Sidi Merouane est évaluée à travers des analyses physico-chimiques. Les résultats obtenus montrent qu'elles présentent un caractère alcalin, une conductivité électrique élevée, des concentrations faibles en nitrate et en phosphate et des teneurs en métaux lourds inférieurs aux limites des rejets d'eaux.

La composition minéralogique des boues est évaluée par les analyses DRX et FTIR. Elle révèle la présence de phases argileuse associées aux molécules organiques. Leur caractérisation physico-chimique est réalisée par mesure de pH, de la conductivité électrique et par dosages des éléments majeurs, des éléments nutritifs, de la matière organique et des métaux. Les résultats obtenus montrent que les boues ont un caractère minéral. L'azote est majoritairement sous forme organique. Parmi les espèces minérales d'azote, l'ammonium prédomine quel que soit la saison. Le phosphore inorganique est prédominant. Sa fraction liée aux oxhydroxydes est la plus importante. Le rapport C/N montre que dans les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane, l'azote n'est pas immobilisé. Les concentrations des métaux lourds dosés sont inférieures aux normes admises dans la valorisation agricole des boues.

Les charbons actifs préparés à partir des boues de la station sont obtenus par calcination à 550°C et par activation chimique à l'aide d'un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$. Ils sont caractérisés par FTIR, analyse BET et par détermination du pH_{pzc} et de l'indice d'iode. L'efficacité de l'utilisation de ces charbons dans le traitement des eaux est évaluée à travers l'adsorption d'un polluant organique (un colorant) et d'un polluant inorganique (ion métallique). Un charbon commercial est également utilisé dans l'objectif d'une comparaison. Les résultats obtenus, montrent que le charbon actif préparé par activation chimique est caractérisé par une surface spécifique élevée ($1114\text{m}^2/\text{g}$), un important indice d'iode (1148), et un pH_{pzc} acide (3,6). Son utilisation pour l'élimination du Noir Eriochrome T et des ions chrome (III), révèle des capacités d'adsorptions supérieures à celles du charbon actif commercial. Ce charbon est plus efficace dans l'élimination du colorant.

Mots clés : station d'épuration des eaux, eaux épurée, boues résiduelles, valorisation, charbon actif, adsorption, traitement des eaux.

ABSTRACT

In this work, the purified water and waste sludge of Sidi Merouane wastewater treatment plant located in Mila in the Northeast Algeria are characterized in the objective of their valorization in agriculture. The sludge is also used in the production of activated carbon for water water treatment application.

The quality of Sidi Merouane treated waters is evaluated through physicochemical analysis. The obtained results show that they are characterized by alkaline pH, high electrical conductivity and low concentrations of nitrate and phosphate. The contents of the analyzed heavy metals are below the limits of water discharges.

The mineralogical composition of waste sludge is evaluated by XRD and FTIR analysis. It reveals the presence of clay phases associated with organic matter. Their physicochemical characterization is carried out by measuring pH, electrical conductivity and by analysis of major elements, nutrients, organic matter and metals. The obtained results show the mineral character of the Sidi Merouane waste sludge. Nitrogen is predominantly in organic form; among its mineral species, ammonium predominates whatever the season. Phosphorus is predominantly inorganic and the fraction bound to oxyhydroxids is the most important. The calculated C/N ratio shows that nitrogen is not immobilized in the waste sludge of the Sidi Merouane wastewater treatment plant. The concentrations of the analyzed heavy metals are below the limits allowed for valorization sludge in agricultural.

Activated carbons are prepared from waste sludge of Sidi Merouane plant by calcination at 550 °C and by chemical activation using an acidic mixture ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$). They are characterized by FTIR and BET analysis and by the determination of pH_{pzc} and iodine number. The effectiveness of the use of the prepared carbons in waste water treatment is evaluated through the adsorption of an organic pollutant (a dye) and an inorganic pollutant (metal ion). A commercial activated carbon is also used for a comparison. The obtained results show that the activated carbon prepared by chemical activation is characterized by a high specific surface area (1114 m²/g), an important iodine number (1435) and an acidic pH_{pzc} (3.6). Its adsorption capacities for Black Eriochrome T and chromium (III) ions are 370mg/g and 32mg/g respectively. These capacities are higher than those of the commercial activated carbon used.

Key words: wastewater treatment plant, treated water, waste sludge, valorization, activated carbon, adsorption, water treatment.

ملخص

يهدف هذا العمل لدراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للمياه المصفاة والحماة الناتجة بمحطة معالجة مياه الصرف الصحي لسيدي مروان الواقعة بولاية ميلة شمال شرق الجزائر، بغرض استعمالها في الفلاحة. من جهة أخرى تم تثمين الحماة باستعمالها لإنتاج الكربون المنشط لاستخدامه في معالجة المياه.

تظهر النتائج التي تحصلنا عليها أن المياه المصفاة تتميز بطابع قلوي، بناقلية عالية وبتراكيز منخفضة من النترات والفوسفات. تراكيز المعادن الثقيلة أقل من النسب المسموحة لمياه الصرف.

تقييم التركيب المعدني للحماة باستعمال التحاليل DRX و FTIR، يكشف عن وجود مواد طينية مرتبطة بجزيئات عضوية. التقييم الفيزيوكيميائي للحماة تحصلنا عليه عن طريق قياس درجة الحموضة، الناقلية الكهربائية ومعايرة العناصر الرئيسية والعناصر المغذية بالإضافة إلى المواد العضوية والمعادن. اظهرت النتائج المتحصل عليها، أن حماة محطة سيدي مروان ذات طابع معدني يكون فيها الأزوت في الغالب بشكل عضوي. من بين فئات الأزوت المعدني، الأمونيوم يهيمن مهما يكن الموسم، الفوسفور غير العضوي هو السائد في الحماة. وجزئه المرتبط بـ الأكاسيد-هيدروكسيدات هو الأكثر أهمية. قيم النسبة C/N تبين أن الأزوت في الحماة غير مثبت. تراكيز المعادن الثقيلة (Cu، Cr، pb، Ni، Zn) هي أقل من المعايير المسموح بها في التثمين في المجال الزراعي.

الكربون المنشط تم تحضيره من حماة محطة سيدي مروان في المخبر بواسطة طريقة التكليل عند 550°C وبالتنشيط الكيميائي باستعمال خليط حمضي $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$. تم تمييز خصائص هذه الكربونات المنشطة المحضرة بواسطة التحاليل FTIR، BET، pHpzc ومؤشر اليود، كما تم تقييم فعالية استخدام هذه الكربونات المنشطة في معالجة المياه من خلال إدمصاص ملوث عضوي (ملون) وملوث غير عضوي (ايون معدني). لغرض المقارنة، استخدمنا كذلك كربون منشط تجاري. النتائج المتحصل عليها تظهر أن الكربون المحضر بواسطة التنشيط الكيميائي يتميز بمساحة سطح عالية ($1114 \text{ m}^2/\text{g}$) وبقيمة كبيرة للمؤشر اليودي (1435). قدرته على إدمصاص أسود إيريكروم (Noir Eriochrome T) وإيونات الكروم الثلاثي (Cr III) هي 370 mg/g و 32 mg/g على التوالي. هذه القدرات تفوق قدرات الكربون المنشط التجاري.

الكلمات المفتاحية: محطة تنقية المياه، مياه التصفية، حماة، التثمين، الكربون المنشط، الإدمصاص، معالجة المياه.

Table des matières

Introduction	1
I. Synthèse bibliographique	3
I.1. Les eaux usées	3
I.1.1. Les eaux usées urbaines.....	3
I.1.1.1. Les eaux usées domestiques.....	3
I.1.1.2. Les eaux usées pluviales et de ruissèlement	3
I.1.2. Les eaux usées industrielles.....	5
I.1.3. Les eaux usées agricoles	7
I.2. Composition des eaux usées	8
I.2.1. Les matières en suspension (MES).....	8
I.2.2. Les substances nutritives	9
I.2.3. Les éléments traces minéraux ou organiques	10
I.2.3.1. Les métaux lourds	10
I.2.3.2. Les éléments toxiques organiques.....	12
I.2.4. Les microorganismes	12
I.3. Filière de traitement des eaux usées urbaines.....	15
I.3.1. Le prétraitement	15
I.3.1.1. Le dégrillage	16
I.3.1.2. Le dessablage.....	16
I.3.1.3. Le déshuilage	16
I.3.2. Le traitement primaire.....	16
I.3.2.1. La décantation.....	17
I.3.2.2. Le traitement physico-chimique	17
I.3.3. Le traitement secondaire.....	17
I.3.3.1. Les procédés biologiques à cultures libres « les boues activées »	18
I.3.3.2. Les procédés biologiques à cultures fixées « les biofiltres et les lits bactériens »	18
I.3.3.3. Les procédés biologiques extensifs « le lagunage naturel »	19
I.3.4. Le traitement tertiaire	20
I.3.4.1. L'élimination de l'azote	22
I.3.4.2. L'élimination du phosphore.....	24
I.3.4.3. La désinfection.....	25

I.4. Les boues des stations d'épuration.....	27
I.4.1. Composition des boues	27
I.4.2. Traitement des boues.....	28
I.4.2.1. L'épaississement.....	29
I.4.2.2 La déshydratation	30
I.4.2.3. La stabilisation	31
I.4.3. Destination des boues résiduaires.....	32
I.4.3.1. Mise en décharge contrôlée	32
I.4.3.2. Incinération	32
I.4.3.3. Valorisation	32
I.5. Exemple de station d'épuration des eaux - la station d'épuration de Sidi Merouane	34
I.5.1. Traitement des eaux dans la station d'épuration de Sidi Merouane.....	36
I.5.2. Traitement des boues dans la station d'épuration de Sidi Merouane	42
II. Analyses des eaux épurées	45
II.1. Matériel et Méthodes	45
II.1.1. Prélèvement.....	45
II.1.2. Méthodes d'analyse	45
Détermination de la dureté et des teneurs au calcium et magnésium.....	47
Dosage des ions chlorures	47
Dosage des ions sulfates	47
Dosage des ions nitrate.....	47
Dosage des ions nitrite.....	48
Dosage des ions ammonium.....	48
Dosage des ions phosphates	48
Dosage du fer	48
Dosage du Manganèse	49
Dosage de l'aluminium.....	49
Dosage du zinc	49
Dosage du chrome total.....	49
II.2. Résultats et discussion	50
II.2.1. Caractérisation des eaux	50
II.2.1.1. Evolution du pH, de la conductivité électrique et des teneurs des ions majeurs	50
II.2.1.2. Evolution de la matière organique.....	53
II.2.1.3. Evolution des éléments nutritifs.....	53

II.2.1.4. Evolution des teneurs en métaux	57
II.2.2. Valorisation des eaux épurées de la station de Sidi Merouane dans l'agriculture	59
III. Analyse des boues résiduares	61
III.1. Matériel et Méthodes.....	61
III.1.1. Prétraitement et prélèvement	61
III.1.2. Caractérisation minéralogique	62
III.1.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	62
III.1.2.2. Analyse par spectroscopie infra rouge (FTIR).....	62
III.1.3. Caractérisation physico-chimique.....	63
III.1.3.1. Détermination du pH et de la conductivité électrique.....	63
III.1.3.2. Détermination des ions chlorure et sulfate	63
III.1.4. Analyse élémentaire Carbone/Azote	64
III.1.5. Dosage et spéciation de l'azote.....	65
III.1.5.1. Dosage de l'azote minéral par voie chimie luminescence.....	65
III.1.5.2. Dosages des ions nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-) et ammonium (NH_4^+).....	66
III.1.6. Dosage et spéciation du phosphore.....	66
III.1.6.1. Dosage du phosphore total	66
III.1.6.2. Spéciation du phosphore	66
III.1.7. Dosage et spéciation de la matière organique.....	70
III.1.7.1. Dosage du carbone dissous.....	70
III.1.7.2. Dosage du carbone organique.....	70
III.1.7.3. Analyse des acides humiques et fulviques.....	71
III.1.8. Dosage des métaux lourds	71
III.2. Résultats et discussion	73
III.2.1. Caractérisation des boues	73
III.2.1.1. Caractérisation minéralogique	73
III.2.1.2. Caractérisation physicochimique des boues	75
III.2.1.3. Evolution de l'azote	77
III.2.1.4. Evolution du phosphore	80
III.2.1.5. Evolution de la matière organique	83
III.2.1.6. Evolution des métaux lourds.....	89
III.2.2. Valorisation des boues de la station de Sidi Merouane dans l'agriculture.....	91
IV. Valorisation des boues résiduares de la station d'épuration de Sidi Merouane dans le traitement des eaux.....	93

IV.1. Matériel et Méthodes	95
IV.1.1. Préparation des charbons.....	95
IV.1.2. Caractérisation des charbons actifs préparés.....	96
IV.1.2.1. Caractérisation minéralogique	96
IV.1.2.2. Caractérisation physico-chimique	96
IV.1.3. Utilisation des charbons actifs préparés dans le traitement des eaux	97
IV.1.3.1. Essais d'élimination	97
IV.1.3.2. Dosages.....	97
IV.2. Résultats et discussion	99
IV.2.1. Caractérisation des charbons.....	99
IV.2.1.1. Analyse IR.....	99
IV.2.1.2. Analyse BET	99
IV.2.2. Etude de l'élimination du Noir Eriochrome T (NET).....	103
IV.2.2.4. Etude de l'élimination des ions chrome (III)	120
Conclusion générale	129
Références bibliographiques	131
ANNEXES	

Introduction

Introduction

Les eaux usées, sont généralement chargées en éléments indésirables. Selon leur quantité et leur composition, elles représentent un réel danger pour les milieux récepteurs. Par conséquent, l'épuration des eaux usées s'est imposée pour préserver la qualité des milieux naturels et notamment les eaux de surface et les eaux souterraines. L'utilisation des eaux épurées dans l'agriculture constitue une source d'eau supplémentaire pour l'irrigation. Les teneurs de ces eaux en éléments nutritifs, permettent la fertilisation des sols, mais celles en éléments traces organiques et métalliques et en agents pathogènes peuvent être une source de pollution

Quel que soit le système d'épuration des eaux adopté, il s'accompagne d'une production de quantités de boues non négligeables. La gestion de ces résidus constitue un vrai défi économique et de protection de l'environnement. L'incinération des boues a un coût élevé et donne lieu à des quantités importantes de cendres potentiellement dangereuses. A cet effet, la valorisation des boues est devenue plus intéressante. Ces boues sont riches en matières organiques, en éléments fertilisants et en oligoéléments. Par conséquent, elles doivent être considérées comme une matière première qui peut être réutilisée. L'utilisation des boues d'épuration comme engrais permet de valoriser les éléments nutritifs tels que le phosphore et l'azote dont les ressources sont non renouvelables. Elle permet aussi de diminuer l'utilisation des engrais minéraux coûteux.

L'Algérie a consenti un effort considérable en matière de traitement des eaux usées. Il existe actuellement un nombre élevé de stations d'épuration et la production de boues résiduelles est importante. Cependant, le danger qui entoure l'utilisation des eaux et des boues produites au niveau de ces stations, nécessite un contrôle rigoureux de leur qualité. Dans cet objectif, nous nous sommes intéressées dans la première partie de la présente étude à la caractérisation des eaux épurées et des boues résiduelles de la station d'épuration de Sidi Merouane située dans la wilaya de Mila, afin d'évaluer la possibilité de leur utilisation dans l'agriculture.

Une autre option de valorisation des boues des stations d'épuration, est leur conversion en charbons actifs qui sont les principaux adsorbants utilisés pour le traitement des eaux. Au cours des dernières décennies, la production de charbons actifs de faible coût à partir

de matériaux précurseurs disponibles, est devenue une priorité pour les chercheurs. Dans cette perspective, le deuxième objectif de la présente étude est la valorisation des boues de la station d'épuration de Sidi Merouane dans le traitement des eaux, à travers la préparation et l'utilisation de charbons actifs produits par calcination à 550°C et par activation chimique en testant un nouveau mélange acide ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$).

Le présent manuscrit, est divisé en quatre chapitres:

- **Le premier chapitre** est consacré à une étude bibliographique qui concerne les traitements des eaux usées et des boues résiduaires. L'exemple de la station d'épuration de Sidi Merouane est présenté.
- **Le deuxième chapitre** est consacré à la caractérisation des eaux épurées de la station d'épuration de Sidi Merouane et à l'évaluation de la possibilité de leur valorisation dans l'agriculture.
- **Le troisième chapitre** consiste à la caractérisation minéralogique et physicochimique des boues résiduaires de la station et à l'évaluation de leur capacité fertilisante.
- **Le quatrième chapitre** est consacré à la caractérisation des charbons actifs produits à partir des boues résiduaires de la station et à leur utilisation dans le traitement des eaux pour l'élimination d'un colorant et d'un ion métallique.

Chapitre I

Synthèse

bibliographique

I. Synthèse bibliographique

I.1. Les eaux usées

La conséquence de l'utilisation des eaux est la génération d'eaux usées dont la composition dépend de leur origine et de leur nature. On distingue trois grandes catégories d'eaux usées: les eaux usées urbaines, les eaux usées industrielles et les eaux usées agricoles.

I.1.1. Les eaux usées urbaines

Les eaux usées urbaines comprennent les eaux usées domestiques et les eaux de ruissellement ainsi que les eaux pluviales.

I.1.1.1. Les eaux usées domestiques

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont essentiellement porteuses de pollution organique. Elles se répartissent en eaux ménagères et en eaux de vannes. Les eaux ménagères ont pour origine les salles de bains et les cuisines. Elles contiennent des matières minérales en suspension provenant du lavage des légumes, des substances alimentaires à base de matières organiques, tels que les sucres et les graisses, des produits détergents et des produits utilisés pour l'hygiène corporelle. Les eaux de vannes, qui proviennent des sanitaires sont chargées en matières organiques hydrocarbonées, en azote, en phosphore et en microorganismes pathogènes. Elles peuvent également contenir des polluants émergents tel que, les produits pharmaceutiques, les médicaments et les perturbateurs endocriniens (Vaillant, 1974; Franck, 2002; Baumont et al., 2005). Les caractéristiques physico-chimiques de certaines eaux usées domestiques en Algérie sont résumées dans le **Tableau 1**.

I.1.1.2. Les eaux usées pluviales et de ruissellement

Les eaux usées pluviales peuvent se charger d'impuretés au contact de l'air. En ruisselant, elles entraînent des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes. Les eaux qui ruissellent sur les toitures, les cours, les jardins, les espaces verts, les voies publiques et les marchés entraînent toutes sortes de micropolluants, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques, le carbone noir, le caoutchouc, les huiles, les métaux lourds, les déchets organiques non dégradables comme les matières plastiques, les engrais et les pesticides. Ces polluants sont principalement sous forme particulaire

(Metahri, 2012). Le **Tableau 2**, résume les concentrations de certains polluants dans des eaux de ruissellement.

Tableau 1: Caractéristiques physico chimique d'eaux usées domestiques en Algérie.

Eaux / Paramètres	T (°C)	pH	CE (μS/cm)	DBO₅ (mg/L)	DCO (mg/L)	MES (mg/L)	Référence
<i>Eaux usées de la ville de Khemis Miliana</i>	20	9,06	1418	150	302	988	Abbas et Raselma, 2017
<i>Eaux usées de la ville de Constantine</i>	20	8,31	1773	168,75	-	273,4	Djeddi, 2007
<i>Eaux usées de la ville de Naama</i>	22	7,47	-	440	737	690	Oubadi, 2012
<i>Eaux usées de la ville de Tizi ouzou</i>	20	8,13	-	72,3	72,3	629,5	Metahri, 2012
<i>Eaux usées de la ville de Bechar</i>	23	8,14	3930	-	-	-	Kendouci et al., 2013
<i>Eaux usées de la ville de Médéa</i>	19,1	7,06	2480	920	1171	1208	Hamaid et al., 2012
<i>Eaux usées de la ville de Ouargla</i>	26	7,64	3010	150	255	320	Attab, 2011

DBO: Demande biochimique en oxygène. DCO: Demande chimique en oxygène.
MES: Matière en suspension

Tableau 2: Concentrations des polluants dans des eaux de ruissellement (**Urbaine, 2010**).

Polluant	Cd (µg/g)	Cu (µg/kg)	Pb (µg/kg)	Zn (µg/kg)	HAP (ng/l)
Concentration (mg/L)	0,5-5	1,5 - 200	5 - 200	5 - 200	86 -520
	0,13	2,6	3,6	43,4	-
	1 – 3	7 - 150	30 - 110	50 - 150	-
	0,15-2,4	<7 - 33,4	1,2-12,1	4 - 198	-
	0,03 - 3,32	1,1 - 13,7	0,8 - 28,4	2 - 82,4	-

I.1.2. Les eaux usées industrielles

Les eaux usées industrielles varient d'une industrie à l'autre. Elles peuvent contenir des matières organiques azotées ou phosphorées, des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques est des hydrocarbures. Avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte, les eaux usées industrielles doivent faire l'objet d'un traitement. Dans le cas d'un rejet dans le réseau domestique, avec ou sans prétraitement, les effluents industriels peuvent fortement modifier la composition des eaux usées. Cette modification est très étroitement liée à l'activité industrielle concernée (**Baumont et al., 2005**). Le **Tableau 3**, résume les différents polluants en relation avec les diverses industries.

Tableau 3: Polluants dans les eaux usées industrielles (UNESCO, 2017).

Industrie	Polluants
Pâte et papier	Acides lignosulfoniques chlorés, acides résiniques chlorés, phénols chlorés et hydrocarbures.
Fer et acier	Ammoniac et cyanure dans les eaux de refroidissement. Produits de gazéification – benzène, naphthalène, anthracène, cyanure, ammoniacque, phénols, crésols et hydrocarbures aromatiques polycycliques. Huiles hydrauliques, suif et particules solides, acides usées dans les eaux de rinçage (chlorhydrique et sulfurique).
Mines et carrières	Boues de particules de roche, tensioactifs, huiles et huiles hydrauliques, métaux lourds.
Substances chimiques organiques	Pesticides, produits pharmaceutiques, peintures et teintures, produits pétrochimiques, détergents, plastiques, agents de lavage et de nettoyage, solvants.
Textiles	Désinfectants, biocides, résidus d'insecticides, détergents, huiles, lubrifiants, solvants usés, composés antistatiques, agents stabilisants, tensioactifs, colorants, acidité/alcalinité.
Énergie	Production de combustibles fossiles – contamination provenant de puits pétroliers et gaziers et fracturation Eau de refroidissement chaude
Industries alimentaires	
Transformation des légumes	Matières organiques, matières en suspension, matières organiques dissoutes, tensioactifs
Viande	Matières organiques, antibiotiques, hormones de croissance, pesticides et insecticides
Cuisson	Matières organiques des plantes, sel, arômes, colorants, acides, alcalis, huile et graisse
Brassage	Agents de nettoyage acides et alcalins, matière organique, matières en suspension, azote, phosphore.
Produits laitiers	Sucres dissous, protéines, lipides et résidus d'additifs, matières organiques, matières en suspension, azote et phosphore.

I.1.3. Les eaux usées agricoles

L'agriculture est une source de pollution des eaux non négligeable. Elle est la cause essentielle des pollutions diffuses. Les eaux agricoles issues des terres cultivées sont d'autant plus chargées d'engrais nitrates et phosphatés que les sols sont fertilisés (**Metahri, 2012**). Les eaux de ruissellement agricole conduisent à un enrichissement des nappes phréatiques les plus superficielles et des eaux des cours d'eau ou des retenues en microorganismes pathogènes, en nutriments et en pesticides et insecticides. Par ailleurs, la production de bétail engendre des charges organiques élevées et des résidus de médicaments vétérinaires. Le **Tableau 4**, résume les principaux polluants des eaux usées issues de l'agriculture et de l'élevage de bétail.

Tableau 4: Les principaux polluants des eaux issues de l'agriculture (**UNESCO, 2017**)

Polluants	Exemples
Nutriments	Principalement l'azote et le phosphore qui sont présents dans les engrais chimiques et organiques, dans les excréments d'animaux, et également dans l'eau sous forme de nitrate, d'ammoniac et de phosphate.
Pesticides	Herbicides, insecticides, fongicides et bactéricides, y compris les organophosphates, les carbamates, les pyréthrinoides et les pesticides organochlorés.
Sels	Les ions sodium (Na^+), chlorure (Cl^-), potassium (K^+), magnésium (Mg^{2+}), sulfates (SO_4^{2-}), calcium (Ca^{2+}) et bicarbonates (HCO_3^-)....
Matières particulières	Matières en suspension, et turbidité néphélométrique, provenant du drainage des étangs pendant la récolte.
Matières organiques	Matières végétales et excréments du bétail.
Agents pathogènes	Bactéries telles que: <i>Escherichia. coli</i> , coliformes totaux, coliformes fécaux et entérocoques.....
Métaux	Sélénium (Se), plomb (Pb), cuivre (Cu), mercure (Hg), arsenic (As).....
Polluants émergents	Résidus de médicaments, hormones, additifs alimentaires....

I.2. Composition des eaux usées

La composition des eaux usées est extrêmement variable en fonction de leur origine. Elles peuvent contenir de nombreuses substances, sous forme solide ou dissoute, ainsi que de nombreux micro-organismes. Ces substances peuvent être classées en quatre groupes: les matières en suspension, les substances nutritives, les éléments traces minéraux ou organiques et les micro-organismes (**Baumont et al., 2005**). Le **Tableau 5**, résume la composition des eaux usées urbaines brutes de différents pays. Le **Tableau 6**, montre les taux des principaux polluants des eaux usées.

Tableau 5: Composition des eaux usées urbaines et municipales brutes de certains pays (UNESCO, 2017).

Paramètre Pays	Algérie (Attab, 2011)	Maroc	Jordanie	Pakistan	France	États-Unis
Demande biochimique en oxygène (mg/L)	100- 300	45	152	193 -762	100-400	110- 400
Demande chimique en oxygène (mg/L)	200-400	200	386	83-103	300- 1000	250-1 000
Matières en suspension (mg/L)	100- 350	160	nd	76 - 658	150 - 500	100 - 350
Potasse et azote totaux (mg/L)	20- 85	29	28	nd	30- 100	20 - 85
Phosphore total (mg/L)	6- 20	4-5	36		1-25	4-15

1.2.1. Les matières en suspension (MES)

Ce sont des matières biodégradables pour la plupart. Les microorganismes sont le plus souvent adsorbés à leur surface. Ces matières donnent à l'eau une apparence trouble et une mauvaise odeur. Cependant, elles peuvent avoir un intérêt pour l'irrigation des cultures (**Baumont et al., 2005**). Les particules en suspension peuvent être éliminées par décantation (**Belaid, 2010**).

Tableau 6: Taux des principaux polluants des eaux usées (UNESCO, 2017)

Polluant	Principaux paramètres				
		Eaux usées		Eaux de Ruissellement	
		Domestiques	Industrielles	Urbaines	Agricole
Matières en suspension	Matières en suspension totales	élevé	variable	moyen	faible
Matières organique biodégradables	Demande biochimique en oxygène	élevé	variable	moyen	faible
Nutriments	Azote, phosphore	élevé	variable	moyen	faible
Agents pathogènes	Coliformes	élevé	variable	moyen	faible
Matières organiques non biodégradables	Pesticides, certains détergents, autres.	faible	variable	faible	moyen
Métaux	Éléments spécifiques (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn)	faible	variable	faible	-
Solides dissous inorganiques	Solides dissous totaux, conductivité	moyen	variable	-	faible

I.2.2. Les substances nutritives

Les nutriments se trouvent en grandes quantités dans les eaux usées. Les éléments les plus fréquents sont l'azote, le phosphore et parfois le potassium, le zinc, le bore et le soufre. Ces éléments se trouvent en quantités appréciables, mais en proportions très variables (Djeddi, 2007). Le Tableau 7, résume les concentrations de l'azote et du phosphore dans les eaux usées de plusieurs villes Algériennes.

Tableau 7: Concentrations de l'azote et du phosphore dans des eaux usées urbaines en Algérie.

	Azote nitreux (mg/L)	Azote nitrique (mg/L)	Azote ammoniacal (mg/L)	Phosphate (mg/L)	Référence
<i>Eaux usées de la ville de Constantine</i>	1,08	1,4	3,42	2,08	Djeddi, 2007
<i>Eaux usées de la ville de Tizi ouzou</i>	0,95	1,23	44,98	10,85	Metahri, 2012
<i>Eaux usées de la ville de Médéa</i>	-	3,3	-	4,7	Hamaïd et al, 2012
<i>Eaux usées de la ville d'Ouargla</i>	0,049	10,3	-	5,4	Attab, 2011
<i>Eaux usées de la ville de Souk-Ahras</i>	1,97	15,4	0,57	39,48	Allalgua et al., 2017

1.2.3. Les éléments traces minéraux ou organiques

Les micropolluants sont des éléments présents en quantité infinitésimale dans les eaux. Certains micropolluants, comme les métaux lourds ou les pesticides, peuvent s'accumuler dans les tissus des êtres vivants et dans les plantes cultivées. Il peut donc y avoir une contamination de la chaîne alimentaire et une concentration de ces polluants dans les organismes (**Baumont et al., 2005**).

1.2.3.1. Les métaux lourds

Les métaux lourds que l'on trouve dans les eaux usées urbaines sont extrêmement nombreux. Les plus abondants sont le fer, le zinc, le cuivre et le plomb. Les autres métaux tels que le manganèse, l'aluminium, le chrome, l'arsenic, le sélénium, le mercure, le cadmium, le molybdène et le nickel sont présents à l'état de traces. Leur origine est multiple; ils proviennent des produits de consommation, de la corrosion des matériaux des réseaux de distribution d'eau et d'assainissement, des eaux pluviales dans le cas de

réseau unitaire, des activités de service et éventuellement des rejets industriels (Cauchi et al., 1996 dans Attab, 2011). Le **Tableau 8**, montre l'origine de certains métaux lourds des eaux usées.

Tableau 8: Origine probable des métaux lourds dans les eaux usées (Pommel, 1981).

Métal	Origine
Cuivre (Cu)	Canalisation d'eau, fabrication de fils électriques, radiateurs d'automobiles, appareils de cuisson.....
Plomb (Pb)	Canalisation d'eau, fabrication de bacs de batteries, peintures additifs pour l'essence, lavage des rues (dans le cas des réseaux unitaires).
Zinc (Zn)	Produits pharmaceutiques et cosmétiques, conduites d'eau, lavage des toits par l'eau de pluie (dans le cas des réseaux unitaires).
Bore (Br)	Détergents et lessives, industries de verre, de ciments, de faïences, de porcelaines, des semi-conducteurs et des lubrifiants
Mercure (Hg)	Produits pharmaceutiques et cosmétiques, production et utilisation d'antifongiques, fabrication d'appareils électriques, production électrolytique du chlore et de la soude, fabrication de peinture, pâte à papier, fabrication de chlorure de vinyle et d'uréthane.
Cadmium (Cd)	Industries et traitement de surface des métaux et de la stabilisation de matières plastiques, fabrication des accumulateurs et des radiations d'automobiles, fabrication du caoutchouc.
Nickel (Ni)	Fabrication d'acier et d'alliages spéciaux de recouvrement de surfaces métalliques par électrolyse, hydrogénation des huiles et substances organiques, fabrication de peintures, de laques et de cosmétiques
Chrome (Cr)	Tannerie, fabrication d'alliages spéciaux, industries de traitement de surface

I.2.3.2. Les éléments toxiques organiques

Les micro-polluants organiques sont extrêmement nombreux et variés. Ils proviennent de l'utilisation domestique, des rejets industriels et des eaux de ruissellement. Parmi ces composés chimiques toxiques: les hydrocarbures polycycliques aromatiques, les alkyl-phénols, les chlorophénols, les phtalates, les pesticides et les résidus pharmaceutiques actifs. Le **Tableau 9**, présente les composés en traces organique figurant dans la liste rouge des polluants des eaux.

I.2.4. Les microorganismes

Les eaux usées contiennent tous les microorganismes excrétés avec les matières fécales. Cette flore entérique normale est accompagnée d'organismes pathogènes. L'ensemble de ces organismes peut être classé en quatre grands groupes: les bactéries, les virus, les protozoaires et les helminthes (**Belaid, 2010**). Le **Tableau 10**, résume les principaux groupes et genres d'agents pathogènes.

Tableau 9: Composés organiques en traces figurants sur la liste rouge (UNESCO, 2017).

1	1,2-dichloroéthane
2	Aldrine
3	Atrazine
4	Azinphos-méthyl
5	Composés du Cadmium
6	Isomères de DDT
7	Dichlorvos
8	Dieldrine
9	Endrine
10	Fénitrothion
11	Hexachlorobenzène [HCB]
12	Hexachlorobutadiène [HCBd]
13	Hexachlorocyclohexane [HCH]
14	Malathion
15	Composés du Mercure
16	Pentachlorophénol [PCP]
17	Biphényles polychlorés [PCB]
18	Simazine
19	Tributylétain [TBT]
20	Trichlorobenzène (TCB)
21	Trifluraline
22	Triphénylétain [TPT]

Tableau 10: Principaux groupes et genres d'agents pathogènes (Straub et Chandler, 2003).

Groupe	Agent pathogène
Virus	Entérovirus Calicivirus humains Sapporo Rotavirus Astrovirus Réovirus
Bactéries	Salmonella Shigella Campylobacter Yersinia enterocolitica Escherichia coli Legionella pneumophila
Protozoaires	Naegleria Entamoeba histolytica Giardia lamblia Cryptosporidium parvum Cyclospora Microsporidium
Helminthes	Ascaris Trichuris Tænia Schistosoma mansoni Hymenolepis

I.3. Filière de traitement des eaux usées urbaines

Une station d'épuration comporte généralement une phase de prétraitement, un traitement dit primaire et des traitements physico-chimique et/ou biologique. Dans certains cas, des traitements tertiaires sont nécessaires, notamment lorsque l'eau épurée doit être rejetée en milieu particulièrement sensible. La **Figure 1**, représente schématiquement les opérations de traitement des eaux rencontrées dans une station d'épuration.

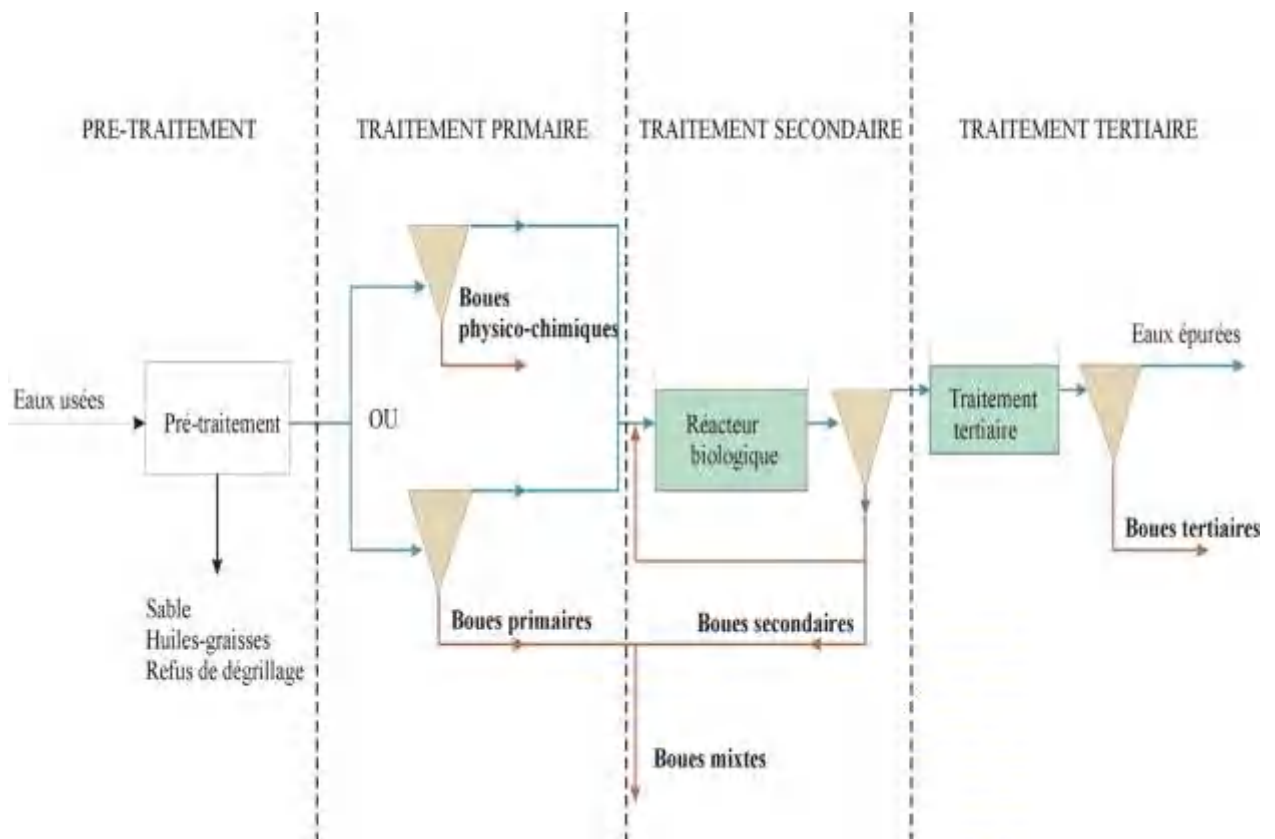


Figure 1: Schéma d'une station d'épuration (Angélique, 2002).

I.3.1. Le prétraitement

Le prétraitement des eaux usées est indispensable dans toutes les stations d'épuration quel que soit le processus mis en œuvre en aval. Il consiste à éliminer les matières susceptibles de gêner l'exploitation du réseau d'égouts de la station (Koller, 2004). Les eaux brutes doivent subir avant leur traitement, un prétraitement qui comporte un certain nombre d'opérations, physique ou mécanique. Selon la nature des eaux à traiter et la conception des installations, le prétraitement peut comprends plusieurs opérations.

I.3.1.1. Le dégrillage

Au cours du dégrillage, les eaux usées qui arrivent à la station d'épuration passent à travers des grilles ou des tamis qui retiennent les éléments les plus volumineux (**Guy, 2003**). Ils retiennent les déchets volumineux à l'aide d'une succession de grilles (2 à 4) de plus en plus fines. Leur vitesse d'écoulement est réduite pour provoquer la sédimentation des matières lourdes, qui seront évacuées vers les centres de traitement des ordures ménagères (**Gamrasni, 1984**). Les dégrilleurs assurent la protection des équipements électromécaniques et réduisent les risques de colmatage des conduites mises en place dans les stations d'épuration.

I.3.1.2. Le dessablage

Après le dégrillage, il reste encore dans l'eau des fragments solides qui peuvent décanter facilement, mais dont la taille est relativement supérieure à 0,2 mm de diamètre. Ce qui pourrait conduire à l'abrasion de certains éléments de la station tels que les pompes. On élimine ces matériaux dans de petits bassins rectangulaire ou circulaire, une partie du sable est recyclé après lavage. Les dessableurs sont nettoyés périodiquement et les matières solides sont généralement mélangées aux boues (**Gamrasni, 1984**).

I.3.1.3. Le déshuilage

Les eaux usées urbaines contiennent souvent des matières flottantes telles que les huiles, les hydrocarbures et les débris des graisses qui passent à travers les grilles. Les huiles et les hydrocarbures forment une couche mince en surface et gênent ainsi le processus d'aération. Les résidus de déshuilage ne doivent être mélangés aux boues que s'il est prévu une incinération (**Duchene, 1990**). Le déshuilage s'effectue dans un ouvrage de forme rectangulaire à circulation longitudinale par flottation naturelle des gouttelettes d'huile.

I.3.2. Le traitement primaire

Il a pour objectif l'enlèvement des solides organiques et inorganiques sédimentables ainsi que les matériaux flottants. Les procédés de traitement primaire sont physiques comme la décantation plus ou moins poussée ou physico-chimiques.

I.3.2.1. La décantation

La décantation primaire permet d'alléger les traitements biologiques ou chimiques ultérieurs, en éliminant une partie des solides en suspension. L'efficacité du traitement dépend du temps de séjour et de la vitesse ascensionnelle. L'objectif de cette étape est de faciliter la précipitation de la charge de matière organique et minérale en suspension. L'eau passe dans des bassins décanteurs à faible vitesse, permettant ainsi la sédimentation des particules au fond des décanteurs. La décantation primaire permet d'éliminer 40 à 60% de matières en suspension. Approximativement 25 à 50 % de la demande biologique en oxygène (DBO₅) sont éliminés par décantation primaires (FAO, 1992).

I.3.2.2. Le traitement physico-chimique

Les eaux prétraitées sont additionnées de réactifs chimiques. Les traitements physico-chimiques permettent d'agglomérer les particules par adjonction d'agents coagulants et floculants. Les amas de particules ainsi formés, ou "flocs", peuvent être séparés de l'eau par décantation ou par flottation. Les sels de fer, d'aluminium et la chaux sont couramment utilisés pour la coagulation des eaux usées urbaines. Les poly électrolytes naturels (alginates) ou de synthèse sont utilisés pour la floculation. Le coût élevé de ces derniers conduit généralement à l'utilisation simultanée des agents de floculation organique et minéraux (Mathian, 1986). D'après, Asano (1998) (dans Djeddi, 2007), les traitements physico-chimiques permettent un bon abattement des virus.

I.3.3. Le traitement secondaire

Les traitements secondaires également appelés traitements biologiques visent à dégrader la matière organique biodégradable contenue dans l'eau à traiter. Les procédés d'épuration biologique, naturels ou artificiels, font intervenir des microorganismes aérobies pour décomposer les matières organiques dissoutes ou finement dispersées. Les microorganismes mis en contact avec l'eau polluée assimilent la matière organique qui leur sert de substrat de croissance

Plusieurs procédés de traitement biologique existent. Ce sont les procédés à culture en suspension ou boues activées, les procédés à culture fixée à biofiltre ou lits bactériens, et les procédés à décantation interne ou lagunage. L'épuration biologique peut être entravée par les substances toxiques; elle est souvent moins efficace en saison froide qu'en saison chaude (**Vaillant, 1974**).

I.3.3.1. Les procédés biologiques à cultures libres « les boues activées »

Ce traitement biologique est très largement utilisé. Il s'agit d'une boue chargée de bactéries. L'ensemble de la pollution avec les microorganismes vivants forme la liqueur mixte ou boue biologique contenue dans des bassins de traitement biologique. En générale, l'élimination complète de la pollution organique de ces bassins se déroule en conditions aérées par des souches aérobies. Les bactéries consomment la matière organique et contribuent à l'élimination de l'azote et du phosphore. A la sortie du réacteur de traitement, l'effluent passe dans un clarificateur. La boue décantée est séparée en deux flux: l'un rejoint le réacteur pour l'ensemencement et l'autre est évacué vers la filière des boues. Le **Tableau 11**, présente les rendements d'éliminations par un traitement par boues activées.

Tableau 11: Rendements d'élimination du traitement par boues activées.

Polluants	Rendement d'élimination	Référence
Virus	90 %	Faby (1997)
Entérovirus et des rotavirus,	80% à 99 %	Asano (1998)
Bactéries	60 à 90%	Faby (1997)
Bactéries entériques	90 %	Asano (1998)
kystes de protozoaires, Oeufs d'helminthes	peu d'effet	Faby (1997)
<i>Giardia</i> et de <i>Cryptosporidium</i>	90 %	Asano (1998)

I.3.3.2. Les procédés biologiques à cultures fixées « les biofiltres et les lits bactériens »

Dans ce procédé, des bactéries sont cultivées sur un substrat neutre, comme de la pierre concassée, de la pouzzolane (sable volcanique), du mâchefer ou du plastique. L'effluent d'eau passe sur le substrat. Il faut trouver la bonne vitesse du flux d'eau, qui ne doit pas être trop rapide pour permettre la dégradation bactérienne ni trop lente pour une bonne évacuation des matières en suspension en excès. Le **Tableau 12**, présente les rendements d'éliminations par un traitement biologique à lit bactérien. L'épuration sur lit bactérien est plus efficace qu'un traitement à boues activées (**Baumont et al., 2005**).

Tableau 12: Rendements d'élimination du traitement des eaux par lit bactérien (**Faby, 1997**)

Polluants	Rendement d'élimination
Virus	30 à 40 %
Bactéries	50 à 95 %
Qeufs d'helminthes	20 à 90 %
kystes de protozoaires	83 à 99 % (des kystes d' <i>Entamoeba histolytica</i>)

Le traitement biologique à bio filtre combine les actions épuratrices de la filtration et de l'activité microbienne. C'est un traitement intensif qui est rapide à mettre en place. Il prend peu de place et ne nécessite pas de bassin de clarification. Il est beaucoup utilisé dans les unités de traitement individuelles. Cependant, il nécessite un nettoyage fréquent du filtre. Son efficacité est similaire à celle des boues activées (**Baumont et al., 2005**).

I.3.3.3. Les procédés biologiques extensifs « le lagunage naturel »

Les lagunes sont constituées de plans d'eau peu profonds. L'oxygène nécessaire au développement des microorganismes hétérotrophes est fourni par les algues photosynthétiques (**Guivarch, 2001**). L'apport d'oxygène naturel peut être complété exceptionnellement par des aérateurs pour stimuler l'activité biologique et diminuer les

surfaces (**Karoune, 2008**). Les bassins de traitement des eaux brutes éliminent essentiellement les polluants carbonés. Le traitement consiste à déverser les eaux usées dans plusieurs bassins successifs où des phénomènes naturels de dégradation font intervenir la biomasse qui transforme la matière organique. La matière polluante soustraite aux eaux usées, se retrouve en grande partie dans la végétation et les sédiments accumulés et en faible partie dans l'atmosphère sous forme de méthane et d'azote gazeux. On peut classer les lagunes en fonction de leur régime ou en fonction de leur place dans la filière épuratoire (**Zeghoud, 2014**). Selon le premier critère, les bassins de stabilisation peuvent être anaérobies comme des pré-digesteurs exposés à l'air, aérobies fonctionnant grâce à une association typique d'algues et de bactéries, ou les deux avec une zone supérieure aérobie et une zone inférieure anaérobie. Selon le deuxième critère, on distingue le lagunage complet qui correspond au traitement de l'eau brute non décantée, le lagunage secondaire dont l'objectif est le traitement de l'eau décantée et le lagunage tertiaire qui est considéré comme une opération de désinfection. Le **Tableau 13**, présente les avantages et les inconvénients des différents types de systèmes de traitement biologiques extensifs des eaux usées.

I.3.4. Le traitement tertiaire

Le traitement tertiaire est un traitement complémentaire. Il a pour objectif l'élimination de constituants spécifiques de l'eau usée tels que les nutriments, les métaux lourds et les microorganismes pathogènes. On admet généralement que les principaux inconvénients de l'épuration biologique sont les taux faibles de réduction des teneurs en azote (20 à 40 %), elle ne transforme que dans certains cas l'ammoniaque en nitrate. En plus, la réduction de la teneur en phosphore ne dépasse pas 30 % (**Vaillant, 1974**). Le **Tableau 14**, présente les normes de rejets des stations d'épuration en azote et en phosphore pour les zones sensibles à l'eutrophisation.

Tableau 13: Quelques types de systèmes de traitement biologiques extensifs des eaux.
(UNESCO, 2017)

Type	Type d'eaux usées	Avantages	Inconvénients	Composants éliminés
Étangs de stabilisation Étangs de maturation anaérobie	Eaux usées domestiques, industrielles et agricoles. (système approprié pour les petites ou moyennes villes).	Bonne élimination des bactéries. Le biogaz peut être récupéré en tant que source d'énergie	Nécessite de vastes étendues de terres. Le processus est parfois considéré comme adapté seulement aux climats chauds, mais il peut être utilisé dans des climats tempérés également. Parfois une forte DBO et un volume élevé de matières en suspension sont présents dans les effluents à cause des algues, mais cela est relativement inoffensif. La boue doit être éliminée à intervalles réguliers, faute de quoi il peut y avoir de graves conséquences.	DBO, matières en suspension, Azote total, Phosphore total.
Étangs de stabilisation des eaux usées à base de lentilles d'eau	Eaux usées domestiques et agricoles	Pas de risque d'encrassement, taux élevés d'élimination de nutriments	Nécessite de vastes étendues de terres, nécessite des récoltes constantes ; inadapté aux régions très venteuses.	DBO, matières en suspension, Azote total, Phosphore total, métaux
Zones humides artificielles	Eaux usées domestiques et agricoles, (petites communautés). Traitement tertiaire pour les industries	Demande en énergie faible ou nulle, coûts de maintenance faibles, esthétique.	Nécessite de vastes étendues de terres, possibilité d'encrassement du système	Matières en suspension totales; DCO; Azote total, Phosphore total.

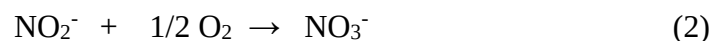
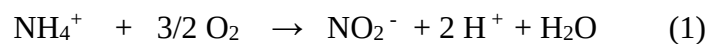
Tableau 14: Normes de rejets pour les zones sensibles à l'eutrophisation (stations d'épuration de capacité supérieure à 2000 Equivalent Habitant) (Djeddi, 2007)

Paramètre	Charge brute de pollution organique reçue en kg par jour	Concentration maximale autorisée
Azote Kjeldahl	600 à 6000	15 mg/L
	> 6000	10 mg/L
Phosphore total (PT)	600 à 6000	2 mg/L
	> 6000	1mg/L

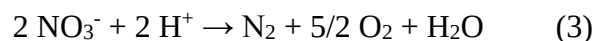
I.3.4.1. L'élimination de l'azote

Les stations d'épuration prévues pour éliminer les matières carbonées n'éliminent qu'une partie de l'azote présent dans les eaux usées. Pour satisfaire aux normes de rejet en zone sensible, des traitements complémentaires sont utilisés. L'élimination de l'azote ammoniacal est le plus souvent obtenue grâce à des traitements biologiques de nitrification-dénitrification. Le principe de la nitrification consiste en l'oxydation par des bactéries aérobies de l'azote ammoniacal en nitrates.

Les espèces dites nitrifiantes sont des bactéries autotrophes qui tirent leur énergie de l'oxydation et qui utilisent les sources de carbone minéral pour synthétiser la matière vivante. Les bactéries responsables de la nitrification sont les *Nitrosomonas* et les *Nitrobacter*. La nitrification s'effectue en 2 étapes: oxydation des ions ammonium en nitrites (Equation 1) puis en nitrates (Equation 2).



Le principe de la dénitrification est une réduction des nitrites et des nitrates en azote gazeux, qui se dégage dans l'atmosphère (Equation 3).



Les espèces de dénitrification ont la propriété d'utiliser en cas de carence du milieu en oxygène, celui de certains composés chimiques, notamment des nitrates. Ces derniers, jouent le rôle d'accepteur final d'électron à la place de l'oxygène. Il s'agit donc d'un métabolisme aérobie, malgré l'absence de l'oxygène dissous (**Satin et Selmi, 2006**).

Dans les stations d'épuration, on distingue plusieurs procédés de nitrification et dénitrification (**Dauvergne, 2007**):

➤ **Procédé de nitrification et dénitrification en bassin unique**

La nitrification et la dénitrification se font alternativement par le séquençage de l'aération obligatoire pour optimiser la réduction des nitrates (**Figure 2**). En terme d'efficacité, ce procédé permet d'afficher des rendements d'élimination importantes mais obtenus au prix de réglages particulièrement précis en ce qui concerne la durée des phases d'aération, les capacités d'oxygénation et le taux de soutirage des boues.

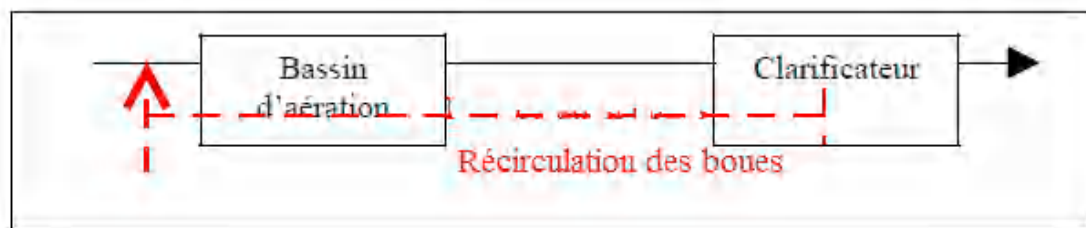


Figure 2: Nitrification et dénitrification en bassin unique.

➤ **Procédé de nitrification et dénitrification à zone anoxie en tête**

Le principe est lié au fait que la dénitrification nécessite une source de carbone et que cette source est maximale dans l'effluent brut. L'installation comporte une zone anoxie brassée et non aérée dans laquelle l'effluent brut est introduit, la boue récirculée et la liqueur mixte sont introduits, un bassin d'aération pour assurer la nitrification et un clarificateur qui assure la séparation de la biomasse de l'eau épurée (**Figure 3**). Les nitrates produits sont renvoyés par l'intermédiaire du recyclage des boues et de la liqueur mixte dans la zone anoxique, où ils sont alors réduits en azote gazeux par l'utilisation du carbone contenu dans les eaux brutes. Une partie de la dénitrification s'opère dans le bassin d'aération lors des séquences d'arrêt des aérateurs. Ce complément de dénitrification permet d'obtenir des rendements supérieurs à 90%.

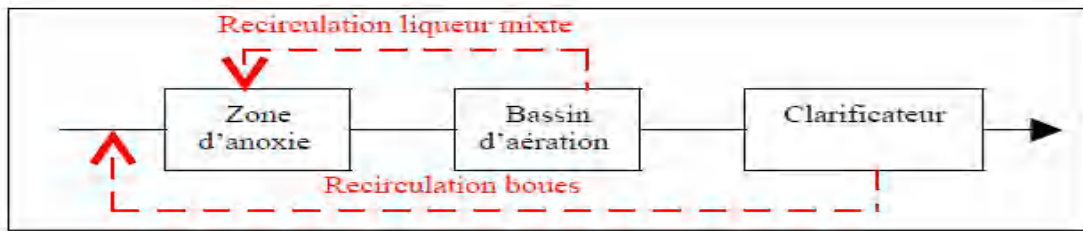


Figure 3: Nitrification et dénitrification avec zone anoxie en tête.

➤ **Procède de nitrification et dénitrification avec zone d'anoxie en tête et zone endogène**

Pour les installations urbaines importantes, on préfère généralement fonctionner selon une configuration où le bassin endogène est clairement identifié pour assurer la dénitrification endogène complémentaire (**Figure 4**). Dans cet ouvrage, l'aération est séquencée pour permettre la réduction des nitrates sans risque d'anaérobiose.

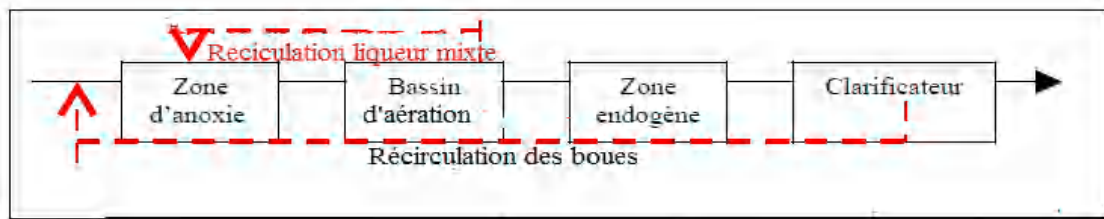


Figure 4: Nitrification et dénitrification avec zone d'anoxie en tête et zone endogène.

Des procédés physiques et physico-chimiques complémentaires tels que l'électrodialyse et les résines échangeuses d'ions permettent l'élimination de l'azote, mais ces traitements ne sont pas utilisés dans le cas des eaux résiduaires urbaines, pour des raisons de rendement et de coût (**Franck, 2002**).

I.3.4.2. L'élimination du phosphore

L'élimination du phosphore, ou "déphosphatation", peut être réalisée par des voies physico-chimiques ou biologiques. Dans les stations d'épuration, le phosphore est éliminé par décantation sous forme particulaire (**Black et Veatch, 1971**), par assimilation due au métabolisme de la biomasse complétée éventuellement par une accumulation intracellulaire et par précipitation chimique naturelle favorisée par la présence de calcium, d'aluminium ou de fer dans les eaux (**Martin, 1987**).

Le traitement physicochimique du phosphore

Le traitement du phosphore par voie physicochimique consiste à piéger le phosphore dissous sous forme particulaire. Dans les traitements physico-chimiques, l'ajout de réactifs chimiques comme les sels de fer ou d'aluminium permet d'obtenir une précipitation des phosphates insolubles et leur élimination par décantation. Les principaux mécanismes intervenant sont la précipitation chimique de complexes hydroxo-métalliques, l'adsorption sélective d'espèces phosphorées dissoutes sur la surface de complexes déjà précipités et la floculation et co-précipitation de matières colloïdales finement dispersées (**Maurer et Boller, 1998 dans Boukemara, 2009**). Ces trois mécanismes ont normalement lieu simultanément et leur action combinée est responsable des performances élevées de déphosphatation atteintes dans les stations de traitement physico- chimique. La séparation du phosphore particulaire de l'eau a ensuite lieu lors de la décantation avec des processus spécifiques comme la flottation ou la filtration (**Deronzier et Choubert., 2002**).

Le traitement biologique du phosphore

Le traitement biologique correspond à la suraccumulation du phosphore par des bactéries déphosphatantes au-delà de leurs besoins métaboliques. L'assimilation ne permet en aucun cas une élimination poussée du phosphore puisque le rapport P/DBO₅ est nettement plus élevé que 0,01 et se situe à environ 0,04. Dans le procédé d'élimination biologique du phosphore par boue activée, la biomasse est exposée à une alternance de conditions anaérobies et aérobies. Dans le bassin d'anaérobiose, les bactéries déphosphatantes synthétisent à partir du substrat facilement biodégradable des eaux usées et de l'énergie libérée par l'hydrolyse intracellulaire de polyphosphates un produit de réserve, (les poly- β -alcanoates (PHA)), Il en résulte un relargage de phosphate dans le milieu externe. Dans le bassin d'aération, les PHA et la matière organique contenue dans les eaux usées sont oxydés par les bactéries. La respiration produit l'énergie nécessaire aux bactéries qui régénèrent leurs stocks de polyphosphates et croissent. L'élimination biologique du phosphore est liée à une réabsorption du phosphore plus importante que le relargage. Les cations tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^{+} , sont relargués en phase d'anaérobiose simultanément au phosphore. Leur présence entraîne une précipitation naturelle ou biologiquement induite du phosphore. En phase d'aération, ces ions sont réabsorbés dans les cellules bactériennes en même temps que les phosphates après dissolution des précipités (**Deronzier et Choubert., 2002**).

La dephosphatation biologique est plus délicate à mettre en œuvre et les rendements obtenus ne sont pas aussi fiables en raison des fluctuations de la charge en phosphore. Les rendements envisageables ne sont que de l'ordre de 50 à 60%, ce qui implique en général l'utilisation d'un procédé mixte de dephosphatation, procédé biologique et précipitation chimique (**Dauvergne, 2007**).

1.3.4.3. La désinfection

Un abaissement de la teneur des germes est réalisé par des traitements de désinfection chimique ou physique.

La désinfection chimique

La désinfection au chlore: C'est un oxydant puissant qui réagit à la fois avec des molécules réduites organiques et avec les micro-organismes. Les composés utilisés dans le traitement des eaux usées sont: le chlore gazeux (Cl_2), l'hypochlorite de sodium (NaClO) appelé communément "eau de Javel", l'hypochlorite de calcium ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$), le chlore de chaux ($\text{CaCl}_2, \text{OCl}_2$) et le chlorite de sodium (NaClO_2) (**Ouali, 2001**).

La désinfection à l'ozone (O_3): L'ozone a l'avantage de permettre des actions complémentaires dans la destruction d'un grand nombre de micropolluants et dans l'amélioration des goûts, des odeurs et dans la destruction des couleurs. L'oxydation par l'ozone permet l'élimination des bactéries, des virus et des protozoaires. C'est le seul procédé vraiment efficace contre les virus (**Lazarova, 2003**). Cependant, il a l'inconvénient de ne pas être rémanent. Il ne peut pas assurer le résiduel bactériostatique. Son important pouvoir désinfectant permet néanmoins de limiter la chloration de l'eau avant sa mise en distribution; ce qui a pour conséquence d'améliorer sa qualité gustative.

La désinfection physique

La désinfection aux rayons ultraviolets, consiste à utiliser des lampes à mercure disposées parallèlement ou perpendiculairement au flux d'eau. Leur rayonnement s'attaque directement aux microorganismes. Dans ce cas, il n'y a pas de manipulation de substances chimiques et les caractéristiques chimiques de l'effluent ne sont pas modifiées (**Baumont et al., 2005**).

La désinfection par filtration, est un procédé physique qui permet de retenir les microorganismes par rétention à l'aide d'un filtre. Il peut être réalisé sur sable ou sur membrane. Cette technique exige une épuration secondaire préalable garantissant une élimination importante des matières en suspension (Cshpf, 1995). L'élimination des virus, des bactéries et des protozoaires est fonction du milieu poreux, de la vitesse de percolation, de l'épaisseur du massif filtrant et du niveau d'oxydation de l'eau filtrée (Faby, 1997).

La désinfection par lagunes de finition, est un lagunage naturel tertiaire qui assure l'exposition des microorganismes pathogènes au rayonnement solaire. Ce rayonnement provoque une destruction des germes d'autant plus efficace que le temps de séjour des eaux traitées dans la lagune est élevé. L'efficacité de ce traitement diminue lorsque l'exposition aux rayons solaires se réduit (Corsin et Le Strat, 2007). Le **Tableau 15**, présente les rendements d'élimination des agents pathogènes par les différents traitements.

Tableau 15: Élimination des agents pathogènes par les différents traitements (%)

(Asano, 1998 dans Djeddi, 2007).

Agent pathogène Traitement	Virus entériques	Salmonella	Giardia
Sédimentation primaire et désinfection	50 à 98,3 %	95,5 à 99,8%	27 à 64%
Sédimentation primaire et désinfection Sédimentation primaire, lit bactérien/boues activées et désinfection	53 à 99,9 %	98,65 à 99,99%	45 à 96,7%
Sédimentation primaire, lit bactérien/boues activées, désinfection, coagulation, filtration et désinfection	99,99 %	99,99 %	98,5 à 99,99 %

I.4. Les boues des stations d'épuration

I.4.1. Composition des boues

La composition exacte des boues varie en fonction de l'origine des eaux usées, de la période de l'année et du type de traitement et de conditionnement pratiqué dans la station d'épuration. Quel que soit le mode d'épuration des eaux, les boues sont initialement constituées d'eau, de matière organique fraîche très fermentescible et des matières minérales dissoutes ou insolubles. En fonction des processus de traitement des eaux usées, trois grandes catégories de boues peuvent être distinguées: les boues du traitement primaire, les boues du traitement physico-chimique et les boues du traitement biologique (Ademe, 2001).

➤ *Les boues primaires*

Récupérées par simple décantation des eaux usées en têtes des stations d'épuration, ces boues sont fraîches et non stabilisées. Elles sont très hétérogènes et contiennent des matières organiques putrescibles. Elles sont fortement fermentescibles. Elles sont riches en eau et présentent une odeur fétide (Debba, 1998). Généralement, les boues formées à ce niveau contiennent 20 à 30 % de matière organique, 6 à 8 % de matières grasses et 8 à 15% de cellulose (Karoune, 2008). Ces boues présentent un aspect non homogène, elles sont généralement brunes et d'odeur désagréable (Brame et Lefevre, 1977).

➤ *Les boues du traitement physico-chimique*

Ces boues présentent des concentrations assez élevées en réactifs utilisés pour coaguler la fraction colloïdale des matières contenues dans les eaux usées. Elles nécessitent une stabilisation et posent des problèmes spécifiques de destination finale du fait de la présence de ces réactifs (Duchene, 1990).

➤ *Les boues du traitement biologique*

Ces boues sont issues des clarifications ou décanteurs après traitement biologique par boues activées ou lit bactériens. Elles sont essentiellement formées par les résidus de bactéries cultivées dans les ouvrages d'épuration. Elles sont constituées essentiellement de corps bactériens et de leurs sécrétions. Elles sont plus homogènes que les boues primaires et elles ont moins d'odeur (Debba, 1998).

I.4.2. Traitement des boues

Les traitements des boues sont appliqués pour réduire leur teneur en eau et leur volume et pour éviter la putréfaction de la matière organique facilement décomposable (**Brame et Lefevre, 1977**). Généralement, une filière de traitement des boues est constituée de plusieurs étapes (**Figure 5**).

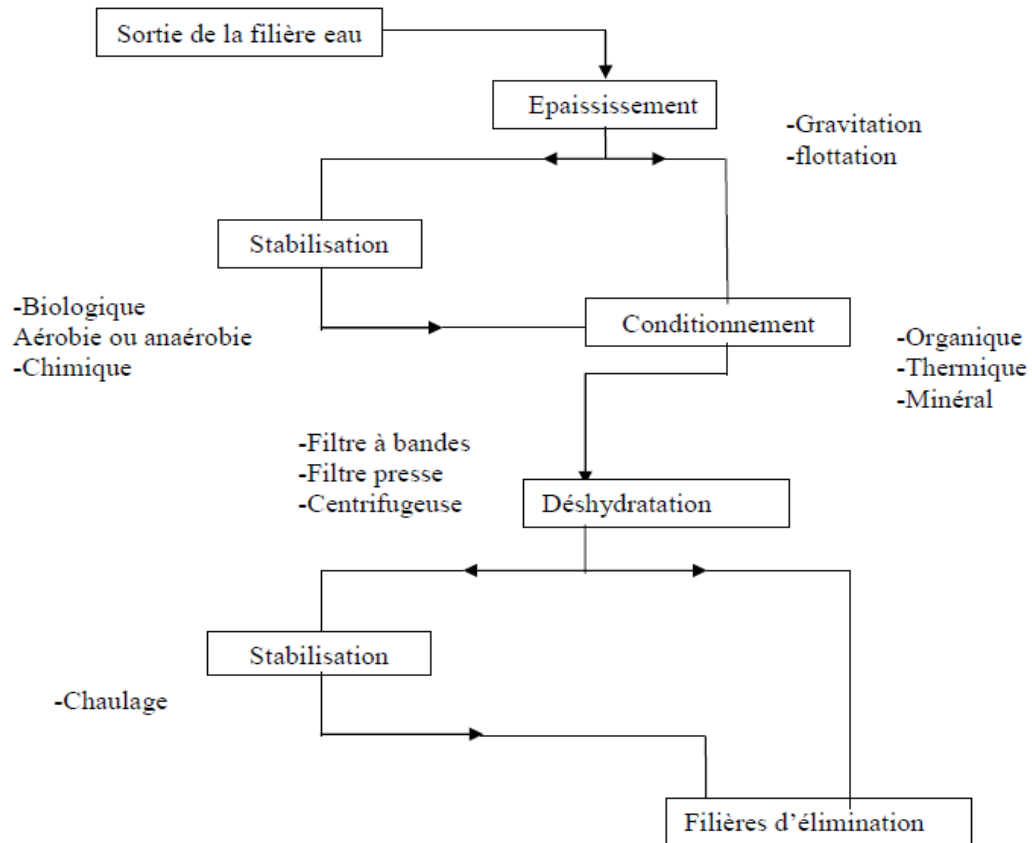


Figure 5: Représentation schématique d'une filière de traitement des boues

(**Karoune, 2007**).

I.4.2.1. L'épaississement

L'épaississement est appelé aussi concentration, il réduit le volume et permet d'obtenir une boue dont la concentration varie de 15 à 100 g/L (**Anred, 1988**). La phase d'épaississement permet d'enlever 50% de l'eau interstitielle des particules des boues (**Thomazeau, 1981**). L'épaississement peut être statique (gravitaire) ou dynamique (table d'égouttage, flottation, centrifugation) (**Guibelin, 2007**).

Epaississement statique gravitaire

L'épaississement statique gravitaire s'effectue par décantation dans une cuve cylindrique à fond conique, sous la seule action de la pesanteur; la boue épaissie est évacuée par le bas. Il permet de concentrer les boues à quelques dizaine de g/L. Il est plutôt adapté aux boues minérales hydrophobes, hydrophiles minérales ou hydrophiles peu fermentescibles.

Epaississement dynamique

L'épaississement dynamique est réalisé sous l'action de forces mécaniques et s'effectue par flottation où de fines bulles d'air permettent à la boue de remonter en surface, par égouttage par flottation et par centrifugation (**Noble, 1977**).

L'épaississement dynamique par égouttage, s'opère généralement dans le cas de petites stations d'épuration (**Satin et Selmi, 2006**). Sous l'action de polymères spécifiques, les boues sont floculées dans un bac puis entraînées sur une bande filtrante fonctionnant en continu. L'eau interstitielle est alors drainée par la seule force du champ de pesanteur à travers la toile.

Dans l'épaississement dynamique par flottation, un mélange d'air dissous dans une phase aqueuse sous une pression comprise généralement entre 4 et 7 bars est introduit et détendu à pression ambiante dans une cuve de flottation. La détente associée à une forte turbulence, provoque la formation d'un nuage de fines bulles qui au cours de leur ascension se collent aux matières en suspension et les entraînent à la surface de la cuve pour être récupérées. L'eau clarifiée est soutirée en partie base de la cuve. Cette technique est appropriée aux boues hydrophiles, organiques, hydroxydes ou huileuses ainsi qu'aux boues fibreuses.

L'épaississement dynamique par centrifugation, s'applique préférentiellement à des boues issues d'un traitement biologique dans des filières compactes ou issues d'un traitement tertiaire physico-chimique. Ce traitement donne des boues d'une siccité de 4 % à 8 %. Dans ce procédé, les boues vont se plaquer par effet de la force centrifuge. Un convoyeur à vis coaxiale est utilisé dans le but d'extraire les depots plaques sur les parois du bol. Ceci est possible grâce à une vitesse différentielle entre le bol et le convoyeur.

I.4.2.2 La déshydratation

Cette technique a pour but l'élimination de la majeure partie de l'eau contenue dans la boue et l'obtention d'un déchet solide facilement manutentionnable et de volume réduit (**Nakib, 1986**). Plusieurs procédés peuvent être utilisés.

Le séchage mécanique

Il s'opère par des filtres à bandes ou des centrifugeuses qui donnent des boues pâteuses de 18-20 %, et de 20-25 % de siccité respectivement; ou bien par des filtres presses qui produisent des boues de structure solide de 30 à 35 % de siccité (**Béatrice Petit, 2007**).

Le séchage thermique

Il permet une élimination quasi-totale de l'eau avec une siccité d'environ 95 %. Les boues obtenues sont pulvérulentes ou en granulés. En raison des coûts énergétiques, ce procédé est peu utilisé (**Djeddi, 2007**).

Le séchage sur lit

Il se pratique à l'air libre sur des boues liquides et combine évaporation naturelle et drainage de l'eau libre à travers une couche filtrante de sable et de graviers. Ce système extensif donne des boues solides à 35-40 % de siccité mais il dépend fortement des conditions météorologiques. La boue sèche obtenue est pelletée, elle contient plus de 50% de matière sèche et peut-être utilisée pour l'agriculture (**Jamonet, 1987**).

I.4.2.3. La stabilisation

La stabilisation des boues n'est pas effectuée de manière systématique. Elle a pour but d'éviter une reprise de la fermentation des boues qui entraînerait des nuisances olfactives. Le taux d'agents pathogènes est réduit dans des proportions qui varient selon le type de traitement. On distingue la stabilisation biologique, la stabilisation chimique et la stabilisation thermique (**Satin et Selmi, 2006**).

La stabilisation biologique

Elle réduit la teneur des boues en matières fermentescibles. Elle se fait soit par voie anaérobie dans des digesteurs avec production d'un biogaz riche en méthane, ou par

compostage qui constitue un procédé particulier de stabilisation biologique aérobie. Elle se réalise de préférence sur des boues déjà déshydratées, de façon à économiser l'approvisionnement en support de compostage. Les boues compostées sont stables et présentent une structure solide. Par voie aérobie, la stabilisation se fait aussi dans les bassins d'aération, jusqu'à l'obtention de boues à une teneur non négligeable en oxygène et biologiquement stable (**Karoune, 2008**).

La stabilisation chimique

Elle bloque l'activité biologique et l'évolution de la boue par ajout d'une quantité importante de chaux élevant le pH au delà de 12 (**Koller, 2004**). Ce traitement apporte un plus en calcium qui peut être bénéfique pour la valorisation de la boue (**Nakib, 1986**). Le chaulage nécessite généralement une déshydratation préalable des boues, sauf dans le cas du filtre presse où un lait de chaux est mélangé aux boues liquides. Les boues chaulées obtenues sont de structure pâteuse ou solide (**Djeddi, 2007**).

La stabilisation thermique

Le séchage thermique des boues revêt un effet temporaire de stabilisation qui persiste aussi longtemps que les boues ne sont pas réhumctées. Ce séchage se fait soit par action du soleil sur des boues placées sous serre, préalablement déshydratées mécaniquement; soit par action de la chaleur de manière directe, indirecte ou mixte, selon le type de sécheur (**Satin et Selmi, 2006**).

I.4.3. Destination des boues résiduelles

I.4.3.1. Mise en décharge contrôlée

La mise en décharge contrôlée consiste en un enfouissement des boues en tenant compte de certains paramètres tels que le compactage des résidus, le site, la récupération et le traitement des lixiviats, ainsi que la gestion du site de décharge. Les boues doivent être préalablement stabilisées et déshydratées. Cette opération a perdu progressivement de son intérêt et se retrouve actuellement interdite pour des raisons financières et pour des problèmes environnementaux tels que le développement des odeurs nauséabondes, l'entraînement d'éléments fertilisants et de produits toxiques par les eaux superficielles et la contamination des nappes d'eaux souterraines (**Ramdani, 2007**).

I.4.3.2. Incinération

Elle permet la destruction de la matière organique des déchets par combustion à haute température qui dépasse 500 °C, produisant des fumées et des cendres minérales. Les boues seules ne sont pas autocombustibles, elles nécessitent des fours spéciaux et un mélange avec d'autres déchets tels que les déchets ménagers (**Angélique, 2002**).

I.4.3.3. Valorisation

Valorisation énergétique

La valorisation énergétique des boues consiste à récupérer de l'énergie des boues après leur incinération ou après la fermentation nommée aussi méthanisation des fractions organiques. La chaleur produite est récupérée sous forme de vapeur ou d'électricité pour le fonctionnement du four lui-même et pour le chauffage urbain ou industriel (**Prevot, 2000**). Les résidus de l'incinération sont utilisables pour les travaux publics (**Werther et Ogada, 1999**). Cette technique est considérée comme néfaste du point de vue écologique et environnemental puisqu'elle contribue en plus de la perte de matières organiques utiles pour le sol, à la diffusion de gaz très toxiques tels que, NO, NO₂, et CO. Le biogaz généré en même temps que le composte par la méthanisation est généralement utilisé en chaudière pour produire de l'énergie (**Angélique, 2002**).

Valorisation agronomique

La valorisation des boues en agriculture est intéressante, tant par les quantités de matière organique qu'elles contiennent que par la présence en quantités appréciables d'éléments fertilisants. Elles contiennent des nutriments qui servent d'amendement organique et calcique pour améliorer les propriétés physicochimique du sol (**Dudkowski, 2001**). En générale, on distingue trois types d'éléments susceptibles d'être présents dans les boues: les éléments utiles (**Tableau 16**), les éléments indésirables, et les micro-organismes pathogènes. Les boues sont utilisées comme matière première pour la fabrication d'engrais ou d'amendements calcique et organique. Par leur composition, les boues utilisées en agriculture augmentent le rendement des cultures. Le **Tableau 17**, résume les teneurs des éléments utiles des boues de stations d'épuration en Algérie. Les composts issus du mélange des boues d'épuration et des déchets verts, ont un effet amendement par l'apport d'humus, un effet engrais et un effet biostimulant en tant que

Chapitre I: Synthèse bibliographique

support et aliment de l'activité biologique. Ces boues peuvent également être déshydratées et utilisées sous la forme de granulés (Ademe, 1999).

Tableau 16: Composition en éléments utiles des boues (Ademe, 2001).

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

Tableau 17: Eléments utiles des boues de stations d'épuration en Algérie

Station d'épuration	Matières sèches (%)	Matières organiques (%)	Azote total (%)	Phosphore total (%)	Référence
Ville de Thouggourt	91,1	61,95	3,22	-	(Azzabi, 2012)
Ville de Sidi Bel Abbés	92,89	74,5	2,23	0,75	(Ramdani, 2007)

I.5. Exemple de station d'épuration des eaux - la station d'épuration de Sidi Merouane

La station d'épuration de Sidi Mérouane, est située dans la wilaya de Mila, au nord de la ville de *Sidi Merouane*. Elle fait partie des installations de protection du grand barrage de Beni Haroune, qui constitue un véritable moteur pour le développement des wilaya de *Constantine, Mila, Jijel, Batna, Khenchela* et *Oum elbouaghi* en ce qui concerne l'alimentation en eau potable et en eau d'irrigation.

La station est implantée sur 16 hectares environ, elle a été mise en service le 20/08/2009. Elle est conçue pour traiter les eaux usées issues des villes de *Mila, de Graram Gouga, de Sidi- Merouane, Sibari1, Sibari2, et de Ras-Elbir*. Les effluents traités sont rejetés dans la cuvette du barrage de *BENI HAROUNE* (Figure 6).

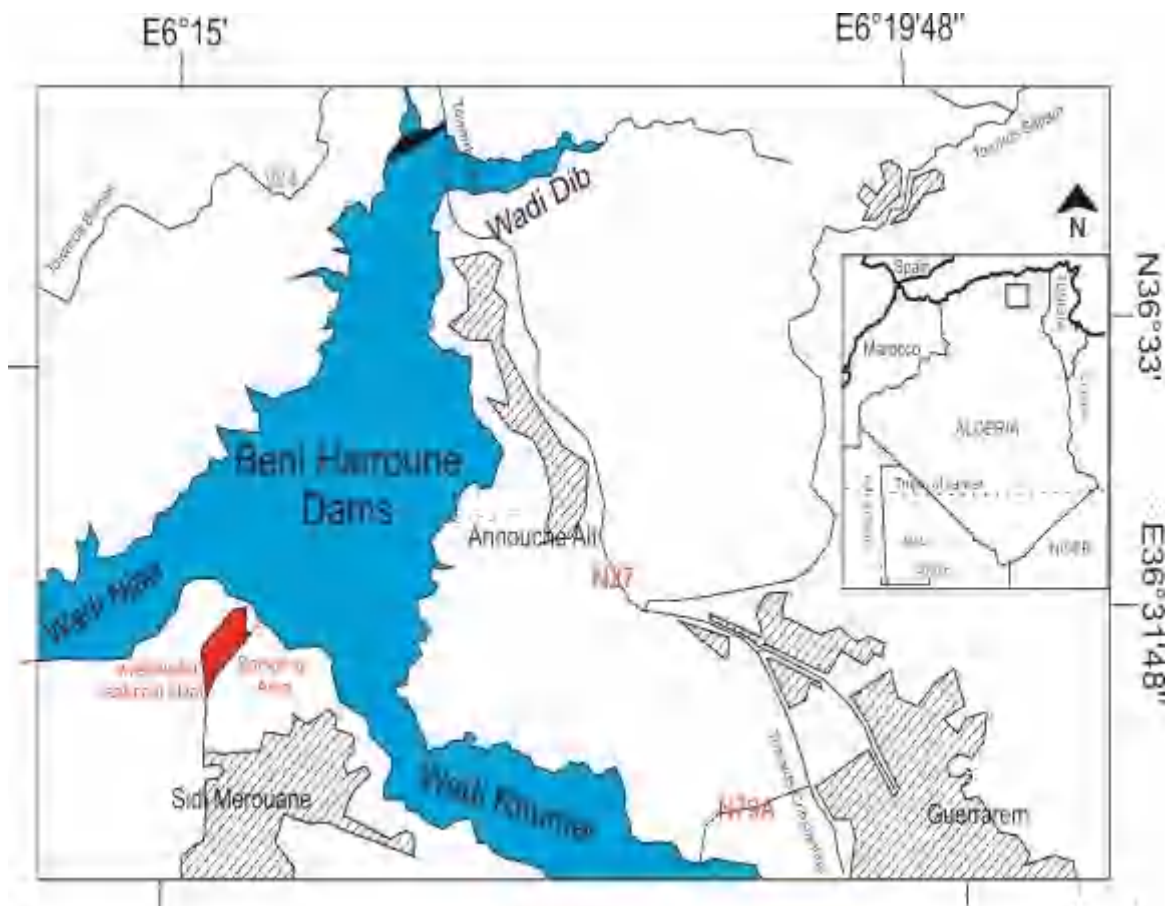


Figure 6: Localisation de la station de Sidi-Merouane.

Le **Tableau 18**, présente les concentrations maximales admissibles des principaux paramètres des eaux à la sortie de la station d'épuration de Sidi Merouane.

Tableau 18: Concentrations maximales admissibles dans les eaux de rejets de la station d'épuration de Sidi-Merouane.

Paramètre	Concentrations maximale journalière admissible
DBO ₅	< 30 mg/l.
MES	< 30 mg/l.
DCO	< 90 mg/l.
Azote	≤ 10 mg.
Phosphore total	Période (Juin à Septembre): 80%. Période (Octobre à Mai): 50%

I.5.1. Traitement des eaux dans la station d'épuration de Sidi Merouane

Les eaux usées sont acheminées à la station de Sidi Merouane par une conduite à écoulement gravitaire (**Figure 7**).



Figure 7: Conduite principale des eaux usées qui alimente la station d'épuration de Sidi-Merouane.

Un dégrilleur grossier (**Figure 8**) permet de débarrasser les effluents des déchets de tailles supérieures à 40 mm dans le but de protéger les pompes de relevage contre le colmatage. Ces déchets sont rejetés dans les bennes à refus. Les eaux usées dégrillées passent directement du caniveau de sortie de la chambre de dégrillage dans la chambre d'arrivée des canaux de dessablage, dégraissage.



Figure 8: Dégrilleur grossier automatique de la station de Sidi Merouane.

Le bassin de dessablage-dégraissage est de type aéré à rotation (**Figure 9**). Un écumeur immergé dans l'eau et également sur le pont, transporte les huiles et les matières grasses flottantes dans une trémi collectrice. Les huiles et les matières grasses recueillies sont alors acheminées dans une benne pour évacuation.



Figure 9: Dessableur, dégraisseur de la station de Sidi Merouane.

Pour éviter les nuisances à l'extérieur de la station, l'air vicié est collecté et orienté vers une unité de désodorisation biologique avant rejet. Pour garantir un bon rendement d'élimination de NH_3 , H_2S et les mercaptans, la station de Sidi Merouane applique le procédé ALIZAR qui se base sur la désaodorisation biologique par voie autotrophe (**Figure 10**).



Figure 10: Désodoriseur biologique de la station de Sidi Merouane.

Le traitement biologique de la station de Sidi-Merouane est un traitement par boues activées à faible charge, travaillant en nitrification-dénitrification, associé à une déphosphatation biologique. Ce traitement biologique est constitué par deux files parallèles et isolables l'une de l'autre. Un répartiteur amont permet d'équilibrer la distribution sur chaque file. Chaque bassin biologique est constitué de trois zones: une zone anoxie amont, une zone anaérobie et un chenal où se succèdent des zones anoxies et aérées.

La zone d'anoxie amont (**Figure 11**) est une cuve spécifique placée en tête du traitement biologique. Elle permet la mise en contact de la boue de recirculation avec une forte charge polluante. Ce qui permet de jouer localement sur la composition en substrat du milieu et d'assurer une sélection bactérienne limitant le développement des

filamenteuses. Parallèlement, cette zone non aérée permet d'éliminer les nitrates et de garantir une zone anaérobie stricte dans le second compartiment.



Figure 11: La zone anoxie amont du réacteur biologique de la station de Sidi Merouane.

Dans la zone anaérobie (**Figure 12**), la déphosphatation biologique se traduit par un transfert de phosphore des eaux usées vers la biomasse épuratrice qui s'enrichit progressivement en phosphore. Après avoir éliminé les nitrates contenus dans la recirculation des boues dans le premier compartiment d'anoxie amont, les cellules épuratrices vont se trouver en milieu strictement anaérobie, sans aucune source d'oxygène.



Figure 12: La zone anaérobie du réacteur biologique de la station de Sidi Merouane.

Dans la zone aérée (**Figure 13**), en présence d'oxygène, il y a une oxydation de la pollution carbonée, une nitrification et une accumulation du phosphore dans les cellules bactériennes.



Figure 13: La zone aérée dans le chenal du réacteur biologique de la Station de Sidi Merouane.

La station de Sidi-Merouane est équipée de cinq suppresseurs d'air pour assurer l'oxygénation dans les bassins biologiques (**Figure 14**) et d'un dégazeur commun pour assurer le dégazage des effluents avant clarification (**Figure 15**).



Figure 14: Suppresseurs d'aération de la Station de Sidi Merouane.



Figure 15: Dégazeur de la station de Sidi Merouane.

La liqueur mixte issue du traitement biologique s'envoie gravitairement vers l'étape de clarification qui assure la séparation entre les boues et l'eau traitée. Le clarificateur permet la recirculation des boues vers les bassins grâce à des pompes submersibles (**Figure 16**). La technologie des tubes de succion assure le maintien d'un lit de boues homogène dans l'ouvrage tout en évitant des temps de séjour trop importants pour les boues. Les effluents traités sont rejetés dans la cuvette du barrage de Béni Haroune.



Figure 16: Clarificateur de la station de Sidi Merouane.

I.5.2. Traitement des boues dans la station d'épuration de Sidi Merouane

Les boues soutirées de chaque ouvrage de la station sont envoyées vers le puits à boues et sont recerclées par des pompes vers le bassin biologique afin de le réensemencer en permanence en boues (**Figure 17**).



Figure 17: Recirculation des boues dans la Station de Sidi Merouane.

Les boues en excès sont envoyées vers le poste d'épaississement ou elles sont extraites depuis les bâches de recirculation par des pompes et floculées par injection d'un polymère en tête de chaque machine; ce qui permet d'améliorer la formation des floccs. La station d'épuration de Sidi Merouane est dotée d'une centrale de préparation automatique à partir de polymère en poudre. Le polymère utilisé est le CROSEFLOC C-598. La séparation gravitaire s'effectue dans la zone d'égouttage, le liquide présent entre les matières en suspension s'écoule. La table d'égouttage est équipée de peignes (déflecteurs) qui drainent la boue et la repartissent sur la toile. Le gâteau épaissi et décollé et évacué par un racleur résistant à l'abrasion (**Figure 18**).



Figure 18: Table d'égouttage des boues de la Station de Sidi Merouane.

La boue épaissie est directement acheminée vers les filtres à bandes (**Figure 19**) afin de subir une déshydratation pour diminuer l'eau.



Figure 19: Filtre à bande des boues de la station de Sidi Merouane.

Les boues déshydratées sont dirigées vers une benne de reprise par tapis transporteurs pour être épandues sur des lits de séchage. Chaque lit de séchage est constitué d'un revêtement bétonné en pente, d'une bordure ajoutée de maintien des boues et d'un caniveau de drainage. Les boues sont amenées et étendues sur les lits de séchage par le tracteur équipé de sa benne après remplissage au moyen d'un tapis transporteur. L'eau excédentaire est évacuée par séchage naturel (**Figure 20**).



Figure 20: Lits de séchage des boues de la station de Sidi Merouane.

Les boues séchées régulièrement sont stockées jusqu'à 06 mois dans une aire couverte placée à proximité des lits et de la voirie (**Figure 21**).



Figure 21: Aire de stockage des boues sèches de la station de Sidi Merouane.

Chapitre II

Analyses des eaux épurées de la station de Sidi Merouane

II. Analyses des eaux épurées

II.1. Matériel et Méthodes

II.1.1. Prélèvement

L'échantillonnage des eaux a été effectué mensuellement durant l'année 2014, du mois de Février jusqu'au mois de Juin à la sortie de la station d'épuration (**Figure 22**). Les échantillons d'eaux, ont été transportés dans une glacière et conservés dans des flacons en polyéthylène à 4 °C.



Figure 22 : Canal des rejets de la station d'épuration de Sidi Meroaune.

II.1.2. Méthodes d'analyse

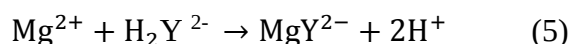
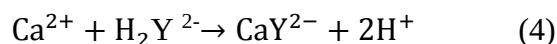
Les paramètres physicochimiques de la qualité des eaux analysés sont résumés dans le **Tableau 19**.

Tableau 19: Paramètres physico-chimiques des eaux analysés.

Paramètre	Méthode d'analyse	Appareillage
pH	pH métrie	pH mètre pHM210 standard
Conductivité Electrique	Conductimétrie	Conductimètre Mode DD-303
Dureté	Méthode volumétrique à l'EDTA	/
Calcium	Méthode volumétrique à l'EDTA	/
Magnésium	Méthode volumétrique à l'EDTA	/
Chlorure	Méthode volumétrique de Mohr	/
Sulfate	Méthode Néphélométrique au chlorure de baryum	Spectrophotomètre JENWAY 6505 UV/Vis
Nitrate	Méthode colorimétrique au salicylate de sodium	Spectrophotomètre JENWAY 6505 UV/Vis
Nitrite	Méthode colorimétrique au réactif de Zambelli	Spectrophotomètre JENWAY 6505 UV/Vis
Ammonium	Méthode colorimétrique au bleu d'indophénol	Spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU UV - 1650 PC (Figure 2)
Ortho phosphates	Méthode colorimétrique au Molybdate d'ammonium	Spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU UV - 1650 PC
Fer	Méthode colorimétrique au phénantroline	Spectrophotomètre JENWAY 6505 UV/Vis
Manganèse	Méthode colorimétrique au Persulfate d'ammonium	Spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU UV - 1650 PC
Aluminium	Méthode colorimétrique à l'aluminon	Spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU UV - 1650 PC
Zinc	Méthode colorimétrique au Ferrocyanure	Spectrophotomètre JENWAY 6505 UV/Vis
Chrome	Méthode colorimétrique à la diphenylcarbazide.	Spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU UV - 1650 PC

Détermination de la dureté et des teneurs au calcium et magnésium

La dureté des eaux est déterminée par titrage molaire des ions calcium et magnésium avec une solution de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétra acétique ($\text{Na H}_2\text{Y}$) (Equations 4 et 5) à pH 10. Le Noir Eriochrome T, qui donne une couleur rouge foncé ou violette en présence des ions calcium et magnésium est utilisé comme indicateur.



Les ions calcium sont dosés à un pH compris entre 12 et 13 afin de précipiter le magnésium sous forme d'hydroxyde. La calcéine qui forme un complexe orange avec le calcium est utilisée comme indicateur. Le magnésium est précipité sous forme d'hydroxyde et n'interfère pas lors du dosage. Sa concentration est déduite de la somme des teneurs des deux ions.

Dosage des ions chlorures

Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium (Equation 6). La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent.



Dosage des ions sulfates

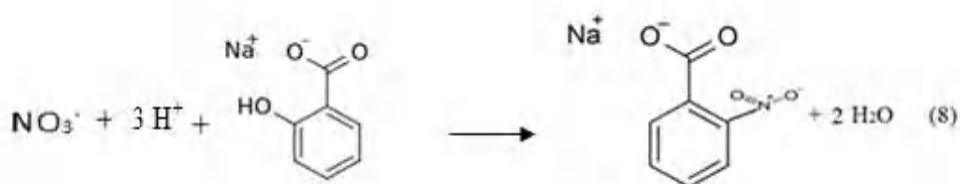
Les ions sulfates sont précipités en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum (Equation 7).



Les suspensions homogènes sont mesurées au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 650 nm.

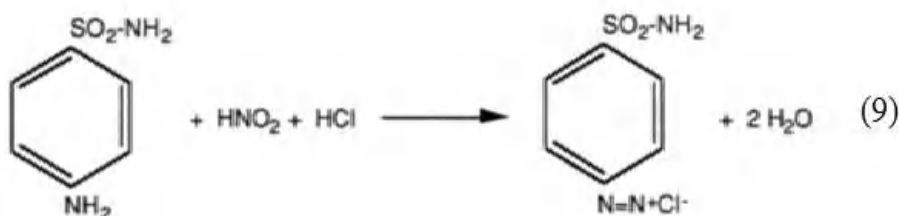
Dosage des ions nitrate

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosalicylate, coloré en jaune et susceptible d'un dosage spectrophotométrique à la longueur d'onde de 415 nm (Equation 8).



Dosage des ions nitrite

En présence des ions ammonium et du phénol, l'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique, forme avec les ions nitrites un complexe coloré jaune susceptible d'un dosage spectrophotométrique à 435 nm (Equation 9) dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites.

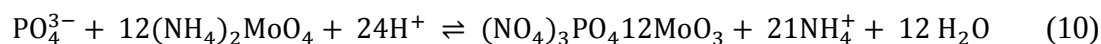


Dosage des ions ammonium

En milieu alcalin et en présence de nitroprussiate ($\text{C}_5\text{FeN}_6\text{Na}_2\text{O}$), les ions ammonium traités par une solution d'hypochlorite de sodium et de phénol donnent du bleu d'indophénol ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$) susceptible d'un dosage colorimétrique à 640 nm.

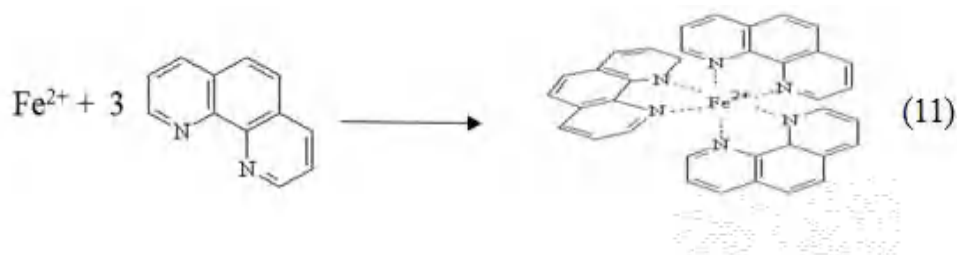
Dosage des ions phosphates

En milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium, les orthophosphates donnent un complexe phosphomolybdique (Equation 10), qui après réduction par l'acide ascorbique en présence de tartrate double d'antimoine et de potassium, développe une coloration bleue susceptible d'un dosage spectrophotométrique à 700 nm.



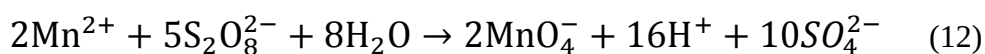
Dosage du fer

Après oxydation en milieu acide, le fer est réduit à l'état ferreux et dosé par spectrophotométrie en utilisant la coloration rouge donnée par les sels ferreux avec la phénanthroline^{1.10} (Equation 11) susceptible d'un dosage spectrophotométrique à 510 nm.



Dosage du Manganèse

Le manganèse est oxydé en permanganate à l'aide de persulfate d'ammonium en présence de nitrate d'argent (Equation 12). Le permanganate ainsi formé est dosé colorimétriquement à 525 nm.

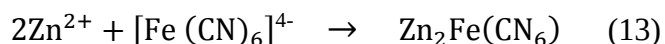


Dosage de l'aluminium

En milieu tampon acétique, l'aluminon qui est un sel triammonium de l'acide auriutricarboxlique ($\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_9$) donne avec les sels d'aluminium une coloration rouge susceptible d'un dosage spectrophotométrique à 525 nm.

Dosage du zinc

Le ferrocyanure réagit avec le zinc pour donner un précipité colloïdal de ferrocyanure de zinc susceptible d'un dosage colorimétrique à 650 nm (Equation 13).



Dosage du chrome total

Le chrome total transformé en chrome trivalent est oxydé par une solution de permanganate de potassium (Equation 14) est dosé colorimétriquement en présence de diphénylcarbazide à 540 nm.



II.2. Résultats et discussion

II.2.1. Caractérisation des eaux

II.2.1.1. Evolution du pH, de la conductivité électrique et des teneurs des ions majeurs

Les eaux purifiées de la station de Sidi Marouane se caractérisent par un pH alcalin (Tableau 20). Les valeurs de pH enregistrées à la sortie de la station se situent entre 7,81 et 8,11. La valeur la plus élevée est enregistrée au mois d'avril. Ces valeurs sont inférieures à celles des eaux brutes (**Annexe 1**) qui varient de 8,12 à 8,5. Elles sont dans le domaine délimité par l'OMS (1989) (6,5 et 8) pour les eaux usées utilisées dans l'agriculture. Elles sont comparables aux valeurs de pH des eaux traitées des stations de la ville de Ouargla (7,4 et 7,76) (**Attab, 2011**) et de celle de la ville de Constantine (8,16) (**Djeddi, 2007**). Généralement, la variation du pH est due aux réactions chimiques et/ou biologiques qui produisent des ions acides ou qui consomment des ions basiques. Elle s'explique par l'oxydation de la matière organique, la réduction des nitrates et les réactions de nitrification qui entraînent une acidification. Au niveau des stations d'épuration, les valeurs de pH favorables à l'action bactérienne pour les processus d'épuration aérobie et anaérobie sont 7,5-8 (**Franck, 2002**).

Les valeurs de la conductivité électrique des eaux épurées de la station de Sidi Merouane varient dans la gamme 1460-1693 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (**Tableau 20**). La valeur la plus élevée est enregistrée au mois de juin. Ce qui peut avoir une relation avec l'évaporation. Les valeurs de la conductivité électrique des eaux usées brutes, se situent dans l'intervalle 2359-3221 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (**Annexe1**). Cette diminution de la conductivité électrique de l'entrée vers la sortie de la station d'épuration est en relation avec le traitement biologique effectué sur l'eau usée. La conductivité électrique est un bon indicateur d'appréciation des ions en solution. Elle est en relation avec l'activité bactérienne intense d'une part et à l'importance de l'évaporation d'autre part. Les valeurs de conductivité électrique des eaux épurées de la station de Sidi Merouane mettent en évidence une évolution plus ou moins importante de la minéralisation. La comparaison des valeurs de la conductivité mesurées avec les normes de qualité des eaux destinées à l'irrigation (**FAO, 2003**), permet de déduire que ces eaux sont acceptables pour l'irrigation.

Les eaux épurées de la station de Sidi Marouane sont très dures. Les concentrations relevées varient de 408 à 533,33 mg/L (CaCO_3) (**Tableau 20**). La teneur la plus importante est enregistrée au mois de Mars.

Tableau 20: Evolution du pH, de la conductivité électrique et de la dureté des eaux épurées de la station de Sidi Merouane.

Paramètre Echantillon	Février	Mars	Avril	Mai	Juin
pH	7,81 ± 0,01	7,92 ± 0,15	8,11 ± 0,07	7,94 ± 0,02	7,97 ± 0,015
C.E (μS/cm)	1483,33 ± 12,5	1413,33 ± 9,01	1525 ± 17,32	1151,00 ± 8,73	1619,33 ± 24,00
Dureté (mg/L CaCO_3)	501,33 ± 6,11	533,33 ± 10,06	465,33 ± 36,29	408 ± 72,99	506,67 ± 16,65

Les concentrations de calcium et de magnésium montrent de légères fluctuations au cours de la période d'échantillonnage (**Figure 23**). Les concentrations de calcium sont plus importantes. Elles sont approximativement 4 fois supérieures à celles du magnésium. On enregistre les plus faibles concentrations des deux cations au mois de mai. L'évolution de la dureté durant la période de notre étude est due à l'évolution des teneurs en calcium. Généralement, l'évolution des teneurs en calcium est en relation avec la précipitation des minéraux calciques.

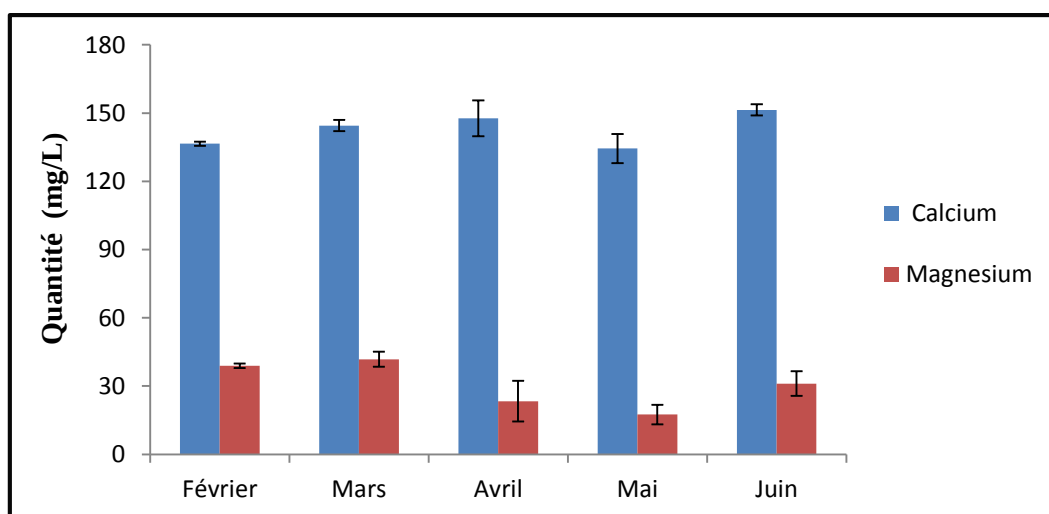


Figure 23: Evolution des teneurs de Calcium et de Magnésium dans les eaux épurées de la station de Sidi Merouane.

L'ion bicarbonate est l'anion le plus important dans les eaux traitées de la station de Sidi Merouane (**Figure 24**). Son évolution semble être identique à celle de la dureté. Par conséquent, la dureté de l'eau traitée est principalement temporaire. Le carbonate de calcium est peu soluble dans l'eau; mais la présence de CO_2 confère à l'eau une force de dissolution plus importante en transformant le carbonate en bicarbonate de calcium plus soluble dans l'eau. Les teneurs en bicarbonate enregistrées durant la période de notre étude ne dépassent pas la norme de la **FAO (2003)** qui recommande une concentration en HCO_3^- inférieure à 500 mg/L pour les eaux destinées à l'irrigation des cultures. La valeur maximale mesurée de la concentration en bicarbonate est enregistrée au mois d'avril. D'après **Allalgua et al., (2017)** l'importance de la teneur du bicarbonate dans les eaux est en relation avec l'augmentation de la dissolution des évaporites quand les volumes d'eau augmentent.

Durant la période d'étude, les deux ions sulfate et chlorure montrent des fluctuations (**Figure 24**). Les teneurs en chlorures des eaux usées sont extrêmement variées. Elles sont liées principalement à la nature des activités humaines. Les concentrations élevées en sulfates peuvent être dues à la présence de détergents. Les faibles concentrations des deux ions au mois de mars peuvent être attribuées à l'incorporation biologique.

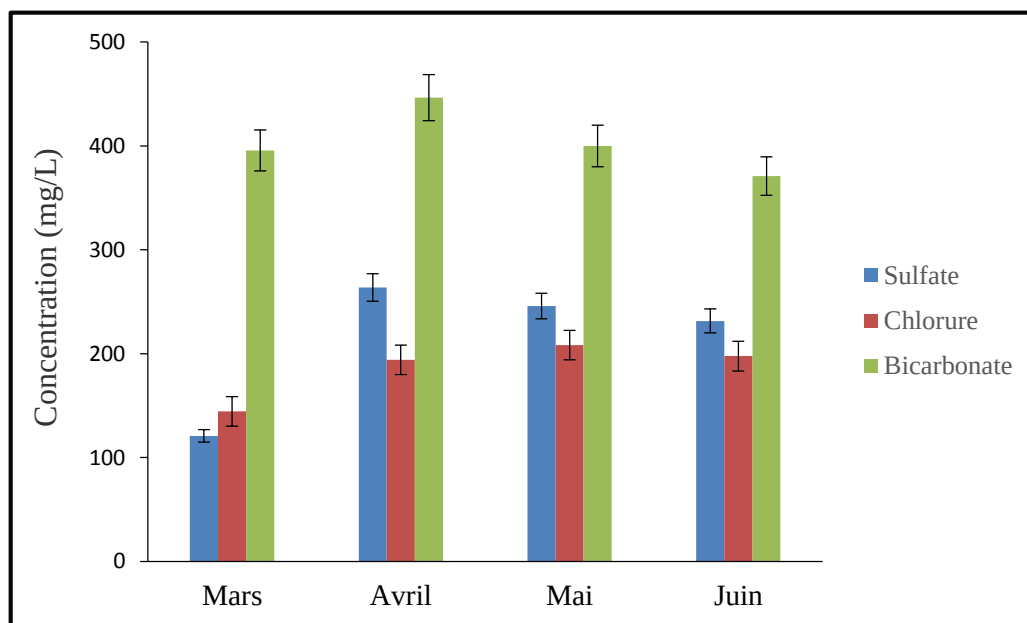


Figure 24: Evolution des teneurs des anions dans les eaux épurées de la station de Sidi Merouane.

II.2.1.2. Evolution de la matière organique

L'eau traitée de Sidi Merouane n'est pas chargée en matière organique. Les valeurs de DCO mesurées qui correspondent à la teneur de toutes les matières organiques, qu'elles soient biodégradables ou non, sont faibles (**Figure 25**). Elles ne dépassent pas 50 mg/L. Elles obéissent aux normes algériennes de rejets ($< 120 \text{ mg O}_2/\text{L}$) (**Journal Officiel de la république Algérienne, 2006**) ainsi qu'aux normes de l'OMS (1989) pour les eaux destinées à l'agriculture ($< 90 \text{ mg O}_2/\text{l}$).

La comparaison avec les valeurs de DCO des eaux brutes de la station de Sidi Merouane qui varient de $378 \text{ mg O}_2/\text{L}$ à $955,8 \text{ mg O}_2/\text{L}$ (**Annexe1**), montre une élimination qui dépasse 95%. Généralement, une teneur élevée en matière organique est considérée comme une indication de la qualité médiocre de l'eau.

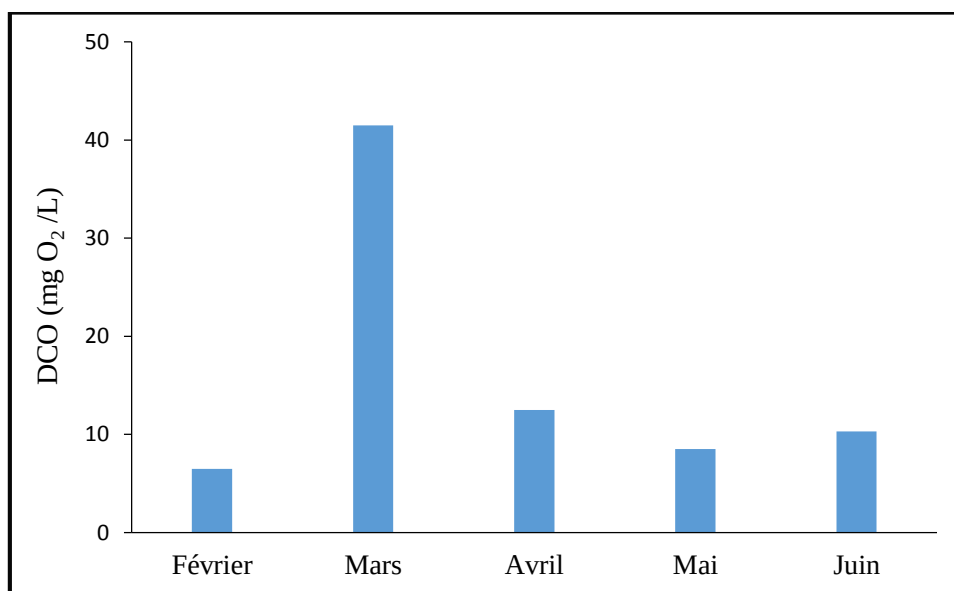


Figure 25: Evolution de la DCO dans les eaux épurées de la station de Sidi Merouane.

II.2.1.3. Evolution des éléments nutritifs

Evolution du phosphore

Les composés phosphorés existent dans les eaux naturelles et les eaux usées sous différentes formes à savoir les orthophosphates solubles, les phosphates hydrosolubles et les dérivés organophosphorés. Généralement, la forme prédominante est l'orthophosphate (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Dans les eaux de la station de Sidi Merouane, les teneurs enregistrées en phosphates varient de $0,12 \text{ mg/L}$ à $1,43 \text{ mg/L}$ avec une valeur moyenne de $0,87 \text{ mg/L}$.

(**Figure 26**). Ces valeurs ne dépassent pas le seuil recommandé dans la norme Algérienne des eaux de rejets ($< 2 \text{ mg/l}$) (**Journal Officiel de la République Algérienne, 2006**) et celui des eaux d'irrigation ($< 0,94 \text{ mg/l}$) selon l'OMS (1989). Les concentrations des phosphates dans les eaux usées brutes de la station de Sidi Merouane varient de $0,261 \text{ mg/L}$ à $4,10 \text{ mg/L}$. Ce qui montre une bonne élimination du phosphore. Le traitement biologique par boues activées est efficace en ce qui concerne les effluents phosphatés. Dans le schéma de traitement de la station de Sidi Merouane (**Figure 12**), le traitement de phosphore consiste en un traitement physicochimique qui permet la précipitation des phosphates ou bien un traitement biologique par l'ajout d'une zone d'anaérobie.

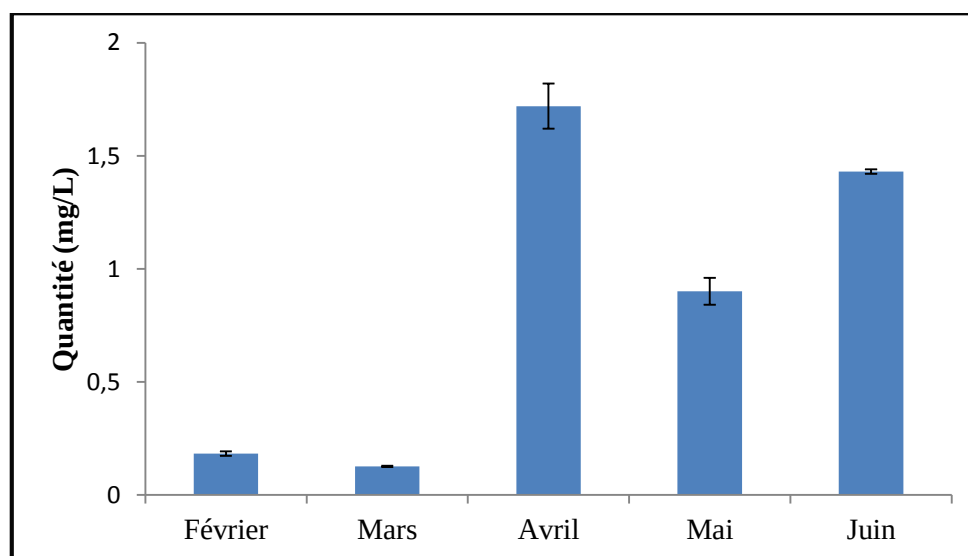


Figure 26: Evolution des teneurs de phosphate dans les eaux épurées de la station de Sidi Merouane.

Evolution de l'azote

L'azote est un constituant essentiel de la matière vivante, mais sa présence en quantité importante dans les eaux usées nécessite une surveillance. L'azote des eaux usées se trouve sous formes organique et inorganique. Les formes inorganiques sont immédiatement disponibles pour les plantes tandis que, les formes organiques doivent être minéralisées par les microorganismes (**Koller, 2004**). Selon le potentiel redox et le pH, l'azote inorganique peut être sous forme nitrate, nitrite, et/ou ammonium. Les teneurs en nitrates des eaux traitées de Sidi-Merouane varient de $0,18 \text{ mg/L}$ à $3,38 \text{ mg/L}$ avec une concentration moyenne de $1,29 \text{ mg/L}$ (**Figure 27**). Les teneurs les plus importantes sont enregistrées en mois d'avril.

Les teneurs en nitrates des eaux usées brutes de la station ne dépassent pas 9,2 mg/L. Ces faibles teneurs en nitrates peuvent être dues au fait que l'azote se trouve sous ses formes ammoniacale ou organique, fortement présentes dans les eaux usées domestiques. Par ailleurs, le transfert dans l'égout qui est considéré comme un réacteur biologique, entraîne la réduction de ces nitrates, essentiellement en azote gazeux (**Choubert, 2002**). Les concentrations moyennes en nitrates dans les eaux traitées de la station de Sidi Merouane sont inférieures aux normes des eaux de rejets d'Algérie (< 50 mg/L) (**Journal Officiel de la République Algérienne, 2006**). Elles sont très inférieures à celles rapportées pour les eaux épurées de la ville d'Ouargla (28,5 mg/L) (**Attab, 2011**) et celles de la Ville de Sétif (126,80 mg/L) (**Bentouati et Bouzidi, 2011**).

Les teneurs en nitrites des eaux épurées de la station d'épuration de Sidi Merouane varient de 0,18 mg/L à 1,04 mg/L avec une valeur moyenne de l'ordre de 0,8 mg/L (**Figure 27**). L'augmentation de la concentration des ions nitrites a une relation avec la dénitrification. Les nitrites proviennent généralement soit d'une dégradation incomplète d'ammoniac, soit d'une réduction des nitrates. Ils ne représentent qu'un stade intermédiaire. Ils sont facilement oxydés en nitrates par voie chimique ou bactérienne. L'ion nitrite est instable en présence d'oxygène. Sa concentration est généralement inférieure à celles des deux formes qui lui sont liées (nitrates et ammonium) (**Thomas, 1995**). Les concentrations des ions nitrites des eaux analysés sont inférieures aux normes des eaux de rejet d'Algérie (< 1 mg/L) (**Journal Officiel de la République Algérienne, 2006**). L'évolution des nitrites est en relation avec celle des nitrates. Ce qui peut avoir une relation avec la nitrification de l'azote organique. La diminution importante des concentrations des ions ammonium de l'entrée à la sortie de la station témoigne que le processus d'oxydation en nitrate a probablement pris place.

Les teneurs des ions ammonium sont largement supérieures à celles des nitrates et des nitrites (**Figure 27**). La valeur la plus élevée est enregistrée au mois d'avril (6,73 mg/L). Le taux le plus élevé en ammonium est enregistré en saison pluvieuse. Les eaux brutes de la station se caractérisent par des concentrations élevées d'ammonium qui varient de 37mg/L à 50mg/L.

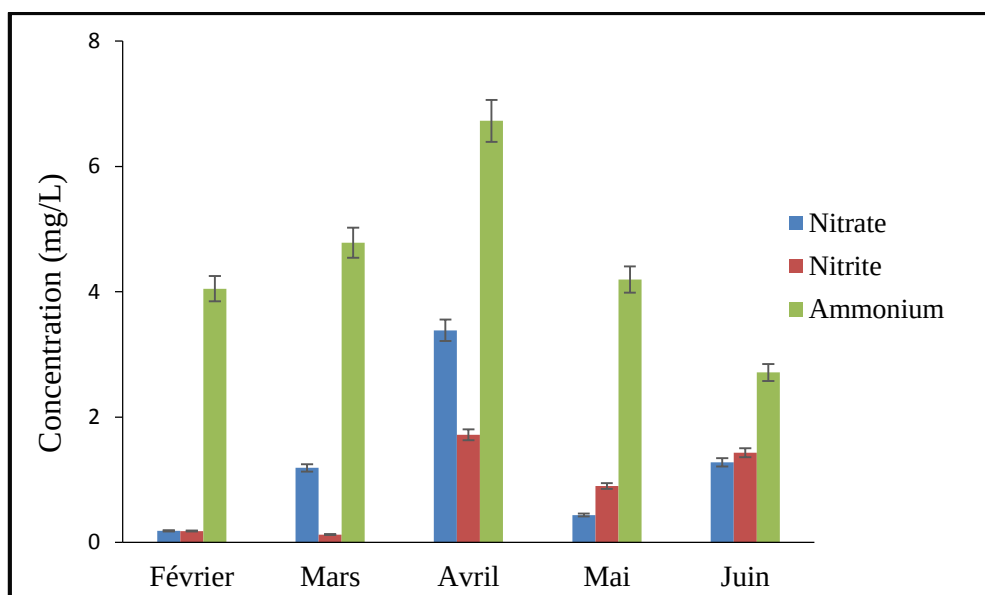


Figure 27: Evolution des teneurs des espèces de l'azote minéral dans les eaux épurées de la station de Sidi Merouane.

La répartition de l'azote minéral dans les eaux épurées de la station de Sidi Merouane (**Figure 28**), confirme la prédominance de l'azote ammoniacal qui atteint 91,64 % au mois de février. Par conséquent, l'ammonification est plus importante que la nitrification dans la station d'épuration de Sidi Merouane. La contribution de l'azote nitrique varie de 4,2 à 23,5 % et celle de l'azote nitreux varie de 2,1 à 26,4 %. L'ammonification de cet azote se poursuit jusqu'à sa présence à l'entrée du bassin de boues activées principalement sous forme d'azote ammoniacal.

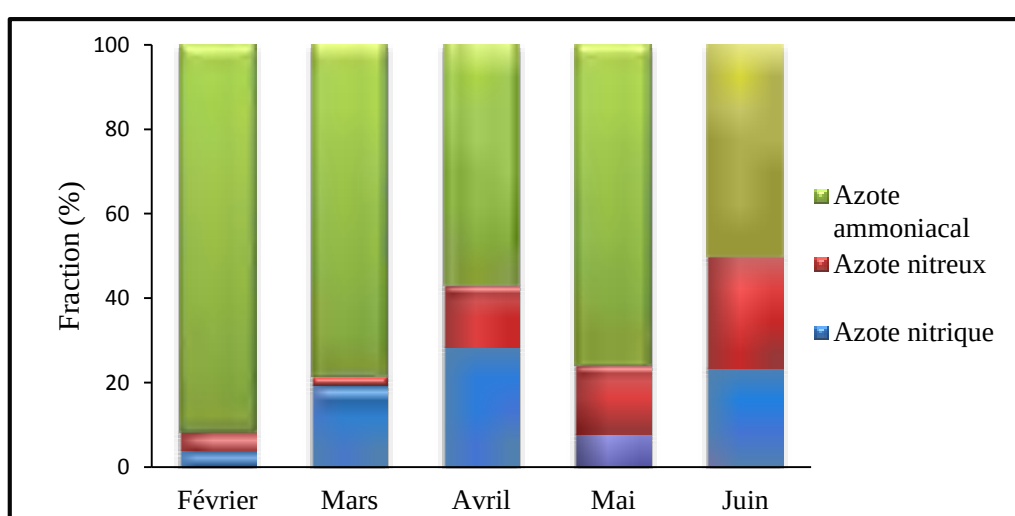


Figure 28: Répartition de l'azote minéral dans les eaux épurées de la station d'épuration de Sidi Merouane.

II.2.1.4. Evolution des teneurs en métaux

Parmi les métaux analysés, le zinc et le fer ont les teneurs les plus importantes (**Tableau 21**). Les concentrations des autres métaux analysés sont faibles. Les teneurs moyennes en fer, varient de 26 à 110 µg/L; celles du zinc varient de 297 à 743 µg/L. Ces valeurs demeurent inférieures aux valeurs seuil fixées pour les eaux de rejets (**Journal Officiel de la République Algérien, 2006**) et qui sont de 0,2 mg/L et 5 mg/L respectivement. Les eaux épurées de la station d'épuration de Sidi Merouane se caractérisent par des teneurs relativement faibles en manganèse qui varient de 1,3µg/L à 26 µg/L (**Tableau 21**). En agriculture, le manganèse joue un rôle très important et il est considéré comme oligo-élément (**Brennan et Bolland, 2004**). Sa carence a des effets néfastes sur les plantes. Cependant, un apport excessif en manganèse peut être à l'origine d'une certaine toxicité des plantes. Le seuil fixé pour les eaux d'irrigation, au-dessus duquel les problèmes de toxicité pourraient avoir lieu, est de 0,2 mg/L (**Ayers et Westcot, 1994**). Les eaux analysées se caractérisent par des teneurs stables en aluminium aux mois de mars et avril et une diminution importante aux mois de mai et de juin, ce qui peut avoir une relation avec la précipitation. Le chrome est présent dans les eaux épurées avec des concentrations inférieures à 0,03 mg/L; ce qui ne représente pas de problèmes de toxicité. En saison chaude, seuls le fer et le zinc persistent dans les eaux traitées de la station d'épuration de Sidi Merouane.

Tableau 21: Teneurs des métaux dans les eaux épurées de la station de Sidi Merouane.

	Fer (µg/L)	Manganèse (µg/L)	Aluminium (µg/L)	Zinc (µg/L)	Chrome (µg/L)
Mars	26 ± 0,005	26 ± 0,005	80	593 ± 0,051	23 ± 0,0015
Avril	52 ± 0,007	1,5	71 ± 0,02	743 ± 0,051	19 ± 0,003
Mai	105 ± 0,013	1,3 ± 0,0002	N.D	623 ± 0,308	N.D
Juin	110 ± 0,03	-	-	297 ± 0,13	1.3

II.2.1.5. Analyse statistique

L'analyse de corrélation est réalisée sur un tableau de données de 7 variables: pH, Conductivité (CE), Calcium (Ca^{2+}), Magnésium (Mg^{2+}), Bicarbonates (HCO_3^-), Chlorures (Cl^-), Sulfates (SO_4^{2-}). Les coefficients de corrélation obtenus (**Tableau 22**), montrent que la meilleure corrélation positive est enregistrée entre le pH et le bicarbonate. Ceci peut avoir une relation avec la précipitation des carbonates. L'évolution de la conductivité électrique paraît avoir une relation avec celle du calcium. Cependant, les évolutions des ions chlorures et

sulfates sont inversement corrélés à celles des ions bicarbonates et magnésium respectivement. Ce qui peut être attribué aux réactions de dissolution-précipitation.

Tableau 22: Matrice de corrélation des paramètres physicochimiques des eaux épurées

Variables	pH	C E (μS/cm)	Calcium	Magnésium	Chlorure	Sulfate	Bicarbonate
pH	1						
C E (μS/cm)	0,194	1					
Calcium	0,596	0,791	1				
Magnésium	-0,570	0,458	0,155	1			
Chlorure	-0,631	0,096	-0,519	0,217	1		
Sulfate	0,623	-0,021	0,142	-0,886	-0,061	1	
Bicarbonate	0,841	-0,151	0,459	-0,527	-0,924	0,384	1

Dans l'analyse de composantes principales (ACP), les deux axes pris en considération pour décrire les corrélations entre les variables physico-chimiques, détiennent 47,78% de la variance avec respectivement 30,22 % pour l'axe F2 et 17,56% pour l'axe F3 (**Figure 29**). Le pH, la conductivité électrique, le calcium et le magnésium sont corrélés positivement avec F2. Le pôle positif de cet axe, regroupe les mois d'avril, de juin et de mars. Cependant, les chlorures et les sulfates, se situent dans le pôle négatif de la composante qui regroupe les mois de février et de mai. Ces résultats, montrent que l'évolution de ces paramètres physicochimiques n'est pas en relation directe avec les saisons.

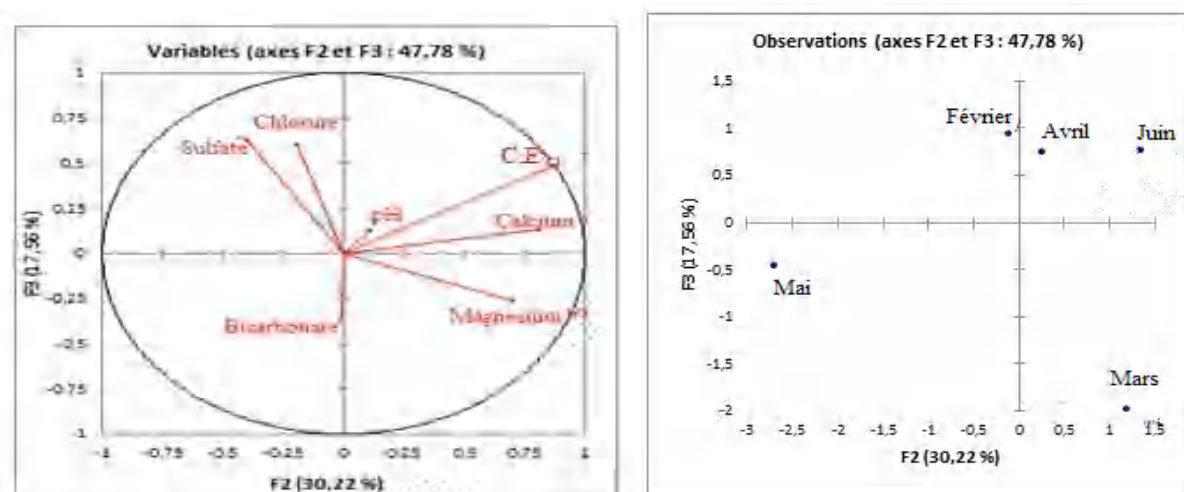


Figure 29: Analyse ACP- Projection des variables physico-chimiques des eaux épurées de la station de Sidi Merouane et des mois de prélèvement sur les plans factoriels (2X3).

II.2.2. Valorisation des eaux épurées de la station de Sidi Merouane dans l'agriculture

La comparaison des teneurs des différents paramètres physicochimiques des eaux traitées de la station de Sidi Merouane avec les normes Algériennes de rejets (**Tableau 23**) montrent que les concentrations des nitrates et des phosphates connus pour leur effet d'eutrophisation des eaux, sont inférieures aux normes de rejets. Seuls les chlorures dépassent légèrement la norme. Ces résultats montrent que les eaux épurées de la station de Sidi Merouane ont une qualité physicochimique suffisante pour être dirigées vers le barrage de Beni Haroune.

Tableau 23: Comparaison des concentrations des paramètres analysés des eaux épurées de la station de Sidi Merouane avec les normes de rejets.

Paramètre	Concentration dans les eaux épurées de la station de Sidi Merouane	Normes Algériennes de rejets industriels (Journal Officiel de la République Algérien, 2006 (selon la loi n° 05/12 du 06 Avril 2006))
pH	7,95 ± 0,11	6,5 à 8,5
Dureté (CaCO ₃ mg/L)	482,93 ± 48,39	100 à 500 mg/L
Calcium (mg/L)	142,918 ± 7,26	100 à 200 mg/L
Magnésium (mg/L)	30,52 ± 1,22	30 à 50 mg/L
Chlorure (mg/L)	224,36 ± 9,07	20 à 200 mg/L
Sulfate (mg/L)	185,84 ± 8,09	25 à 200 mg/L
Nitrate (mg/L)	1,29 ± 1,45	25 à 50 mg/L
Nitrite (mg/L)	0,87 ± 0,74	1 mg/L
phosphate (mg/L)	0,87 ± 0,72	2 mg/L
Fer (mg/L)	0,073 ± 0,04	3 mg/L
Manganèse (mg/L)	0,009 ± 0,014	0,1 mg/L
Aluminium (mg/L)	0,075 ± 0,006	3 mg/L
Zinc (mg/L)	0,552 ± 0,166	3 mg/L
Chrome (mg/L)	0,016 ± 0,009	0,5 mg/L

Concernant l'utilisation de ces eaux dans l'irrigation, on remarque que les concentrations mesurées des paramètres analysés se situent dans l'intervalle des valeurs tolérées par la réglementation de la **FAO (Tableau 24)**.

Tableau 24: Comparaison des concentrations des paramètres analysés des eaux épurées de la station de Sidi –Merouane avec les directives de la FAO.

Paramètre	Concentration dans les eaux épurées de la station de Sidi Merouane	Concentration dans les eaux d'irrigation FAO (2003)	Concentration dans les eaux d'irrigation (FAO, 1985)
pH	7,95 ± 0,11	6,5 à 8,5	6,5 – 8,4
C.E (µS/cm)	1438 ± 96	-	1500-2000 µs/cm
Chlorure (mg/L)	224,36 ± 9,07	1065 mg/L	142-355 mg/L
Sulfate (mg/L)	185,84 ± 8,09	400 mg/L	-
Bicarbonate (mg/L)	356,47 ± 108,21	500 mg/L	91,5 - 518,5 mg/L

Chapitre III

Analyses des boues résiduaire de la station de Sidi Merouane

III. Analyse des boues résiduaires

III.1. Matériel et Méthodes

III.1.1. Prétraitement et prélèvement

Les échantillons de boues ont été prélevés mensuellement du mois de juin 2013 au mois de mai 2014 (**Figure 30**). Ils ont été transportés au laboratoire dans des sacs en plastique. Ils ont été séchés à 105 °C, broyés et tamisés en utilisant un tamis de maille 0,2 mm puis stockés dans des flacons en polyéthylène.



Figure 30: Prélèvement des boues de la station de Sidi Merouane à la sortie du filtre à bande.

III.1.2. Caractérisation minéralogique

III.1.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique qui consiste à irradier un échantillon solide à l'aide d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) donnée. Lors de l'irradiation, le faisceau de rayons X sera diffracté selon un angle θ spécifique à la distance interreticulaire (d) et à la longueur d'onde (λ) du faisceau incident. Les conditions de diffraction des rayonnements X sont définies par la loi de Bragg qui s'exprime selon l'équation: $\lambda = 2d \sin\theta$

- λ : longueur d'onde de la source (nm)
- d : distance entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin (Å).
- θ : angle d'incidence du faisceau.

Le diffractogramme exprime l'intensité des rayons X diffractés émise par l'échantillon en fonction de l'angle du détecteur et du canon à rayon X car les deux bougent simultanément. Il constitue l'empreinte des phases cristallines présentes dans un échantillon.

Dans notre étude, l'analyse par diffraction des rayons X est effectuée en utilisant un diffractomètre X'PERT PANALYTICAL (**Figure 31**), équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les échantillons sont analysés à $2\theta = 0,02^\circ$ avec un temps par pas de 20 seconde.



Figure 31: Diffractomètre DRX X'Pert PANALYTICAL.

III.1.2.2. Analyse par spectroscopie infra rouge (FTIR)

Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux variations de l'énergie de vibration moléculaire. Ces vibrations, qui impliquent une variation du moment dipolaire, créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence. L'intensité d'absorption est proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire. Les spectres infrarouges enregistrent les pourcentages d'absorption en fonction du nombre d'onde.

Dans la présente étude, les mesures sont réalisées en transmission au travers des pastilles de KBr dans lesquelles les poudres à analyser sont diluées. Une masse de boue préalablement broyée dans un mortier en agathe est mélangée avec KBr sec. Ce mélange est ensuite comprimé sous une pression de 5 à 8 t/cm² avec une presse manuelle. Les spectres IR sont enregistrés à l'aide d'un appareil IR Hyper **Schimatzu E** (**Figure 32**). Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm⁻¹ à 500 cm⁻¹.



Figure 32: Spectromètre IR Schimadzu E.

III.1.3. Caractérisation physico-chimique

III.1.3.1. Détermination du pH et de la conductivité électrique

Le pH et la conductivité électrique des échantillons des boues sont mesurés dans des suspensions formées avec l'eau distillée dans un rapport 1/5 sous agitation magnétique.

III.1.3.2. Détermination des ions chlorure et sulfate

Les ions chlorure et les ions sulfate sont extraits par l'eau distillée sous agitations. Les deux ions sont dosés dans les surnageant récupérés par centrifugation et filtration par chromatographie ionique. Dans cette méthode, la phase stationnaire est une résine échangeuse d'ions. Une cellule de conductivité électrique permet de détecter le passage des espèces ioniques à analyser. Le temps de rétention à l'intérieur de la colonne est spécifique à chaque espèce ionique. Les variations de la conductivité de la solution sortante de la colonne en fonction du temps de rétention sont enregistrées. La corrélation entre l'aire du pic chromatographique et la concentration des ions est obtenue par un étalonnage préalable. Dans notre étude, les analyses ont été réalisées avec un appareil **861 Advanced compact IC (Figure 33)** équipé d'un détecteur conductimètre. L'élution est réalisée en utilisant une solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et bicarbonate de sodium (NaHCO_3). L'analyse des ions chlorure est réalisée dans une gamme de concentration de 0 à 30 mg/L, celle des ions sulfates dans une gamme de 0 à 90 mg/L.



Figure 33: Appareil d'analyse de chromatographie ionique **861 Advanced compact IC**.

III.1.4. Analyse élémentaire Carbone/Azote

Les teneurs en carbone et en azote dans les échantillons des boues sont déterminées à l'aide d'un analyseur élémentaire **FLA-2000 (Figure 34)**. Les deux éléments sont dosés après pyrolyse des échantillons à 1000 °C sous courant d'oxygène. Les gaz de combustion entraînés par un courant d'hélium passent sur un catalyseur (CrO_3) qui les oxyde en CO_2 , H_2O , N_2 et N_xO_y . L'échantillon est placé dans un bateau puis inséré dans une fournaise à haute température en présence d'oxygène. Les gaz produits sont acheminés vers le détecteur à infrarouge. Un système informatisé calcule et affiche les concentrations du carbone total et de l'azote total présents dans l'échantillon.



Figure 34: Appareil d'analyse élémentaire (C et N) **FLA-2000**.

III.1.5. Dosage et spéciation de l'azote

III.1.5.1. Dosage de l'azote minéral par voie chimie luminescence

Dans cette méthode, le principe de mesure est basé sur une oxydation du monoxyde d'azote par des molécules d'ozone générées par un ozoneur à décharge selon:



Le dioxyde d'azote excité retombe à un état fondamental stable en émettant un rayonnement lumineux de longueur d'onde comprise entre 600 et 1200 nm. Un filtre optique sélectif des longueurs d'onde supérieures à 610 nm, permet au photomultiplicateur de mesurer le rayonnement. Ce dernier délivre un signal électrique à un microprocesseur qui l'amplifiera et le transformera en concentration.

Les solutions extraites récupérés après extraction par une solution de KCL (1M) sont placées sur le passeur, aspirées et injectées dans un catalyseur en quartz qui est poussé dans le four à 1000 °C. Tout est brûlé et oxydé. Après déshydratation des gaz, de l'ozone est ajouté. L'azote gazeux est transformé en une molécule instable (NO^*) qui libère des photons que l'on mesure avec une cellule photo-électrique. Dans notre étude, nous avons utilisé un analyseur multi-élémentaires et multi-matrices **Thermo Euroglas TN3000** avec un passeur **Euroglas ELS2100** (**Figure 35**).



Figure 35: Appareil d'analyse de l'azote total par voie chimie lumineuses
(**Thermo Euroglas TN3000**).

III.1.5.2. Dosages des ions nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-) et ammonium (NH_4^+)

Les ions nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-) et ammonium (NH_4^+) sont extraits à l'aide d'une solution de KCl (1M) et dosés dans les surnageant récupérés après agitation de 2 heures et centrifugation. Les dosages sont réalisés de la même manière que ceux décrits pour l'analyse des eaux.

III.1.6. Dosage et spéciation du phosphore

III.1.6.1. Dosage du phosphore total

L'extraction du phosphore total est réalisée en utilisant deux méthodes. Dans la première méthode, les boues sont calcinées à 550 °C pendant 3 heures, puis attaquées par HCl (1M). Dans la deuxième méthode, les boues sont minéralisées par fusion alcaline à la d'hydrogencarbonate de sodium. Dans les deux cas, la concentration des ions phosphate est déterminée par dosage spectrophotométrie UV/Visible.

III.1.6.2. Spéciation du phosphore

Dans le but de déterminer les différentes formes de phosphore, deux types de schémas d'extractions sont réalisés. Dans le premier schéma, des extractions simples sont utilisées afin de déterminer le phosphore dissous dans l'eau et la répartition du phosphore entre les formes inorganique et organique. Le phosphore inorganique est déterminé après extraction par l'acide chloridrique (1M). Le phosphore organique est déterminé par différence entre le phosphore total et le phosphore inorganique (**Figure 36**).

Le deuxième schéma consiste en des extractions séquentielles afin de déterminer respectivement le phosphore échangeable, le phosphore lié à la fraction réductible, lié aux oxyhydroxydes, lié au calcium et le phosphore lié à la fraction organique résiduel (**Figure 37**).

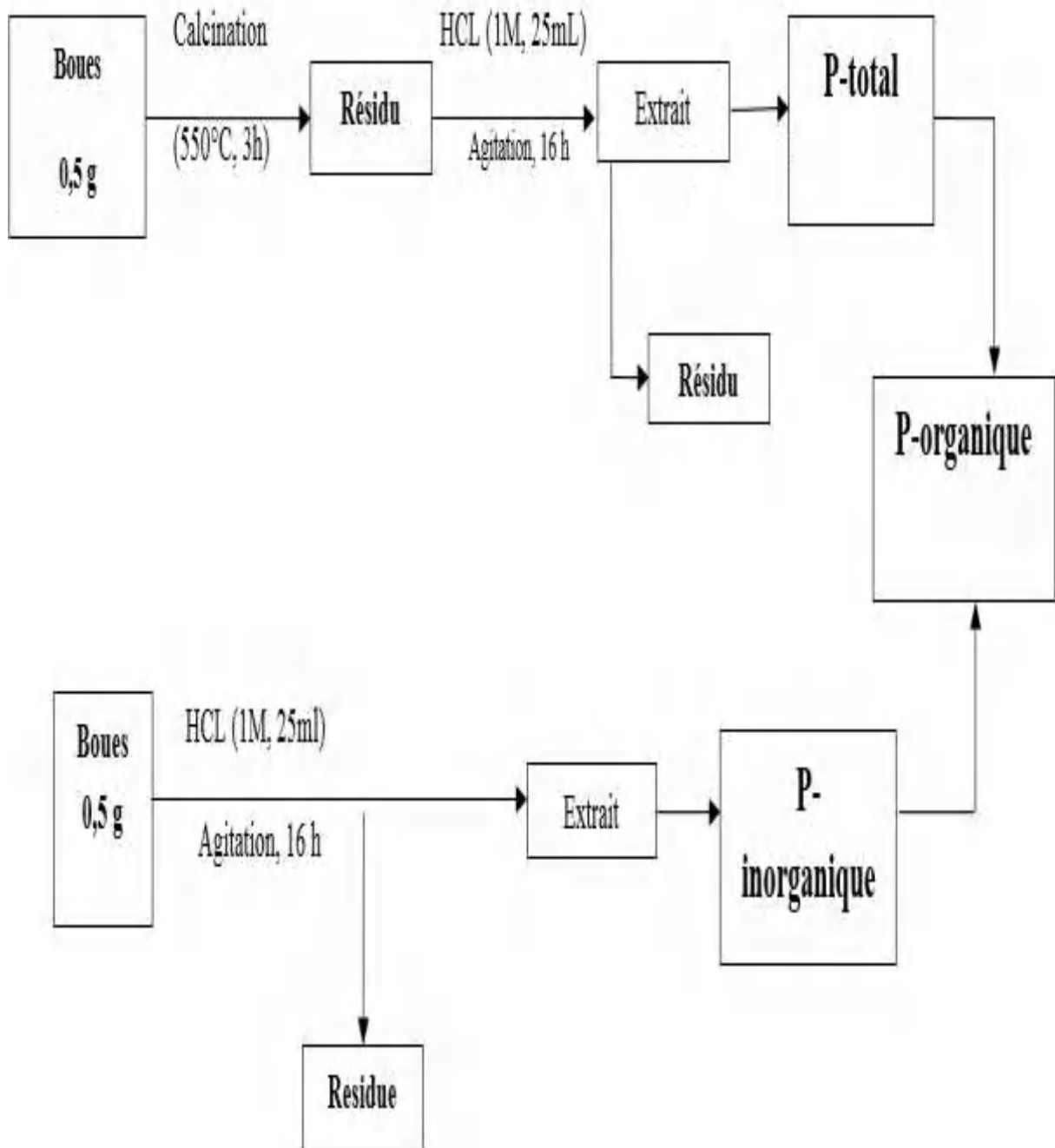


Figure 36: Schéma d'extractions simples du phosphore.

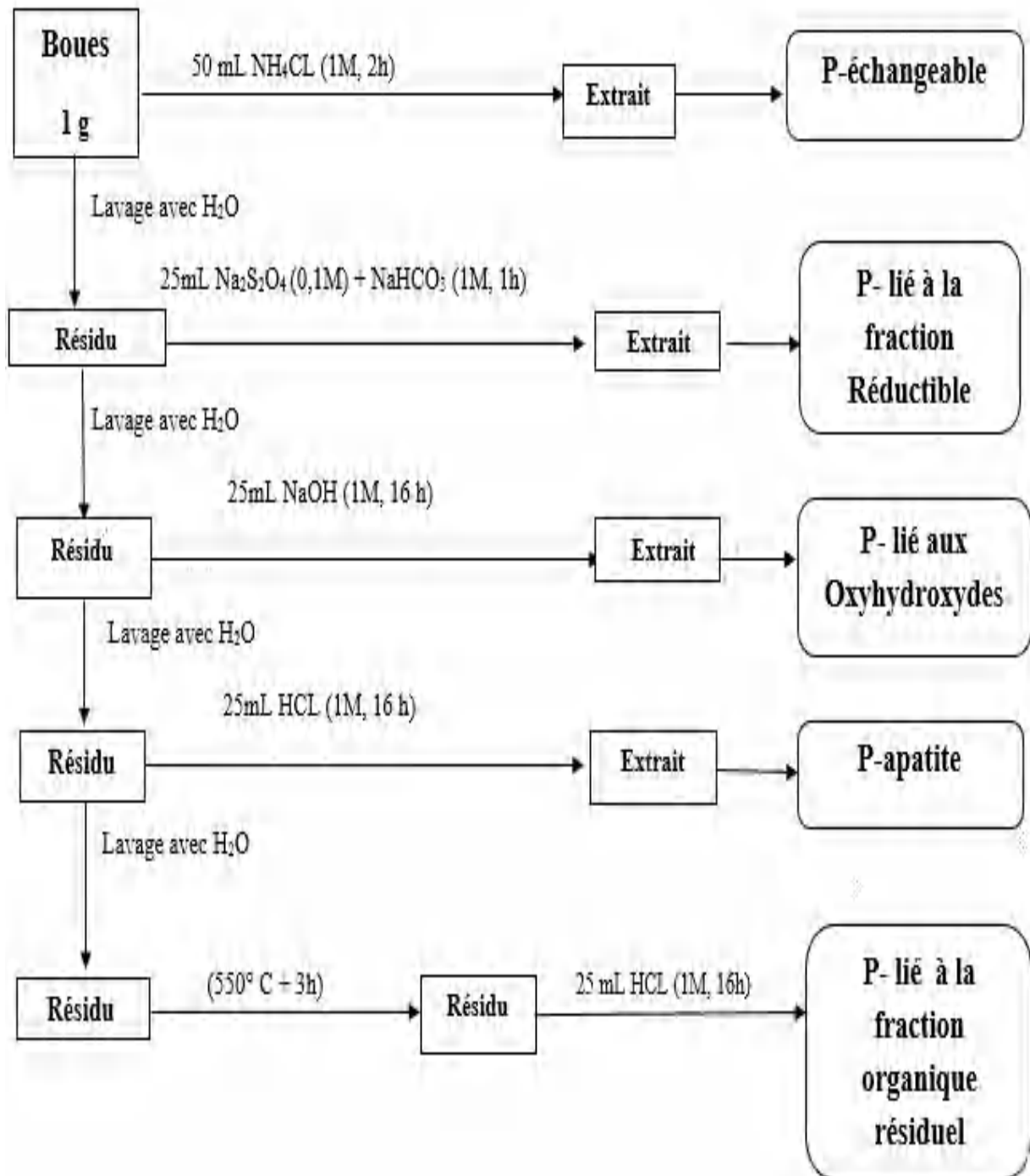


Figure 37: Schéma d'extractions séquentielles du phosphore.

III.1.7. Dosage et spéciation de la matière organique

La teneur en matière organique totale (MO en % de MS) est déterminée par la perte en masse lors de la calcination de l'échantillon à 550 °C.

III.1.7.1. Dosage du carbone dissous

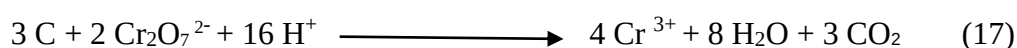
L'analyse du carbone dissous dans l'eau distillée est déterminée par un analyseur de carbone par voie humide (**Figure 38**). Dans un premier temps, le carbone inorganique (CI) est déterminé en mesurant le dioxyde de carbone dégagé quand l'échantillon est acidifié. Le dioxyde de carbone est déshydraté et détecté par un détecteur infrarouge qui a été calibré pour donner directement la masse de dioxyde. Dans un deuxième temps, le persulfate de sodium est ajouté à la solution. Cet oxydant réagit rapidement avec le carbone organique dans l'échantillon à 100 °C pour former le dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone est détecté de la même manière que précédemment.



Figure 38: Appareil de l'analyse du carbone par voie humide (AOC 20i).

III.1.7.2. Dosage du carbone organique

Il consiste à déterminer le carbone organique par la méthode ANNE dont le principe est l'oxydation du carbone organique par le bichromate de potassium en milieu sulfurique. Le bichromate $K_2Cr_2O_7$ doit être en excès. Sa quantité réduite est proportionnelle à la teneur en carbone organique présent dans l'échantillon de boue (Equation 17).



L'excès de bichromate de potassium est titré par une solution de sel de Mohr, en présence de diphénylamine dont la couleur change du bleu foncé au bleu vert.

III.1.7.3. Analyse des acides humiques et fulviques

Dans un premier temps, une extraction par NaOH (0,1 M) est réalisée, afin de récupérer la totalité des acides humiques et fulviques. Les surnageant sont récupérés après filtration et les spectres UV-Visible sont tracés dont le domaine 200 à 800 nm; les absorbances UV-Visible sont mesurées à 472 nm et à 664 nm.

Un schéma d'extraction est utilisé pour récupérer les acides humiques et les acides fulviques séparément (**Figure 39**).

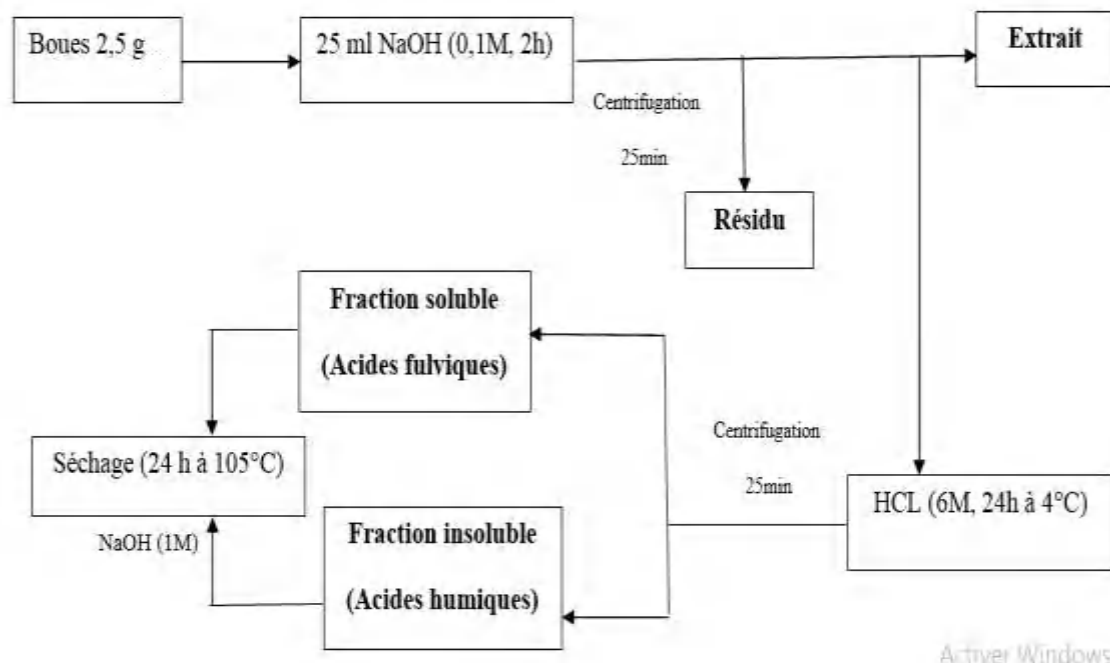


Figure 39: Schéma d'extraction des acides humiques et des acides fulviques.

III.1.8. Dosage des métaux lourds

Les échantillons de boues sont minéralisés à l'aide du mélange HCl/HNO₃ en utilisant la méthode à reflux. Les métaux sont analysés par absorption atomique en utilisant l'étalonnage direct. Nous avons utilisé un spectromètre d'adsorption atomique VARIAN (**Figure 40**). L'absorption atomique est un processus qui se produit lorsqu'un atome appartenant à l'état fondamental passe à l'état excité par l'absorption d'une énergie, qui correspond à une longueur d'onde spécifique. Le spectre d'absorption atomique d'un élément est constitué d'une série de raies de résonance. En général, la raie de la transition entre l'état fondamental et le premier état

excité définie la plus forte capacité d'absorption, et c'est la raie habituellement utilisée. Les transitions entre l'état fondamental et l'état excité se produisent uniquement lorsque le rayonnement incident provenant d'une source lumineuse est exactement égal à la fréquence d'une transition spécifique.



Figure 40: Spectromètre d'absorption atomique VARIAN.

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Caractérisation des boues

III.2.1.1. Caractérisation minéralogique

Analyse DRX

La **Figure 41** présente le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de boues de la station d'épuration de Sidi Merouane prélevé au mois de juin. Il présente une série de pics de diffraction bien définis qui correspondent à des phases solides bien cristallisées, et un bruit de fond dû à la présence de phases mal cristallisées. Les phases cristallisées observées sont le quartz, la calcite, la kaolinite, et la muscovite.

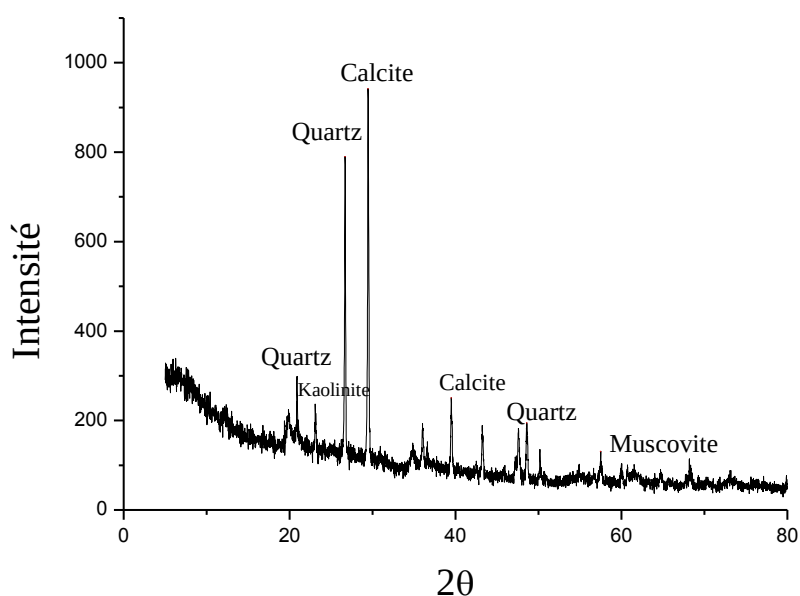


Figure 41: Spectre DRX des boues de la station de Sidi-Merouane du mois de Juin.

Analyse FTIR

Dans le spectre des boues d'épuration de Sidi Merouane du mois de juin (**Figure 42**), la bande large située entre 3700 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison O-H dans les molécules d' H_2O absorbées, dans les alcools, les phénols et les acides organiques. Les bandes observées à $2927,7\text{ cm}^{-1}$ et $2869,9\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux liaisons C-H aliphatiques. La bande observée vers $1639,4\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la déformation angulaire de H-O-H. La bande observée au alentour de 1400 cm^{-1} , révèle la présence des carbonates. La

bande large située entre 1000 et 1100 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de valence de la liaison Si-O. Celles situées à des nombres d'onde inférieurs sont caractéristiques des vibrations de valence de la liaison Si-O-Si, Si-O-Al, Al-OH. L'attribution des différentes bandes infrarouge aux différentes phases, indique la présence, de la kaolinite, de la calcite, du quartz, de la cellulose et de la lignine (**Tableau 25**). Ce qui montre que les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane, renferment des phases minérales de calcite et d'argiles associées aux molécules organiques. Les spectres FTIR des échantillons de boues prélevés durant la période d'étude sont montrés en Annexe 2.

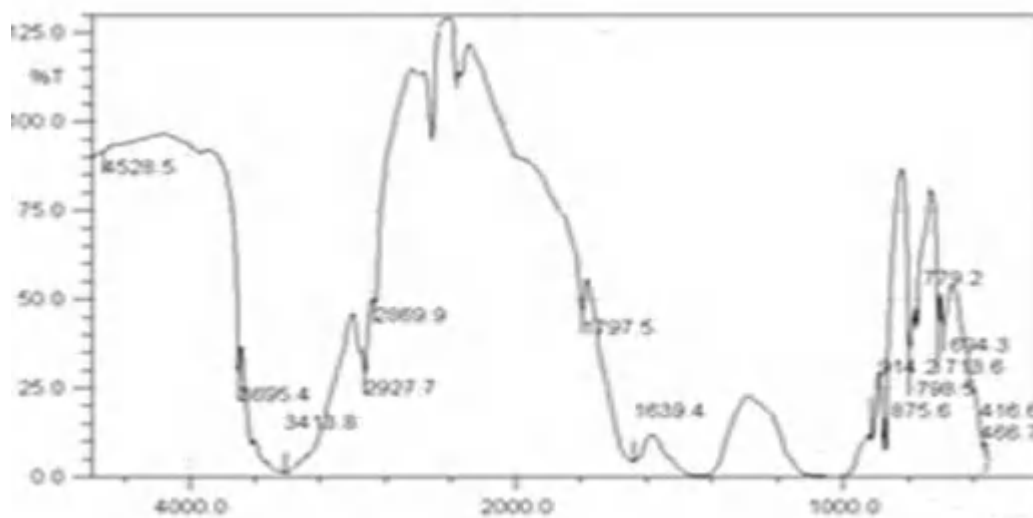


Figure 42: Spectre FTIR des boues de la station de Sidi-Merouane du mois de Juin.

Tableau 25: Bandes FTIR des phases présentes dans les boues de la station de Sidi-Merouane

Phase	Bandes infrarouge	Référence
Kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	3695 cm^{-1} ; 1149,7 cm^{-1} ; 1033,8 cm^{-1} ; 870 cm^{-1} ; 798,5 cm^{-1} , 713,6 cm^{-1} et 667,3 cm^{-1}	Elayadi, 2005
Calcite (CaCO_3)	2923,9 cm^{-1} ; 1797,5 cm^{-1} ; 1431,1 cm^{-1} ; 875 cm^{-1} et 713,8 cm^{-1}	Elayadi, 2005
Cellulose $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$	3400 cm^{-1} ; 2900 cm^{-1} ; 2800 cm^{-1} ; 1430 cm^{-1}	Elayadi, 2005
Lignine [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3) \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$]	3400 cm^{-1} ; 2900 cm^{-1}	Elayadi, 2005
Quartz (SiO_2)	~ 1010 cm^{-1} ; ~ 800 cm^{-1} ; ~ 700 cm^{-1}	(Fripiat, 1960)

III.2.1.2. Caractérisation physicochimique des boues

Evolution du pH, Conductivité électrique, Chlorure et Sulfate

Les échantillons des boues de la station de Sidi Merouane sont caractérisés par une augmentation du pH du mois de décembre jusqu'au mois de mai (**Tableau 26**). La valeur de pH la plus élevée est enregistrée au mois de mai (7,57) et la plus faible au mois de juin (6,74). Le pH moyen des boues de la station d'épuration de Sidi Merouane est faiblement acide. Il est de l'ordre de 6,12. Cette valeur de pH est considérée comme acceptable car elle est comprise entre 5 et 8; ce qui rend les éléments minéraux assimilables par les plantes (**Leclech, 2000**). Par conséquent, le pH des boues de la station de Sidi Merouane est favorable au développement de l'activité des micro-organismes dans le sol.

Une fluctuation des valeurs de la conductivité électrique est observée (**Tableau 26**). Les valeurs mesurées ne sont pas élevées. La plus importante minéralisation est enregistrée au mois d'avril (544 $\mu\text{S/cm}$). La plus faible minéralisation est enregistrée au mois de septembre (346 $\mu\text{S/cm}$). Généralement, la conductivité électrique renseigne sur la salinité des boues qui limite leur utilisation surtout en terrains salés. Les valeurs élevées de la conductivité électrique sont généralement dues à l'enrichissement par des ions monovalents et divalents (**Fytians et al., 2005**).

Les teneurs en chlorure et sulfate extraits par KCl et déterminées par chromatographie ionique (**Annexe 3**), sont représentées dans la **Figure 43**. Les concentrations de sulfate sont plus élevées, Elles présentent des fluctuations durant la période d'étude. La concentration la plus élevée est enregistrée au mois de septembre et la plus faible est enregistrée au mois de mai. La teneur en chlorure la plus élevée est enregistré au mois de février et la plus faible est enregistrée au mois d'avril. Ces valeurs sont inférieures à la concentration donnée par la norme **AFNOR U44-095** qui concerne l'indice de classement contenant des matières d'intérêt agronomique, issues du traitement des eaux (< 500 mg/kg).

Tableau 26: Evolution du pH et de la Conductivité électrique des boues de la station de Sidi Merouane.

Echantillon	pH	CE ($\mu\text{s/cm}$)
Juin	$6,74 \pm 0,05$	$436,66 \pm 0,58$
Juillet	$6,86 \pm 0,01$	$444 \pm 0,62$
Août	$6,81 \pm 0,01$	$504,67 \pm 0,57$
Septembre	$6,82 \pm 0,02$	$346 \pm 1,73$
Octobre	$6,86 \pm 0,01$	$513,66 \pm 2,88$
Novembre	$7,03 \pm 0,03$	$451,3 \pm 12,66$
Décembre	$7,17 \pm 0,01$	$373,33 \pm 2,08$
Janvier	$7,11 \pm 0,08$	$403,33 \pm 12,74$
Février	$7,14 \pm 0,02$	$414,33 \pm 1,52$
Mars	$7,49 \pm 0,01$	$523,44 \pm 0,57$
Avril	$7,48 \pm 0,01$	$544 \pm 0,58$
Mai	$7,57 \pm 0,06$	$416 \pm 0,14$

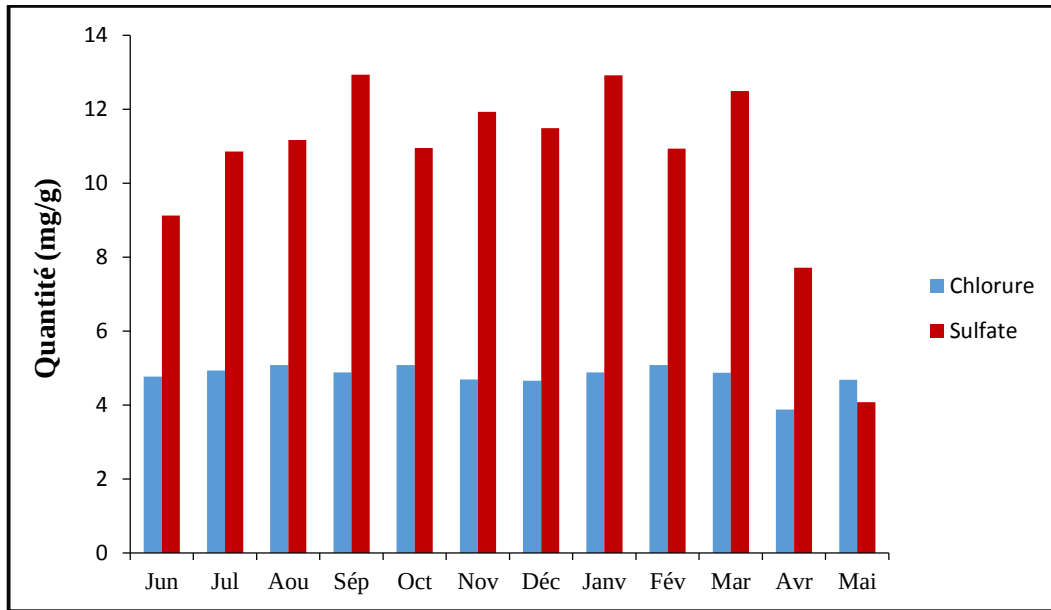


Figure 43: Evolution des concentrations des chlorures et des sulfates dans les boues de la station de Sidi Merouane.

III.2.1.3. Evolution de l'azote

III.2.1.3.1. Azote total

La teneur en azote total des boues représente un élément qui représente leur intérêt agricole. L'analyse élémentaire (CHN) montre que les teneurs en azote total des boues de la station d'épuration de Sidi Merouane varient de 1,9 à 2,3 % (**Figure 44**). Ce taux est considéré comme faible. Il ne dépasse pas la valeur maximale donnée par la norme **AFNOR U44-095** qui préconise un taux de 2 à 2,5% pour les boues résiduaires.

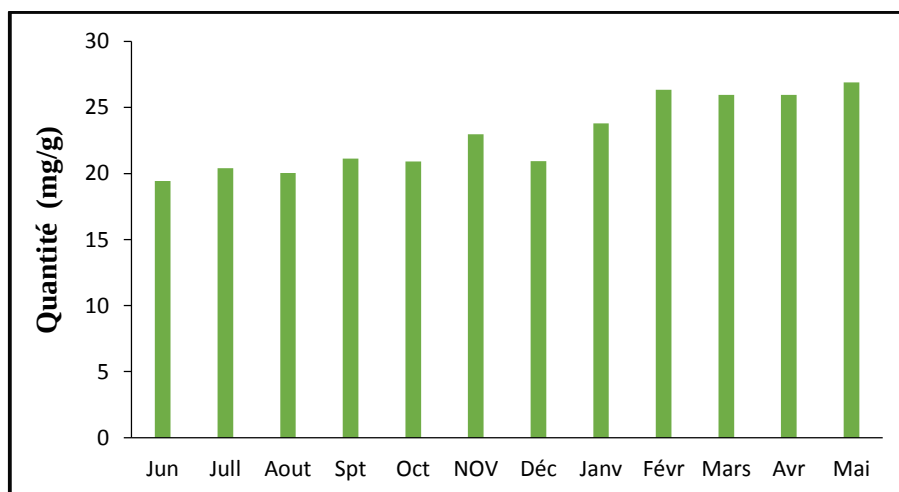


Figure 44: Evolution de l'azote total dans les boues de la station de Sidi Merouane.

III.2.1.3. 2. Spéciation de l'azote

Il est important de considérer les différentes formes dans lesquelles l'azote est apporté par les boues. L'azote est présent sous deux formes: azote organique et azote minéral. Dans la présente étude, l'azote minéral est évalué après extraction par KCl. Les résultats obtenus (**Figure 45**), montrent que les quantités d'azote minéral sont faibles. Par conséquent, l'azote organique prédomine dans les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane.

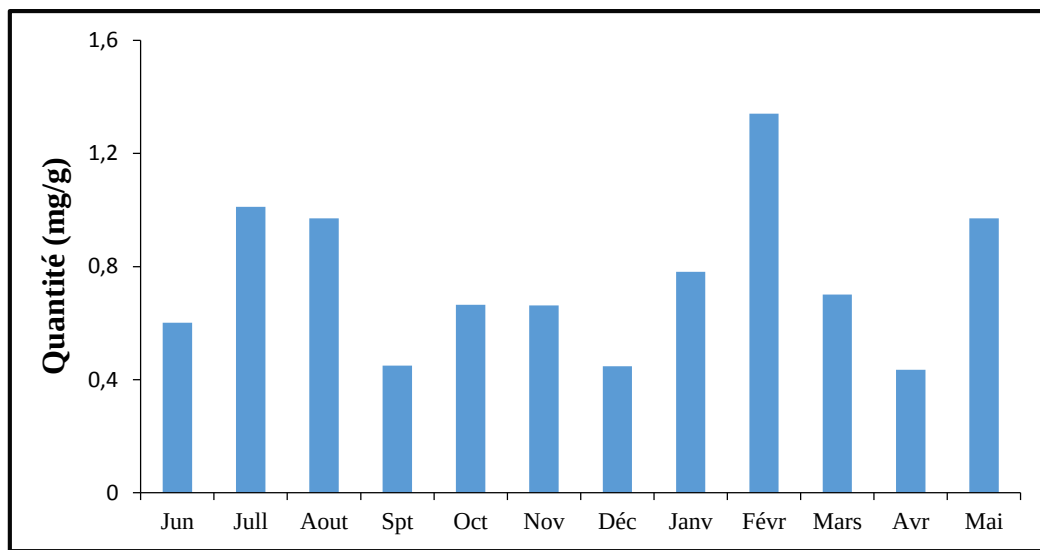


Figure 45: Evolution de l'azote minéral dans les boues de la station de Sidi Merouane.

Les teneurs en nitrate des boues de la station d'épuration de Sidi Merouane (**Figure 46**) présentent des fluctuations. La concentration la plus élevée est enregistrée au mois d'avril; ce qui est en relation avec l'importante oxygénation. Les concentrations des nitrites sont faibles par rapport à celles des nitrates. La teneur la plus élevée est enregistrée au mois de mars. Les teneurs en ammonium sont plus importantes que celles des deux autres formes d'azote. Les concentrations les plus élevées sont enregistrées en été, reflétant des conditions de réduction. D'après **Morel (1977)**, les boues ne contiennent généralement pas d'azote nitrique (N-NO_3^-) ou d'azote nitreux (N-NO_2^-) sauf à l'état de traces. L'azote des boues peut être soumis à différents processus de transformation biologique et physico-chimique. L'ammonium est la première forme d'azote minéral issue du processus de minéralisation, et en conditions de réduction, elle reste la forme prédominante. Par ailleurs, les différentes formes d'azote peuvent avoir une relation avec les caractéristiques des effluents traités, des procédés de stabilisation des boues et les éventuels traitements complémentaires de conditionnement utilisés.

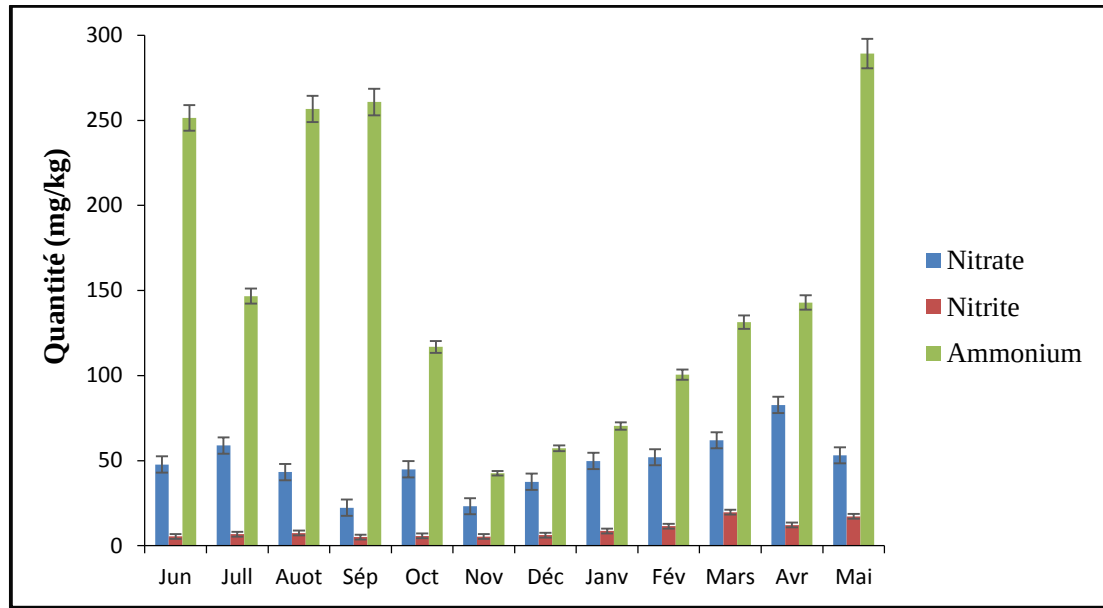


Figure 46: Evolution des formes de l'azote minéral dans les boues de la station de Sidi Merouane.

La répartition de l'azote minéral est présentée dans la **Figure 47**. Dans tous les échantillons, l'azote ammoniacal est présent avec un taux qui dépasse 80 %. La contribution des trois formes d'azote minéral suit l'ordre: azote ammoniacal >>> azote nitrique > azote nitreux.

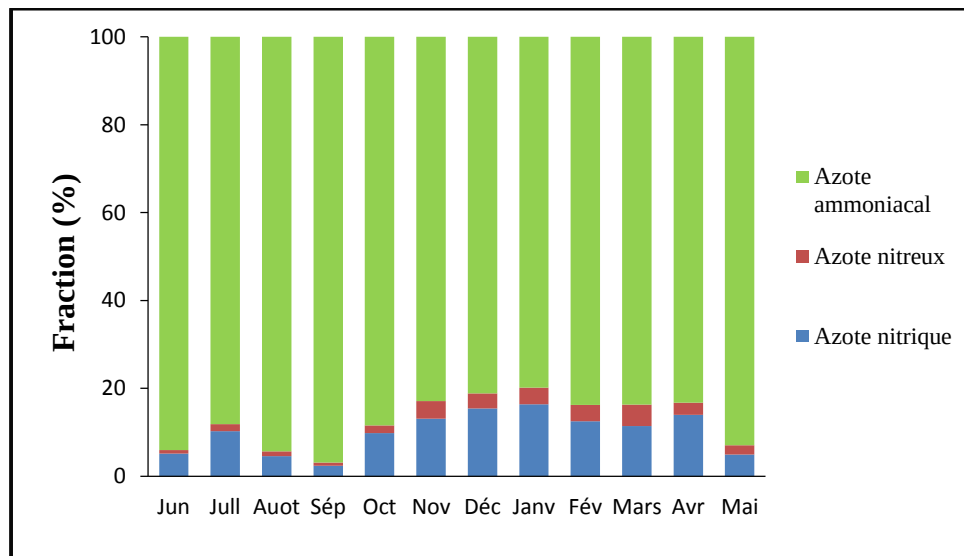


Figure 47: Répartition de l'azote minéral dans les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane.

III.2.1.4. Evolution du phosphore

III.2.1.4.1. Phosphore total

Les concentrations en phosphore total obtenues après extraction alcaline sont 2 fois plus élevées que celles obtenues après extraction acide. Cependant, la même évolution est enregistrée dans les deux cas (**Figure 48**). Cette différence peut avoir une relation avec le phosphore résiduel organique qui peut être extrait dans la deuxième méthode d'extraction. Le taux le plus élevé en phosphore total dans les boues de la station de Sidi Merouane est de 0,82 %. Il appartient au domaine de la norme AFNOR **U44-095** (0,43% - 0,87 %).

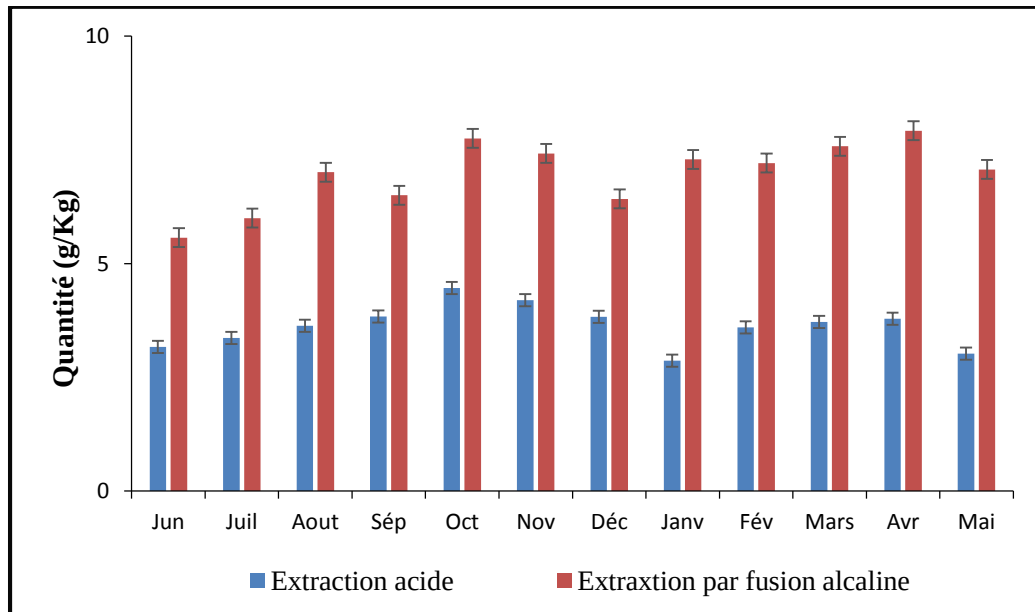


Figure 48: Teneurs en phosphore total dans les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane.

III.2.1.4.2. Spéciation du phosphore

Les teneurs les plus élevées du phosphore Olsen sont enregistrées en période sèche (**Figure 49**). La valeur la plus élevée est enregistrée au mois de juillet. Une diminution importante du phosphore Olsen est observée en période humide. L'évolution du phosphore Olsen ne paraît pas avoir de relation avec celle du phosphore total.

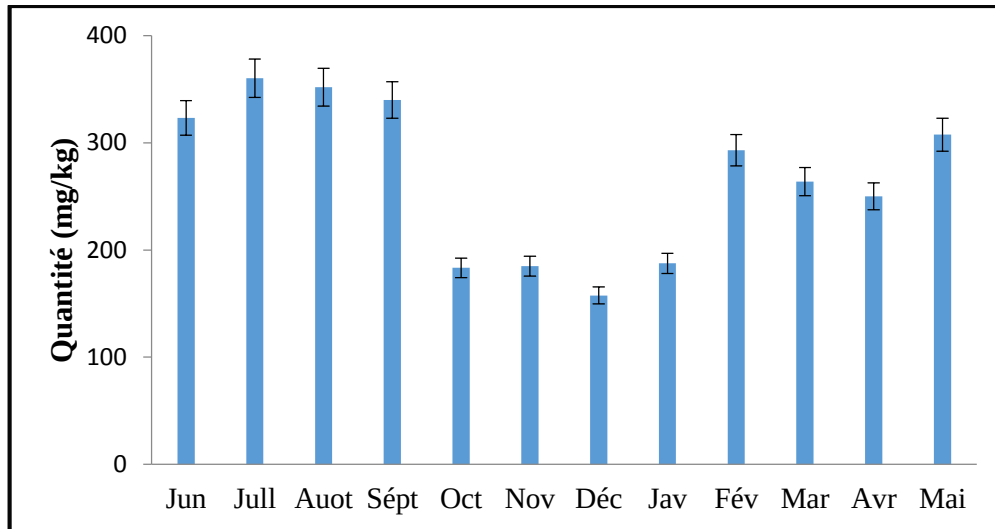


Figure 49: Evolution du Phosphore Olsen dans les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane.

La fraction du phosphore organique est obtenue à partir du phosphore total contenu dans les boues. Les résultats obtenus montrent que le phosphore organique représente moins de 50 % du phosphore total (**Figure 50**). Ce qui a été aussi enregistré dans les boues activées (**Xie et al., 2011**). Dans les boues de la station de Sidi Merouane, le phosphore inorganique paraît plus important. Ce dernier est mieux assimilé par les plantes ou les microorganismes.

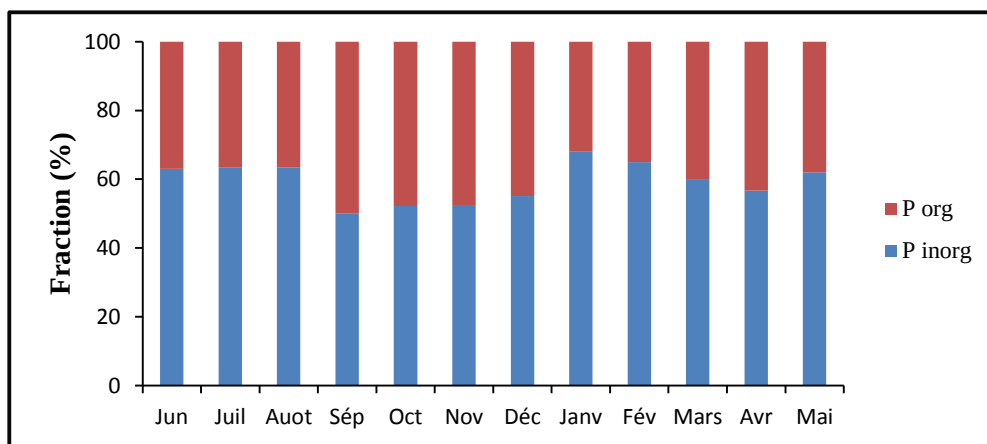


Figure 50: Répartition du phosphore entre fractions organique et inorganique dans les boues d'épuration de station de Sidi Merouane.

Les teneurs en phosphore échangeable dans les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane varient de 525 mg/kg à 766 mg/kg (**Figure 51**). Les concentrations du phosphore échangeable les plus élevées sont enregistrées en avril. La concentration la plus faible est enregistrée au mois d'août.

La fraction extraite à l'aide du mélange dithionite- bicarbonate, est la fraction sensible aux conditions redox. Dans les boues de la station de Sidi Merouane, cette fraction est caractérisée par une augmentation importante en période humide. Elle se caractérise par des teneurs élevées en phosphore bien que le pH de la solution d'extraction de cette fraction facilite aussi l'extraction des phosphates adsorbés sur la surface des oxydes et oxy-hydroxydes de fer.

La fraction du phosphore extraite avec NaOH, correspond principalement aux formes de phosphore liées au fer. Dans un milieu alcalin, les OH^- déplacent les H_2PO_4^- et les HPO_4^{2-} des oxydes et hydroxydes de fer, en libérant le phosphore dans la solution. Les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane, se caractérisent par des teneurs élevées en phosphore dans cette fraction avec une diminution progressive pendant la période humide. Ceci est en relation avec l'utilisation des sels de fer tels que FeCl_3 , comme flocculant dans le processus d'épuration des eaux usées de la station en période d'été.

La fraction apatite représente la fraction sensibilité aux faibles pH. Elle se compose principalement d'apatite, de carbonates et de traces de phosphore organique hydrolysable. Dans les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane, les concentrations de phosphore lié à cette fraction sont relativement stables.

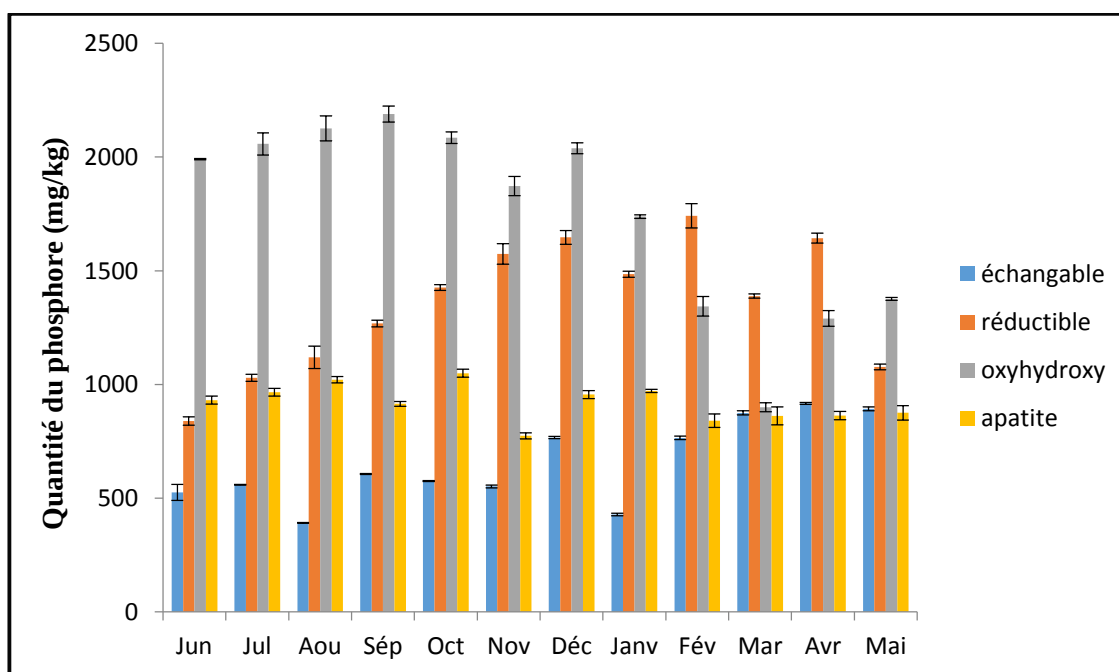


Figure 51: Evolution des différentes fractions du phosphore dans les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane.

La distribution du phosphore dans les boues d'épuration de Sidi-Meroune dans les différentes fractions (**Figure 52**), implique que la forme échangeable est la plus faible par rapport aux autres fractions non résiduelles. Le phosphore inorganique est représenté en majeure partie par la fraction oxyhydroxydes. Une certaine stabilité de la contribution de la fraction liée à l'apatite est observée. Le pourcentage maximal de cette fraction est de 41 %. En saison sèche, on observe une diminution de la contribution de la fraction réductible dans la rétention du phosphore. La fraction résiduelle représente 18,52 % du phosphore total. Dans la fraction résiduelle, le phosphore peut être associé aux oxydes de fer cristallins, aux silicates et aux espèces cristallines aluminosilicates (**Jonsson, 1997**). La disponibilité du phosphore dans les boues d'épuration de Sidi Merouane semble être liée à la rétention du phosphore par les oxyhydroxydes et à la complexation avec les matières organiques. Malgré la prédominance de la calcite dans les boues de la station, des proportions relativement plus faibles du phosphore lié au calcium sont enregistrées : ce qui peut être attribué aux faibles valeurs du rapport Ca/P.

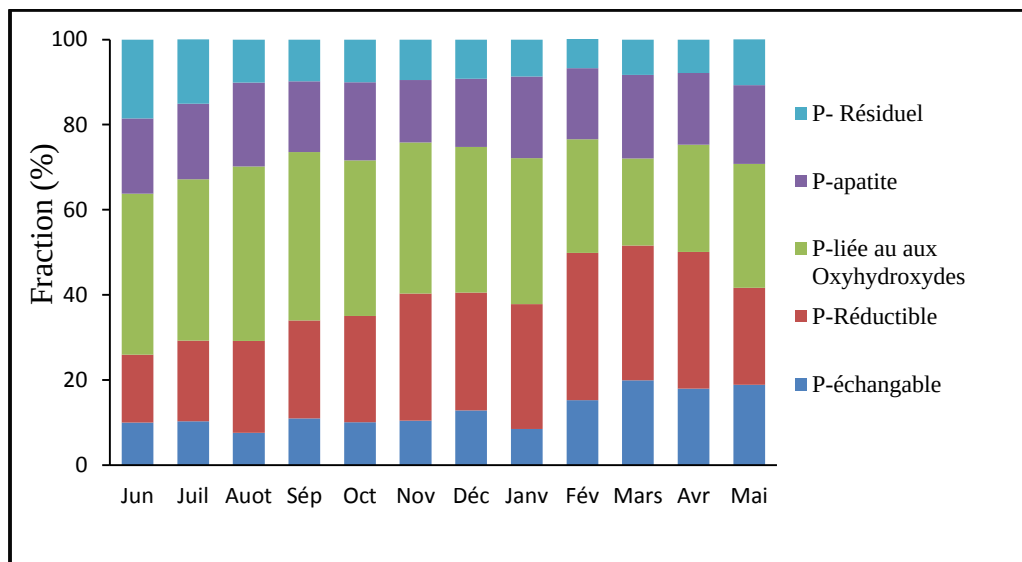


Figure 52: Evolution de la distribution du phosphore dans les boues d'épuration de Sidi-Merouane.

La comparaison des teneurs en phosphore dans les différentes fractions des boues, déterminées par différentes méthodes d'extraction ainsi que les teneurs en phosphore extrait par l'eau distillée sont illustrées en **Annexe 4**.

III.2.1.5. Evolution de la matière organique

La matière organique est un élément important qui qualifie la valeur de la boue et sa destination agricole. Selon **Morel (1977)**, l'aptitude d'une boue à la minéralisation est en

relation avec sa teneur en matière organique totale; plus elle sera riche en carbone organique total, plus sa minéralisation dans le sol sera intense. Les résultats obtenus (**Tableau 27**), montrent que les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane ont une faible teneur en matière organique qui varie de 27,9 à 32,8 %. Ces taux sont inférieurs aux normes **AFNOR U44-095** (40-65%), impliquant que la boue est plutôt minérale. Ce qui peut être en relation avec la longue durée de rétention des boues (**Yangsheng et al., 2009**).

Tableau 27: Evolution de la matière organique dans les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane

Echantillon	Juin	Juillet	Aout	Spet	Oct	Nov	Déc	Janv	Fév	Mars	Avril	Mai
MO (% MS)	27,9	26,9	30,3	29,1	29,1	29	26,9	29,2	31,3	30	32,7	32,8

III.2.1.5.1. Carbone total

La concentration du carbone total est légèrement plus faible en période sèche (**Figure 53**). Ce qui peut s'expliquer principalement par la minéralisation plus importante de la matière organique en CO₂. La perte de carbone sous forme d'acide gras volatil est aussi possible.

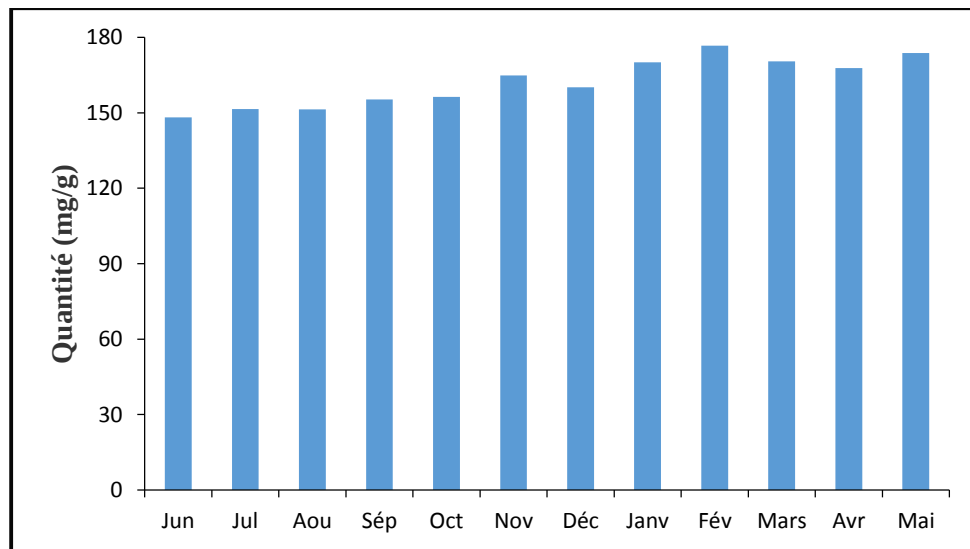


Figure 53: Concentration du Carbone total dans les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane.

III.2.1.5.2. Spéciation du carbone

Le carbone qui se dissout facilement est faible (**Figure 54**). Il ne dépasse pas 4% du carbone total. Il est principalement organique. Il correspond aux molécules solubles telles que les sucres et les acides aminés.

Le dosage du carbone organique montre une richesse des boues de la station d'épuration de Sidi Merouane en carbone organique (**Figure 55**). La teneur la plus élevée est enregistré au mois d'Avril. Cela nous permet de dire que l'utilisation de cette boue est bénéfique pour les terres agricoles. Selon **Morel (1977)**, plus la boue est riche en carbone organique total, plus sa minéralisation dans le sol sera intense. Dans les boues de la station de Sidi Merouane, l'évolution du carbone organique montre une fluctuation qui peut avoir une relation avec les conditions de traitement.

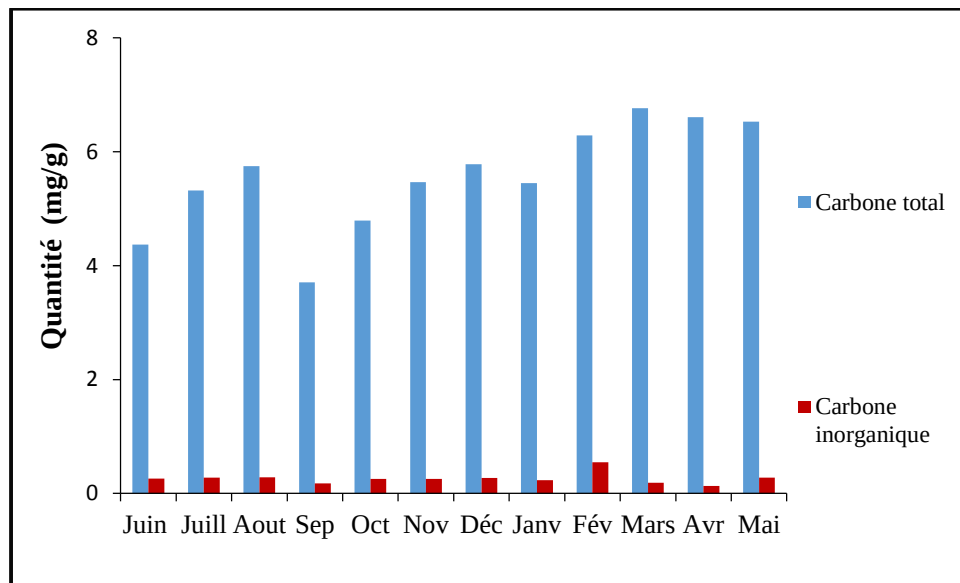


Figure 54: Evolution du carbone dissous total et inorganique des boues de la station de Sidi Meroaune.

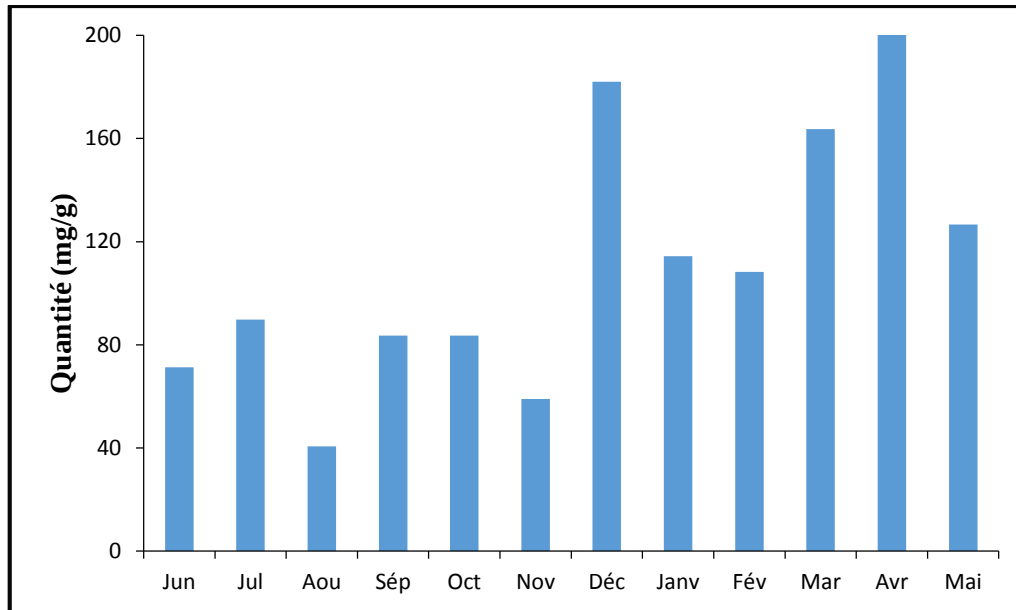


Figure 55: Evolution du carbone organique.

Les substances humiques constituent la fraction principale de la matière organique en raison de leur effet sur l'écologie des sols, sur la structure, la fertilité, et la croissance des plantes (**Huang et al., 2006**). Une grande partie des matières organiques présentes dans les boues initialement est minéralisée mais les matières organiques résiduelles sont transformées en nouvelles matières organiques, telles que les substances humiques produites par les processus d'humification (**Campitell et al., 2006**).

Le fractionnement chimique des acides humiques et fulviques a permis de suivre l'évolution de l'humification des matières organiques des boues de Sidi -Merouane. Les teneurs en acides humiques sont plus élevées en hiver. A l'inverse, les teneurs les plus élevées en acides fulviques sont enregistrées en été (**Figure 56**). Le rapport AH/AF a souvent été proposé comme indicateur des processus d'humification et comme indice de maturité. Dans les boues de la station de Sidi Merouane, le rapport acides humiques/ acides fulviques est inférieure à 1,5. Il varie de 0,41 à 1,49 (**Tableau 28**). Une fluctuation de ce rapport est observée avec une diminution en période sèche. Le rapport le plus important est enregistré au mois de janvier. Généralement, l'augmentation du rapport AH/AF provient de la formation d'acides humiques par polymérisation d'acides fulviques ou par dégradation de substances non humiques de la fraction d'acides fulviques (**Jourvaiphy et al., 2005 dans Ramdani, 2015**).

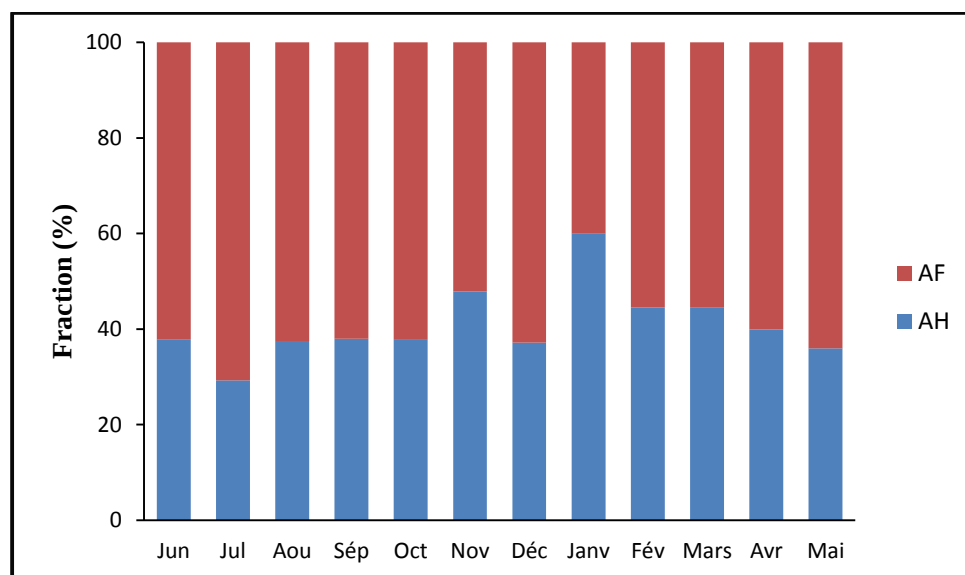


Figure 56: Répartition des acides humiques et fulviques dans les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane.

Tableau 28: Rapport des acides humiques/acides fulviques des boues de la station de Sidi Merouane

Echantillon	Juin	Juillet	Aout	Spet	Oct	Nov	Déc	Janv	Fév	Mars	Avril	Mai
Rapport AH/AF	0,61	0,41	0,59	0,61	0,61	0,91	0,59	1,49	0,81	0,80	0,66	0,56

La spectroscopie UV-Visible est une technique utilisée pour caractériser les substances humiques. Il a été relevé trois régions principales à l'intérieur des spectres d'extraits alcalins des boues. Le domaine 260-280 nm correspond à la lignine et aux quinones, les absorbances entre 460 et 480 nm répondent aux matières organiques en début d'humification et le domaine 600-670 nm correspond à des matières fortement humifiées et condensées avec d'abondants groupes aromatiques.

Dans les spectres UV-Visible des acides humiques et des acide fulviques des boues de la station de Sidi Merouane (**Figure 57**), l'absorbance diminue avec l'augmentation des longueurs d'onde. Le rapport des absorbances UV-Visible A_{472}/A_{664} est couramment utilisé pour évaluer l'aromaticité des matériaux humifiés (**Yuning et al., 2014**). Les absorbances mesurées à 472 nm correspondent aux matières organiques en début d'humidification et celles mesurées à 664 nm correspondent à des matières fortement humifiées condensées avec d'abondants groupes aromatiques. Un faible rapport (A_{472}/A_{664}) est indicatif d'un degré relativement élevé

de condensation des constituants humiques aromatiques, alors qu'un rapport élevé, reflète un faible degré de condensation aromatique, suggérant la présence relativement importante de structures aliphatiques. Dans les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane, les rapports A472/A664 varient de 6 à 9 (**Figure 58**), leur évolution présente une fluctuation durant la période d'étude.

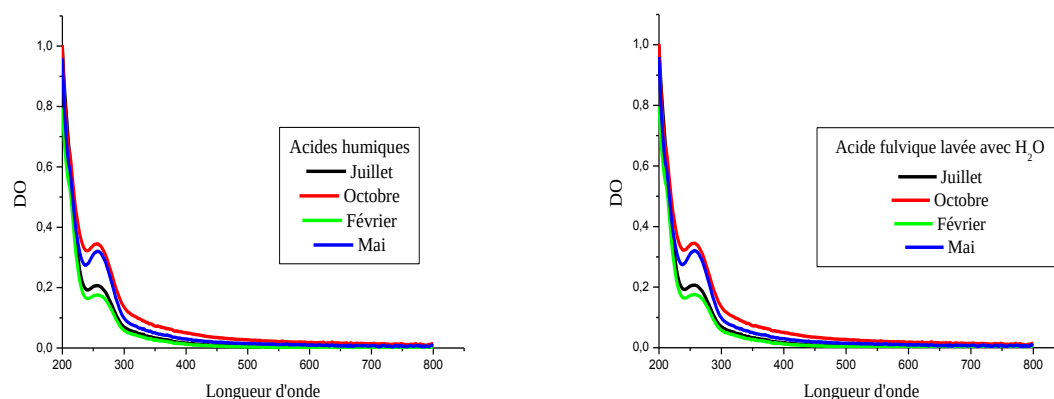


Figure 57: Spectres UV-Visible des acides humiques et fulviques

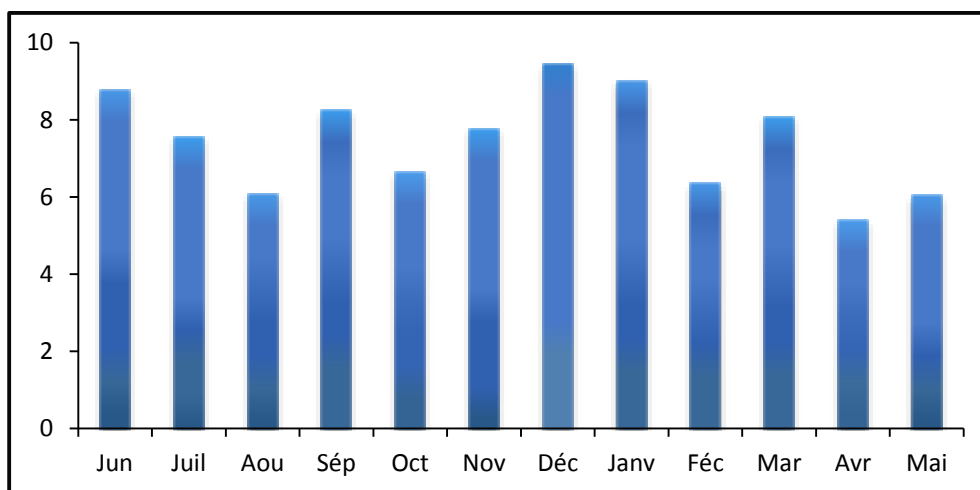


Figure 58: Evolution du rapport A472/A664.

Les spectres FTIR des acides humiques extraits des boues de la station de Sidi Merouane sont présentés en **Annexe 5**.

III.2.1.6. Evolution des métaux lourds

L'ensemble des résultats obtenus de l'analyse des teneurs totales des métaux lourds, dans les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane est donné sous formes

d'histogrammes dans la **Figures 59**. La présence des métaux analysés dans les boues suit l'ordre: Zn>> Cu > Cr > Pb > Ni >> Cd. Les teneurs du cadmium sont très faibles. La concentration la plus élevée du zinc est détectée au mois de septembre (390 mg/kg), elle est inférieure à la norme **AFNORE NFU44-095** (3000 mg/kg). Les teneurs du cuivre varient de 67,3 mg/kg à 78,5 mg/kg. La concentration du chrome la plus élevée est détectée au mois de juin (65,5 mg/kg). L'évolution des métaux analysés durant la période d'étude, montre qu'à l'exception des teneurs du nickel qui sont stables, une certaine fluctuation est enregistrée.

III.2.1.7. Analyses statistiques

L'analyse de régression linéaire est réalisée en utilisant les paramètres pH, conductivité électrique (CE) et matière organique (MO). Une corrélation positive entre le pH et la matière organique est enregistrée (**Tableau 29**). La faible corrélation négative de la conductivité électrique avec la matière organique, montre que la minéralisation des boues de la station de Sidi Merouane est due principalement à la nature des eaux usées brutes. Par conséquent, la contribution de la minéralisation de la matière organique à l'enrichissement des boues de la station de Sidi Merouane en matière minérale est faible.

L'analyse de composantes principales (ACP) établie en utilisant les mêmes variables, montre que les deux axes pris en considération pour décrire les corrélations entre les variables, détiennent 54,69 % pour l'axe 1 et 25,38 % pour l'axe 2 de la variance (**Figure 60**). Ces trois variables sont corrélées positivement avec l'axe F1.

Tableau 29: Matrice de corrélation de régression linéaire de quelques paramètres physico chimiques des boues de la station de Sidi Merouane

	pH	C.E	MO
pH	1		
C.E	0,25	1	
MO	0,67	-0,12	1

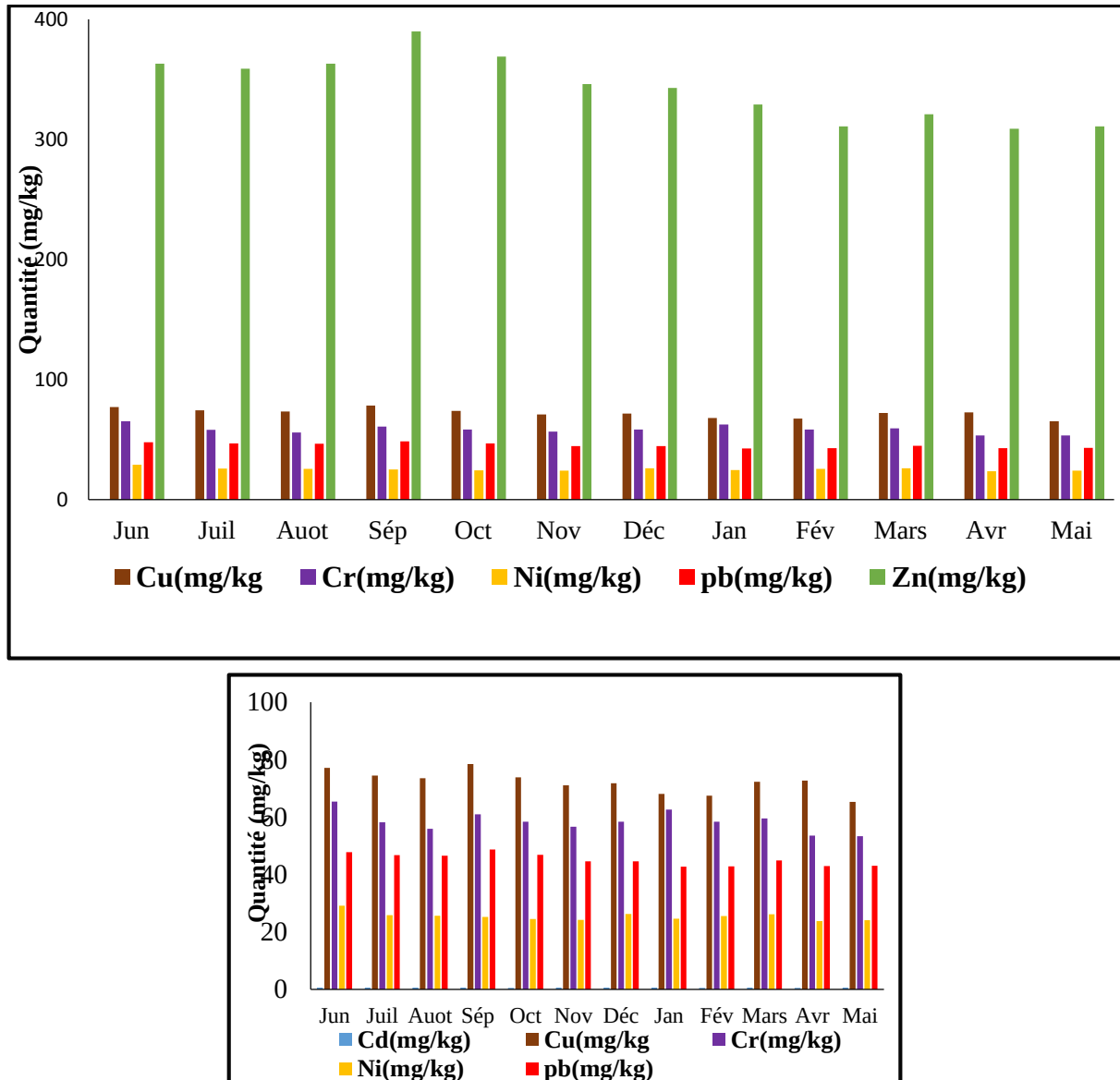


Figure 59: Evolution des métaux lourds dans les boues de la station de Sidi Merouane

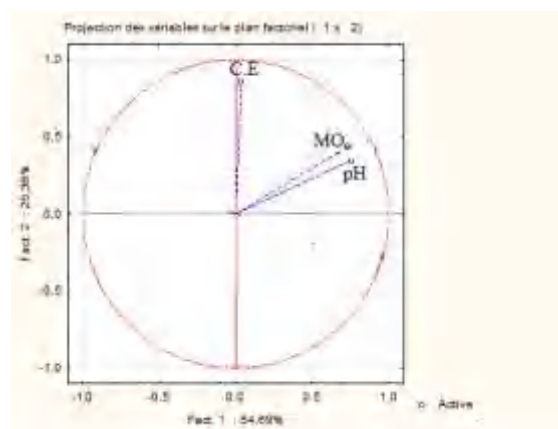


Figure 60: Analyse ACP-Projection des variables physico-chimiques des boues de la station de Sidi Merouane sur les plans factoriels (1X2).

La prédominance des corrélations négatives dans la distribution du phosphore dans les différentes fractions des boues (**Tableau 30**), peut indiquer le transfert du phosphore d'une fraction à une autre. La plus importante de ces corrélations est enregistrée entre la fraction échangeable et celle des oxyhydroxydes. Ce qui montre l'importance de la désorption du phosphore retenu sur les surfaces des oxyhydroxydes.

Tableau 30: Matrice de corrélation de régression linéaire des fractions du phosphore

Variable	NH ₄ Cl-P	BD-P	NaOH-P	HCL-P
NH ₄ Cl-P	1			
BD-P	0,346	1		
NaOH-P	-0,746	-0,327	1	
HCL-P	-0,517	-0,345	0,579	1

L'examen des données relatives à l'analyse de composantes principales (ACP) (**Figure 61**), révèle une corrélation positive des fractions échangeable et réductible et une corrélation négative des fractions oxyhydroxydes, liée au calcium et résiduelle avec l'axe F1 qui détient 60% de la variance. Ce qui représente les fractions disponibles et non disponibles respectivement. Cependant, l'axe factoriel F2 est corrélé positivement avec les fractions réductibles, liée aux oxyhydroxydes et liée au calcium. La fraction échangeable est corrélée négativement avec cet axe. Ce qui peut impliquer que l'évolution du phosphore échangeable est indépendant des autres fractions.

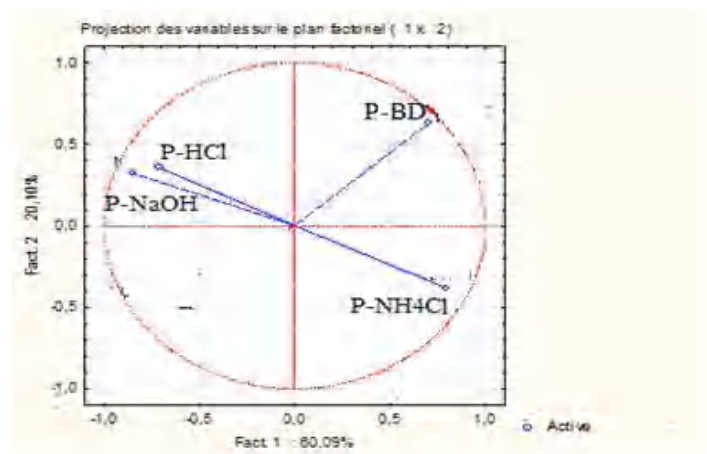


Figure 61: Projection des variables de fractions du phosphore des boues de la station de Sidi Merouane

III.2.2. Valorisation des boues de la station de Sidi Merouane dans l'agriculture

Le rapport entre le carbone total et l'azote total dans un matériau organique, indique le degré d'évolution de la matière organique et son degré de résistance à la dégradation microbienne. Il permet d'évaluer le taux de minéralisation de l'azote et l'aptitude de la boue à le libérer. Il y a une minéralisation de la matière organique quand la concentration d'azote n'est plus limitante pour l'activité microbienne. Un substrat possédant un rapport C/N faible favorise la minéralisation, alors qu'un autre avec un rapport élevé favorise l'immobilisation. Si ce rapport (C/N) est supérieure à 20, il y aura un blocage d'azote minéral et par conséquent un effet dépressif sur les plantes (**Ramdani, 2015**). Les valeurs des rapports (C/N) calculées pour les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane sont faibles (**Figure 62**). Ils indiquent une bonne minéralisation de la matière organique et la disponibilité de l'azote pour les plantes.

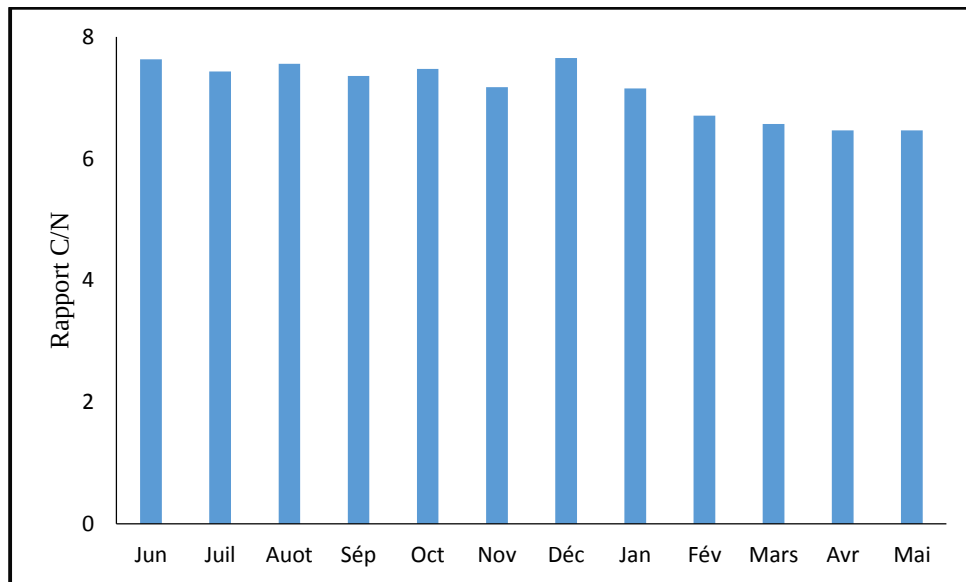


Figure 62: Evolution du rapport C/N dans les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane.

Considérant que le phosphore échangeable et celui lié à la fraction réductible sont les plus mobiles, les boues d'épuration de Sidi Merouane présentent les quantités les plus faibles de phosphore facilement mobilisable en période sèche. La fraction du phosphore mobile attend plus de 50 % dans la période février – mai (**Figure 63**).

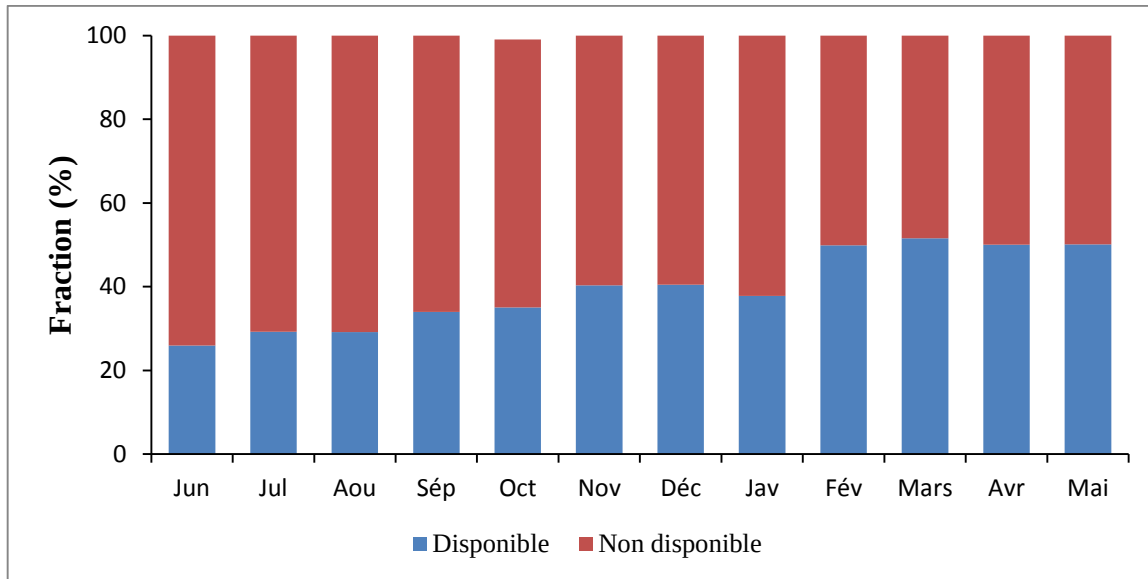


Figure 63: Evolution du taux du phosphore mobile dans les boues de la station d'épuration de Sidi Merouane.

Les concentrations des métaux analysées dans les boues de la station de Sidi Merouane, sont inférieures à celles de la norme AFNOR (NFU 44-095, 2004) (Tableau 31). Elles ne représentent pas de danger pour l'utilisation des boues.

Tableau 31: Comparaison des teneurs en métaux des boues de la station de Sidi Merouane avec la norme AFNOR (NFU 44-095, 2004)

Eléments	Concentration (mg/kg) des boues de la station de Sidi Merouane	Norme (AFNOR) (NFU 44-095, 2004)
Cu (mg/Kg)	72,19 ± 3,83	1000
Cr (mg/Kg)	58,46 ± 3,46	1000
Zn (mg/Kg)	342,33 ± 26,68	3000
Cd (mg/Kg)	0,59 ± 0,03	200
Ni (mg/Kg)	25,44± 1,46	200
Pb (mg/Kg)	45,22± 2,07	800
Cu + Cr+ Ni+ Zn	498,42 ± 65,43	4000

Chapitre IV

Valorisation des boues de la station de Sidi Merouane dans le traitement des eaux

IV. Valorisation des boues résiduelles de la station d'épuration de Sidi Merouane dans le traitement des eaux

Le processus de fabrication des charbons actifs, comporte deux étapes: la carbonisation et l'activation. L'activation peut être physique ou chimique (**Figure 64**).

La carbonisation entraîne une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, qui s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices qui donne la porosité primaire du matériau carbonisé (**Smith et al., 2009**). L'activation physique, consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau ou de l'oxygène. Dans l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément avec des températures plus basses. Généralement, les agents oxydants utilisés sont: le chlorure de zinc, les acides et les bases fortes. Ces réactifs, interagissent avec les groupes fonctionnels oxygénés pour catalyser les réactions de déshydratation et de déshydrogénation en jouant le rôle d'agent déshydratant (**Malik et al., 2007**).

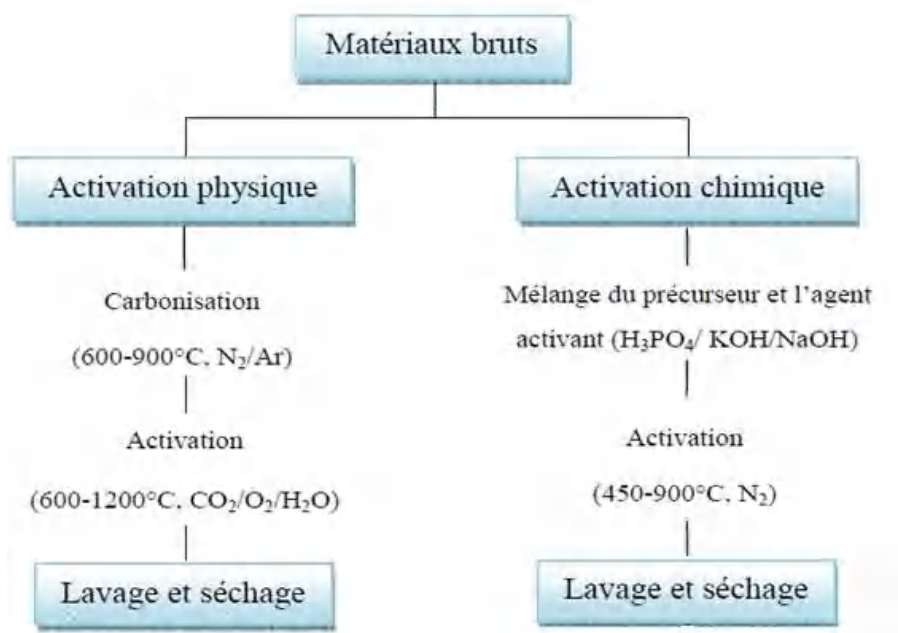


Figure 64: Schéma des processus de production du charbon actif (**Demirbas, 2009**).

IV.1. Matériel et Méthodes

IV.1.1. Préparation des charbons

Nous avons préparé deux échantillons de charbon. Le premier est obtenu par calcination à 550 °C et le deuxième est préparé par activation chimique.

➤ Préparation du charbon actif par calcination

L'échantillon de la boue est séché à 105 °C pendant 24 heures, broyé et tamisé jusqu'à une taille uniforme de 0,5 à 2,0 mm. Puis carbonisé à 550 °C dans un four à moufle pendant 3 h.

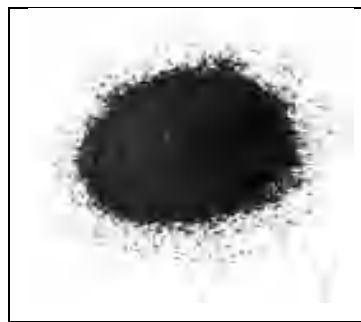


Figure 65: Charbon actif préparé par carbonisation.

➤ Préparation du charbon actif par activation chimique

L'échantillon de boues est mélangé avec le mélange acide ($\text{H}_2\text{SO}_4(3\text{M}) + \text{H}_3\text{PO}_4(3\text{M})$) et maintenu sous agitation pendant 2 h. Le mélange est séché pendant 24 h à 105 °C. Le produit est calciné à 550 °C avec une vitesse de chauffage de 20°C/min et maintenu à cette température pendant une heure et demi. Le produit obtenu est lavé avec une solution de NaOH (1 M), puis avec de l'eau distillée jusqu'à pH 6,5 – 7 puis séché à 105 °C pendant 24 h.



Figure 66: Charbon actif préparé par activation chimique.

IV.1.2. Caractérisation des charbons actifs préparés

IV.1.2.1. Caractérisation minéralogique

➤ Analyse infra rouge

Les spectres IR des charbons préparés sont enregistrés sur des pastilles dans le KBr de 400 à 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre de type IR HYPER SCHIMADZU E pour le charbon préparé par calcination et un appareil Nicolet iS10 Thermo Scientific équipé d'un cristal de diamant pour le charbon préparé par activation chimique.

➤ Analyse Brunauer, Emmett et Teller (BET)

La détermination de la surface spécifique est basée sur le principe d'adsorption de gaz à basse température. Son principe consiste à déterminer le volume de gaz adsorbé en une monocouche complète à la surface d'un échantillon. Cette analyse permet de déterminer la porosité, la surface spécifique, la taille moyenne des pores, leur distribution, et le volume poreux. Dans notre étude, l'analyse BET est réalisée à l'aide d'un appareil de type ASAP 2020, de N_2 à 77°C.

IV.1.2.2. Caractérisation physico-chimique

➤ Détermination du pH de point de charge zéro (pH_{PZC})

Le pH_{PZC} correspond à la valeur de pH pour lequel la charge nette de la surface d'un solide est nulle. Dans notre étude, nous avons déterminé le point de charge zéro (pH_{PZC}) des charbons préparés en utilisant la méthode d'équilibre drift; qui consiste à suivre l'évolution du pH des suspensions des charbons dans une solution de NaCl (0,01 M) à différents pH. Les suspensions ont été maintenues en agitation à température ambiante pendant 48 h, et le pH final a été mesuré. Le pH_{PZC} est le point où la courbe pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$ intercepte la ligne $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$.

➤ Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode représente la quantité en milligrammes d'iode adsorbée par un gramme de charbon actif. Il donne une idée sur la surface disponible pour les substances de petite taille (Cooney, 1998). La détermination est réalisée par le dosage en retour de l'iode en excès à l'aide d'une solution de thiosulfate.

IV.1.3. Utilisation des charbons actifs préparés dans le traitement des eaux

Nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un polluant organique qui est le Noir Ehriochrom T (N.E.T) (**Figure 67, Tableau 32**) et d'un polluant inorganique qui l'ion Cr(III). L'efficacité des charbons actifs préparés est comparée à celle d'un charbon actif commercial qui a été caractérisé dans une étude précédente (**Chaàbna et Boukhalifa, 2015**).

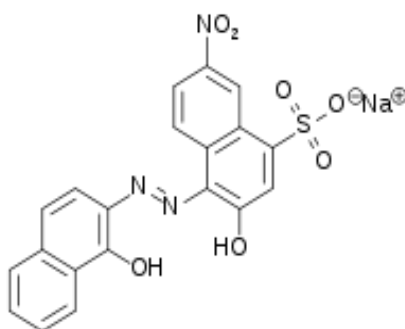


Figure 67: Structure chimique du Noir Eriochrome T

Tableau 32: Caractérisation du Noir Eriochrome T

Formule brute	$C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$
Masse molaire	$461,38 \pm 0,025$ g/mol (C 52,06 %, H 2,62 %, N 9,11 %, Na 4,98 %, O 24,27 %, S 6,95 %)
pKa	$pK_{a1}=6,2$, $pK_{a2}=11,6$ à 25 °C
Solubilité	$50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (dans l'eau, à 20 °C) $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (dans l'éthanol, à 20 °C)

IV.1.3.1. Essais d'élimination

Tous les réactifs utilisés sont de qualité analytique. Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau distillée. Les solutions de Cr(III) sont préparées à partir de nitrate de chrome ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Les essais d'élimination sont effectués en batch dans des béchers en verre de 100 mL de capacité. Les effets du pH, du temps de contact et de la concentration initiale du polluant sont évalués. Dans chaque essai, les suspensions formées par le charbon et la solution du polluant sont agitées et le polluant est dosé dans le surnageant récupéré par centrifugation.

IV.1.3.2. Dosages

➤ Dosage du N.E.T

D'après le spectre d'absorption UV-Visible du N.E.T (Figure 68), la longueur d'onde du maximum d'absorption ($\lambda_{\max}$) est de 533,6 nm. Ainsi, la concentration résiduelle du colorant est déterminée à cette longueur d'onde en utilisant une droite d'étalonnage préalablement établie à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU 1650 PC.

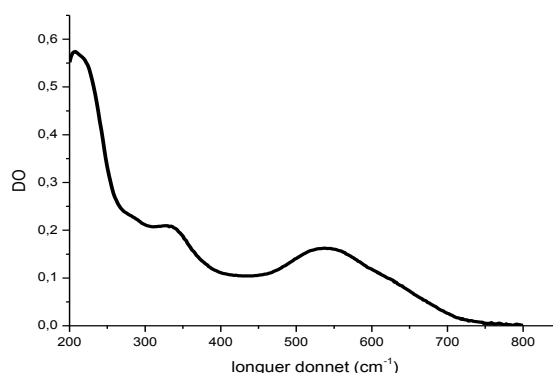


Figure 68: Spectre d'absorption UV-Visible du Noir ériochrome T.

➤ Dosage des ions Cr (III)

La concentration résiduelle des ions Cr (III) est déterminée après oxydation par H_2O_2 en milieu alcalin à température élevée. La détermination de la concentration des ions Cr (IV) produits est réalisée par dosage spectrophotométrie à 372 nm. Une droite d'étalonnage est préalablement établie.

IV.2. Résultats et discussion

IV.2.1. Caractérisation des charbons

IV.2.1.1. Analyse IR

Les bandes infrarouges les plus intenses des charbons préparés sont reportées dans le **Tableau 33 (Annexe 6)**. Elles montrent la présence des fonctions alcool, phénol, éther, ester et carboxylique dans les deux charbons. Dans le charbon préparé par calcination, la présence des carbonates est enregistrée.

Tableau 33: Bandes infrarouges (cm^{-1}) observées dans les spectres des charbons actifs préparés

Charbon actif préparé par calcination	Charbon actif préparé par activation chimique
3440,8	3267,3
2943,2	-
2518,9 ; 2349,1	-
1635,5	1638,6
1438,3	-
1134,1-1045,3	1040,1
879,5 -798,6	786,2

IV.2.1.2. Analyse BET

Selon la classification IUPAC, l'isotherme d'adsorption de N_2 du charbon actif préparé par calcination est de type II, impliquant la prédominance des mésopores. Celle du charbon actif préparé par activation chimique est une combinaison des types I et II (**Figure 69**). Ce qui montre la combinaison de structure microporeuse-mésoporeuse.

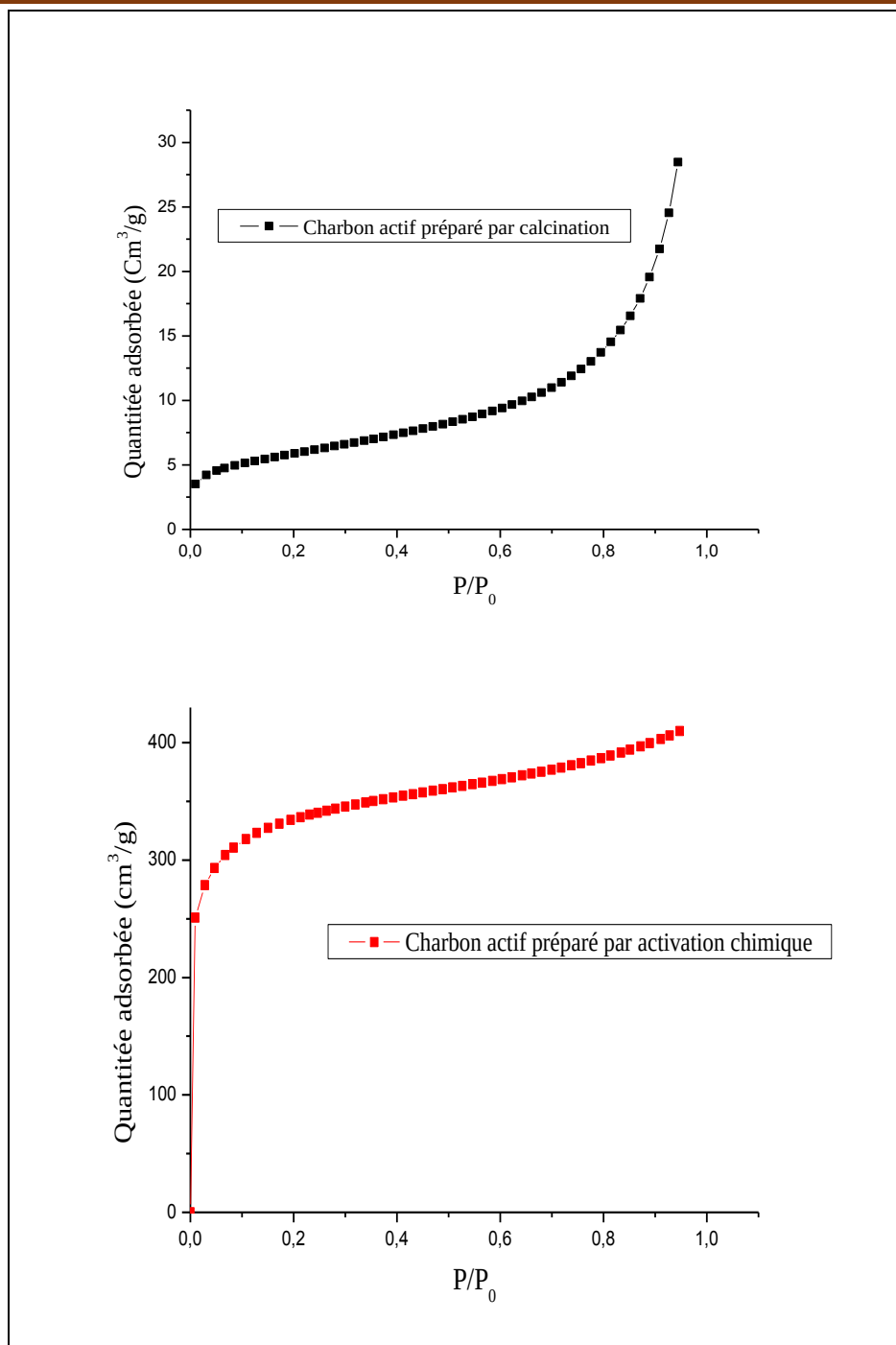


Figure 69: Isothermes d'adsorption de N₂ sur les charbons actifs préparés.

Le charbon actif préparé par activation chimique dans la présente étude est caractérisé par une surface spécifique élevée (1114,72 m²/g), supérieure à celles d'autres charbons actifs préparés par activation chimique et de certains charbons actifs commerciaux (**Tableau 34**). Ce qui montre l'efficacité du mélange acide utilisé dans l'activation chimique. La surface spécifique du charbon préparé par calcination est faible (24,3 m²/g).

Tableau 34: Valeurs de surface spécifique de certains charbons actifs préparés par activation chimique et de certains charbons commerciaux.

Charbon actif	Réactif d'activation	Surface spécifique (m ² /g)	Référence
Charbons actifs préparés par activation chimique	H ₃ PO ₄	289	Zhang et al., 2005
	H ₂ SO ₄	408	Zhang et al., 2005
	ZnCl ₂	647	Chen et al., 2002
	ZnCl ₂	868	Tay, 2001
	HCl	269	Ros et al., 2006
Charbons actifs commerciaux	-	873	Zhao et al., 2005
	-	770	Liu et al., 2007
	-	1040	Tang et al., 2014

IV.2.1.3. Caractérisation physico chimique

Le pH_{pzc} du charbon actif préparé par activation chimique est nettement plus acide que celui du charbon préparé par calcination (**Tableau 35, Annexe 7**). Il se rapproche de celui d'un charbon actif préparé par activation physique à 600°C/N₂ (**Colak et al., 2009**). L'indice d'iode du charbon préparé par activation chimique est deux fois supérieur à celui du charbon préparé par calcination (**Tableau 35**); ce qui est en accord avec la prédominance des mésopores dans ce dernier. Cet indice est également supérieur à ceux d'autres charbons préparés à partir de boues de station d'épuration (**Tableau 36**).

Tableau 35: Caractérisation physico-chimique des charbons actifs préparés.

Charbon	pHpzc	Indice d'iode (mg/g)
Charbon actif préparé par calcination	8,74	710,64
Charbon actif préparé par activation chimique	3,66	1435,25

Tableau 36: Valeurs d'indice d'iode des charbons actifs préparés à partir des boues de station d'épuration (Gasco et al., 2005).

Température d'activation	Indice d'iode (mg/g)
650 °C	290
650 °C	552
650 °C	1000

IV.2.2. Etude de l'élimination du Noir Eriochrome T (NET)

➤ Effet de la dose du charbon

Les taux de rétention du NET par les charbons actifs préparés augmentent avec l'augmentation de la dose du charbon (**Figure 70**). Généralement, l'augmentation de l'adsorption avec l'augmentation de la quantité de l'adsorbant est en relation avec l'augmentation du nombre de sites d'adsorption disponibles. A des fortes doses, les sites d'adsorption sont entièrement exposés, impliquant une capacité d'adsorption plus élevée. Dans les conditions des essais et pour la concentration du colorant testée, le taux d'élimination maximal est obtenu pour une dose de 5 g/L et 0,2 g/L pour les charbons préparés par calcination et par activation chimique respectivement. Ce qui est en accord avec l'importante différence des surfaces spécifiques. Pour une même dose de charbon, le pourcentage d'élimination du Noir Eriochrome T par le charbon actif préparé par activation chimique est supérieur à celui obtenu par le charbon commercial dont la surface spécifique est supérieure ($1372\text{m}^2/\text{g}$) (**Chaàbna, 2017**). Ce qui peut être expliqué par l'intervention d'une interaction chimique dans le cas du charbon préparé.

➤ Effet du temps de contact- étude cinétique

L'évolution de la capacité d'élimination du colorant par les charbons actifs préparés et le charbon commercial en fonction du temps de contact est présentée dans la **Figure 71**. Dans les trois cas, le processus de fixation est caractérisé par deux étapes; une première étape rapide suivie d'une deuxième lente. Pour une concentration initiale de 50 mg/L, la fixation du Noir Eriochrome T sur le charbon actif préparé par activation chimique est plus rapide. L'élimination maximale est atteinte pour un temps d'équilibre de 60 minutes pour le charbon préparé par calcination et le charbon commercial et de 45 min pour le charbon actif préparé par activation chimique. Dans tous les cas, le temps d'équilibre est en relation avec la concentration du colorant. Il augmente avec l'augmentation de la concentration. Ce qui peut être expliqué par la vitesse de diffusion des molécules du colorant vers la surface des charbons. Généralement, la rapidité du processus d'adsorption initiale est attribuée à l'attraction électrostatique qui favorise le transport des molécules du soluté vers la surface de l'absorbant. Pour un temps de 20 min, la capacité d'adsorption du colorant par le charbon actif préparé par activation chimique est supérieure 10 fois à celle du charbon actif commercial.

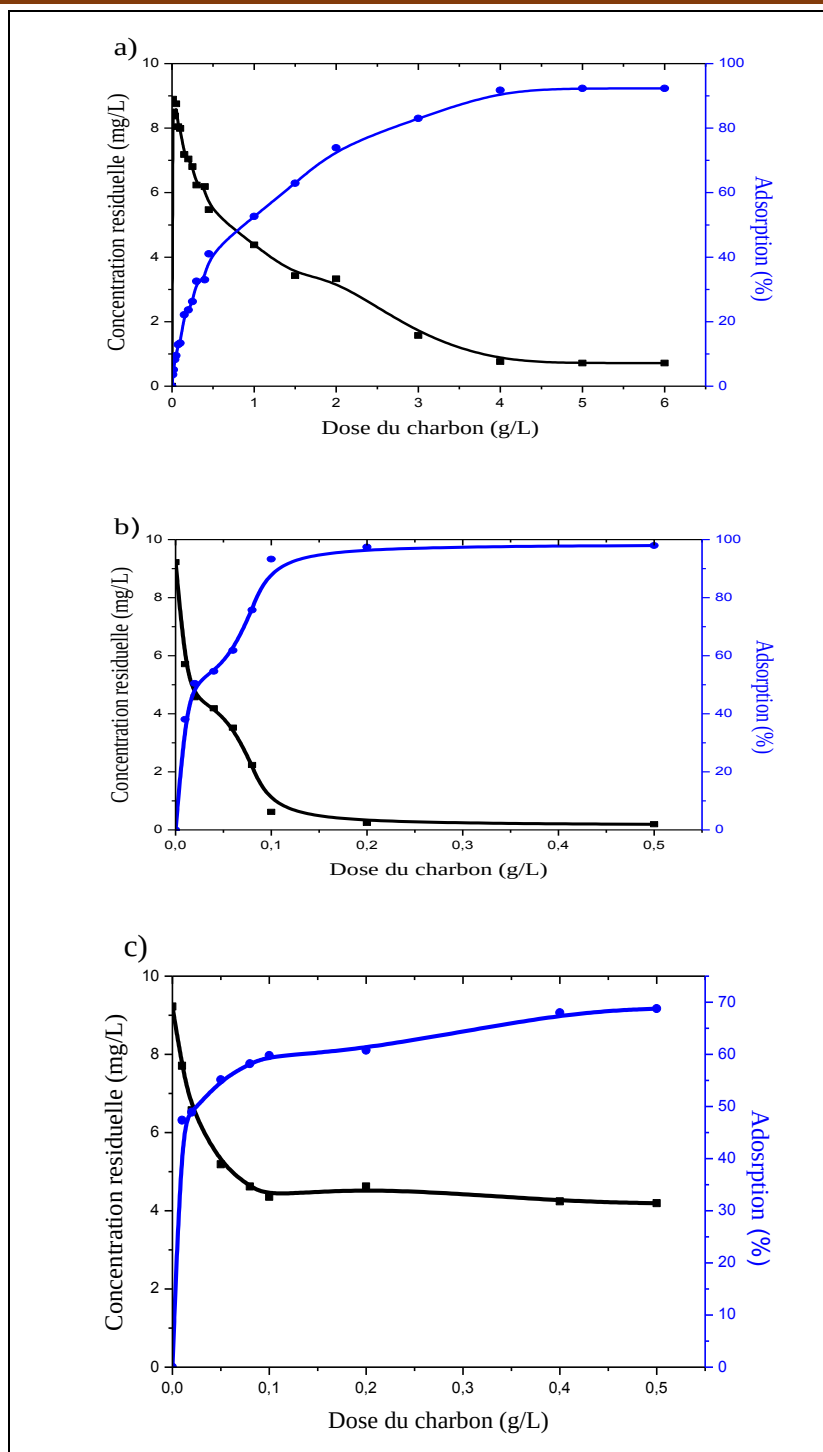


Figure 70: Effet de la dose du charbon sur l'élimination du N.E.T (t: 1 heure).

- a) charbon actif préparé par calcination b) charbon actif préparé par activation chimique
c) charbon actif commercial.

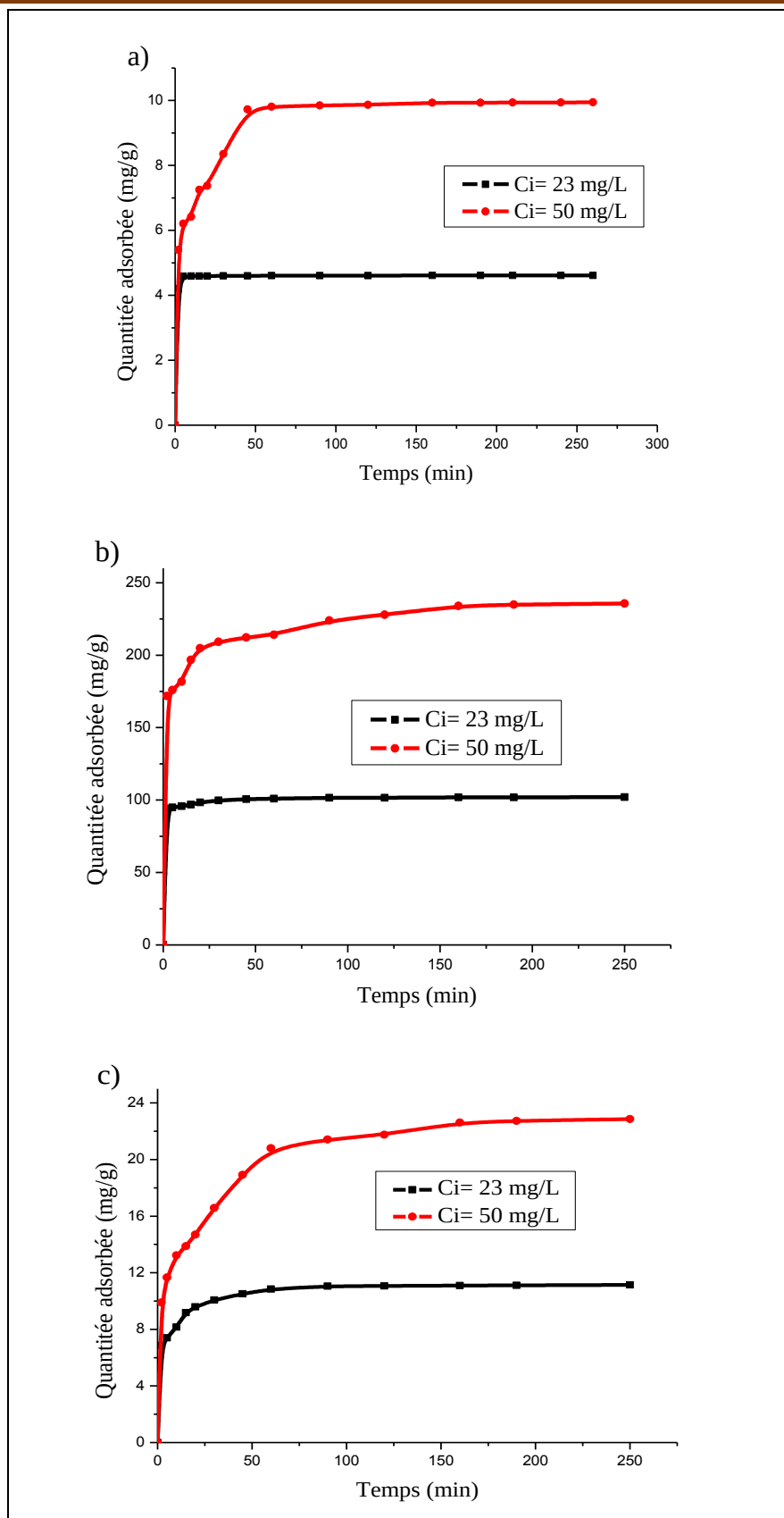


Figure 71: Effet du temps de contact sur l'élimination du N.E.T a) charbon actif préparé par calcination (dose du charbon 5 g/L) b) charbon actif préparé par activation chimique et c) charbon commercial (dose du charbon 0,1g/L).

Pour l'interprétation mathématique de l'évolution du taux d'adsorption, plusieurs équations sont utilisées. Les plus courantes sont les équations de pseudo-premier ordre, pseudo deuxième ordre, Elovich et diffusion intra particulaire.

Le modèle pseudo premier ordre est le plus ancien des modèles cinétiques. Son hypothèse principale, est de considérer l'adsorption comme limitée par la formation d'une liaison entre le soluté et le site actif et que celle-ci est réversible. La sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La formule mathématique qui régit cette cinétique, peut être décrite par la relation:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (18)$$

q_t : quantité de soluté adsorbée au temps t , Q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre, k_1 : constante cinétique.

La représentation des données expérimentales en utilisant cette équation, est montrée dans la **Figure 72**. Selon la répartition des différents points, une certaine linéarité est observée dans les cas du charbon actif préparé par calcination et du charbon actif commercial.

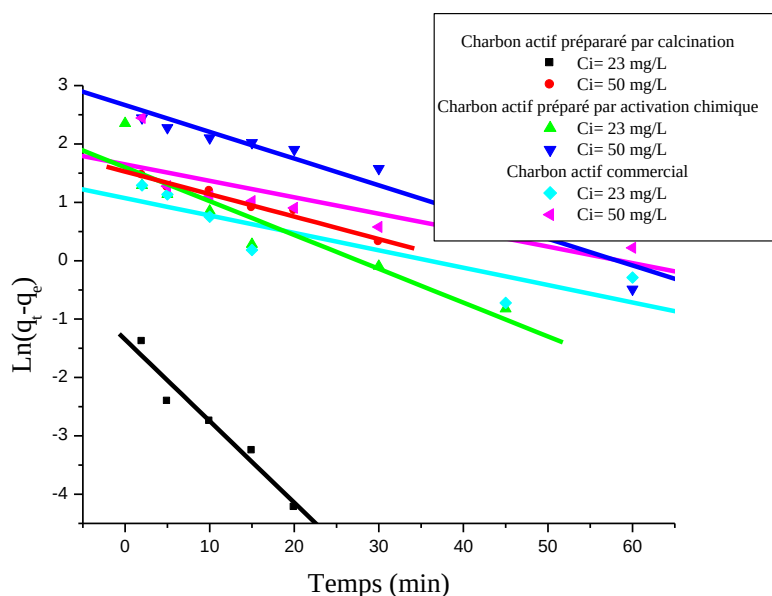


Figure 72: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination du NET par les charbons actifs préparés et le charbon commercial.

Chapitre IV: Valorisation des boues de la station d'épuration de Sidi Merouane dans le traitement des eaux

Dans le modèle pseudo deuxième ordre, la vitesse de la réaction est directement proportionnelle au nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant. Ce qui suggère l'existence d'une chimisorption. Il suppose une hétérogénéité des sites de fixation, une énergie d'adsorption constante et une indépendance du taux de recouvrement des sites sans aucune interaction entre les molécules adsorbées. Le modèle peut être décrit par la relation:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (19)$$

K_2 : constante cinétique.

La représentation des données expérimentales de l'élimination du colorant en utilisant cette équation, est montrée dans la **Figure 73**. Les droites obtenues montrent que ce modèle est bien vérifié dans les trois cas.

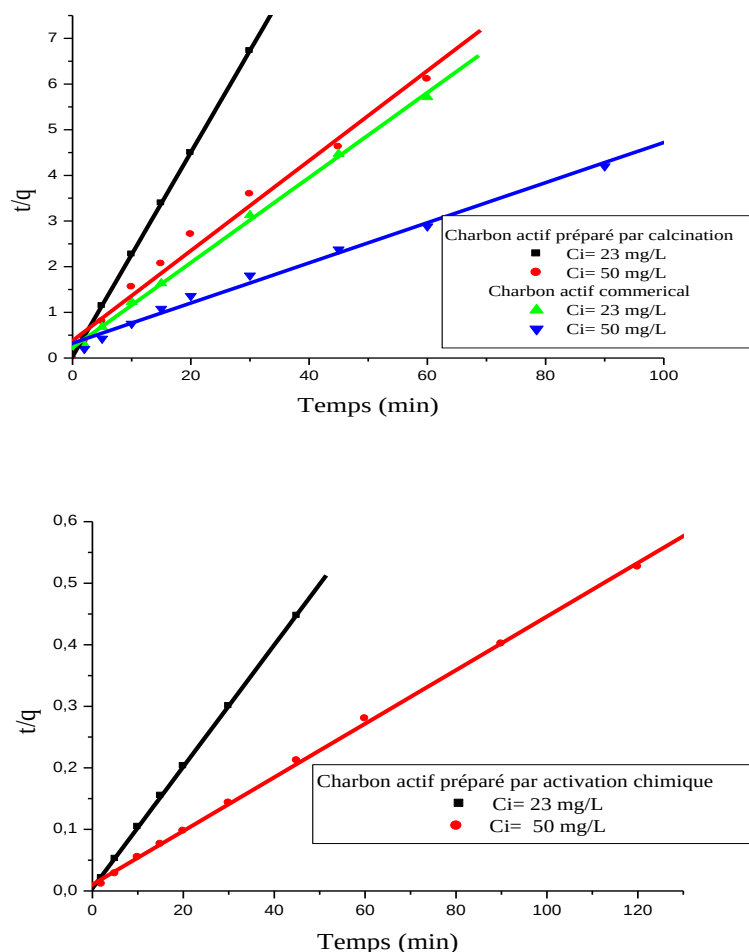


Figure 73: Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'élimination du NET par les charbons actifs préparés et le charbon commercial.

Le modèle cinétique d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption activée. Il peut être exprimé par la relation:

$$Q = \left(\frac{1}{\beta}\right) \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (20)$$

α : taux d'adsorption initial (mg/g.min), β : constante reliée à la surface extérieure et l'énergie d'activation de chimisorption (g/mg).

La représentation des données expérimentales en utilisant cette équation (**Figure 74**), montre l'adéquation de ce modèle pour les charbons préparés à une concentration de 50 mg/L.

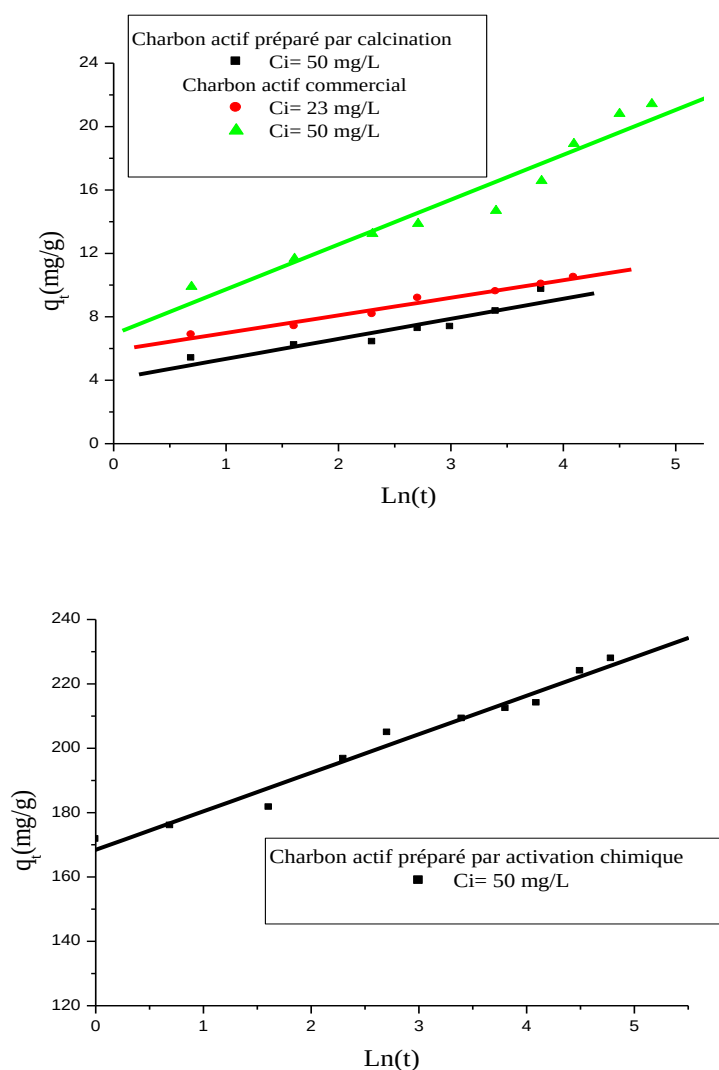


Figure 74: Cinétique d'Elovich de l'élimination du NET par les charbons actifs préparés et le charbon commercial.

Dans le modèle de diffusion intra particulaire, le soluté est supposé migrer par diffusion dans le liquide et pénétrer dans les pores. Ce modèle est représenté par la relation:

$$Q_t = K_{id}\sqrt{t} + C \quad (21)$$

K_{id} : constante de diffusion intra-particulaire ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$), C : Constante

A l'inverse de la cinétique de fixation du NET sur le charbon actif préparé par activation chimique (**Annexe 8**), les cinétiques d'élimination par le charbon actif préparé par calcination et par le charbon actif commercial, peuvent être décrites par ce modèle (**Figure 75**).

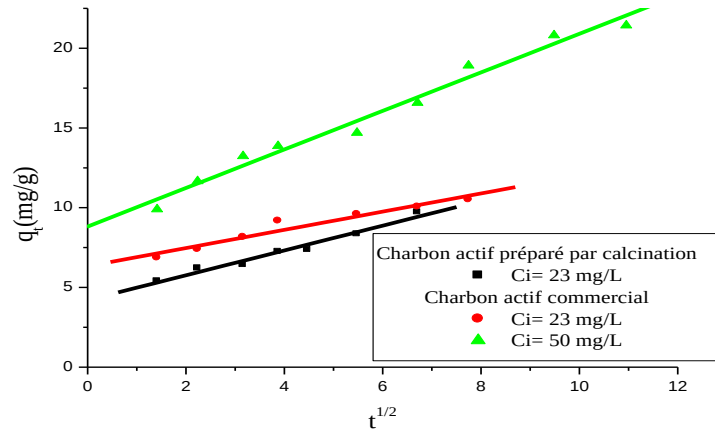


Figure 75: Cinétique de diffusion intra particulaire de l'élimination du N.E.T par le charbon actifs préparés et le charbon commercial.

Les paramètres des modèles cinétiques appliqués sont résumés dans le **Tableau 37**. Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre est exclu car les capacités d'adsorption calculées par ce modèle sont largement différentes des capacités expérimentales. Cependant, les capacités d'adsorption à l'équilibre calculées par le modèle de pseudo deuxième ordre s'accordent avec les données expérimentales dans le cas des trois charbons. Les constantes de vitesse d'adsorption (k_2) du modèle du deuxième ordre diminuent lorsque la concentration du colorant augmente. Ce qui est attribué à la compétition sur les sites d'adsorption qui augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue pour les faibles concentrations, indiquant alors que le processus de fixation est à prédominance chimique (**Dawood et al., 2012**). La capacité

Chapitre IV: Valorisation des boues de la station d'épuration de Sidi Merouane dans le traitement des eaux

d'adsorption à l'équilibre du charbon actif préparé par activation chimique est beaucoup plus élevée que celle du charbon commercial.

Le tracé des courbes cinétiques de l'adsorption à partir des paramètres obtenus, montre que les modèles de pseudo deuxième ordre, d'Elovich et de diffusion intraparticulaire décrivent bien la cinétique d'élimination du Noir Eriochrome T par les charbon actifs préparés (**Figure 76 a, b**). Ce qui indique l'intervention de l'adsorption chimique et l'adsorption physique. Concernant l'élimination du colorant par le charbon actif commercial, la cinétique d'adsorption est bien décrite par les modèles de pseudo deuxième ordre et de diffusion intra particulaire (Figure 76c).

Tableau 37: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination du N.E.T par des charbons actifs utilisés.

Modèle	Paramètres	Concentration: 23 mg/L			Concentration: 50 mg/L		
		Charbon préparé par calcination	Charbon préparé par activation chimique	Charbon commercial	Charbon préparé par calcination	Charbon préparé par activation chimique	Charbon commercial
Pseudo premier ordre	q_e (mg/g)	0,87	8,84	4,95	1,20	71,30	14,43
	K (min^{-1})	0,14	0,073	0,058	0,05	0,033	0,046
	R^2	0,97	0,97	0,93	0,91	0,90	0,97
Pseudo deuxième ordre	q_e (mg/g)	4,47	102,24	10,74	9,7	229,36	22,75
	K ($\text{g. mg}^{-1}. \text{min}^{-1}$)	1,47	0,023	0,038	0,033	0,021	0,06
	R^2	1	0,99	0,99	0,98	0,99	0,99
Elovich	α ($\text{mg. g}^{-1}. \text{min}^{-1}$)	$4,33 \times 10^{19}$	$3,50 \times 10^{18}$	$2,22 \times 10^2$	5,41	$1,51 \times 10^{12}$	32,43
	β (g/mg)	11,39	0,46	0,90	0,50	0,16	0,35
	R^2	0,95	0,95	0,98	0,91	0,98	0,98
Diffusion intra particulaire	C	1,82	92,02	6,33	4,21	168,66	8,82
	K_{Int} ($\text{mg. g}^{-1}. \text{min}^{-1/2}$)	0,19	1,32	0,57	0,78	5,98	1,21
	R^2	0,98	0,98	0,97	0,98	0,95	0,98

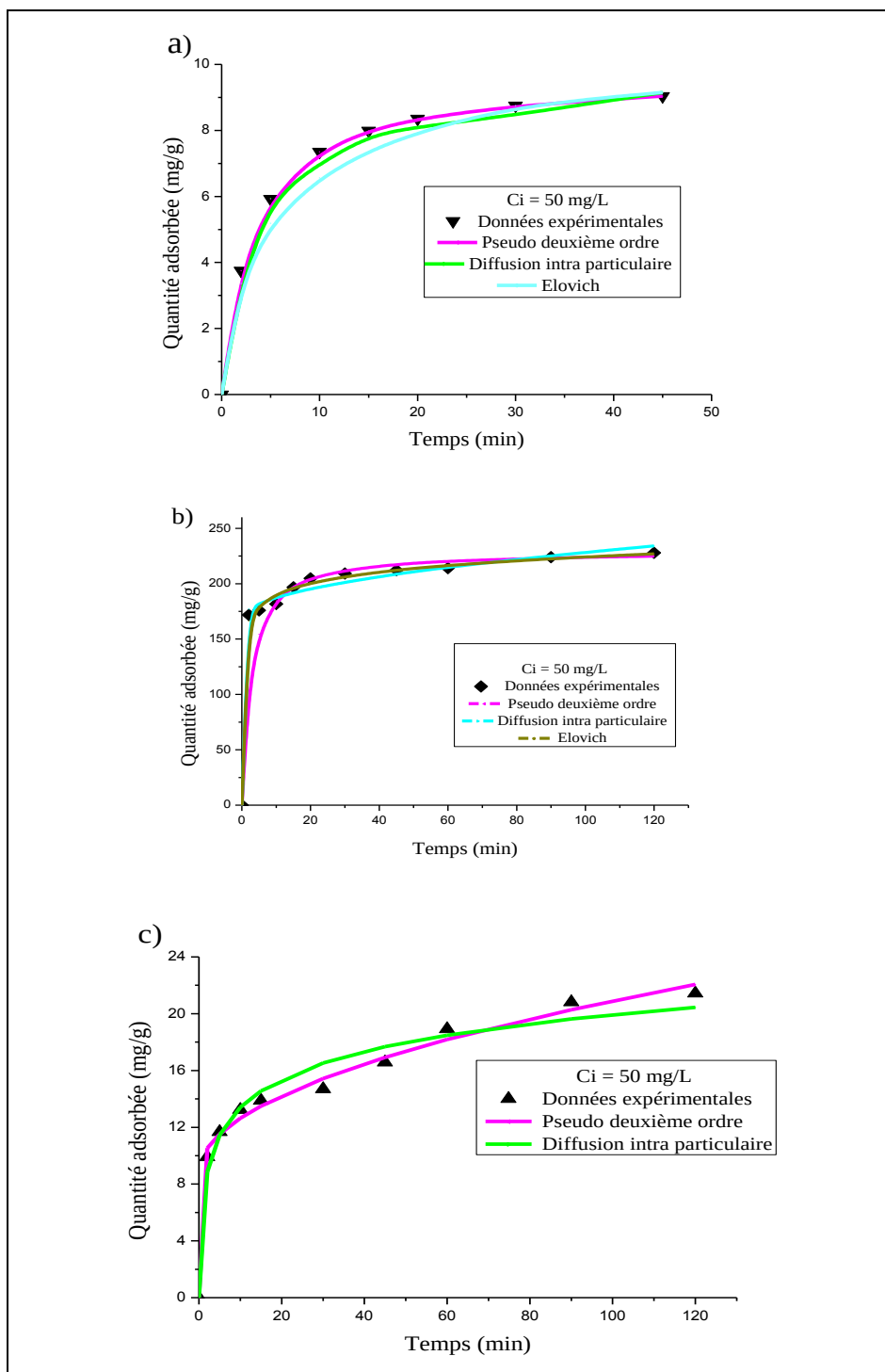


Figure 76: Modélisation de la cinétique d'adsorption du Noir Eriochrome T.
a) charbon actif préparé par calcination. b) charbon actif préparé par activation chimique c) charbon actif commercial.

➤ **Effet de la concentration initial du colorant - isothermes d'adsorption**

Dans le cas d'une suspension aqueuse, les équilibres solide/liquide sont étudiés grâce à la détermination de l'isotherme d'adsorption qui représente la variation de la quantité adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre du composé adsorbé à une température donnée. Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. En général, ces isothermes fournissent des informations sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption. L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption.

Les isothermes expérimentales de l'adsorption du Noir Eriochrome T sont présentées dans la **Figure 77**. Elles montrent dans les trois cas que la capacité d'adsorption augmente graduellement avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre du colorant.

Afin d'analyser les données expérimentales d'adsorption à l'équilibre, les modèles des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin sont testés. Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes, fournissent des informations sur le mécanisme d'adsorption, sur les propriétés de surface et sur les affinités adsorbant-adsorbat.

L'équation de Langmuir suppose que la surface solide présente un nombre fini de sites identiques qui sont énergétiquement uniformes et qu'une monocouche est formée lorsque la surface solide atteint la saturation. La forme linéaire de l'équation de Langmuir est donnée par l'équation :

$$q = q_{\max} \left(\frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \right) \quad (22)$$

$$\frac{C_{eq}}{q} = \left[\left(\frac{1}{q_{\max} K_L} \right) \times \frac{1}{C_{eq}} \right] + \frac{C_{eq}}{q_{\max}} \quad (23)$$

C_{eq} (mg/L): Concentration résiduelle du colorant dans la solution à l'équilibre, $q_{\max}$: capacité d'adsorption maximale et K_L : constante liée à l'énergie d'adsorption.

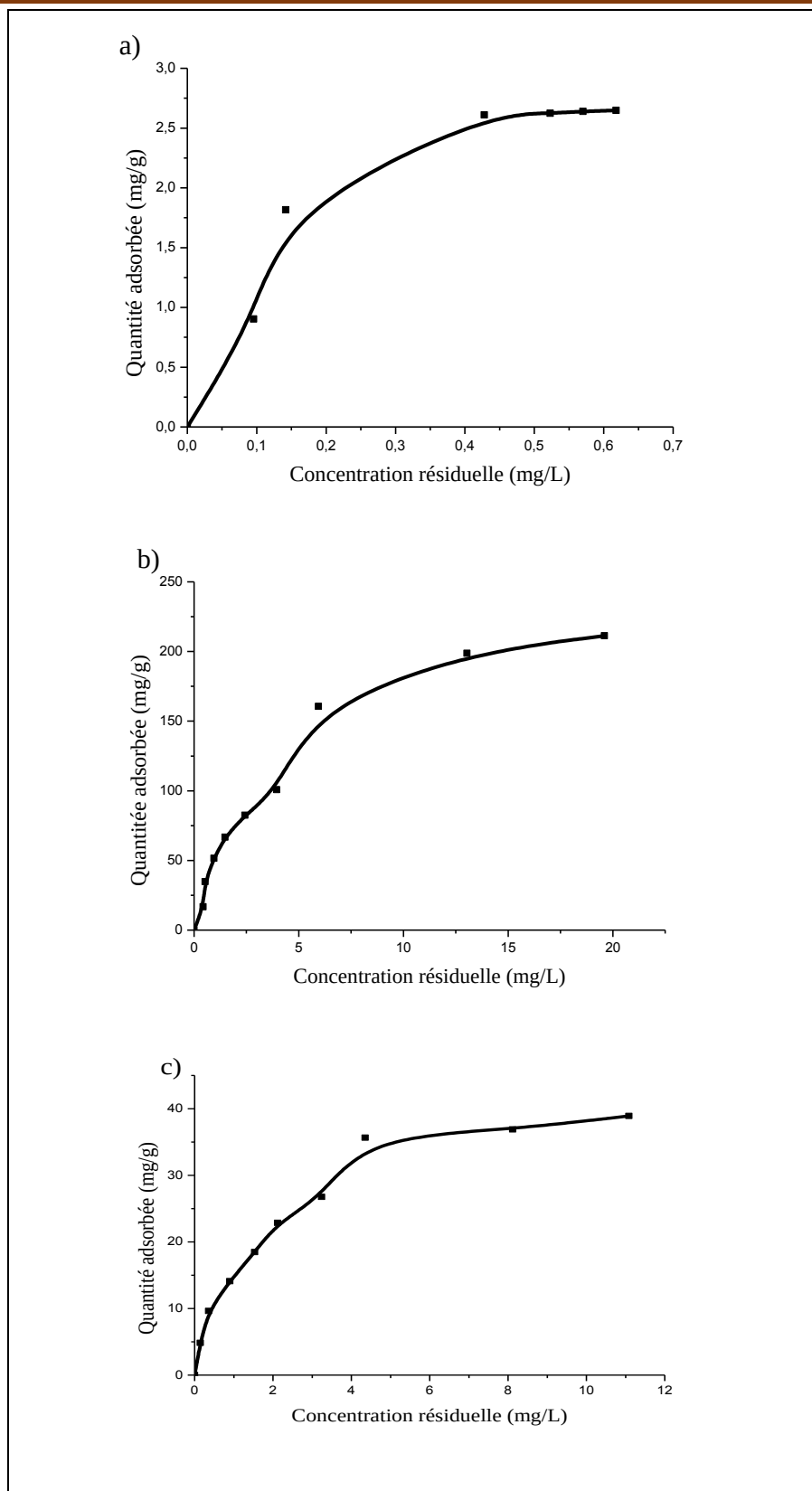


Figure 77: Isothermes expérimentales de l'élimination du N.E.T

a) charbon actif préparé par calcination (dose du charbon 2 g/L, t: 1h) ; b) charbon actif préparé par activation chimique et c) charbon actif commercial (dose du charbon 0,25 g/L, t: 1h)

Les résultats expérimentaux de l'élimination de NET selon l'équation de Langmuir sont illustrés dans la **Figure 78** qui montre une répartition linéaire pour le charbon préparé par activation chimique et le charbon commercial. Ce qui peut impliquer l'homogénéité des surfaces de ces deux charbons. A l'inverse, la surface du charbon actif préparé par calcination paraît moins homogène.

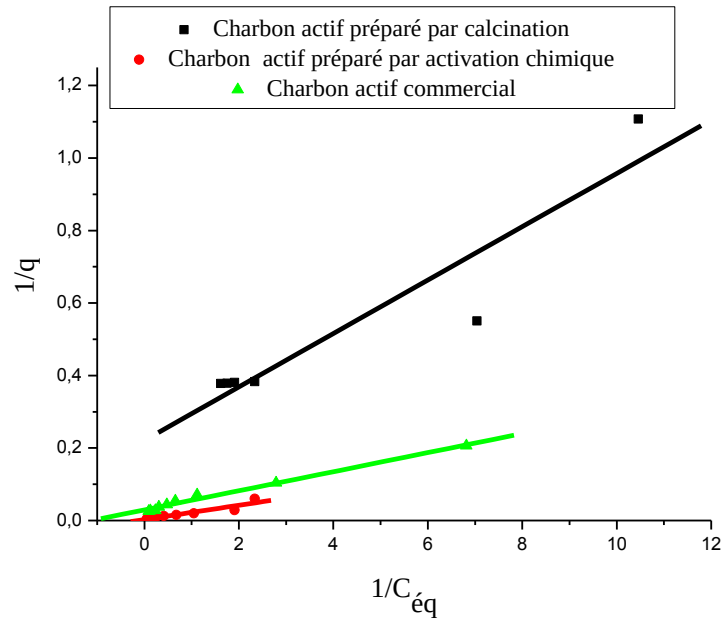


Figure 78: Isotherme de Langmuir de l'élimination du N.E.T.

L'expression de Freundlich est une équation empirique basée sur la sorption sur une surface hétérogène qui suggère que les sites de liaison ne sont pas équivalents. Cette isotherme est exprimée par la relation:

$$q = K_F C_{eq}^n \quad (24)$$

L'application de cette formulation se fait en prenant le logarithme :

$$\ln q = \ln K_F + n \ln C_{eq} \quad (25)$$

K_F : capacité d'adsorption de l'adsorbant; $1/n$: constante empirique indiquant l'intensité d'adsorption (mg/L).

En appliquant l'équation de Freundlich aux données expérimentales, nous avons obtenu les droites présentées dans la Figure 79. Une certaine linéarité est observée seulement dans le cas du charbon actif commercial.

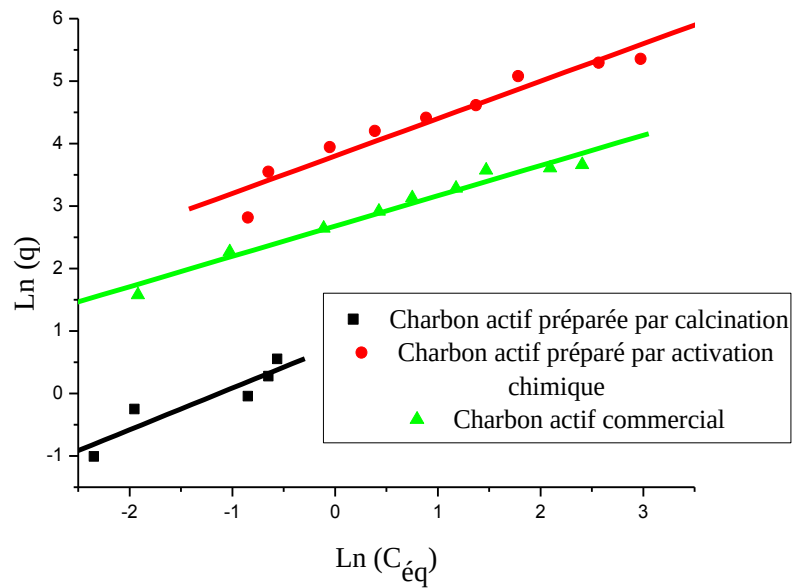


Figure 79: Isotherme de Freundlich de l'élimination du N.E.T.

L'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement (θ) et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison. L'isotherme de Temkin est généralement appliquée sous la forme de la relation :

$$q = q_{\max} \cdot \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln K_T + q_{\max} \cdot \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln C_{eq} \quad (26)$$

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$; T : Température absolue (K); ΔQ : Variation de l'énergie d'adsorption (J.mol^{-1}); K_T : Constante de Temkin (L.mg^{-1}).

La représentation des données expérimentales en utilisant cette équation est montrée dans la **Figure 80**. Les droites obtenues, montrent que la rétention du NET par le charbon actif préparé par activation chimique ne peut être représentée par l'isotherme de Temkin à l'inverse du cas de l'utilisation du charbon commercial. Ce qui montre que la surface du charbon actif préparé par activation chimique ne peut être considéré comme énergétiquement homogène.

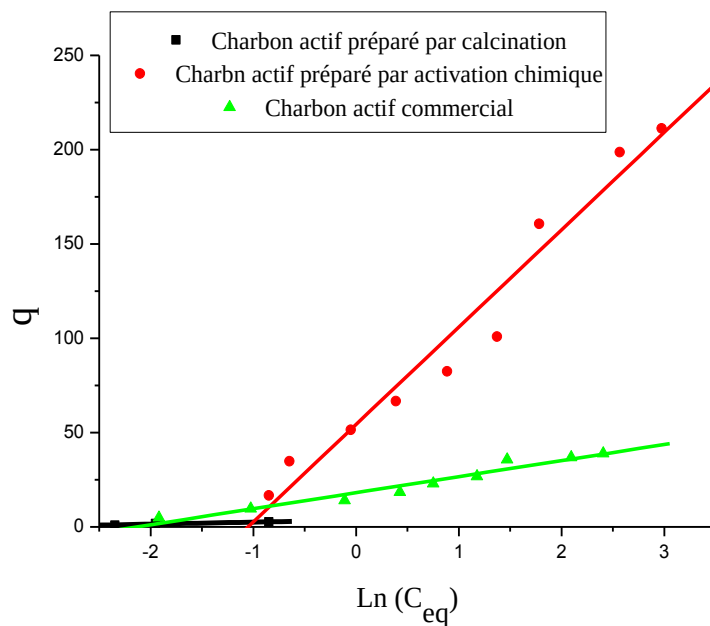


Figure 80: Isotherme de Temkin de l'élimination du N.E.T.

L'application de l'équation de Langmuir, de Freundlich et de Temkin aux résultats expérimentaux, donne les paramètres résumés dans le **Tableau 38**.

Tableau 38: Paramètres des isothermes de l'élimination de NET par les charbons utilisés

Modèle	Paramètres	Charbons actifs préparés		Charbon actif commercial
		Calcination	Activation chimique	
Langmuir	q_m (mg/g)	3,99	370,37	33,90
	K (L.mg ⁻¹)	0,137	0,137	1,121
	R^2	0,971	0,971	0,994
Freundlich	n	2,13	1,67	2,062
	K (mg.g ⁻¹)	44,76	44,76	14,57
	R^2	0,922	0,983	0,985
Temkin	ΔQ (J.mol ⁻¹)	$1,90 \times 10^2$	$1,76 \times 10^4$	$9,77 \times 10^3$
	K_T (L. mg ⁻¹)	2,86	2,86	8,44
	R^2	0,854	0,981	0,975

La comparaison des valeurs des coefficients de corrélation, révèle que les isothermes d'adsorption du NET par les charbons actifs préparé par activation chimique et le commercial peuvent être décrites par les trois équations utilisées. Celle du charbon actif préparé par calcination peut être décrite par les équations utilisées selon l'ordre: Langmuir > Freundlich > Temkin. La capacité d'adsorption maximale calculée par l'équation de Langmuir du charbon actif préparé par activation chimique ($q_{\max} = 370,37 \text{ mg.g}^{-1}$) est supérieure 11 fois à celle du charbon commercial ($q_{\max} = 33,90 \text{ mg.g}^{-1}$). Dans les trois cas, les valeurs du coefficient de Freundlich (n) sont supérieures à 1; ce qui confirme que l'adsorption physique est favorable (**Cazetta et al., 2011**).

Les courbes des isothermes calculées montrent que l'adéquation des modèles utilisés dépend de la concentration du NET (**Figure 81**). A faibles concentrations, les équations de Langmuir et de Freundlich conviennent bien dans le cas du charbon actif préparé par calcination. Dans le cas du charbon actif préparé par activation chimique, les équations de Langmuir, de Freundlich et de Temkin sont appropriées. Alors que dans le cas du charbon actif commercial, seule l'équation de Langmuir peut être utilisée pour décrire l'isotherme expérimentale. A des concentrations plus élevées, seule l'équation de Langmuir peut décrire l'isotherme dans le cas du charbon actif préparé par calcination; les équations de Freundlich et de Temkin peuvent décrire l'isotherme dans le cas du charbon actif préparé par activation chimique et seul le modèle de Temkin est approprié pour illustrer l'isotherme expérimentale de l'adsorption du Noir Eriochrome T dans le cas du charbon actif commercial. Ces résultats témoignent de la différence de la nature des surfaces des trois charbons.

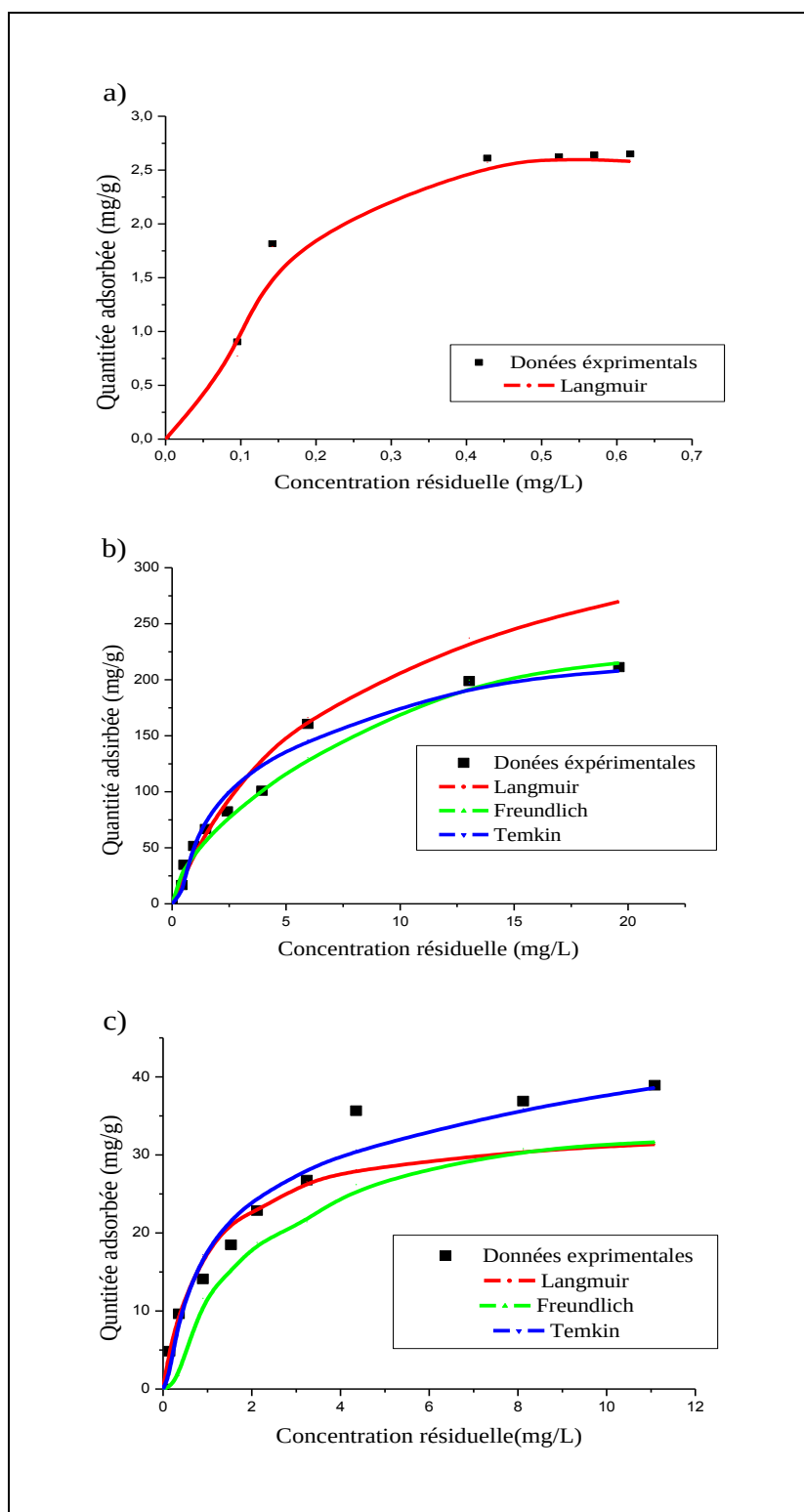


Figure 81: Modélisation des isothermes de l'élimination du N.E.T.

a) charbon actif préparé par calcination. b) charbon actif préparé par activation chimique. c) charbon actif commercial.

IV.2.2.4. Etude de l'élimination des ions chrome (III)

➤ Effet du temps de contact - Etude cinétique

Les courbes cinétiques d'élimination du chrome (III) par les charbons actifs utilisés sont présentées dans la **Figure 82**. Pour une même dose de charbon, le taux d'élimination le plus important des ions Cr(III), est enregistré dans le cas du charbon actif préparé par calcination. Ce qui peut être lié au pH des suspensions charbon-solution Cr(III). Les valeurs du pH_{pzc} des trois charbons suivent l'ordre: charbon préparé par activation chimique (3,6) < charbon commercial (7,4) (**Chaabna et Boukhalfa, 2015**) < charbon préparé par calcination (8,4). Cet ordre, montre que l'interaction des ions Cr(III) avec les charbons n'est pas due seulement aux liaisons électrostatiques. Dans le cas du charbon actif préparé par activation chimique, le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc}, favorisant la déprotonation des groupes fonctionnels de surface, impliquant diminution du pH. Cependant, dans la présente étude, l'adsorption des ions Cr(III) a impliqué une augmentation du pH. Ce qui indique une libération des ions OH⁻ et une interaction chimique des ions Cr(III) avec la surface du charbon. L'adsorption des ions Cr(III), est plus lente que celle du NET; suggérant des mécanismes de fixation différents.

Selon la répartition des différents points de la représentation des données expérimentales en utilisant les équations du pseudo-premier ordre et du pseudo deuxième ordre (**Figure 83, 84**), le premier modèle peut être appliqué pour la plus faible concentration et le deuxième pour la concentration élevée. Concernant l'équation d'Elovich (**Figure 85**), seule la rétention du chrome par le charbon actif préparé par activation chimique peut être représentée par cette cinétique. Dans le cas des deux charbons préparés, la représentation des données expérimentales en utilisant l'équation de diffusion intra particulaire (**Figure 86**), ne montre pas de linéarité satisfaisante.

Les paramètres des modèles cinétiques appliqués sont résumés dans le **Tableau 39**. Les coefficients de corrélation calculés les plus faibles sont enregistrées pour les modèles cinétiques du premier ordre et de la diffusion intraparticulaire. Ce qui peut impliquer l'importance de l'adsorption chimique par rapport à la physisorption. Les coefficients de corrélation les plus importants concernent le modèle du deuxième ordre.

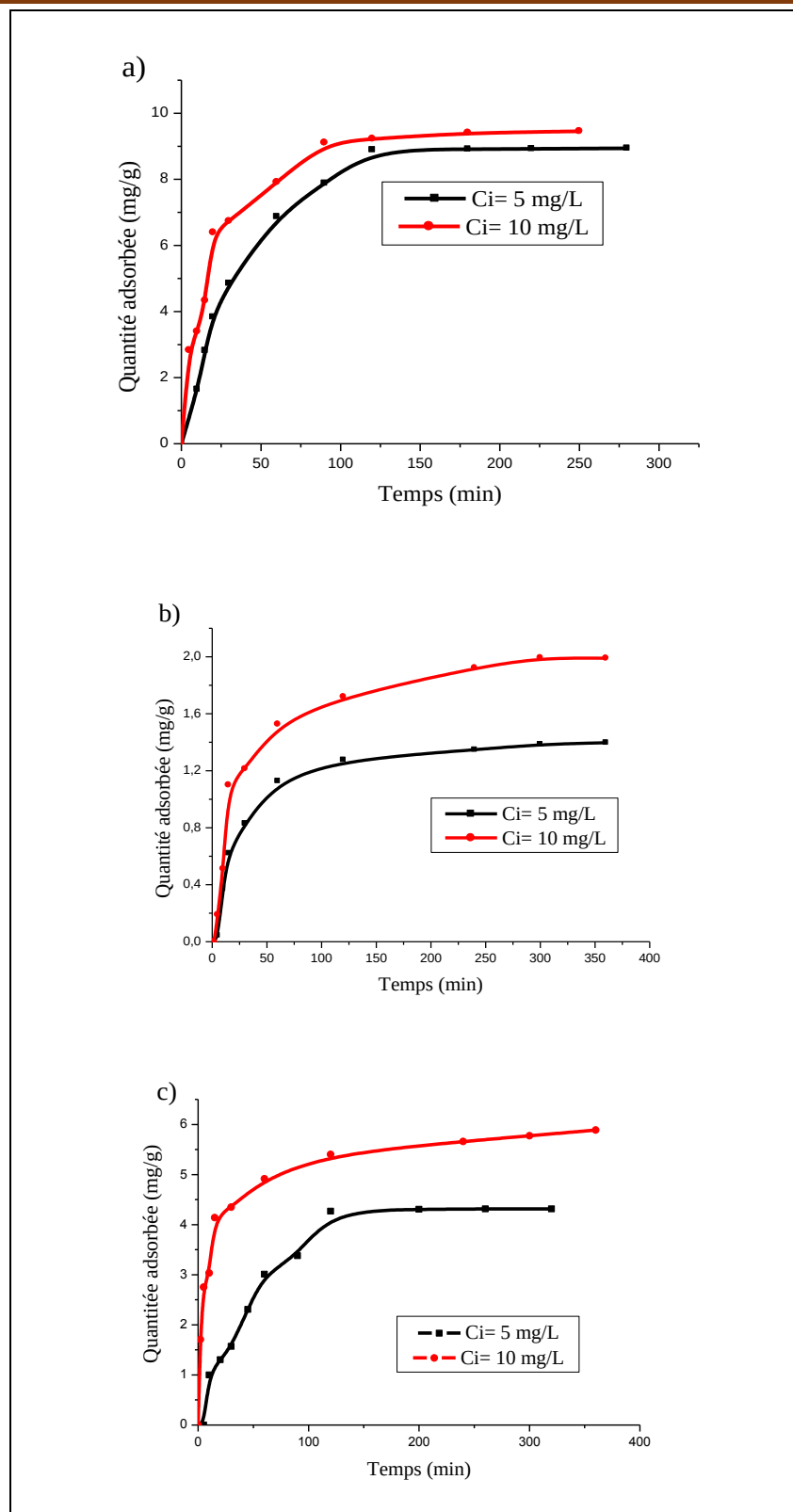


Figure 82: Effet de temps sur l'élimination de chrome (III) (dose du charbon 2g/L)
a) charbon actif préparé par calcination (pH: 6,6) b) charbon actif préparé par activation chimique (pH: 4,4) c) charbon actif commercial (pH: 6,6)

Les courbes cinétiques calculées et présentées dans la **Figure 88**, montrent que la cinétique d'élimination des ions chrome (III) par les charbons préparés est mieux décrite par les modèles de pseudo deuxième ordre et d'Elovich; ce qui confirme une chimisorption. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que l'étape de limitation de vitesse est une adsorption chimique.

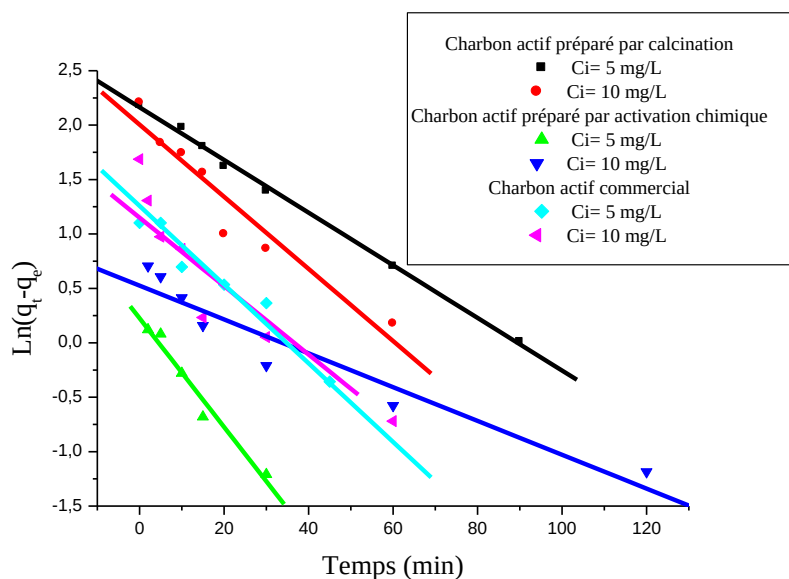


Figure 83: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination des Cr(III).

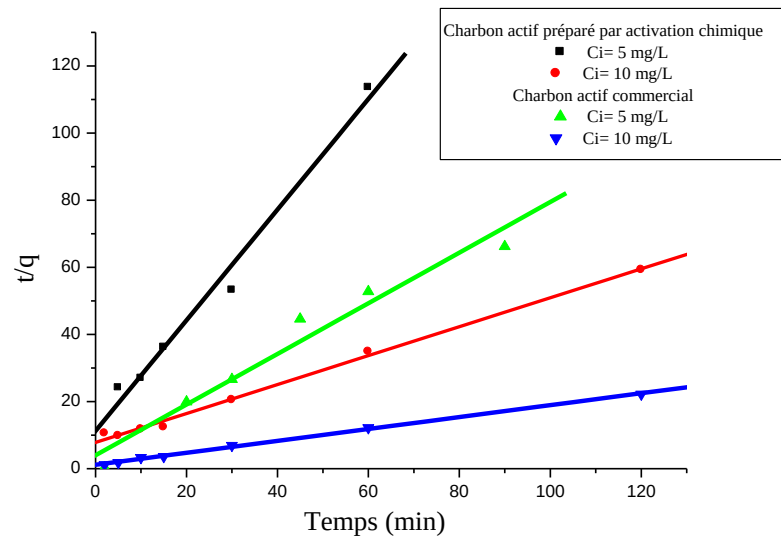
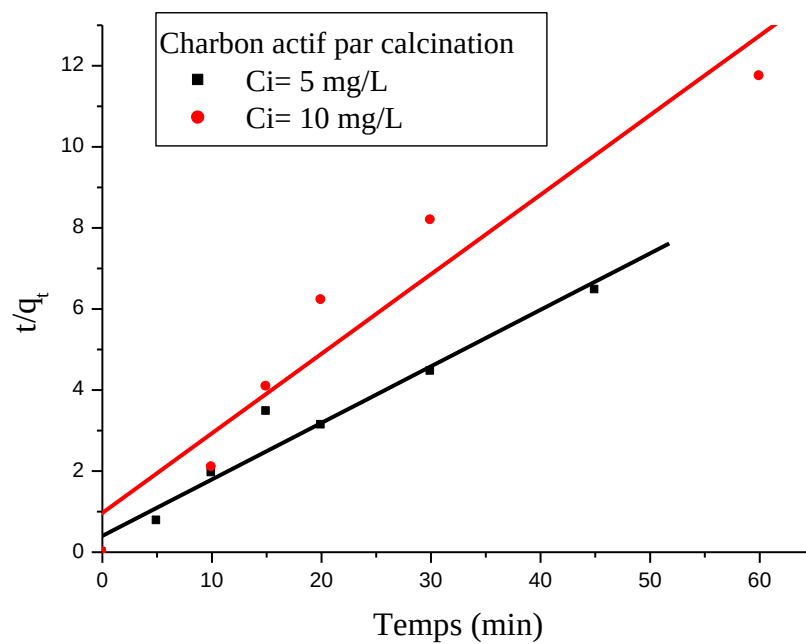


Figure 84: Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'élimination des ions Cr(III).

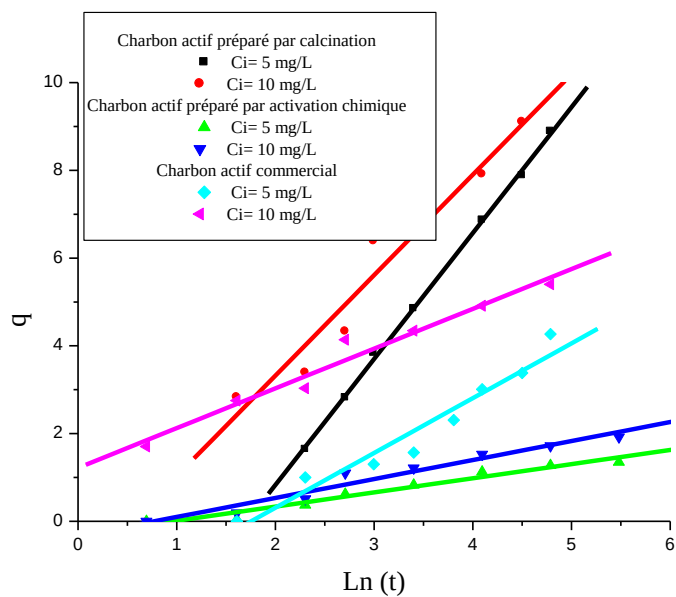


Figure 85: Cinétique d'Elovich de l'élimination des ions Cr (III)

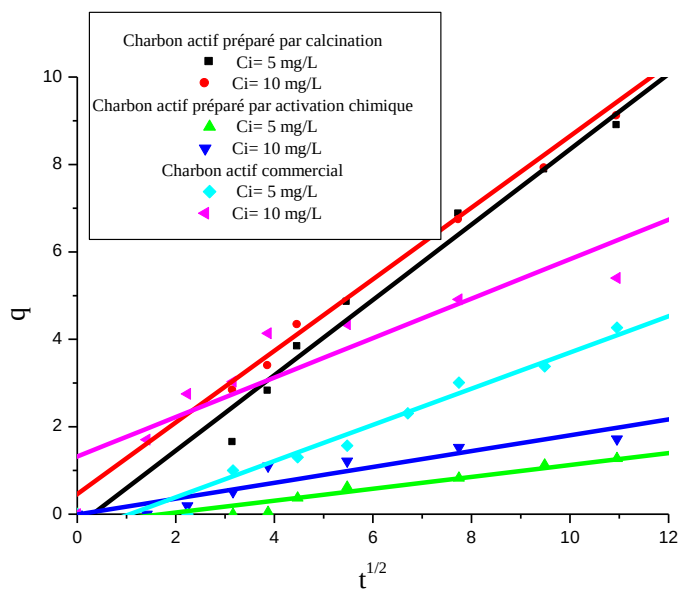


Figure 86: Cinétique de diffusion intra particulaire de l'élimination des ions Cr(III).

**Chapitre IV: Valorisation des boues de la station d'épuration de Sidi Merouane
dans le traitement des eaux**

Tableau 39: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions Cr(III) par le charbon utilisés

Modèle	Paramètres	Concentration 5 mg/L			Concentration 10 mg/L		
		Charbon préparé par calcination	Charbon préparé par activation chimique	Charbon commercial	Charbon préparé par calcination	Charbon préparé par activation chimique	Charbon commercial
Pseudo premier ordre	q_e (mg/g)	8,67	1,26	3,95	0,69	1,69	3,53
	K (min^{-1})	0,24	0,05	0,03	0,03	0,02	0,04
	R^2	0,99	0,98	0,97	0,96	0,96	0,95
Pseudo deuxième ordre	q_e (mg/g)	9,35	0,61	5,63	13,6	2,32	6,67
	K ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$6,21 \cdot 10^{-3}$	0,24	0,02	5,41	0,024	0,03
	R^2	0,98	0,99	0,96	0,98	0,99	0,99
Elovich	α ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,52	1,32	0,2	1,32	0,2	3,47
	β (g/mg)	0,35	0,43	0,08	0,44	2,32	1,099
	R^2	0,99	0,98	0,97	0,96	0,98	0,98
Diffusion intra particulaire	C	-0,26	-0,23	-0,44	0,46	1,06	1,32
	K_{int} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	0,86	0,17	0,18	0,82	0,18	0,45
	R^2	0,97	0,95	0,95	0,98	0,96	0,92

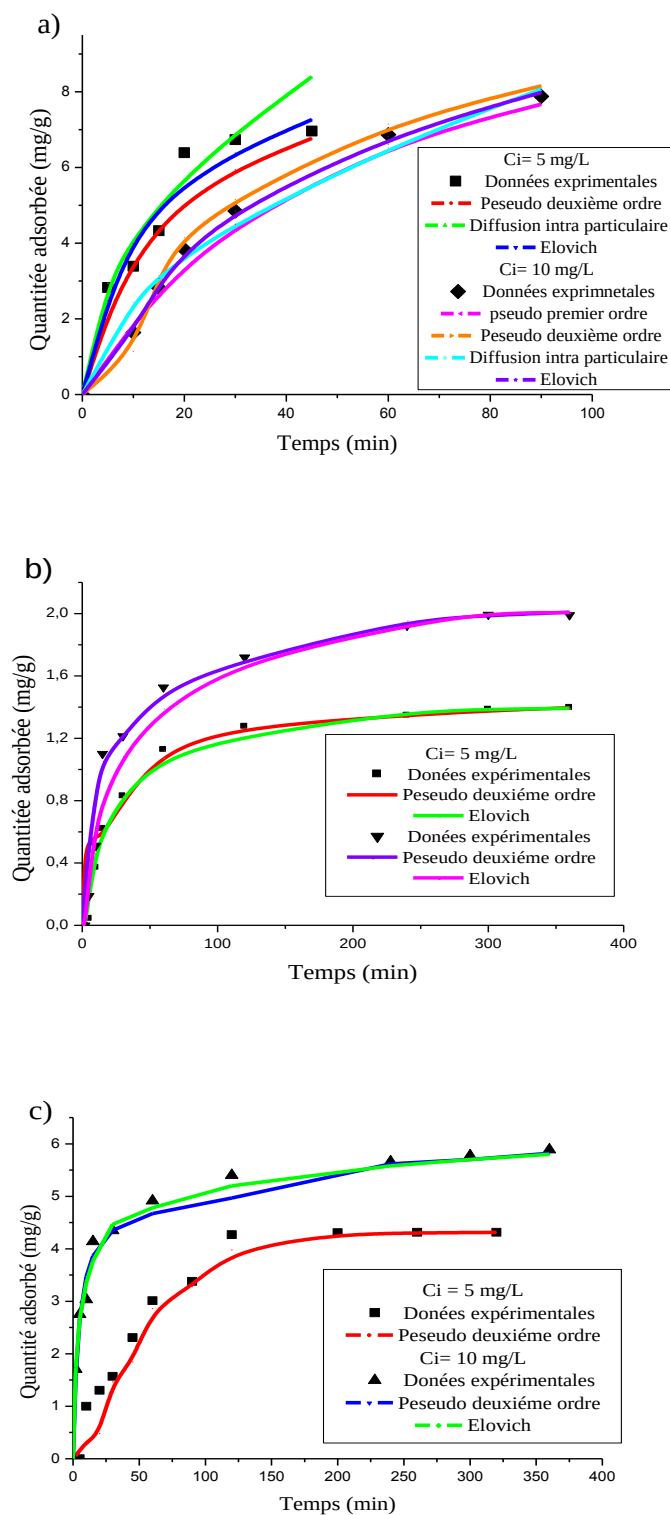


Figure 88: Modélisation de la cinétique d'élimination des ions chrome (III)
a) charbon actif préparé par calcination. b) charbon actif préparé par activation chimique c) charbon actif commercial.

➤ **Effet de la concentration initiale des ions chrome-Isotherme d'adsorption**

Les isothermes expérimentales de l'adsorption des ions Cr (III) sur les charbons actifs utilisés sont de type L, impliquant un remplissage graduel des sites d'adsorption. (**Figure 89**). L'augmentation de la capacité d'adsorption est plus importante à faibles concentrations, ce qui peut être attribué à l'efficacité élevée de collision entre les ions Cr(III) et les surfaces des charbons d'une part, et à l'épuisement des sites actifs à fortes concentrations d'autre part.

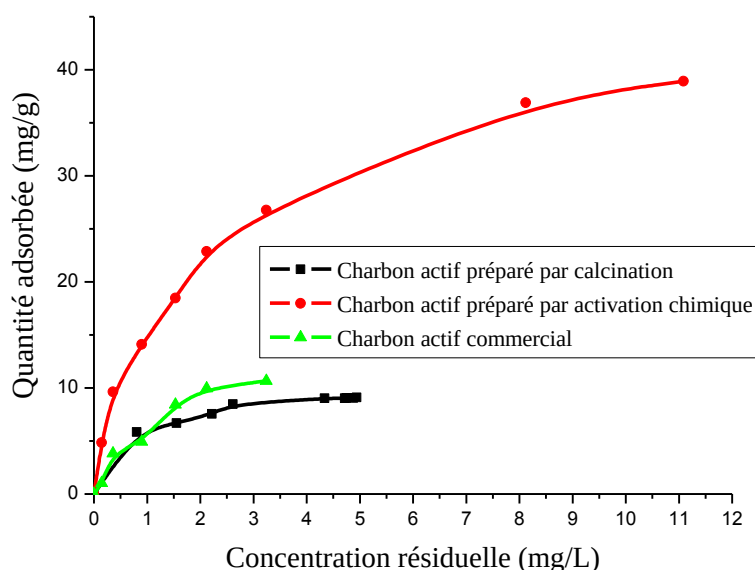


Figure 89: Isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr (III)
(dose du charbon: 2g/L; t : 4h) charbon actif préparé par calcination (pH: 6,8) ;
charbon actif préparé par activation chimique (pH: 5,8);
charbon commercial (pH: 6,3)

Les résultats expérimentaux, représentés selon les équations de Langmuir, Freundlich et Temkin, sont illustrés dans les **Figures 90, 91 et 92** respectivement. La comparaison des valeurs des coefficients de corrélations obtenus par application des trois modèles d'isotherme (**Tableau 40**), révèle que l'isotherme d'adsorption des ions Cr(III) sur le charbon actif préparé par activation chimique peut être décrite par les trois équations. Les coefficients de corrélation de l'équation de Langmuir sont les plus faibles dans le cas des deux autres charbons. Ce qui suggère des mécanismes de fixation différents. Les capacités d'adsorption des charbons actifs préparés sont supérieures à

celle du charbon commercial. La capacité d'adsorption du charbon actif préparé par activation chimique est trois fois supérieure à celle du charbon commercial.

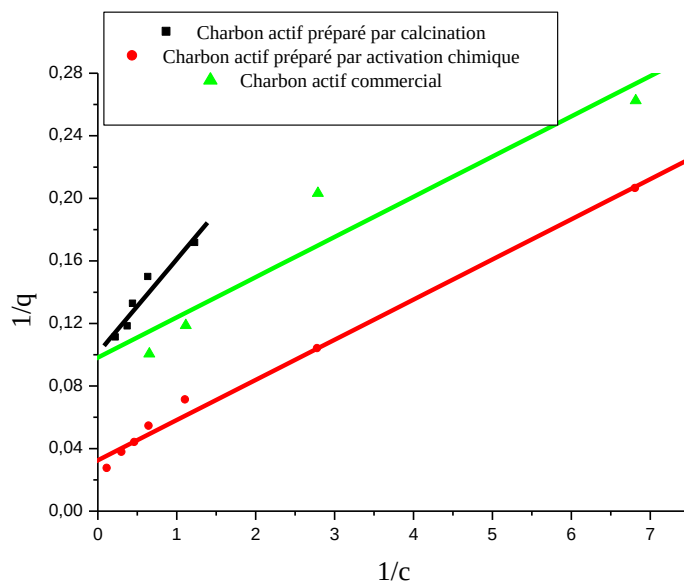


Figure 90: Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions chrome (III) par des charbons actifs utilisés.

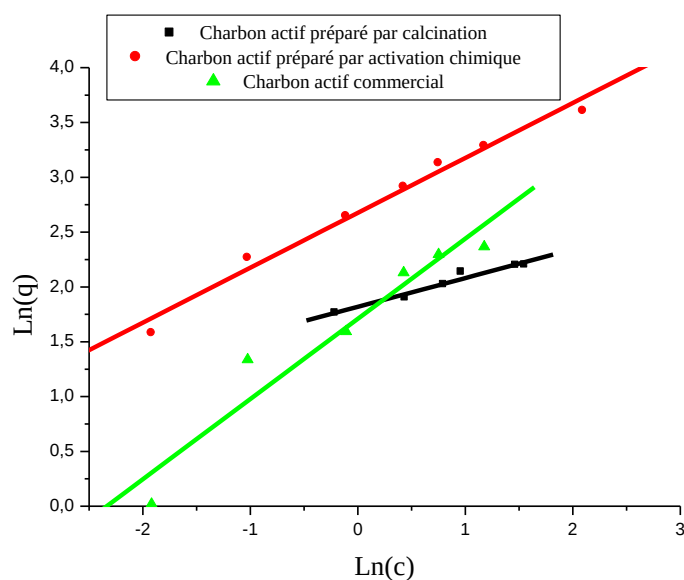


Figure 91: Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions chrome (III) par des charbons actifs utilisés.

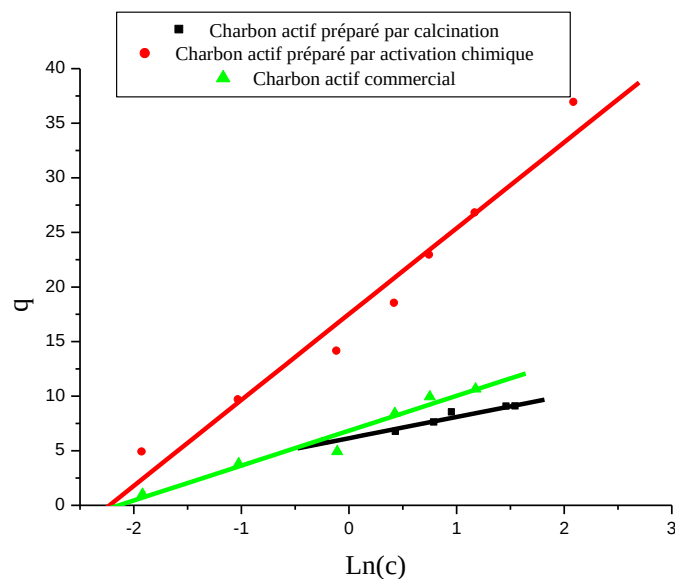


Figure 92: Isotherme de Temkin de l'élimination des ions chrome (III) par des charbons actifs utilisés.

Tableau 40: Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination des ions Cr (III)

Modèle	Paramètres	Charbons actifs préparés		Charbon actif commercial
		Calcination	Activation chimique	
Langmuir	q_m (mg/g)	9,90	32,34	10,41
	K (L.mg ⁻¹)	16,68	38,46	28,41
	R^2	0,96	0,99	0,95
Freundlich	n	3,23	2,12	1,84
	K (mg.g ⁻¹)	5,81	14,32	1,01
	R^2	0,98	0,99	0,98
Temkin	ΔQ (J.mol ⁻¹)	$1,25 \times 10^4$	$9,50 \times 10^3$	$8,01 \times 10^3$
	K_T (L.mg ⁻¹)	23,81	9,29	8,51
	R^2	0,97	0,98	0,98

Les courbes non linéaires tracées (**Figure 93**) montrent que les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin décrivent bien les données expérimentales dans le cas du charbon préparé par calcination et du charbon commercial. Dans le cas du charbon actif préparé par activation chimique, l'application des modèles utilisés dépend de la concentration des ions chrome (III). A faibles concentrations, les trois équations sont appropriées. Cependant, à des concentrations plus élevées, l'équation de Temkin est plus appropriée. Ces résultats, confirment que les surfaces des charbons actifs préparés sont différentes.

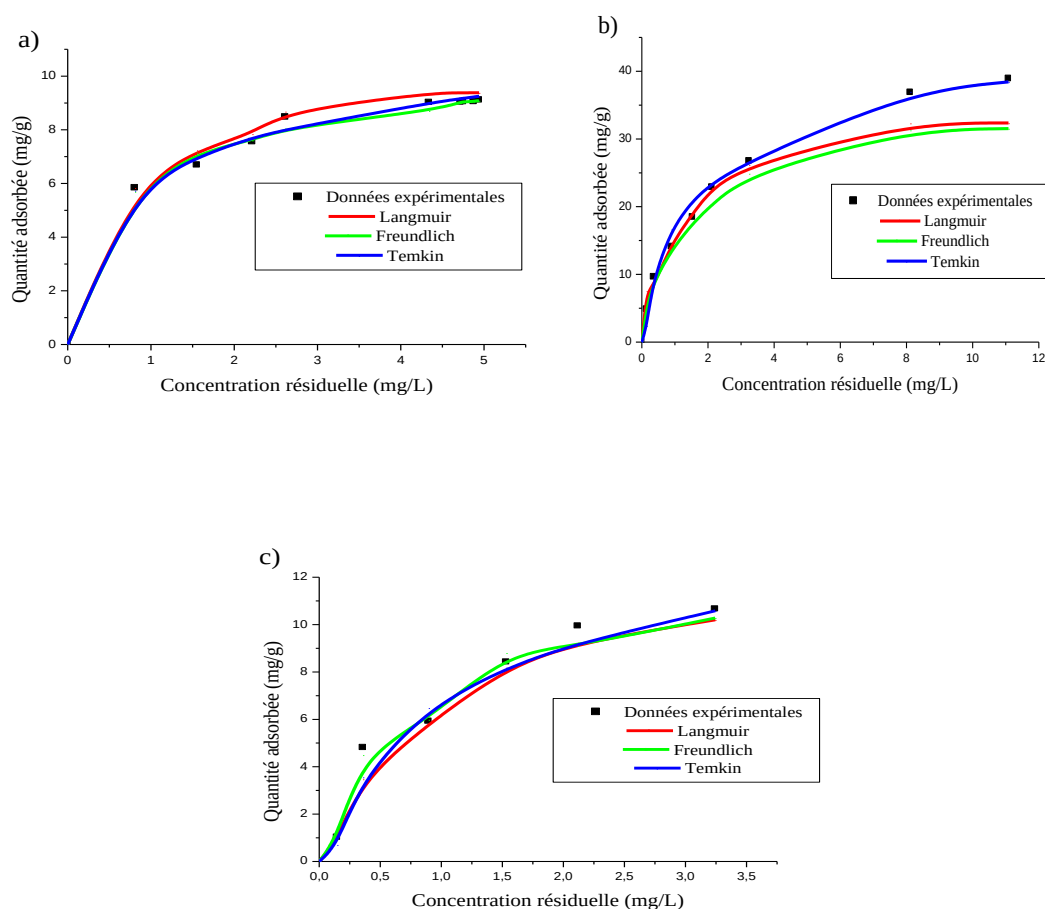


Figure 93 : Modélisation des isothermes de l'élimination de chrome (III)

a) charbon actif préparé par calcination, b) charbon actif préparé par activation chimique et c) charbon actif commercial

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à la caractérisation des eaux épurées et des boues résiduelles de la station d'épuration de Sidi Merouane située dans le Nord-Est Algérien. Des charbons actifs ont été produits à partir des boues et utilisés pour l'élimination du Noir Eriochrome T et des ions Chrome(III).

Les résultats obtenus permettent de conclure que:

Les eaux traitées de la station d'épuration de Sidi Merouane sont conformes aux limites admissibles de qualité physicochimique des rejets dans les milieux naturels et que l'épuration des eaux usées au niveau de la station est efficace. Selon les normes physicochimiques exigées, ces eaux peuvent être utilisées dans l'irrigation.

Les boues résiduelles de la station d'épuration de Sidi Merouane, sont de type minéral avec prédominance de calcite et d'argiles associées aux matières organiques. Les teneurs en chlorures, en azote total et en phosphore total appartiennent aux domaines donnés par la norme AFNOR U44-095 qui concerne l'indice de classement contenant des matières d'intérêt agronomique issues du traitement des eaux. Les teneurs les plus élevées en phosphore assimilable sont enregistrées dans les boues de la période sèche. La distribution du phosphore dans les différentes fractions non résiduelles des boues suit l'ordre: P- lié au oxyhydroxydes < P- lié au calcium < P- réductible < P- échangeable. Les quantités les plus faibles du phosphore facilement mobilisable sont enregistrées en période sèche. Les rapports des teneurs du carbone total et de l'azote total montrent que les boues de la station de Sidi Merouane peuvent libérer l'azote. Les teneurs en acides fulviques sont plus importantes que celles des acides humiques. La présence des métaux Zn, Cu, Cr, Pb, Ni et Cd ne représente pas de danger pour l'utilisation des boues dans l'agriculture. Leurs concentrations sont inférieures aux normes exigées.

Le charbon actif préparé par calcination des boues à 550°C, est caractérisé par une surface spécifique faible, un indice d'iode moyen et un pH_{pzc} alcalin. Il ne montre pas de propriétés d'adsorption intéressantes vis-à-vis du Noir Eriochrome T et des ions Chrome (III). Cependant, le charbon actif préparé par activation chimique à l'aide du mélange acide $H_3PO_4 + H_2SO_4$, se caractérise par une importante surface spécifique, un indice d'iode élevé et un pH_{pzc} acide. Il possède des propriétés d'adsorption importantes vis-à-vis des deux polluants.

Ses capacités d'adsorption maximales pour le Noir Eriochrome T et les ions Chrome (III) calculées par l'équation de Langmuir sont respectivement 11 fois et 3 fois supérieures à celles d'un charbon commercial. Avec une efficacité importante surtout pour l'élimination des polluants organiques, l'utilisation de ce type de charbon dans les stations de traitement des eaux permet de valoriser les boues résiduelles des stations d'épuration.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Abbas S., Raselma S., (2017).** Dimensionnement d'une station d'épuration des eaux usées de la ville de Khemis Miliana, Mémoire de Master, des Sciences et de la Technologie, Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana.
- Ademe (1999).** Situation du recyclage agricole des boues d'épuration urbaines en Europe et dans divers autres pays du monde, Ademe Edition, Paris.
- Ademe (2001).** Les boues d'épuration municipales et utilisation en agriculture. Rapport de l'inspection Générale de l'Environnement n° 019, Paris.
- AFNOR (2004).** "Norme française NF U44-095. Amendements organiques et support de culture, contenant des matières d'intérêt agronomique, issues du traitement des eaux. Paris.
- Allalgua, A., Kaouachi N., Boualeg C., Ayari A., (2017).** Caractérisation Physico-Chimique des Eaux du Barrage Foum El-Khanga (Region De Souk-Ahras, Algerie). Journal of European Scientific, 12: 7431-7481.
- Angélique L., (2002).** Etude du séchage convectif de boues de station d'épuration - suivi de la texture par microtomographie à rayons X. Thèse de Doctorat, des Sciences en Chimie Appliquées, Université de Liège, France.
- Anred. (1988).** La valorisation agricole des boues de la station d'épuration. Cahier technique. Agence nationale de récupération et d'élimination des déchets, 23: France.
- Asano T., (1998).** Wastewater reclamation and reuse. Water quality management library.
- Attab S., (2011).** Amélioration de la qualité microbiologique des eaux épurées par boues activées de la station d'épuration HAOUD BERKAROUÏ par l'utilisation d'un filtre à sables local. Mémoire de Magister en Biologie, Université Kasdi Merbah, Ouargla.
- Ayers, R.S., et Westcot, D.W., (1994).** Water quality for agriculture. Irrigation and drainage paper. Rev N° 29, Rome.
- Azzabi A., (2012).** Influence des boues résiduelles sur le comportement d'une culture sous-jacente à Touggourt. Mémoire d'Ingénieur d'Etat en Sciences Agronomiques, Université Kasdi Merbah, Ouargla.
- Baumont S., Camard J.P., Lefranc A., Franconi A., (2005).** Réutilisation des eaux usées épurées: risques sanitaires et faisabilité en Île -de-France. Institut d'aménagement et d'urbanisme de la région Ile-de-France.
- Béatrice Petit, K.M., (2007).** Actualisation des connaissances sur les éléments biologiques et minéraux persistants dans les boues des stations d'épuration. impact sur la sante publique. Thèse de Doctorat, École Nationale Vétérinaire D'Alfort. Paris.
- Belaid. (2010).** Evolution des impacts de l'irrigation par les eaux usées traitées sur les plantes et les soles du périmètre irrigation El Hajeb- Sfax: Salinisation, accumulation et phytoabsorbtion des éléments métalliques. Thèse de Doctorat, Université de Sfax.
- Bentouati L., Bouzidi A., (2011).** Etude de la qualité des eaux souterraines de la Wilaya de Sétif, Journal of Science Lib Editions Mersenne, 3: 207-211.

- Black et Veach. (1971).** Process design manual for phosphorus removal. U.S. Environmental Protection Agency.
- Boukemara L., (2009).** Etude de l'Adsorption des ions Phosphate sur des Oxy hydroxydes-cas de l'hydroxyde de fer. Mémoire de Magister, Chimie Analytique et physique - Option: Traitement des Eaux, Université Mentouri Constantine.
- Brame V., Lefevre G., (1977).** Aspects qualitatifs de l'utilisation agronomique des boues résiduelles des stations d'épurations. Bull. d'AFES 3: 125-140.
- Brennan R.F., et Bolland, M.D.A., (2004).** Comparing Manganese Sources for Spring Wheat Grown on Alkaline Soils. Journal of Plant Nutrition, 27: 95-109.
- Campitelli P.A., Velasco M.I and Ceppi S.B., (2006).** Chemical and physicochemical characteristics of humic acids extracted compost, Talanta, 69(5): 1234-1239.
- Cauchi, H., Nakache., Schwartzbrod., Zagury B., Carre C., Denis D., Larbaigt D., Martigne S., (1996).** Dossier: la réutilisation des eaux usées après épuration. Techniques, Sciences et Méthodes, 2: 81-118.
- Cazetta A. L., Vargas A.M.M., Nogami E. M., Kunita M.H., Guilherme M.R., Martins A.C., Silva T.L., Moraes J.C.G., V.C., (2011).** Almeida. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. Journal of Chemical Engineering, 174: 117-125.
- Chaàbna I., Boukhalfa C. (2015).** Removal of Chromate from Aqueous Solutions by Adsorption onto Commercial Activated Carbon. Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 6(6): 953-959.
- Chaàbna I.,** Etude de l'Élimination des ions Cr(VI) par des Procédés Physico-chimiques-Application aux Eaux de Chromage. Thèse de Doctorat, Chimie Analytique et Environnement, Université Mentouri Constantine1.
- Chen X., Jeyaseelan S., Graham N., (2002).** Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. Journal of Waste Management, 22 (7): 755-760.
- Choubert J.M., (2002).** Analyse et optimisation du traitement de l'azote par les boues activées à basse température. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg.
- Colak, F., Atar N., Olgun A., (2009).** Jung DH, Chun YN. (2009). Characteristics on carbonization and steam activation of sewage sludge. Journal of The Open Process Chemistry, 2: 12-19.
- Cooney D.O., (1998).** Adsorption design for wastewater treatment. CRC Press, Florida.
- Corsin, P., Le Strat P., GLS., (2007).** Réutilisation des eaux usées, Les effluents des stations d'épuration: comment les rendre aptes à une seconde vie. L'Eau, l'Industrie, les Nisances. 299: 38-39.
- Cshpf (Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France)., (1995).** Recommandations sanitaires relatives à la désinfection des eaux usées urbaines

Section des eaux, N° 22, France.

Dauvergne G., (2007). Mise en place d'indicateurs de suivi et d'optimisation de stations d'épuration. Application a trois installations de type boues activées de plus de 8500 équivalents habitant. Document d'études supérieures (Eau Potable et Assainissement), France.

Dawood S., Sen T.K., (2012). Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid- treated pinecone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research*, 46: 1933-1946.

Debba M.B., (1998). Contribution à l'étude des boues résiduaire : intérêt agronomique et effet des polluants dans le sol et ble végétal, Mémoire de Magister, Science Agronomique, Université de Mostghanem.

Demirbas A., (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials* 167: 1-9.

Deronzier G., et Choubert J.M., (2004). Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées, Document technique FNDAE N°29, Lavoisier, Paris.

Djeddi H., (2007). Utilisation des eaux d'une station d'épuration pour l'irrigation des essences forestières urbaine. Mémoire de Magister, Sciences de la Nature et de la Vie, Université Mentouri Constantine.

Duchene P., (1990). Les systèmes de traitement des boues des stations d'épuration des petites collectivités. Documentation technique du FNDAE, N° 09: 8-9.

Dudkowski A., (2001). L'épandage agricole des boues de stations d'épuration d'eaux usées urbaines. *Courrier de l'environnement de l'INRA*, N°41: 134-135.

Elayadi, D., Bouamrane, A., Chabannet, M. et Barna, L., (2005). Caractérisation physico-chimique et valorisation en bâtiment et travaux publics des cendres issues de l'incinération des boues de papeterie. Thèse de Doctorat, Risque et Environnement, Université de Grenoble.

Faby J.A., et Brissaud F., (1997). L'utilisation des eaux usées épurées en irrigation. Office International de l'Eau.

FAO. (1992). Wastewater treatment and use in agriculture. Bulletin FAO d'irrigation et de drainage N° 47, Rome.

FAO. (2003). L'irrigation avec les eaux usées traitées. Manuel d'utilisation. Bureau Régional pour le Proche Orient et l'Afrique du Nord. Caire Egypte.

Franck., R ., (2002). Analyse des eaux, Aspects réglementaires et techniques, Scérén CRDP Aquitaine, 165-239.

Fripiat, J., (1960). Application de la spectroscopie infra-rouge à l'étude des minéraux. *Bulletin du Groupe Français des Argiles* (12-7): 25-41

Fytianos K., Kotzakioti A., (2005). Sequential fractionation of phosphorus in lake sediments of northern Greece. *Journal of Environmental Monitoring and Assessment*, 100: 191-200.

Gamarasni M.A., (1984). Utilisation agricole des boues d'origines urbaines,

AFEE, Paris.

Gasco G., Blanco C.G., Guerrero F., Mendez Lazaro A.M. (2005). The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74 (1–2): 41-420.

Guibelin E., (2007). Lutte contre la pollution des eaux - traitement des boues d'épuration. *Revue techniques de l'ingénieur*, 1450: 1-15.

Guivarch A., (2001). Valeur fertilisante à court terme du phosphore des boues de stations d'épuration urbaines. Thèse de Doctorat, Sciences Agronomiques, INPL.

Guy A. (2003). Les boues d'épuration et leurs perspectives de gestion en Île-de-France, Rapport CESR.

Hamaidi F., Zahraoui R., Hamaidi M S., Megateli S., Bengherbia A et Kais H., (2012). Epuration des eaux usées domestiques par les boues activées: Etude de la performance d'une STEP dans la wilaya de Médéa (Nord-Ouest de l'Algérie). *Journal of Science Lib Editions Mersenne* 4: 4706-4715.

Huang, G.F., Wong J.W.C., WU Q.T., and Nagar B.B., (2006). Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust. *Journal of Waste Management*, 24: 805-813.

Jamonet B., (1987). Le traitement des boues résiduaires. Université des sciences et technique du Languedoc. Montpellier.

Jonsson A., (1997). Fe and Al sedimentation and their importance as carriers for P, N and C in a large humic lake in northern Sweden. *Journal of Water Air Soil Pollution*, 99: 283-295.

Jouraiphy A., Amir S., El Gharous M., Revel J.C. & Hafidi M., (2005). Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 56: 101-108.

Journal Officiel de la République Algérienne n° 60 (2006)., Loi n° 05/12 du 04 Août 2006 relative à l'eau. 18p.

Karoune S., (2008). Effets des boues résiduaires sur le développement des semis du chêne liège (*Quercus suber* L). Mémoire de Magister, Sciences de la Nature et de la Vie, Université Mentouri Constantine.

Kendouci M.A., Kharroubi B., Maazouzi A., Bendida A., (2013). Study of physic chemical quality of wastewater discharged into the natural environment the case of Bechar River Algeria. *Energy Procedia* 36: 287-292.

Koller E., (2004). Traitement des pollutions industrielles. Eau air – déchets -sols - boues. Dunod.

Lazarova V., Gaid A., Rodriguez, Gonzales J., Alday A.J., (2003). L'intérêt de la réutilisation des eaux usées: analyses d'exemples mondiaux. *Techniques, Sciences et Méthodes*. Paris n°9.

Leclech B., (2000). Agronomie « des bases aux nouvelles orientations ». Edition Synthèses Agricole, Bordeaux.

Liu S.X., Chen X., Chen X.Y., Liu Z.F., Wang H.L. (2007). Activated carbon with excellent chromium (VI) adsorption performance prepared by acid-base surface

- modification. *Journal of Hazardous Materials*, 141: 315-319.
- Malik R., Ramteke D.S., Wate S.R. (2007).** Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Journal of Waste Management*, 27: 1129-1138.
- Martin G., (1987).** Point sur l'épuration et traitement des effluents; (eau, air), V3, Lavoisier Paris.
- Mathian R., (1986).** Les procédés physico-chimiques d'épuration des eaux usées urbaines. Documents techniques I.R.C.H.A, N° 17, Paris.
- Maurer M., and Boller M., (1998).** Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal, 4th Kollekolle Seminar on Activated Sludge Modelling, Denmark.
- Metahri M.S. (2012).** Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes cas de la STEP est de la ville de Tizi-Ouzou, Thèse de doctorat, en Agronomie, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.
- Morel J.L., (1977).** Contribution à l'étude des boues résiduaire dans le sol. Thèse de Doctorat, Université de Nancy.
- Nakib M., (1986).** Contribution à l'étude des possibilités d'utilisation des eaux usées et des boues d'épuration dans l'agriculture Thèse de Magistère, INA, Alger.
- Noble C., (1997).** Traiter et valoriser des boues ménagères et des boues d'épuration, Dossier, Saint-Maurice: OTV.
- OMS., (1989).** L'utilisation des eaux usées en agriculture et en aquaculture: recommandations à avisées sanitaires. Organisation Mondiale de la Santé. Rapport Technique N° 778, Genève.
- Ouali M.S., (2001).** Cours de procédés unitaires biologiques et traitement des eaux. Office des Publications Universitaires, Alger.
- Oubadi M., (2012).** Etude de performance d'un procédé d'épuration oxylag "cas du lagunage de la ville de Mekmen Ben Ammar wilaya de Naama. Mémoire de Magister, Université d'Oran.
- Pommel B., (1981).** La valorisation agricole des déchets: les boues résiduaire urbaines INRA, France.
- Prevot H., (2000).** La récupération de l'énergie issue du traitement des déchets. Rapport du Conseil général des mines, France.
- Ramdani N., (2007).** Contribution à l'étude des boues urbaines de la station d'épuration des eaux résiduaire. Effet sur la fertilité d'un sol sableux. Mémoire de Magister, Science de l'Environnement et Climatologie, Université d'Oran.
- Ramdani., (2015).** Transformation de la matière organique au cours du co-Compostage de boues de station d'épuration et de déchet verts: Approche expérimentalr pour une production durable de compost. Thèse de Doctorat, Chimie physique, Université Ahmed Ben Belle Oran 1.
- Ros A., Lillo-Rodenas M.A., Canals-Batlle C., Fuente E., Montes- Moran M.A., Martin M.J., Linares-Solano A., (2006).** High surface area materials prepared from

- sewage sludge-based precursors. *Chemosphere* 65 (1): 132-140.
- Satin M., Selmi B., (2006).** Guide technique de l'assainissement, Le Moniteur, Paris.
- Smith K.M., Fowler G.D., Pullket S., Graham N.J.D., (2009).** Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research* 43: 2569-2594.
- Straub, T.M. and Chandler, D.P., (2003).** Towards a unified system for detecting waterborne pathogens. *Journal of Microbiological Methods* 53 (2): 185-197.
- Tang L., Yang G., Zeng G., Cai Y., Li S., Zhou Y., Pang Y., Liu Y, Zang Y., Luna B.J., (2014).** Effective removal of Cr (VI) through adsorption and reduction by magnetic mesoporous carbon incorporated with polyaniline. *Chemical Engineering*, 239: 114-122.
- Tay, J.H., Chen, X.G., Jeyaseelan, S., Graham, N. (2001).** A comparative study of anaerobically digested and undigested sewage sludges in preparation of activated carbons. *Chemosphere* 44 (1): 53-57.
- Thomas, O. (1995).** Métrologie des eaux résiduaires, Lavoisier, Paris.
- Thomazeau R., (1981).** Station d'épuration, eau potable, eaux usées: précis théorique et technologique, Technique et Documentation, Paris.
- UNESCO, (2017).** Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau.
- Urbain F., (2010).** Impacts des eaux pluviales urbaines sur les eaux souterraines dans les pays en développement – mécanismes de transfert des métaux lourds à travers un sol modèle de port-au-prince, Haïti. Thèse de Doctort, Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain, Université Quisqueya (Haïti), France.
- Vaillant J.R., (1974).** Perfectionnement et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires: eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles. Eyrolles, Paris.
- Werther J., Ogada T. (1999).** Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 25: 55-116.
- Xie, C., Tang J., Zhao J., Wu D., Xu X., (2011).** Comparison of phosphorus fractions and alkaline phosphatase activity in sludge, soils, and sediments. *Journal of Soils Sediments* 11 (8): 1432-1439.
- Yangsheng L., Sifang K., Yaqiong L. Z., (2009).** Novel technology for sewage sludge utilization: Preparation of amino acids chelated trace elements (AACTE) fertilizer. *Journal of Hazardous Materials*, 171: 1159-1167.
- Yuning Yang., Huan LI., Jinyi Li., (2014).** Variation in humic and fulvic acids during thermal sludge treatment assessed b size fractionation, elementary analysis, and spectroscopic methods. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 6: 854-862.
- Zeghoud, M.S., (2014).** Etude de système d'épuration des eaux usées urbaines par lagunage naturel de village de méghibra, Mémoire de Magistère, Sciences et Technologie, Université d'El Oued.
- Zhang, F.-S., Nriagu, J.O., Itoh, H. (2005).** Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research*, 39 (2-3):

389-395.

Zhao N., Wei N., Li J., Qiao Z., Cui J., He F., (2005). Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI). Chemical Engineering Journal, 115: 133-138.

Annexes

Annexe 1

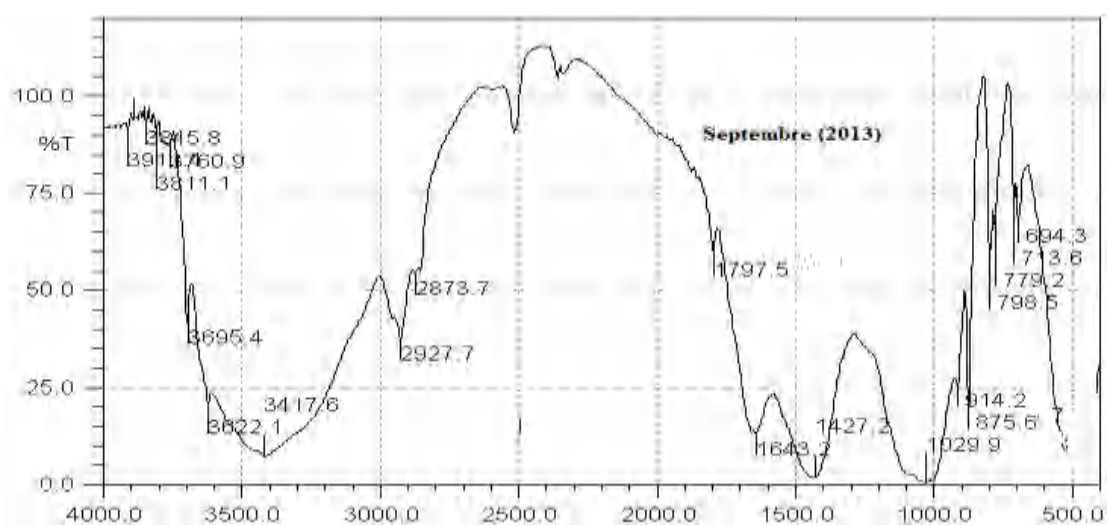
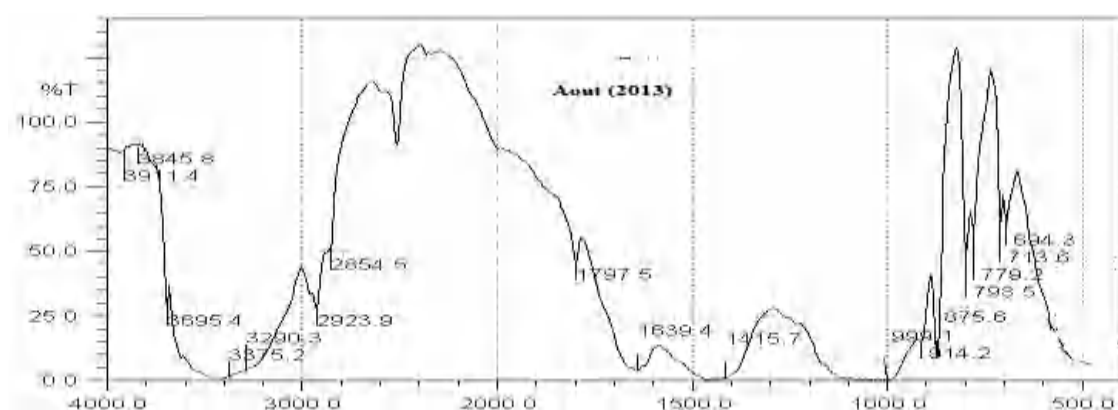
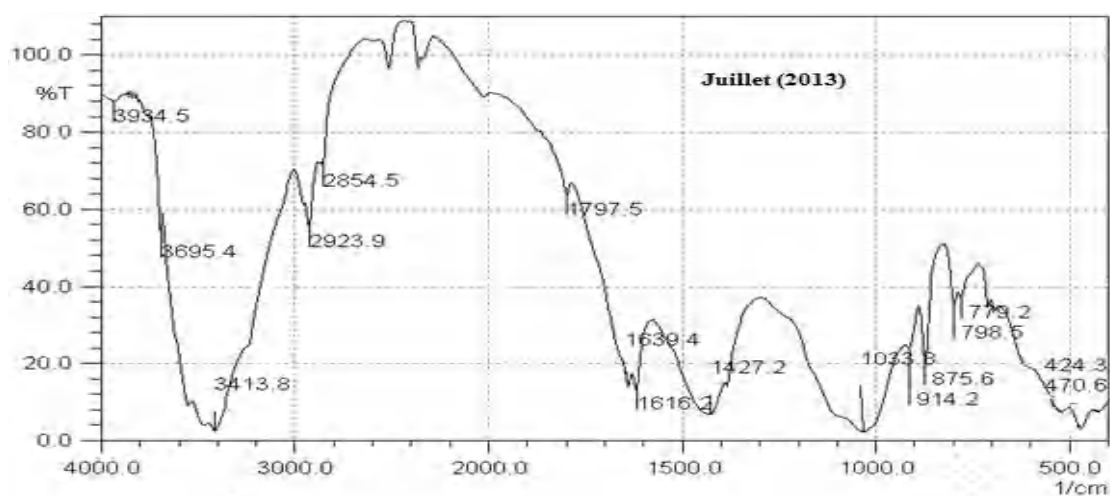
Caractérisation physicochimique des eaux usées brutes de la station d'épuration
de Sidi Merouane

	Février	Mars	Avril	Mai
T°(c)	15,5 ± 0,86	15,68 ± 1,33	18,37 ± 1,35	20,21 ± 1,22
pH	8,52 ± 0,03	8,31± 0,19	8,18 ± 0,05	8,20 ± 0,04
CE (µs/cm)	2953 ± 17,6	3065,5± 18,5	3221,6 ±125,5	3156 ± 64
DCO (mg/L)	955,8 ± 13,6	637,6 ± 18,5	793,33 ± 33,1	378,13± 6,4
DBO₅	268,33 ± 9,8	236,36±6,9	300,90 ± 9,5	152,93± 9,8
NO₂⁻(mg/L)	6,35 ± 2,5	7,85 ± 3,8	9,2 ± 2,9	6,8 ± 3,2
NO₃⁻(mg/L)	4,87 ± 1,8	8,68 ± 3,4	7,29 ± 2,1	5 ± 2,18
NH₄⁺ (mg/L)	42,74 ± 4,6	37,11 ± 9,9	50,04 ± 14,35	49,84 ± 7,6
NT (mg/L)	151,5±3,9	155,25± 20,1	156,71 ± 4,87	140,57±13,5
P-PO₄ (mg/L)	0,261±0,11	0,21± 0,06	0,15 ± 0,07	4,10 ± 1,97

Les résultats sont exprimés en moyenne ± écart-type ($26 \leq n \leq 28$).

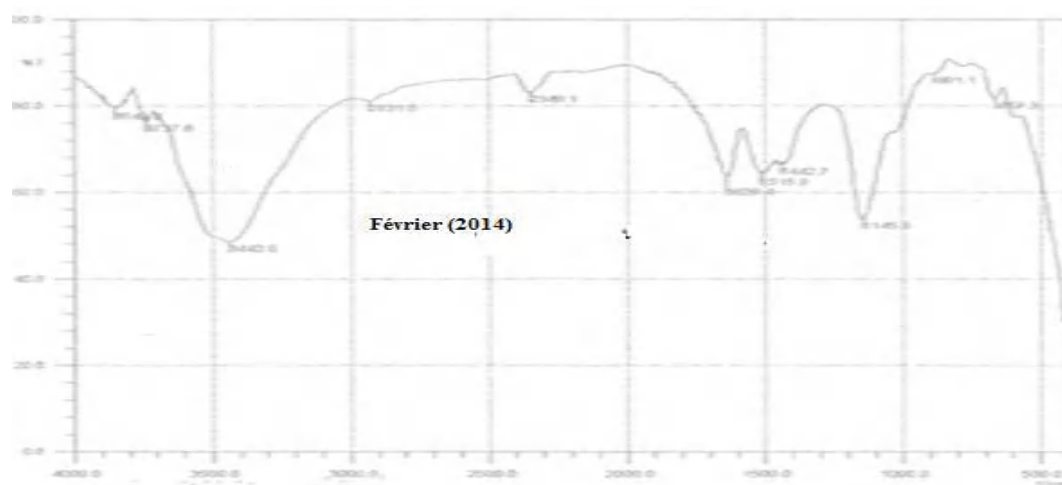
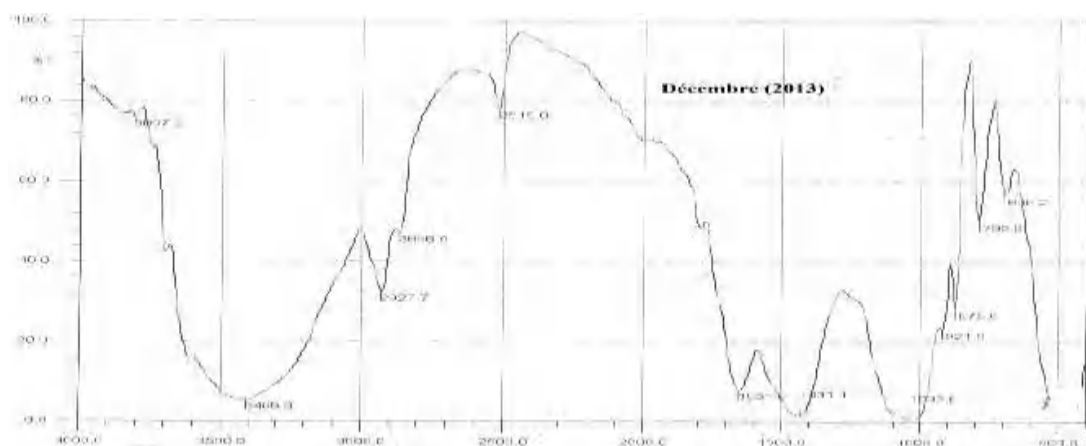
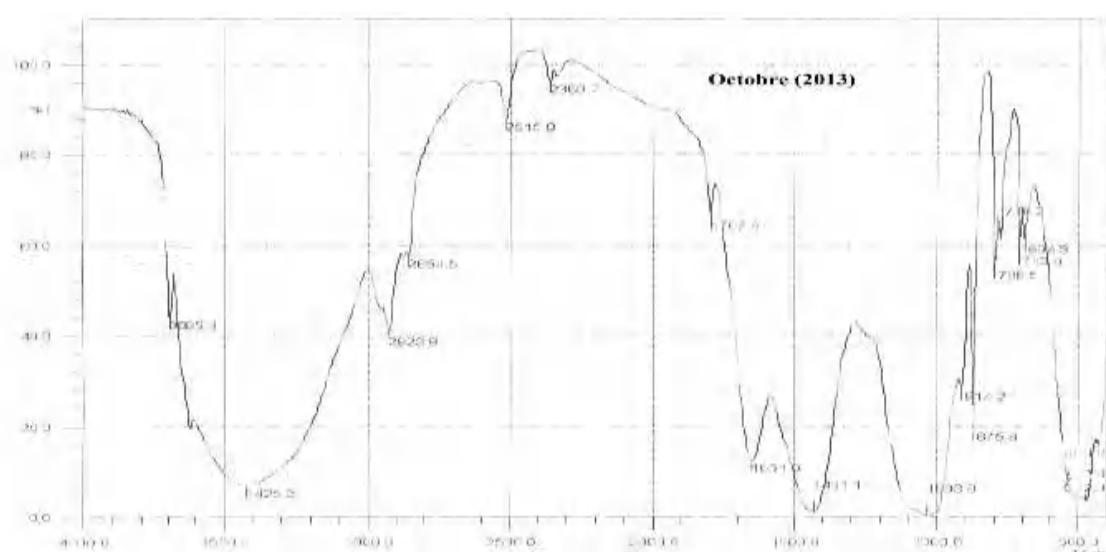
Annexe 2

Spectres IR des échantillons de boues de la station d'épuration de Sidi Merouane



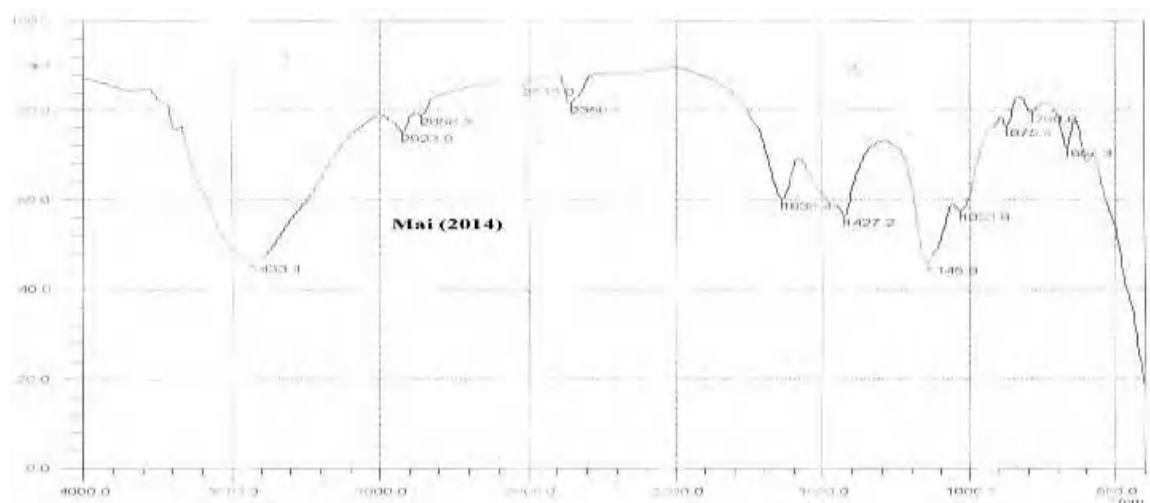
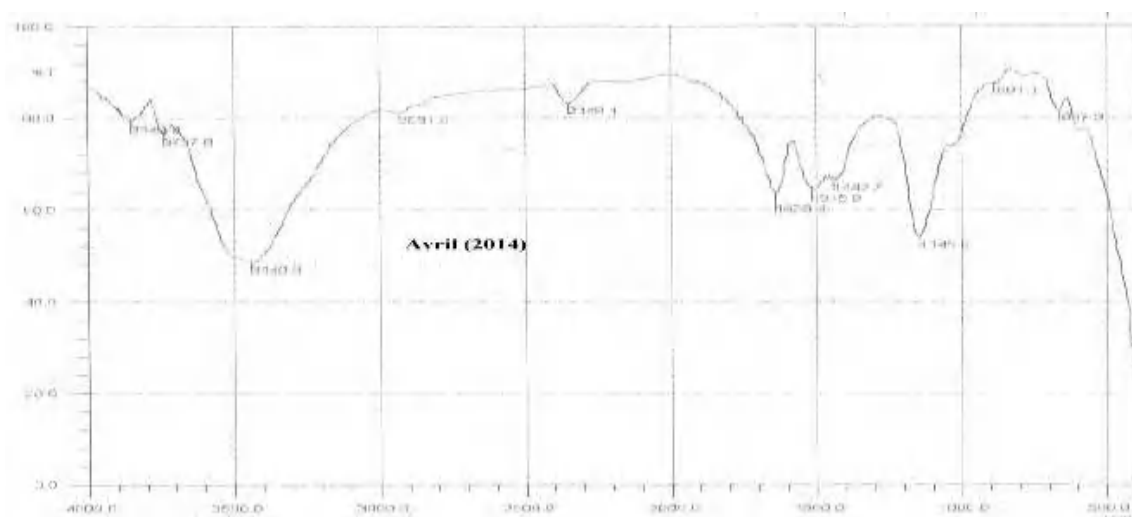
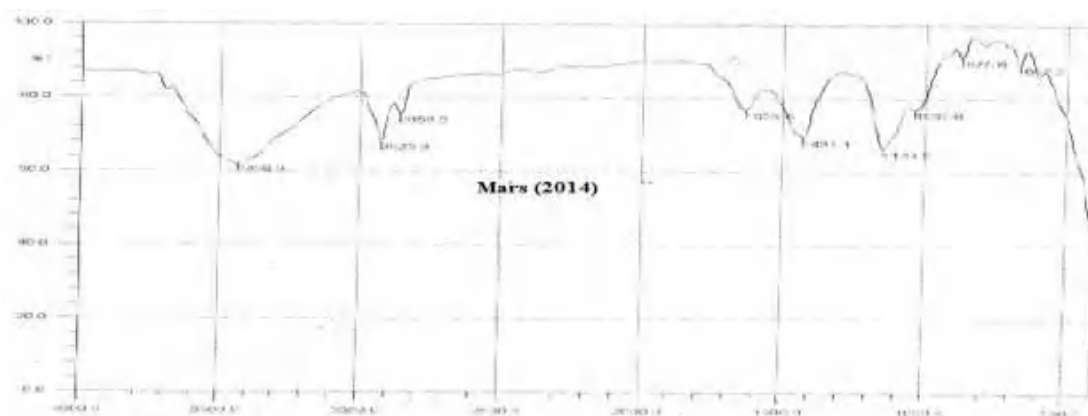
.../...

.../...



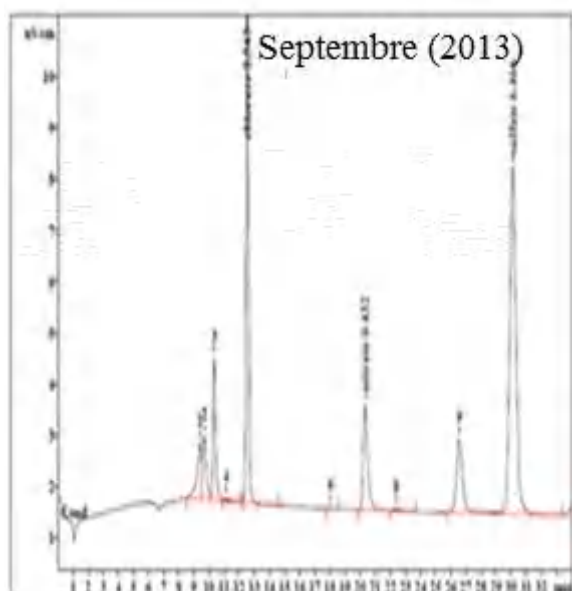
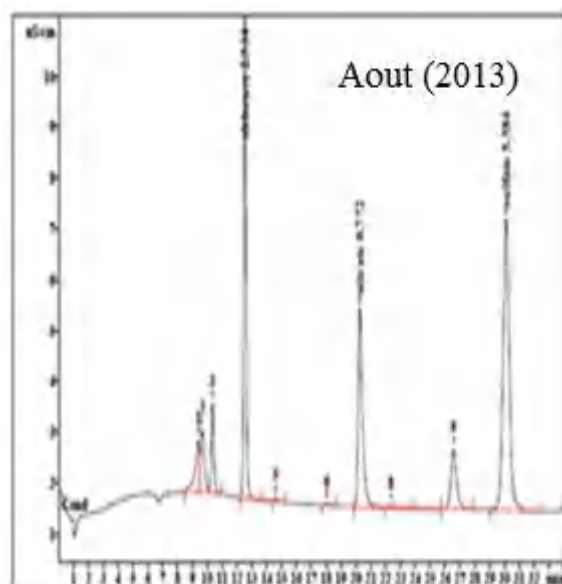
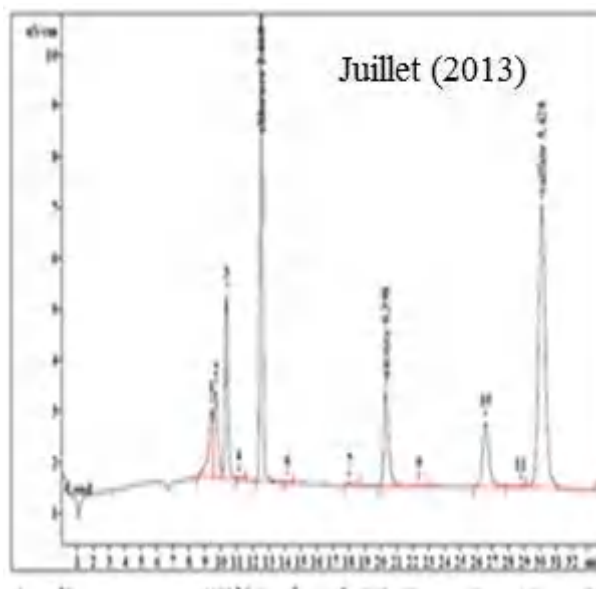
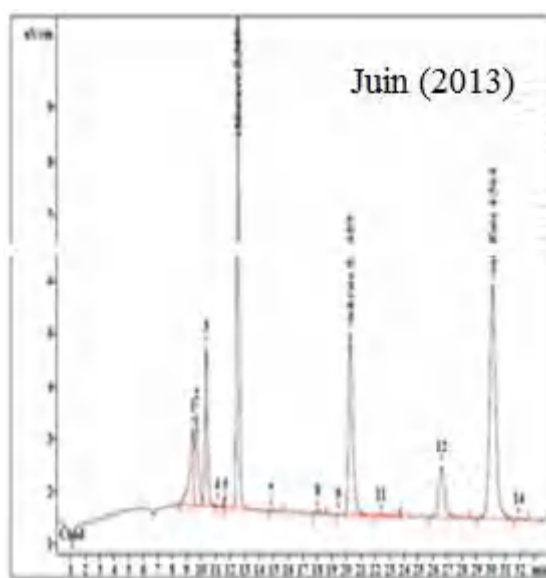
.../...

.../...



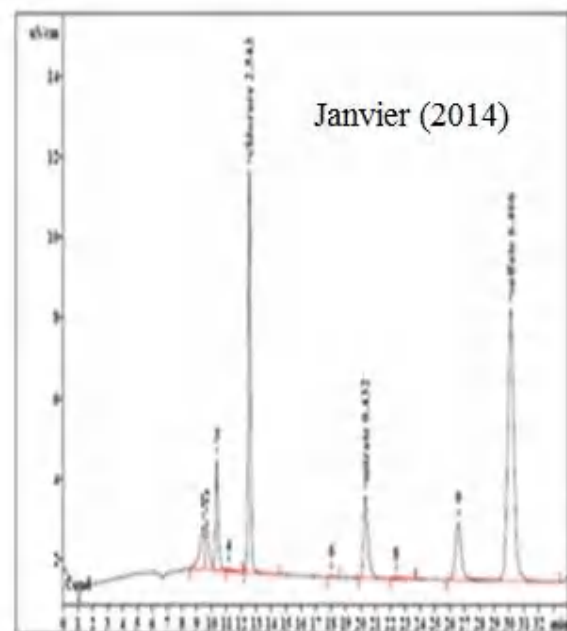
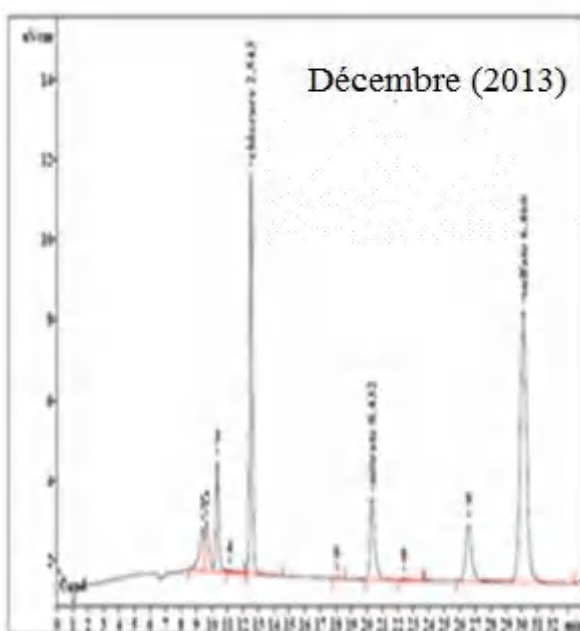
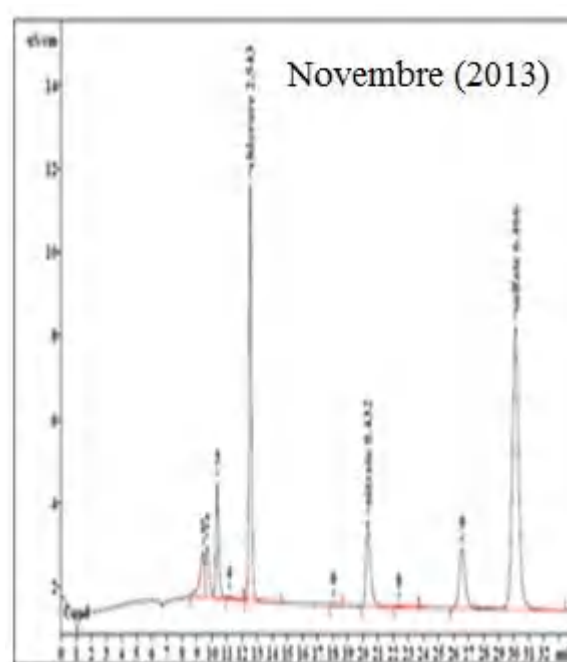
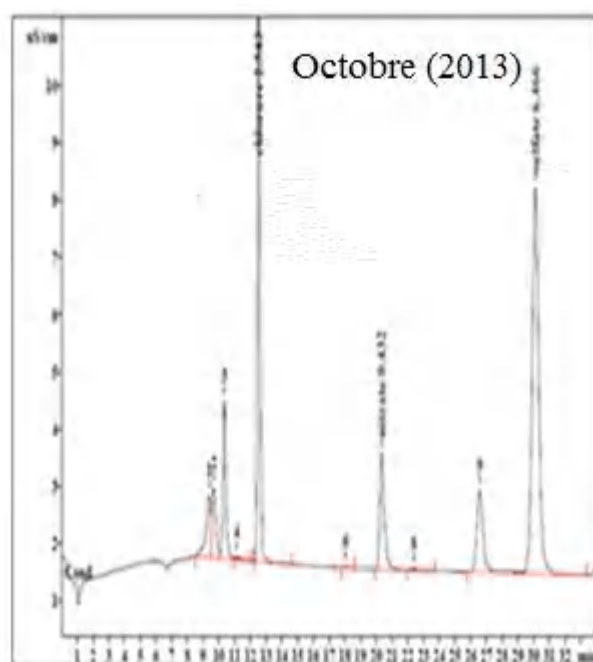
Annexe 3

Dosage des ions chlorure et sulfate dans les boues de la station de Sidi Merouane (Spectres de chromatographie ionique)



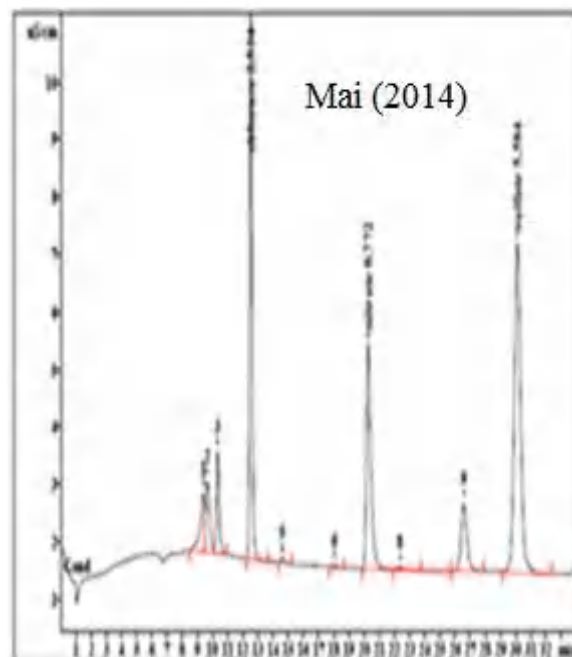
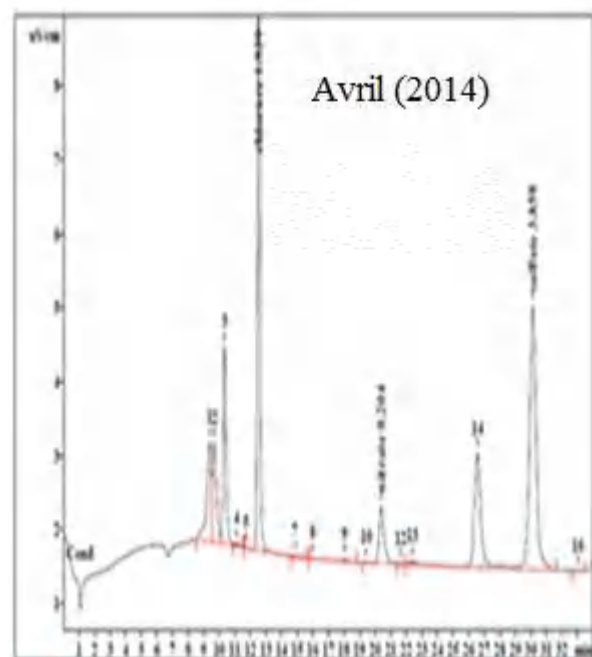
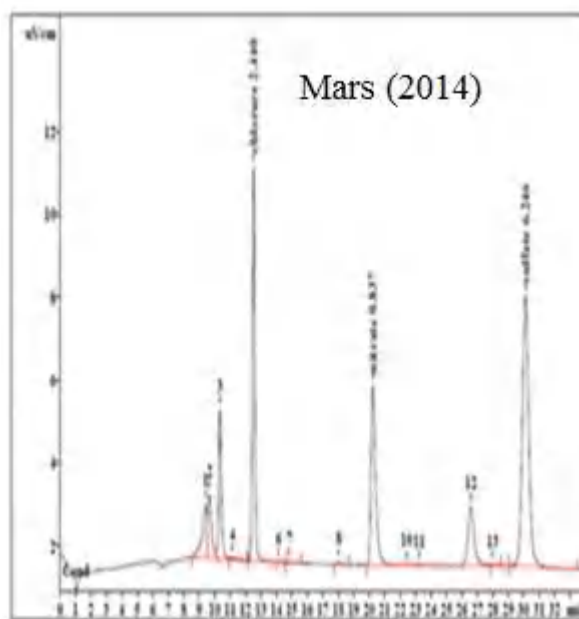
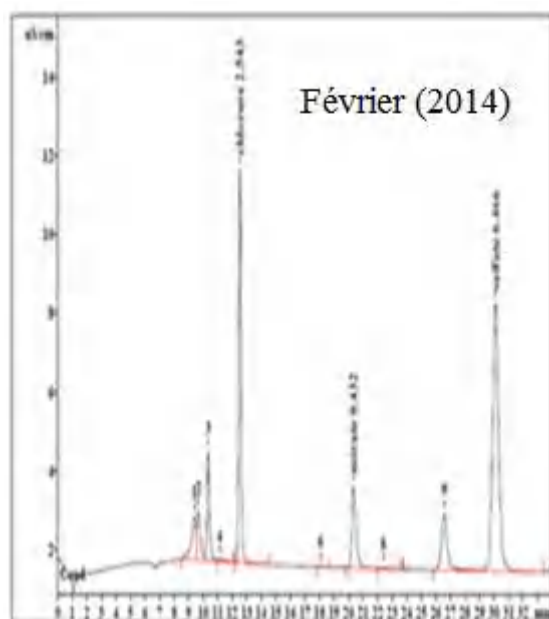
.../...

.../...



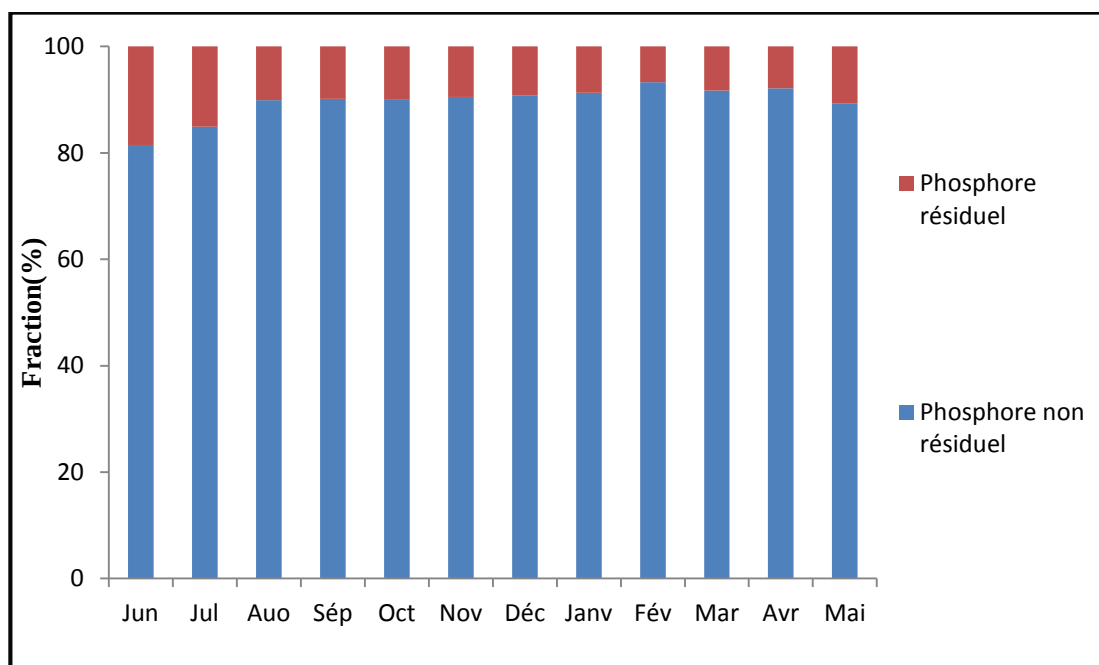
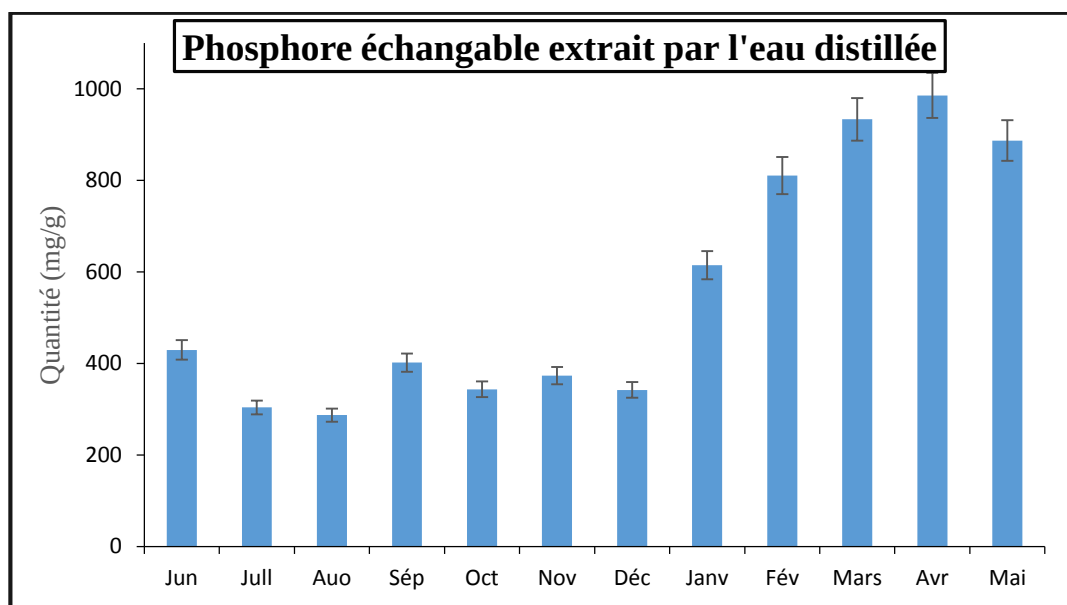
.../...

.../...



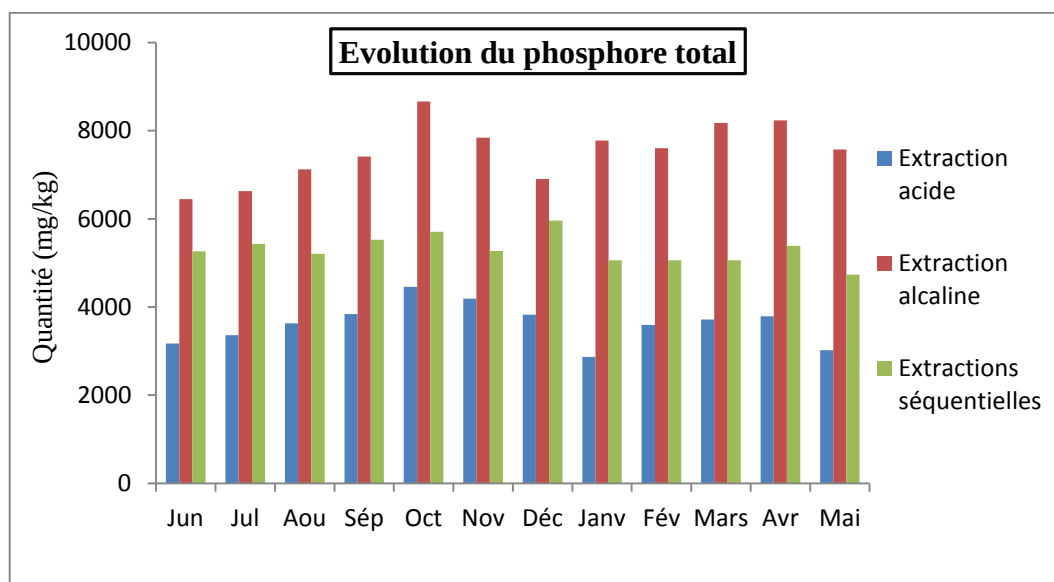
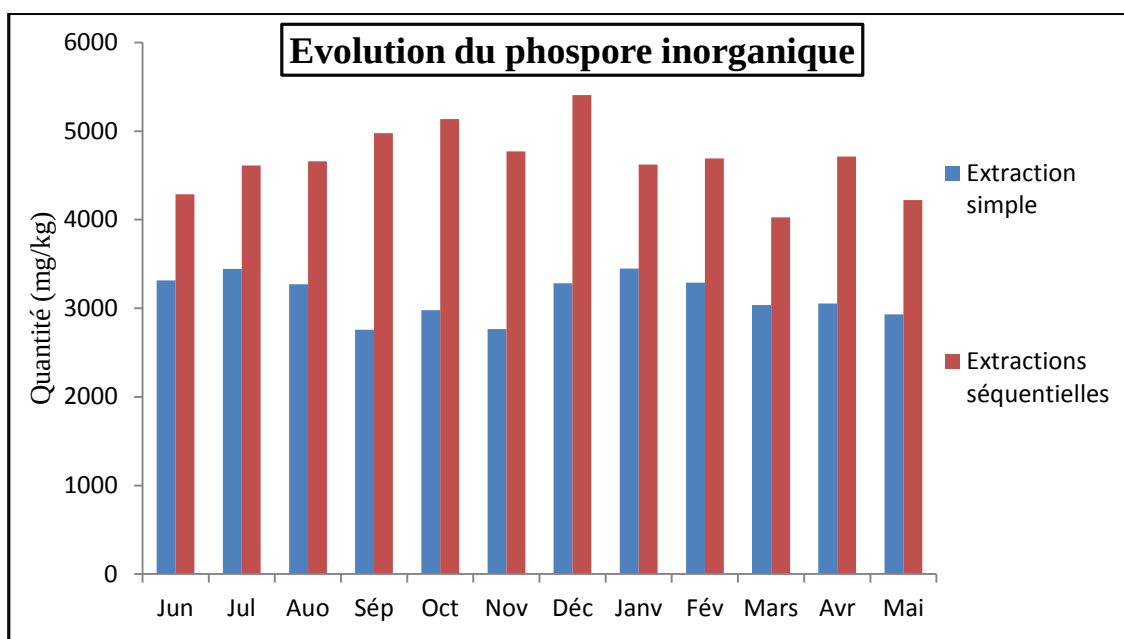
Annexe 4

Spéciation du phosphore dans les boues résiduaire de la station d'épuration de Sidi Merouane



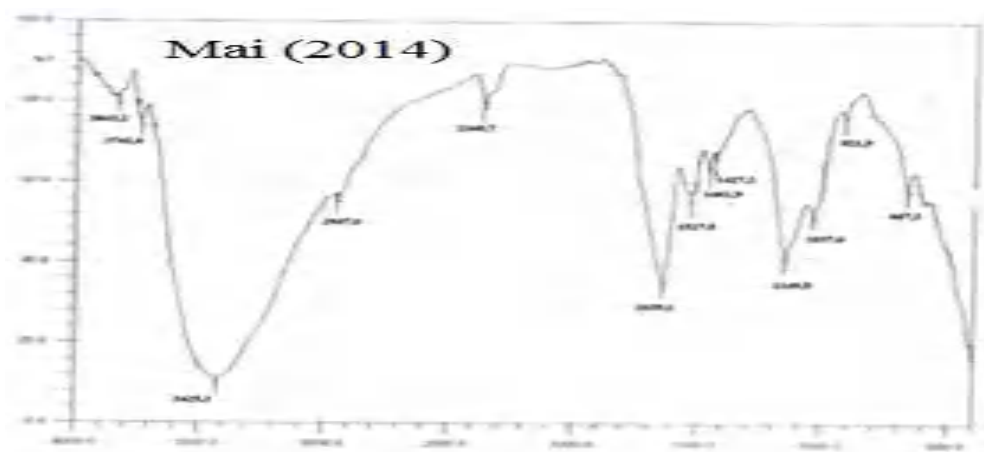
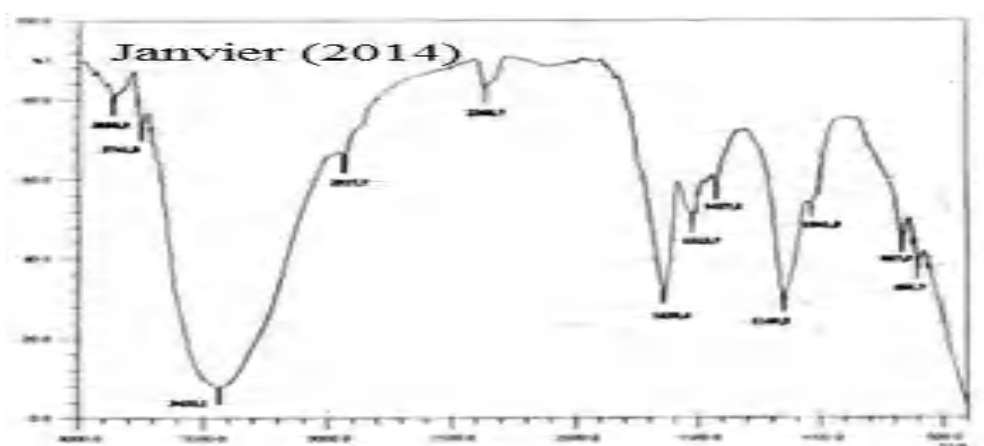
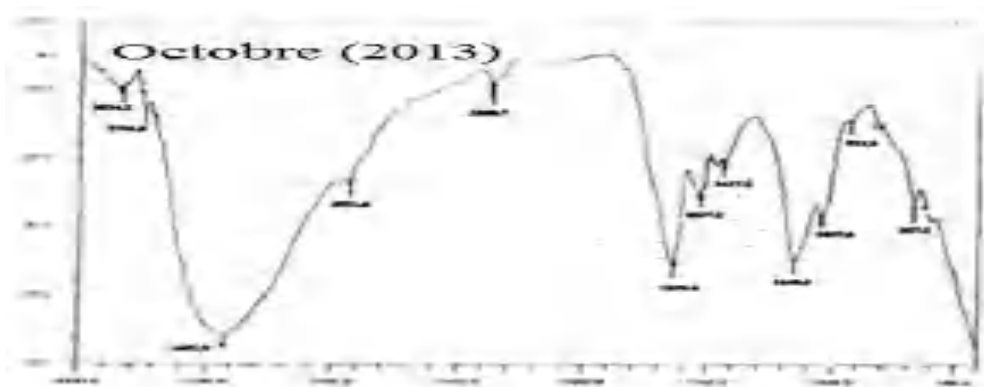
.../...

.../...



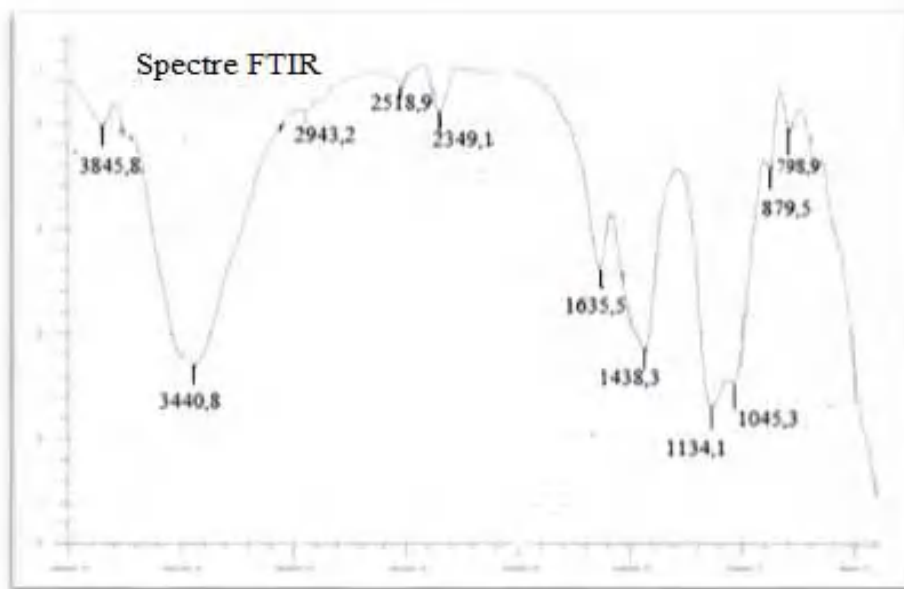
Annexe 5

Spectres FTIR des acides humiques des boues de la station de Sidi Merouane

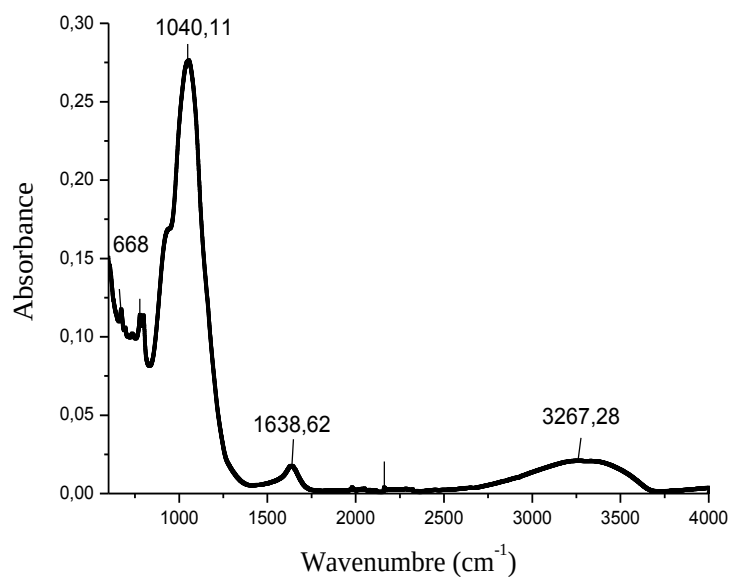


Annexe 6

Spectres FTIR des charbons préparés



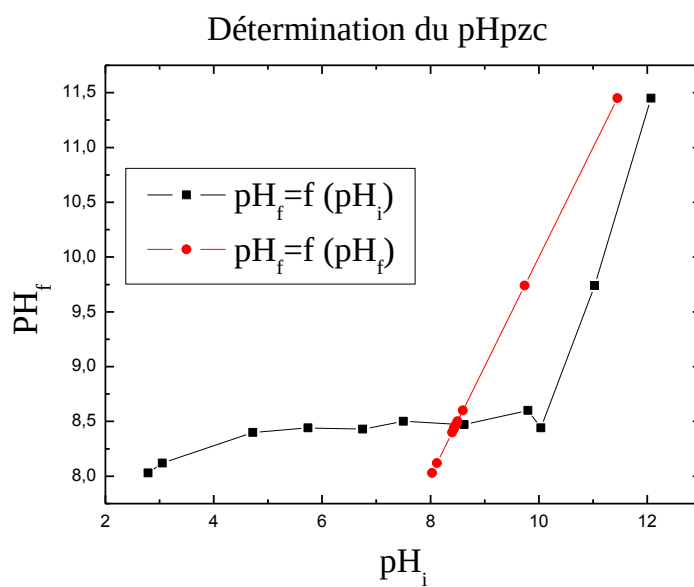
Charbon préparé par calcination à 550 °C



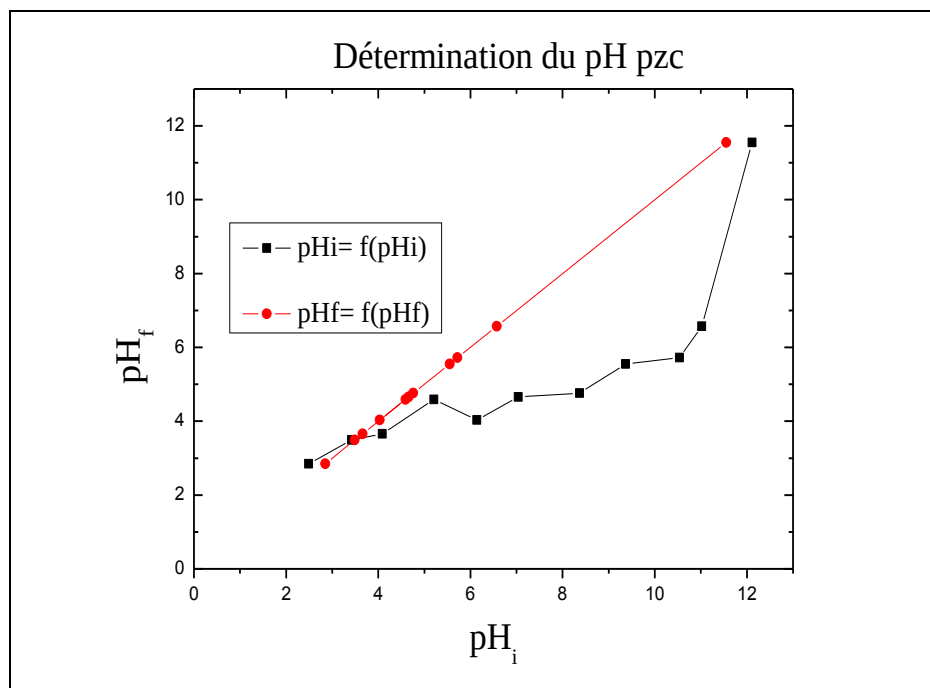
Charbon actif préparé par activation chimique

Annexe 7

pH_{PZC} des charbons préparés



Charbon préparé par calcination à 550 °C



Charbon actif préparé par activation chimique

Annexe 8

Cinétique de diffusion intra particulaire de l'élimination du NET par le charbon actif préparé par activation chimique

