

N° d'ordre : 95/2018-C/GP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène

Faculté De Génie Mécanique Et Génie Des Procédés



THESE

Présentée pour l'obtention du **diplôme** de **DOCTORAT L.M.D**

En : **GENIE DES PROCEDES**

Spécialité : **EAU-ENERGIE-ENVIRONNEMENT**

Par : **KHELIF Khadidja**

Thème

VALORISATION DES SOUS-PRODUITS INDUSTRIELS DANS LE TRAITEMENT DES EAUX USEES

Soutenue publiquement, le / / , devant le jury composé de :

M	ABDESSEMED Djamel	Professeur, USTHB, Alger	Président
Mme	REZZAZ YAZID Hynda	Professeur, USTHB, Alger	Examinatrice
M	LOUNICI Hakim	Professeur, Université de Bouira	Examineur
Mme	HAMMOUDI SALEM Zineb	Professeur, USTHB, Alger	Directrice de thèse
Mme	BOUMEHDI TOUMI Leila	Professeur, USTHB, Alger	Invitée

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé dans le Laboratoire des Sciences du Génie Des Procédés Industriels à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène.

J'exprime toute ma reconnaissance à Mme le Professeur K. ALLIA, pour m'avoir acceptée au sein de son équipe, pour la confiance qu'elle m'a témoignée et ses encouragements tout au long de ce travail.

A l'issue de la rédaction de cette recherche, je suis convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de « *l'apprenti chercheur* ».

En premier lieu, je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à ma Directrice de thèse, Professeur Z. SALEM HAMMOUDI, sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris. Ils ont été et resteront les moteurs de mon travail de chercheur. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié son respect sans faille des délais serrés de relecture des documents que je lui ai adressés. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr ABDESSEMED Djamel, Professeur à l'USTHB pour avoir accepté de présider mon jury

Je remercie également Mr LOUNICI Hakim, Professeur à l'université de Bouira, ainsi que Mme YAZID REZZAZ Hynda, Professeur à l'USTHB, d'avoir pris de leur temps pour juger cette thèse.

Je souhaiterais exprimer ma gratitude au Professeur BOUMEHDI TOUMI Leila pour son accueil chaleureux à chaque fois que je l'ai sollicité, ses multiples encouragements et son soutien illimité.

Ces remerciements ne seraient pas complets, sans que je remercie Mme W. BENHABILES, Mme F. BENTAHAR et Mr A. MOUHEB, pour leur soutien moral et pour toute l'aide matérielle qui m'a permis de mener à bien mon travail.

J'adresse également toute ma reconnaissance au personnel technique et administratif de l'unité d'incinération d'ECFERAL, pour leur disponibilité et leur aide dans la récupération des résidus d'incinération et pour l'analyse de la Fluorescence X sur le matériau brut.

Je tiens aussi à remercier les responsables et personnel de la STEP de BARAKI pour nous avoir permis de prélever l'effluent d'eaux usées urbaines.

Je tiens à adresser un immense MERCI à tous mes collègues, qui ont toujours accepté de donner un coup de main quand c'était nécessaire, en particulier ceux du Hall de Technologie. Je remercie tous Ceux qui ont contribué à l'élaboration de cette thèse.

Je ne saurais terminer sans remercier toutes ces personnes dans l'ombre dont la contribution à mon travail est non négligeable, les Responsables administratifs, les Techniciens et tout le personnel du Hall de Technologie.

Et enfin MERCI à toutes les personnes que je n'ai pas citées et qui se reconnaîtront dans ces quelques lignes.

Ma reconnaissance va à ceux qui ont plus particulièrement assuré le soutien affectif de ce travail doctoral : Famille et amis qui, avec cette question récurrente, « quand est-ce que tu la soutiens cette thèse ? », bien qu'angoissante en période fréquente de doutes, m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final.

Ma tante et sa famille pour leurs accueils réguliers dans leur petite maison sur Alger; en m'offrant tout leur hospitalité chaleureuse, ils m'ont permis d'effectuer mes recherches dans les meilleures conditions possibles.

Mes chers frères qui m'ont apporté aide, soutiens et contribué à la réalisation de ce travail.

Enfin, mon cher époux pour son soutien quotidien indéfectible et son enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux comme de la vie en général.

Pour clore ces remerciements, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse particulièrement toute mon affection à mes parents, leur présence et leurs encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais. Leur intelligence, leur confiance, leur tendresse, leur amour me portent et me guident tous les jours. Merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
 ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE 	
CHAPITRE I : LES PRODUITS PHARMACEUTIQUES PERIMES ET RESIDUS D'INCINERATION	
Introduction	5
I.1. Les déchets pharmaceutiques.....	5
I.1.1. Non dangereux	5
I.1.2. Potentiellement dangereux	5
I.1.3. Dangereux	5
I.2. Estimation des quantités des produits pharmaceutique périmés	5
I.3. Traitement des déchets pharmaceutiques.....	6
I.4. Incinération des produits pharmaceutiques périmés	8
I.4.1. Opération de transport	8
I.4.2. Opération de tri	8
I.4.3. Opérations de déconditionnement et reconditionnement	8
I.4.4. Incinérateur	9
I.5. Résidus d'incinération	10
I.5.1. Cendres volantes	10
I.5.2. Mâchefers	11
I.6. Propriétés des mâchefers.....	11
I.6.1. Caractéristiques physiques des mâchefers.....	11
I.6.1.1. Aspect général et granulométrie.....	11
I.6.1.2. Humidité	11
I.6.1.3. Masse volumique.....	11
I.6.1.4. pH.....	12
I.6.2. Caractéristiques chimiques des mâchefers	13
I.6.2.1. Composition élémentaire et chimique.....	13
I.6.2.2. Composition minéralogique.....	14
I.7. Valorisation des résidus d'incinération	14
Conclusion.....	15

CHAPITRE II : POLLUTION DES EAUX PAR L'AZOTE ET LE PHOSPHORE ET PROCEDES DE TRAITEMENT

Introduction	16
II.1. Pollution des eaux par l'azote et le phosphore	16
II.1.1. Pollution par l'azote	16
II.1.2. Pollution par le phosphore	18
II.2. Eutrophisation	18
II.2.1. Définition	18
II.2.2. Processus d'eutrophisation	19
II.2.3. Lutte contre l'eutrophisation.....	20
II.3. Traitement des eaux usées polluées par l'azote et le phosphore.....	20
II.3.1. Procédé biologique	20
II.3.1.1. L'élimination de l'azote des eaux	20
II.3.1.2. L'élimination du phosphore des eaux	21
II.3.2. Procédés physico chimique	22
II.4.2. Précipitation chimique	22
II.4.3. Echange d'ions et adsorption.....	22
Conclusion.....	25

CHAPITRE III : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

Introduction	26
III.1. Adsorption	26
III.1.1. Adsorption physique	26
III.1.2. Adsorption chimique	26
III.2. Les adsorbants	27
III.2.1. Adsorbants utilisés dans la dépollution des eaux	28
III.2.2. Adsorbants à faible coût	30
III.3. Facteurs influençant l'adsorption	31
III.4. Cinétique d'adsorption et processus de diffusion	32
III.5. Mode d'adsorption.....	33
III.5.1. Adsorption en mode batch et modélisation	33
III.5.1.1. Isothermes d'adsorption	34
III.5.1.2. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	35

III.5.1.2.1. Modèle de Langmuir	36
III.5.1.2.2. Modèle de Freundlich	37
III.5.1.2.3. Modèle de Temkin	38
III.5.1.3. Modèles cinétiques	38
III.5.1.3.1. Modèle pseudo-premier-ordre	38
III.5.1.3.2. Modèle pseudo-second ordre	39
III.5.1.3.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	39
III.5.1.4. Thermodynamique de l'adsorption	40
III.5.2. Adsorption en mode continu et modélisation	41
III.5.2.1. Modèle d'Adam's-Bohart	43
III.5.2.2. Modèle de Thomas	43
III.5.2.3. Modèle de LFDQ	44
Conclusion	45

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES

Introduction	47
IV.1. Echantillonnage des résidus d'incinération	47
IV.2. Techniques de traitements des résidus d'incinération	48
IV.3. Caractérisation des résidus d'incinération	50
IV.4. Méthode analytique des solutions	50
IV.5. Protocole expérimental pour l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates	51
IV.5.1. Mode discontinu	51
IV.5.2. Mode d'écoulement continu sur colonne à lit fixe	52
IV.6. Application sur un effluent réel	54

CHAPITRE V : CARACTERISATION DES RESIDUS D'INCINERATION

Introduction	55
V.1. Caractérisations physiques	55
V.1.1. Examen visuel	55
V.1.2. Humidité	55
V.1.3. Analyse granulométrique	56

V.1.4. Surface spécifique	56
V.1.5. Masse volumique et Volume poreux	56
V.1.6. Morphologie	57
V.2. Caractéristiques chimiques	58
V.2.1. pH de charge zéro	58
V.2.2. Groupements fonctionnels par Infrarouge à transformée de Fourier	58
V.2.3. Composition chimique	61
V.3. Caractéristiques minéralogiques	61
V.4. Lixiviation des résidus d'incinération	63
Conclusion	64

CHAPITRE VI : ADSORPTION SIMULTANEE DE L'AMMONIUM ET DES PHOSPHATES PAR LES RI-T EN MODE BATCH

Introduction	66
VI.1. Techniques de modification des résidus d'incinération	66
VI.2. Effet du temps de contact	68
VI.3. Effet de la quantité d'adsorbant	73
VI.4. Effet de la concentration initiale de l'ammonium et des phosphates.....	74
VI.5. Isotherme d'adsorption	75
VI.6. Effet du pH	78
VI.7. Effet de la température	80
VI.8. Application du procédé sur les effluents des eaux usées urbaines	83
VI.2. Mécanisme d'élimination	84
Conclusion	89

CHAPITRE VII : ADSORPTION SIMULTANEE DE L'AMMONIUM ET DES PHOSPHATES SUR UN LIT FIXE DE RI-TRAITES EN MODE CONTINU

Introduction	90
VII.1. Etude paramétrique sur colonne des RI-T	90
VI.1.1. Hauteur du lit	92
VI.1.2. Débit d'alimentation	94
VI.1.3. Concentration initiale des polluants	96
VI.1.4. pH initial de la solution d'alimentation	98
VII.2. Application des modèles mathématiques préétablis	99

VII.3. Application du procédé d'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates en mode continu sur un effluent d'eaux usées urbaines	113
Conclusion	115
CONCLUSION GENERALE	116
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	
ANNEXES	

LISTE DES FIGURES

Figure II.1	Sources de la pollution azotée et phosphatée des eaux	16
Figure II.2	Processus de l'eutrophisation	19
Figure II.3	Procédé PHOREDOX	21
Figure II.4	Schéma d'une réaction d'échange d'ions	23
Figure III.1	Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif	32
Figure III.2	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll. (1960)	35
Figure III.3	Courbe de percée pour un lit fixe	42
Figure IV.1	Méthode par quartage pour un échantillon représentatif	48
Figure IV.2	Dispositif expérimental pour l'adsorption en continu	53
Figure V.1	Analyse granulométrique des résidus d'incinération broyés (RI)	56
Figure V.2	Images MEB des RI (A) et RI-T (B) avant et après traitement chimique	57
Figure V.3	Détermination du point de charge nulle (pH_{pzc}) des RI et RI-T	58
Figure V.4	Spectre infrarouge des résidus d'incinération bruts (RI) et traités (RI-T)	59
Figure V.5	Diffractogrammes de rayons X des résidus d'incinération broyés (RI)	62
Figure V.6	Diffractogrammes de rayons X des résidus d'incinération (RI-T)	62
Figure VI.1	Comparaison des différentes méthodes de modification des RI ...	67
Figure VI.2	Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'ammonium et des phosphates sur les RI-T	68
Figure VI.3.A	Application du modèle pseudo-premier-ordre pour l'adsorption simultanée des deux polluants sur les RI-T	70
Figure VI.3.B	Application du modèle pseudo-second-ordre pour l'adsorption simultanée des deux polluants sur les RI-T	70
Figure VI.4	Application du modèle de diffusion intra-particules pour l'adsorption simultanée des deux polluants sur les RI-T	72
Figure VI.5	L'effet de la dose d'adsorbant (RI) sur l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates	73
Figure VI.6	Effet des concentrations initiales sur l'élimination simultanée de l'ammonium et des phosphates sur RI-T	74
Figure VI.7	Effet du pH sur l'élimination simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les RI-T	79
Figure VI.8	Effet de la température sur l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les RI-T	80
Figure VI.9	Détermination des paramètres thermodynamiques pour l'élimination simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les RI-T	82

Figure VI.10	Adsorption simultanée d'ammonium et de phosphate sur les effluents d'eaux usées urbaines	84
Figure VI.11	Images MEB des RI-T avant et après adsorption des deux polluants	87
Figure VI.12	Spectre infrarouge des RI-T avant et après adsorption	88
Figure VI.13	Mécanisme de l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les RI-T	89
Figure VII.1.A	Courbes de percée de l'adsorption de l'ammonium pour les différentes hauteurs de lit des RI-T	93
Figure VII.1.B	Courbes de percée de l'adsorption des phosphates pour les différentes hauteurs de lit des RI-T	93
Figure VII.2.A	Courbes de percée de l'adsorption de l'ammonium pour les différents débits d'alimentation	95
Figure VII.2.B	Courbes de percée de l'adsorption des phosphates pour les différents débits d'alimentation	95
Figure VII.3.A	Courbes de percée de l'adsorption de l'ammonium pour les différentes concentrations initiales	97
Figure VII.3.B	Courbes de percée de l'adsorption des phosphates pour les différentes concentrations initiales	97
Figure VII.4.A	Courbes de percée de l'adsorption de l'ammonium à différent pH initial de la solution	98
Figure VII.4.B	Courbes de percée de l'adsorption des phosphates à différent pH initial de la solution	98
Figure VII.5.A	Application du modèle de Thomas aux résultats expérimentaux de l'adsorption de l'ammonium pour les différentes hauteurs de lit des RI-T	103
Figure VII.5.B	Application du modèle de Thomas aux résultats expérimentaux de l'adsorption des phosphates pour les différentes hauteurs de lit des RI-T	103
Figure VII.6.A	Application du modèle de Thomas aux résultats expérimentaux de l'adsorption de l'ammonium pour les différents débits d'alimentation	104
Figure VII.6.B	Application du modèle de Thomas aux résultats expérimentaux de l'adsorption des phosphates pour les différents débits d'alimentation	104
Figure VII.7.A	Application du modèle de Thomas aux résultats expérimentaux de l'adsorption de l'ammonium pour les différentes concentrations initiales	105
Figure VII.7.B	Application du modèle de Thomas aux résultats expérimentaux de l'adsorption des phosphates pour les différentes concentrations initiales	105
Figure VII.8.A	Application du modèle de Thomas aux résultats expérimentaux de l'adsorption de l'ammonium à différent pH initial de la solution	106

Figure VII.8.B	Application du modèle de Thomas aux résultats expérimentaux de l'adsorption des phosphates à différent pH initial de la solution	106
Figure VII.9.A	Application du modèle de LDFQ aux résultats expérimentaux de l'adsorption de l'ammonium pour les différentes hauteurs de lit ..	109
Figure VII.9.B	Application du modèle de LDFQ aux résultats expérimentaux de l'adsorption des phosphates pour les différentes hauteurs de lit ...	109
Figure VII.10.A	Application du modèle de LDFQ aux résultats expérimentaux de l'adsorption de l'ammonium pour les différents débits d'alimentation	110
Figure VII.10.B	Application du modèle de LDFQ aux résultats expérimentaux de l'adsorption des phosphates pour les différents débits d'alimentation	110
Figure VII.11.A	Application du modèle de LDFQ aux résultats expérimentaux de l'adsorption de l'ammonium pour les différentes concentrations initiales	111
Figure VII.11.B	Application du modèle de LDFQ aux résultats expérimentaux de l'adsorption des phosphates pour les différentes concentrations initiale	111
Figure VII.12.A	Application du modèle de LDFQ aux résultats expérimentaux de l'adsorption de l'ammonium à différent pH initial de la solution	112
Figure VII.12.B	Application du modèle de LDFQ aux résultats expérimentaux de l'adsorption des phosphates à différent pH initial de la solution	112
Figure VII.13	Courbe de percée pour l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les RI-T en continu (Application sur les eaux usées)	114

Liste des photos

Photo I.1:	Le four NAR 5000.....	10
Photo I.2:	L'entrée du four.....	10
Photo V.1:	Résidus d'incinération.....	55
Photo V.2:	Résidus d'incinération broyés.....	55

Liste des tableaux

Tableau I.1	Liste des entreprises d'incinération en Algérie	7
Tableau I.2.	Propriétés physiques des mâchefers	12
Tableau I.3	Composition élémentaire des mâchefers	13
Tableau I.4	Composition chimiques des mâchefers	14
Tableau II.1	Concentration de l'ammonium et des phosphates dans différents effluents	18
Tableau II.2	Comparaison entre les technologies de traitement des eaux usées	24
Tableau III.1	Comparaison entre la physisorption et la chimisorption	27
Tableau III.2	Classification des pores adoptée par l'IUPAC	28
Tableau III.3	Caractéristiques des principaux adsorbants	28
Tableau III.4	Différents adsorbants à faible coût pour l'élimination de l'ammonium et des phosphates	30
Tableau IV.1	Techniques de traitement des RI et protocoles de préparation des RI-T	49
Tableau IV.2	Paramètres et Méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation des RI et RI-T	50
Tableau IV.3	Paramètres, méthodes et normes d'analyse utilisée	50
Tableau IV.4	Paramètres expérimentaux étudiés en discontinu pour l'élimination simultanée d'ammonium et de phosphore sur (RI-T)	52
Tableau IV.5	Paramètres étudiés en mode d'écoulement continu	53
Tableau V.1	Caractéristiques des résidus des RI et RI-T	57
Tableau V.2	Identification des spectres infrarouge des résidus d'incinération (RI) et traités (RI-T)	59
Tableau V.3	Composition chimique (% en poids) des RI et RI-T	61
Tableau V.4	Résultats de la lixiviation du matériau (AFNOR X31-210)	63
Tableau V.5	Composition élémentaire en mg.kg^{-1} des résidus d'incinération bruts	64
Tableau VI.1	Les différentes méthodes de traitements de RI-T	66
Tableau VI.2	Les paramètres cinétiques des modèles du pseudo-premier-ordre et pseudo-second-ordre appliqués à l'adsorption simultanée des deux polluants	71
Tableau VI.3	Modèles d'isothermes, équations et expressions linéaires	75
Tableau VI.4	Constantes pour les modèles d'isotherme d'adsorption simultanée des deux polluants RI-T	76
Tableau VI.5	Comparaison de la capacité d'adsorption maximale d'ammonium et de phosphates sur divers adsorbants	77
Tableau VI.6	Valeurs des paramètres thermodynamiques	82
Tableau VI.7	Caractéristiques des eaux usées de la ville d'Alger	83

Tableau VI.8	Composition chimique de l'RI-T avant et après l'adsorption simultanée des deux polluants	84
Tableau VII.1	Paramètres de colonne pour l'adsorption simultanée de l'ammonium (A) et des phosphates (B) sur lit fixe de RI-T pour différentes conditions opératoires	91
Tableau VII.2	Equations des modèles dynamiques	100
Tableau VII.3	Paramètres du modèle d'Adam's-Bohart obtenus pour les différentes conditions opératoires. (A. Ammonium, B. Phosphate) ..	101
Tableau VII.4	Paramètres du modèle de Thomas obtenus pour les différentes conditions opératoires. (A. Ammonium, B. Phosphate)	102
Tableau VII.5	Paramètres du modèle de LDFQ obtenus pour les différentes conditions opératoires. (A. Ammonium, B. Phosphate)	108
Tableau VII.6	Caractéristiques des eaux usées de la ville d'Alger comparées aux normes Européennes	113
Tableau VII.7	Paramètres des modèles appliqués dans l'adsorption des deux polluants en mode continu sur un effluent des eaux usées urbaines ..	114

NOMENCLATURE

A : Constante de Temkin	(L g ⁻¹)
b _T : Constante relative à la chaleur d'adsorption	(J mol ⁻¹)
C : Paramètre de l'équation de Weber et Morris	(mg g ⁻¹)
C ₀ : Concentration initiale du polluant	(mg L ⁻¹)
C _e : Concentration du polluant en phase liquide à l'équilibre	(mg L ⁻¹)
C _S : Concentration des RI-T (quantité de masse des RI-T par litre de solution)	(mg L ⁻¹)
C _t : Concentration en soluté à l'instant « t »	(mg L ⁻¹)
H : Hauteur du lit	(cm)
K _{AB} : Constante cinétique d'Adam's-Bohart	(L mg ⁻¹ min ⁻¹)
K _C : Constante d'équilibre thermodynamique	
K _F : Coefficient de Freundlich	((mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n})
K _i : Coefficient de transfert de masse du modèle (LDFQ)	(s ⁻¹)
K _L : Constante d'adsorption de Langmuir	(L mg ⁻¹)
K _{Th} : Constante de fréquence de Thomas	(mL min ⁻¹ mg ⁻¹)
k ₁ : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre	(min ⁻¹)
k ₂ : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre	(g mg ⁻¹ min ⁻¹)
k _{int} : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire	(mg g ⁻¹ min ^{-1/2})
m : Masse d'adsorbant	(g)
n : Constante de Freundlich	
N ₀ : Concentration de saturation en adsorbat du modèle Adam's-Bohart	(mg L ⁻¹)
Q : Débit volumique d'alimentation	(mL min ⁻¹)
q _e : Capacité d'adsorption à l'équilibre	(mg g ⁻¹)
q _{max} : Capacité d'adsorption maximale	(mg g ⁻¹)
q _t : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t	(mg g ⁻¹)
q _{exp} : Capacité d'adsorption expérimental	(mg g ⁻¹)
q _s : Capacité de saturation	(mg g ⁻¹)
R : Constante des gaz parfaits	(8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
R : Rendement d'adsorption	(%)
R ² : Coefficients de corrélation	
T : Température	(K)
t : Temps	(min)
t _i : Constante du temps caractéristique (appelé le temps stœchiométrique)	(s)

t_p : Temps de percée	(min)
t_s : Temps de saturation	(min)
U_0 : Vitesse linéaire d'effluent	(cm min ⁻¹)
V : Vitesse d'agitation	(tr min ⁻¹)
V_L : Volume de solution	(L)
Z : Profondeur du lit dans la colonne	(cm)
ΔG^0 : Variation de l'enthalpie libre	(kJ mol ⁻¹)
ΔH^0 : Variation de l'enthalpie	(kJ mol ⁻¹)
ΔS^0 : Variation de l'entropie	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)

LISTE DES ABREVIATIONS

APS : Algérie Presse Service
BET : Brunauer, Emmett et Teller
CU : Coefficient d'uniformité
DBO : Demande Biologique en Oxygène
DCO : Demande Chimique en Oxygène
DRX : Diffraction des rayons X
ECFERAL : Entreprise de Chaudronnerie et de Ferblanterie d'Alger
FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
JORADP : Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire
MATE : Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement
MEB : Microscopie électronique à balayage
MES: Matière En Suspension
MI : Mâchefers d'Incinération
MIOM : Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères
MSPRH : Ministère de la Santé, de la Population et de la Réforme Hospitalière
OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economique
pH _{PZC} : pH au point de charge zéro
RCC : Résidus de combustion de charbon
RIB : Résidus d'incinération de bois
RI : Résidus d'Incinération des médicaments périmés
RI-T : Résidus d'Incinération des médicaments périmés traités
SNAPO : Syndicat National Algérien des Pharmaciens d'Officine
STEP : Station d'épuration

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

La gestion des déchets solides générés par l'activité humaine et industrielle, constitue au 21^e siècle un enjeu majeur pour la société.

Aujourd'hui, la gestion des déchets repose sur la volonté de réduire au maximum la mise en décharge et développer le recyclage, par la mise en place de collectes sélectives et de centres de tri. La préservation d'un environnement de qualité passe donc par une gestion appropriée de ces déchets, en limitant d'une part leur production et en développant d'autre part, des modes de valorisation en équilibre avec le milieu naturel.

La loi n° 01-19 du 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets spéciaux ou dangereux (tels que les produits pharmaceutiques périmés) oblige les générateurs de ces déchets d'assurer leur gestion.

D'après le représentant du ministère de la Santé, de la Population et de la Réforme hospitalière et le représentant du Syndicat national Algérien des pharmaciens d'officines (*MSPRH et SNAPO, 2016, APS, 2016*), la quantité des médicaments stockés dans les officines s'élève à 20 000 tonnes à travers le territoire national à laquelle, il faut ajouter celle générée par les hôpitaux dont la quantité des déchets est estimée à 29 000 tonnes par an (*Le quotidien d'Oran, 2016, Ait Ahsene, 2016*).

Le principal mode de traitement et d'élimination des médicaments périmés est l'incinération par une entreprise spécialisée et dûment habilitée pour le traitement de ce genre de déchets. Ce mode de traitement conduit à la formation de résidus appelés mâchefers d'incinération, qui présentent l'avantage de pouvoir être valorisés sous certaines conditions.

La valorisation en génie civil est la plus répandue. Les mâchefers sont généralement valorisés en technique routière car ils présentent les caractéristiques de gravats et peuvent se substituer aux granulats naturels. Toutefois, en introduisant des cribles supplémentaires, il est possible d'obtenir des substituants de sables et de graviers susceptibles d'être employés dans la confection de bétons hydrauliques.

Ces dernières années et par analogie aux charbons, une grande attention est portée sur le pouvoir d'adsorption des mâchefers et des cendres volantes pour leur valorisation dans la dépollution des eaux.

La croissance de la population, l'expansion industrielle et agricole ainsi que l'urbanisation rapide ont entraîné une consommation importante d'eaux, générant des rejets d'eaux usées chargées en azote et phosphore. Sans traitement ces rejets pourraient contaminer les eaux souterraines et/ou superficielles entraînant l'eutrophisation avec ses graves conséquences écologiques.

En effet, l'azote et le phosphore sont des éléments essentiels à la croissance des algues. Plus ces éléments sont présents en grande quantité, plus la quantité de matière produite est importante.

L'azote et le phosphore dans l'eau se trouvent sous formes organique et inorganique (exemple l'ammonium et les orthophosphates). Les algues utilisent en général les formes inorganiques pour se nourrir. L'ammonium (NH_4^+) est l'un des composés azotés les plus courants dans les eaux usées (*Marañón et coll., 2006*). La concentration seuil du phosphore pour déclencher l'eutrophisation est de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (*Choi et coll., 2011*), mais c'est aussi un facteur limitant, c'est-à-dire que la croissance des algues est limitée par sa disponibilité.

Pour réduire la concentration de ces deux polluants, de nombreuses études ont porté sur une élimination simultanée de l'ammonium et des phosphates dans les effluents (*Kim et coll., 2012; Wu et coll., 2010; Yin et Kong, 2014; You et coll., 2017*).

Plusieurs procédés physico-chimiques et biologiques ont été étudiés pour l'élimination de ces nutriments dissous dans les eaux. L'adsorption est la méthode la plus utilisée en raison de sa simplicité, son efficacité économique et la faible production de boues (*Yin et coll., 2014; Abbas et coll., 2014; Hamoudi et coll., 2013*).

Bien que la technique d'adsorption soit relativement peu coûteuse, des matériaux adsorbants à usage unique (*Musapatika, 2010*) sont souhaités compte tenu des difficultés rencontrées lors de la régénération des adsorbants commerciale et des problèmes d'élimination posés par les solutions de régénération (*Musapatika, 2010*). Ainsi, le recours à des adsorbants préparés à partir de déchets agricoles ou de déchets industriels semble intéressant.

Dans le cadre de ce travail de thèse qui est une humble contribution à la préservation de notre environnement, nous nous proposons d'étudier l'adsorption simultanée de l'azote ammoniacal et des phosphates sur des résidus d'incinération, dans

le but de les valoriser comme matériau adsorbant dans le traitement des eaux usées chargées en azote et phosphore, afin de lutter contre l'eutrophisation.

Ce manuscrit est composé de deux grandes parties.

La première partie présente une analyse bibliographique. Elle est subdivisée en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'origine des déchets pharmaceutiques, leur traitement par incinération, la production des résidus et les différentes possibilités de valorisation.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons la problématique de la pollution de l'eau par l'azote et le phosphore, les procédés de traitement utilisés pour réduire leur impact sur l'environnement.

Dans le troisième chapitre, nous donnerons des généralités sur l'adsorption ensuite nous détaillerons particulièrement l'adsorption en mode batch et continu ainsi que les différents modèles applicables pour décrire la cinétique d'adsorption.

La deuxième partie représente le volet expérimental qui est constitué des chapitres suivants :

Le quatrième chapitre présente les matériels et méthodes employés pour la réalisation de la partie expérimentale, les dispositifs expérimentaux, la méthodologie employée lors des expérimentations, ainsi que les différentes techniques analytiques utiles à la détermination qualitative et quantitative des polluants.

Le cinquième chapitre présente les résultats de la caractérisation des résidus d'incinération des produits pharmaceutiques bruts et traités.

Le sixième chapitre présente les études de l'évaluation des performances de l'adsorbant traité pour l'élimination simultanée de l'ammonium et des phosphates dans un système en discontinu.

Le septième chapitre présente l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates en colonne à lit fixe sur l'adsorbant traité.

Et enfin, nous achevons cette thèse par une conclusion générale dans laquelle nous résumons les principaux résultats obtenus et présentons quelques perspectives.

**ANALYSE
BIBLIOGRAPHIQUE**

Chapitre I

Les produits pharmaceutiques périmés
et leurs résidus d'incinération

Introduction

Les problèmes à caractère environnemental et écologique sont nombreux et se manifestent par les différentes formes de pollution à savoir :

- Les déchets solides.
- Les eaux usées.
- Et les effluents gazeux.

Afin de minimiser tout risque de menace pour les décennies à venir, les principes de base pour la protection de l'environnement et donc de la santé humaine reposent sur une gestion écologique et rationnelle des déchets et notamment des déchets pharmaceutiques périmés.

I.1. Déchets pharmaceutiques

Les déchets pharmaceutiques sont constitués de médicaments, réactifs chimiques et biologiques, produits dentaires et galéniques, dentifrices, produits cosmétiques,...

Ils sont divisés en 3 classes (*Zghondi et coll., 2002, Ait Ahsene, 2016*) :

I.1.1. Non dangereux. Cette classe comprend des produits pharmaceutiques tels que des infusions de camomille ou les sirops antitussifs qui ne posent pas de danger lors de leur collecte, stockage intermédiaire et traitement. Ces déchets ne sont pas considérés comme dangereux et doivent être traités en même temps que les déchets municipaux.

I.1.2. Potentiellement dangereux. Cette classe comprend les produits pharmaceutiques qui présentent un danger potentiel, lorsqu'ils sont mal utilisés par des personnes non autorisées.

I.1.3. Dangereux. Ils comprennent les éléments contenant des métaux lourds ainsi que les désinfectants contenant ces mêmes métaux qui à cause de leur composition requièrent un traitement spécial.

Les déchets pharmaceutiques dangereux et potentiellement dangereux doivent être éliminés dans des unités appropriées.

I.2. Estimation des quantités des produits pharmaceutiques périmés

En Algérie, l'élimination des déchets pharmaceutiques est devenue un problème pour les pouvoirs publics en raison des énormes quantités qui attendent d'être incinérées.

L'insuffisance des moyens d'incinération adéquats a entraîné l'accumulation 16 000 à 25 000 tonnes composées principalement de médicaments périmés sont (Ait Ahsene, 2016 ; Dafi, 2017).

On distingue plusieurs sources de production des produits pharmaceutiques périmés : hôpitaux, cliniques, centre de santé et dispensaire, laboratoires cliniques, centres de recherches, cabinets médicaux, cabinets dentaires, cliniques vétérinaire etc... (Biadillah, 2004 ; Ramakrishnan et coll., 2015 ; Kadam et coll., 2016) ; mais les officines et l'industrie pharmaceutique restent la source la plus importante.

I.3. Traitement des déchets pharmaceutiques

La politique de gestion rationnelle et écologique des déchets spéciaux dangereux constitue actuellement, en Algérie, une des priorités du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement.

Le rejet, le stockage, le traitement, l'élimination ou l'incinération des déchets médicaux et pharmaceutiques sont interdits en dehors des endroits désignés par les plans directeurs régionaux. L'incinération demeure le procédé le plus utilisé pour l'élimination des stocks des médicaments périmés. Ces déchets spéciaux ne peuvent être traités que dans des installations autorisées par le ministère chargé de l'environnement conformément aux dispositions réglementaires en vigueur (JORADP, 2003). La destruction des médicaments périmés exige le recours à des incinérateurs équipés de fours modernes de combustion à haute température (+800 °C), répondant aux normes internationales, et doivent être équipés de systèmes de traitement des gaz.

Dans ce cadre, un appel d'offre National a été lancé portant sur le **traitement des produits pharmaceutiques périmés** dans une installation spécialisée et autorisée et ce conformément aux dispositions de la loi 01-19 du 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets.

Les missions de cette opération s'articulent autour des principaux travaux suivants (Baba, 2016, MATE. Décret exécutif n° 2003-478, n° 04-409, n° 04-410):

- Tri et déconditionnement des produits pharmaceutiques périmés ;
- Regroupement, conditionnement et étiquetage des produits pharmaceutiques périmés ;
- Transport des produits pharmaceutiques périmés vers le lieu de traitement ou d'élimination ;

- Elimination des produits pharmaceutiques périmés et des emballages contaminés dans des installations de traitement spécialisées et autorisées ;
- Décontamination des sites contaminés.

Depuis 2008, le ministère de l'Aménagement du territoire, de l'Environnement et du tourisme a accordé le marché relatif au traitement de ces déchets à la société Allemande « Remondis » pour un montant de 1,12 milliards de dinars, soit près de 13 millions d'euros (*BusinessMed, 2010*).

Quelques expériences ont été menées par des entreprises Algériennes indépendantes pour éliminer les déchets hospitaliers tels qu'ECFERAL (*Djemaci, 2012*). Les entreprises agréées pour l'incinération des déchets spéciaux sur le territoire national sont présentées dans le **tableau I.1**

Tableau I.1 : Liste des entreprises d'incinération en Algérie (*MATE, 2009*)

Dénomination	Domaine d'Activité	Adresse
ECFERAL	Unité d'incinération des produits pharmaceutiques périmés et déchets d'activités de soins	14 Route de Larbaa, Zone Industrielle d'EL-Harrach, Wilaya d'Alger
Sarl ECO EST	Unité d'incinération des déchets d'activités de soins (500 kg/h)	Z.I d'Ain M'Lila, commune d'Ain M'Lila, Wilaya d'Oum El Bouaghi
Sarl Stid Est/Station de traitement et d'incinération des déchets	Unité d'incinération des déchets d'activités de soins	Zone industrielle Aissa Ben Hamida Lot n°04 Bp 09 Didouche Mourad, Wilaya de Constantine.
Sarl TRAIIDARI -Blida-	Unité de banalisation des déchets d'activités de soins à risque infectieux (125 kg/h)	Zone d'activité de Bouinan Lot n°71B, Wilaya de Blida
NILI FERHAT Entreprise d'incinération	Unité d'incinération de déchets hospitaliers, pharmaceutiques et industriels	Nouvelle zone industrielle, route Irara BP 1067 Hassi Messaoud, Wilaya de Ouargla.
HAMANE Brahim Entreprise d'incinération	Unité d'incinération des déchets d'activités de soins et les produits pharmaceutiques périmés	Zone industrielle de Hassi Ameur, Commune de Hassi Bounif, Wilaya d'Oran.

En novembre 2014, Le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement a signé un premier contrat de performance environnementale pour la co-incinération des médicaments périmés stockés avec le groupe LAFARGE (pour la production de ciment) et le Syndicat National Algérien des Pharmaciens d'Officine (*Dahlab et coll., 2014*).

I.4. Incinération des produits pharmaceutiques périmés (ECFERAL, Août 2013)

La gestion des produits pharmaceutiques périmés passe par les différentes opérations suivantes :

I.4.1. Opération de transport

Le transport des différents déchets est à la charge du client (générateur de déchets) en respectant les modalités de transport des déchets spéciaux dangereux relatif au décret exécutif n°04-409 du 14 décembre 2004.

I.4.2. Opération de tri

Ce dernier se fera en fonction de sa forme galénique (capsules, poudres, solutions, suppositoires, comprimés, capsules, poudres pour injection, crèmes, lotions, gels, Bombes à aérosol, inhalateurs, sirops, etc....)

I.4.3. Opérations de déconditionnement et reconditionnement

Pour le déconditionnement de ces périmés, il faudra procéder aux étapes suivantes :

1. Préparation et nettoyage des zones qui seront utilisées pour la réception et l'entreposage des produits périmés.
2. Déchargement des périmés selon leurs formes galéniques.
3. Inventaire physique des périmés pharmaceutique déchargés.
4. Rangement des produits dans la nouvelle zone de stockage de manière à faciliter l'application de la procédure « premier arrivé, premier sorti ».
5. Compter le nombre d'unités de chaque produit destiné au déconditionnement.

A) Etape de déconditionnement des périmés pharmaceutiques

Le déconditionnement des périmés s'effectuera par catégorie de produits, les opérations de déconditionnement sont pratiquées sous forme d'un travail à la chaîne, sur des tables alignées où le personnel est installé de part et d'autre pour se partager les actions de déconditionnement manuel des grands cartons. Il se poursuit de façon automatisée pour les blisters et autres comprimés et gélules.

Les opérations suivantes se répètent pour chaque table de déconditionnement

1. Préparation au déconditionnement : Les agents chargés de cette opération doivent assurer la pesée et l'étiquetage avant de stocker les lots.
2. Séparation étui et contenu primaire.
3. Séparation produit actif et contenant.

Les emballages en papier, carton, verre, plastique et autres matières, sont décontaminés et évacués chacun vers l'aire de stockage qui lui est désignée avant leur envoi vers les entreprises de recyclage.

B) Etape de reconditionnement et identification/étiquetage

Avant d'être envoyés vers les aires de stockage, les produits déconditionnés seront bien emballés, fermés selon l'article 10 de la Convention de Bâle concernant l'étiquetage, le conditionnement, le stockage et l'élimination.

I.4.4. Incinérateur

L'incinération se fait dans un four NAR 5000 de type horizontal statique à sole fixe (Photo I.1). Il est constitué d'une enveloppe métallique renforcée par un revêtement réfractaire interne de 150 mm qui a pour but de réduire les pertes calorifiques à l'extérieur.

Cet incinérateur comporte :

- Une chambre de combustion principale équipée de deux brûleurs à gaz naturel ou fuel domestique qui sert à enflammer les déchets, assurer la combustion et maintenir la température du foyer (850°C - 1200°C). Ce dernier est piloté par un régulateur électronique qui contrôle la température transmise par une sonde placée au niveau du foyer. La chambre de combustion est aussi dotée d'une porte d'enfournement et une trappe inférieure pour collecter les mâchefers (Photo I.2).
- Une chambre de postcombustion qui a pour but l'élimination des imbrûlés et les odeurs contenues dans les fumées. Cette dernière est équipée d'un brûleur à gaz naturel ou fuel domestique. Ce brûleur, de conception identique à celui du foyer est aussi piloté par un régulateur électronique.

Les fumées et les cendres volantes sont acheminées vers une colonne de lavage par une solution de NaOH.



Photo I.1. Le four NAR 5000



Photo I.2. L'entrée du four.

Après incinération des périmés ayant fait l'objet d'une expertise, il faudra aussi contrôler les rejets liquides, solides, gazeux en procédant à des analyses.

I.5. Les résidus d'incinération

Les résidus d'incinération sont composés de cendres volantes et de mâchefers.

I.5.1. Cendres volantes

Ce sont des solides constitués de particules et de sels, produits par les traitements acido-basiques des fumées et de poussières retenues dans le système de dépoussiérage. Elles représentent entre 2,5 et 5 % en masse du tonnage entrant. Ce sont des particules très fines, leur granulométrie est inférieure à 20 μm (Yao *et coll.*, 2015). La surface spécifique des cendres volantes varie généralement de 170 à 1000 m^2/kg (Li *et coll.*, 2017; Kaibouchi, 2005).

I.5.2. Mâchefers

Les mâchefers d'incinération (MI) sont des résidus solides récupérés des foyers où se pratique la combustion des déchets. Ils représentent entre 25 et 30 % en poids du tonnage incinéré (Hung *LE*, 2011 ; Li *et coll.*, 2017 ; Dou *et coll.*, 2017). Ils se présentent sous la forme de granulés de couleur grise et leur composition globale est à plus de 80 % à base de silice, aluminium, calcium, fer et d'imbrûlés et donc classé comme un déchet non dangereux par le catalogue Européen des déchets (Del Valle-Zermeno *et coll.*, 2016).

I.6. Propriétés des mâchefers

La composition des mâchefers est en relation directe avec la composition des déchets incinérés et dépend de la qualité de l'incinération, du type de four, excès d'air utilisé, température, temps de séjour, etc.

I.6.1. Caractéristiques physiques des mâchefers

I.6.1.1. Aspect général et granulométrie

Les mâchefers sont un mélange hétérogène de matériaux poreux. Sa couleur dépend de la teneur en carbone et varie du gris clair au noir. Les mâchefers sont principalement constitués de la partie lourde et incombustible des déchets incinérés. Il s'agit d'une matrice essentiellement minérale. Les mâchefers ont une granulométrie comparable à celle des sables graveleux. Ils peuvent être classés en particules fines ($<0,18$ mm), moyennes ($0,18-1,4$ mm) et grossières ($> 1,4$ mm) (Yu et coll., 2013).

I.6.1.2. Humidité (Teneur en eau)

En sortie de four, les mâchefers sont refroidis, le plus souvent à l'eau. La teneur en eau monte alors jusqu'à 30% en poids, en fonction des procédés opérationnels tel que le mode de refroidissement (Dou et coll., 2017). Le mâchefer humide dégage une légère odeur âcre, odeur qui s'approche de celle d'un ciment et qui s'atténue après quelques jours de stockage.

I.6.1.3. Masse volumique

La masse volumique réelle des mâchefers varie entre $1500-2500$ kg/m³, ce qui en fait un matériau léger (Dou et coll., 2017). La masse volumique apparente des mâchefers secs est généralement estimée entre 950 à 1200 kg/m³ (Dou et coll., 2017 ; Brons-Laot, 2002).

I.6.1.4. pH

Le pH naturel des mâchefers est basique et oscille entre 11 et 13 en sortie du four (Dou et coll., 2017). Cette alcalinité correspond au pH résultant de la mise en contact des mâchefers avec de l'eau et elle est essentiellement due à la présence de portlandite (hydroxyde de calcium : $\text{Ca}(\text{OH})_2$), produit de l'hydrolyse de la chaux vive (oxyde de calcium . CaO) et à des composés de type silicates calciques (Singh et Kolay, 2002 ; Dou et coll., 2017).

Le **Tableau I.2** résume les propriétés physiques des mâchefers trouvés dans la littérature.

Tableau I.2 : Propriétés physiques des mâchefers

Paramètre	Valeur	Type de mâchefer	Référence bibliographique
Granulométrie (mm)	Fines (<0,18) Moyennes (0,18-1,4) Grossières (> 1,4)	MIOM	<i>Yu et coll., (2013)</i>
	<4,75 (dont 55% <0,3)	MIOM	<i>Tsakiridis et coll., (2016)</i>
	0,02–10	MIOM	<i>Dou et coll., (2017)</i>
Masse volumique réelle (g/cm ³)	1,35	RCC	<i>Ul Haq et coll., (2014)</i>
	1,5 à 1,6	MIOM	<i>Xie et coll., (2017)</i>
	1,5 à 2,4	MIOM	<i>Dou et coll., (2017)</i>
Masse volumique apparente (g/cm ³)	0,7 à 1,6	RCC	<i>Siddique, (2010)</i>
	1,4 à 1,5	MIOM	<i>Kuo et coll., (2013)</i>
	0,950	MIOM	<i>Dou et coll., (2017)</i>
Porosité (%)	30 à 55	RCC	<i>Asokan et coll., (2005)</i>
	43 à 44	MIOM	<i>Kuo et coll., (2013)</i>
Surface spécifique (m ² /g)	2,43	RCC	<i>Ul Haq et coll., (2014)</i>
	4,60	MIOM	<i>Chiang et coll., (2014)</i>
Humidité (%)	15	MIOM	<i>Del Valle-Zermeño et coll., (2015)</i>
	14,3 à 18,6	MIOM	<i>Xie et coll., (2017)</i>
	15 à 30	MIOM	<i>Dou et coll., (2017)</i>
	10,5 à 26,5	MIOM	<i>Sormunen, (2017)</i>
pH	7,8 0 12,0	MIOM	
	9,8 à 11,1	MIOM	<i>Sorlini et coll., (2017)</i>
	11 à 13	MIOM	<i>Dou et coll., (2017)</i>

MIOM : Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères

RCC : Résidus de combustion de charbon

I.6.2. Caractéristiques chimiques des mâchefers

I.6.2.1. Composition élémentaire

Les caractéristiques chimiques des mâchefers varient fortement dans le temps et dans l'espace en relation directe avec la composition des déchets incinérés (*Tiwari et coll., 2014*).

Le **tableau I.3** regroupe la composition élémentaire de certains mâchefers.

Tableau I. 3 : Composition élémentaire des mâchefers (*Luz Garcia et coll., 2013 ; Tiwari et coll., 2014, Grace et coll., 2015 ; Dou et coll., 2017 ; Sorlini et coll., 2017*)

Elément (mg/kg)	MIOM	RCC	RIB
Si	91000-310000	268000±12041	359000
Ca	37000-120000	12317±335	53000
Fe	4100-150000	49471±5826	21000
Al	22000-73000	139648±21090	38000
Na	2900-42000	1057±154	
Mg	400-26000	7145±19.8	10000
K	750-16000	45787±412	27000
Ti	2600-9500	-	-
P	1400-6400	-	-
Cl	800-4200	-	-
Ni	7-250	52,3±37,1	21
Co	6-150	10,8±3,5	4,5
Cd	0,3-37	0,40±0,27	0,5
As	0,12-22	0,14±0,10	5
Hg	0,02-7,8	-	1
Zn	610-3570	57,3±28,3	34
Pb	98-3763	17,36±6,66	15
Cu	190-3000	47,7±20,0	32
Mn	83-2127	278,3±61,7	2000
Cr	23-800	51,8±26,5	30
Sn	2-380	-	-
Se	0,05-10	-	0,2
Sr	-	273,7±167,1	-

RIB : Résidus d'incinération de bois

On peut constater que la composition globale des MIOM est à environ 70 % à base de silicium, aluminium, calcium et fer (*Dou et coll., 2017*). Les métaux lourds qui sont les principaux polluants, (Pb, Zn, Cu, etc.) représentent moins de 1 %.

La composition chimique des mâchefers est présentée dans le tableau I.4 suivant :

Tableau I. 4 : Composition chimique des mâchefers

Composition (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	K ₂ O	P ₂ O ₅
MIOM (<i>Chiang et coll., 2014</i>)	28,6	8,30	40,90	3,00	8,90	2,00	3,00	2,00	1,10
RCC (<i>Ul Haq et coll., 2014</i>)	46,20	27,00	9,07	-	10,61	-	2,60	1,41	-

Les deux types de résidus se composent pour la majeure partie de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO et Fe_2O_3 . D'après Chiang et coll., (2014), le rapport Si/Al, dont la valeur est d'environ 3,0 est idéal pour la formation de composés zéolitiques, alors que le rapport molaire Ca/Si de 1,5 est plus que suffisant pour la formation hydrothermal de minéraux de silicate de calcium hydraté, tels que $(5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.

I.6.2.2. Composition minéralogique

Le mâchefer est un matériau essentiellement constitué de minéraux. On trouve dans sa matrice solide (*Tirnovanu Radu, 2004, Hung Le, 2011, Luz Garcia et coll., 2013*).

- des déchets et des granulats naturels qui n'ont pas subi de modification pendant la combustion, appelés « phases reliques », exemple : le graphite,
- des minéraux formés à haute température au sein du four, appelés « phases primaires » représente les silicates et les oxydes,
- une matrice vitreuse résultant de la trempe d'un liquide silicaté (trempe en sortie de four après la fusion),
- des phases formées à basse température au contact de l'air et de l'eau, après la sortie du four appelées « phases secondaires » tel que : les hydroxydes et les carbonates,
- des alliages métalliques.

I.7. Valorisation des résidus d'incinération

La valorisation des résidus issus de l'incinération (cendres volantes et mâchefers) est attrayante pour deux raisons : elle peut permettre le ralentissement de la consommation des ressources naturelles tout en réglant le problème de l'élimination qui se traduit souvent par un stockage.

Les résidus d'incinération s'apparentent à un gravat naturel, ce qui permet leur valorisation surtout en technique routière ou comme substitution des granulats naturels dans les bétons.

Aujourd'hui les travaux visent d'autres domaines tels que leurs utilisations dans les traitements des eaux usées. L'utilisation de matériaux peu onéreux et disponibles, pour adsorber les polluants dissous peut rendre le processus fortement économique et concurrentiel.

Plusieurs recherches ont montré l'efficacité des résidus d'incinération comme adsorbant potentiel pour éliminer les polluants, notamment les métaux lourds (Wang et coll., 2015.a ; Asokbunyarat et coll., 2015), les colorants (Gupta et coll., 2012 ; Mittal et coll., 2014 ; Jarusiripot, 2014) et la demande chimique en oxygène (DCO) (Sun et coll., 2008) des eaux usées, car leur composition à base de silicium et d'aluminium leur confère une bonne capacité d'adsorption (Gorme et coll., 2010 ; Dou et coll., 2017).

Malgré les nombreuses études révélant que les résidus d'incinération pouvaient être réutilisés pour certaines applications dans des conditions spécifiques, la valorisation n'est pas encore beaucoup pratiquée dans la plupart des pays et reste très hétérogène à travers le monde. Selon Dou et coll., (2017), en Europe 50 à 100% des résidus d'incinération sont utilisés dans la construction de sites d'enfouissement, de route, de bâtiments et pour les remblais ; au Japon 44% sont utilisés comme clinker de ciment. Enfin seulement 9 à 10% au Etats-Unis sont valorisés dans les techniques routières et dans la construction de centres de stockage.

Conclusion

Les caractéristiques des mâchefers dépendent essentiellement de la composition des déchets traités, des paramètres de l'incinération et des éventuels traitements effectués en amont ou en aval de l'incinération.

Aujourd'hui les résidus d'incinération sont valorisés en technique routière. Leurs propriétés pouzzolaniques les rendent utiles pour la fabrication du ciment, de matériaux de construction et de produits mélangés au béton.

La composition chimique des résidus d'incinération montrant un pourcentage élevé de silice (60-65%), d'alumine (25-30%), de magnétite et hématite (Fe_2O_3) (6-15%) permet son utilisation pour la synthèse d'une zéolite et leur capacité de rétention les rend utilisables comme adsorbants. La caractérisation des résidus d'incinération en termes de composition minéralogique et chimique présente une importance fondamentale dans leur valorisation en tant qu'adsorbants comme une alternative idéale pour la décontamination des effluents. L'utilisation de matériaux peu onéreux et disponibles, pour adsorber les polluants dissous rend le processus fortement économique et concurrentiel.

Chapitre II

Pollution des eaux par l'azote
et le phosphore et procédés
de traitement

Introduction

L'azote et le phosphore sont des éléments constitutifs essentiels de la matière organique et des végétaux. Cependant, à partir d'un certain seuil, ils sont à l'origine de l'eutrophisation. Afin de lutter contre ce phénomène ces derniers doivent être éliminés par un procédé approprié.

II.1. Pollution des eaux par l'azote et le phosphore

Si naturellement l'azote provient de la décomposition des matières organiques par les micro-organismes, et le phosphore de l'altération des roches et du sol, ce sont les activités humaines (activités agricoles et d'élevage, rejets domestiques et industriel) qui sont en grande partie responsables de ces pollutions (Figure II.1).

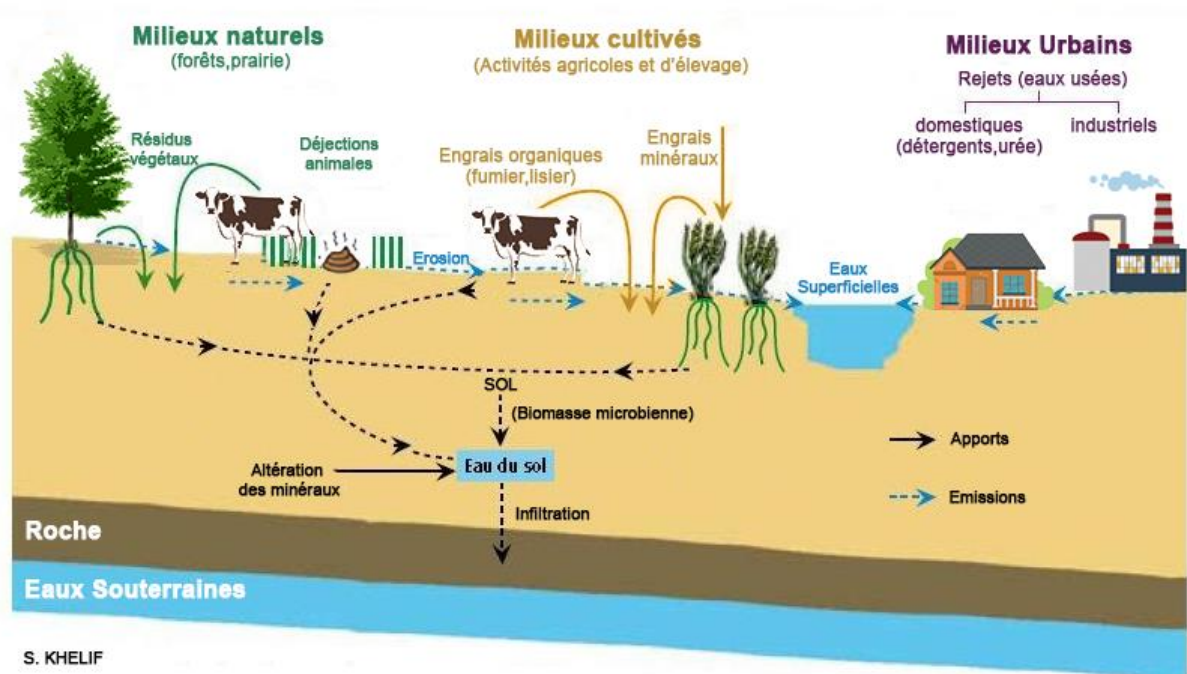


Figure II.1 : Sources de la pollution azotée et phosphatée des eaux

II.1.1. Pollution par l'azote

La pollution azotée se trouve dans l'eau sous différentes formes :

L'azote global qui représente la somme de l'azote Kjeldahl et les oxydes d'azote (nitrites + nitrates).

L'azote Kjeldahl NTK est constitué de l'azote organique et l'azote ammoniacal.

- l'azote organique (N_{Org}) provient surtout des déjections animales, humaines et des rejets d'industries agro-alimentaires. En milieu aquatique l'azote organique est minéralisé en ammonium par les organismes microbiens.

- l'azote ammoniacal (NH_4^+) peut provenir de rejets industriels ou de la transformation par des processus biochimiques naturels de l'azote organique des eaux usées.

Les ions nitrites (NO_2^-) sont le produit soit de :

- l'oxydation de l'ion ammonium (NH_4^+) dans les conditions d'aérobiose par les *Nitrosomonas* (Nitritation)
 - la réduction des ions (NO_3^-) en anoxie par les bactéries hétérotrophes (Dénitrification).
- Les nitrates (NO_3^-) constituent le produit final de l'oxydation de l'azote organique dans l'eau par l'action des *Nitrobacters* en transformant les nitrites en nitrates (Nitratation).

Par ailleurs, l'oxydation biologique du NH_4^+ en nitrate (nitrification) entraîne une consommation d'oxygène dans le cours d'eau, au détriment des espèces animales (Glibert, 2017).

L'azote dans l'eau est presque en totalité sous la forme ammoniacale, selon Bouzid-Lagha et coll., (2012) dans les eaux usées urbaines, l'ammonium (NH_4^+) atteint les 70% alors que les oxydes d'azote ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$) ne dépassent pas les 1%. Le reste est sous forme d'azote organique qui est rapidement minéralisé en ammonium par les organismes microbiens.

II.1.2. Pollution par le phosphore

Le phosphore est présent dans l'eau sous plusieurs formes :

- 1) phosphates (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}),
- 2) polyphosphates, (ou phosphates condensés), qui correspondent à des molécules plus complexes de phosphates minéraux. On parle également de « phosphore hydrolysable » dans l'acide
- 3) phosphore organique qui correspondent à des molécules de phosphates associées à des molécules à bases carbonées, comme dans la matière organique vivante ou morte (animaux, végétaux, microorganismes, etc...).

L'ion orthophosphate (PO_4^{3-}) est la forme la plus abondante dans l'eau et provient en majeure partie des déjections animales et des produits de lessive. Il joue un rôle important dans la respiration des cellules vivantes et intègre leur matériel cellulaire (structure membranaire, ATP, ARN...).

II.2. Eutrophisation

II.2.1. Définition

L'eutrophisation est définie comme le processus d'enrichissement graduel d'un plan d'eau en matières nutritives (N et P), faisant passer son état d'oligotrophe à eutrophe.

Cet enrichissement provoque une augmentation de la production biologique, notamment une plus grande abondance des algues microscopiques et des plantes aquatiques. Cette production accrue s'accompagne d'une transformation des caractéristiques du lac, qui se traduit notamment par une plus grande accumulation de sédiments et de matière organique, une réduction de l'oxygène dissous dans l'eau et le remplacement d'organismes par des espèces mieux adaptées aux nouvelles conditions (Daouda, 2010 ; Zerki, 2013).

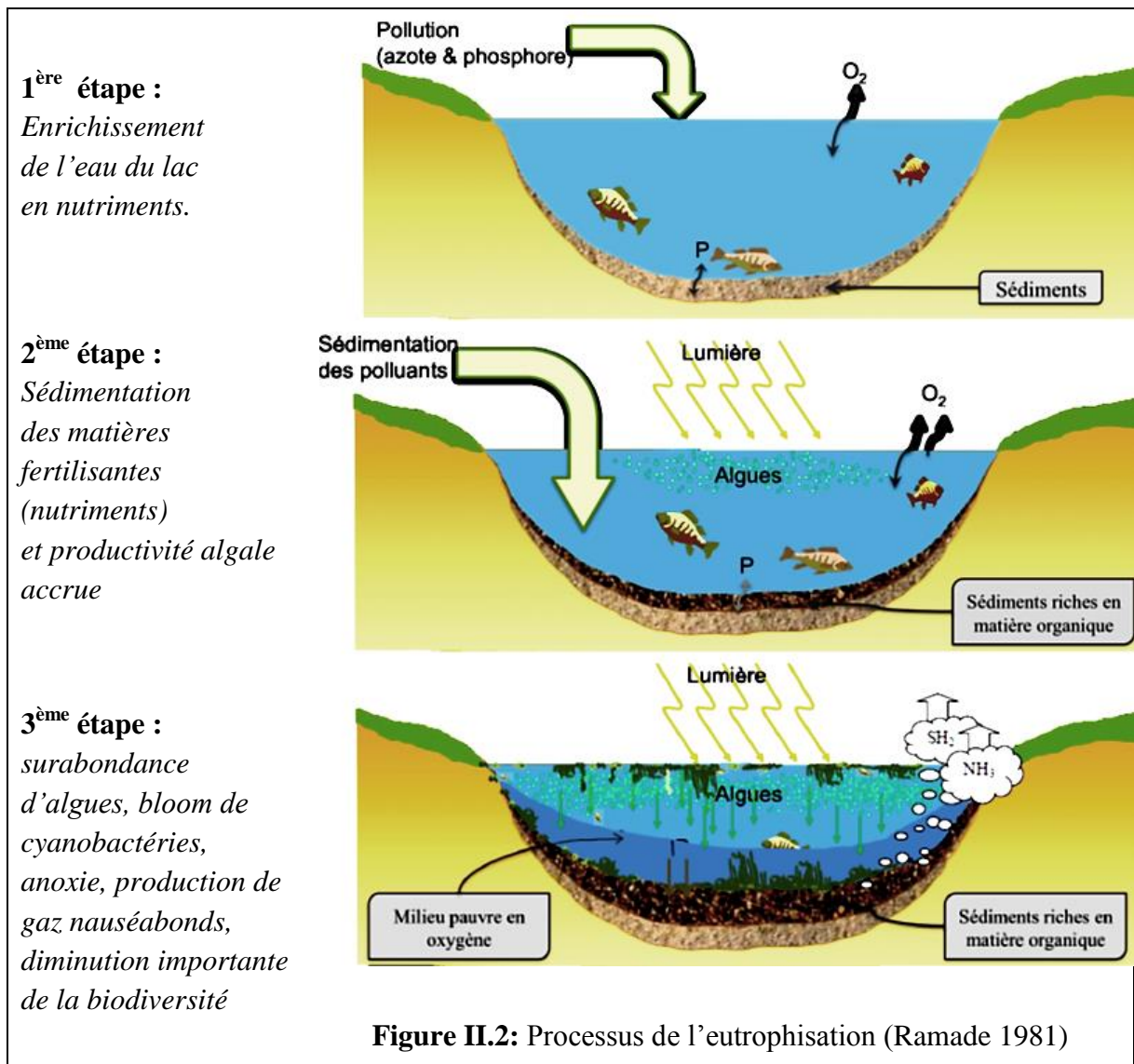
Ce phénomène naturel très lent de vieillissement d'un plan d'eau s'étale sur des siècles ou des millénaires. Ces dernières décennies, l'enrichissement nutritif anthropique a été identifié comme un problème écologique pour plusieurs écosystèmes côtiers (Bouزيد-Lagha et coll., 2012). Le tableau II.1 donne quelques exemples d'effluents riches en ammonium et phosphates.

Tableau II.1 : Concentration de l'ammonium et des phosphates dans différents effluents

Effluent	Ammonium (mg L ⁻¹)	Phosphate (mg L ⁻¹)	Références
Urbain	29-115	3-16	<i>Choumane et coll. (2017) ; Karef et coll. (2017) ; Delgadillo-Mirquez et coll. (2016) ; Gnagne et coll. (2015)</i>
Lixiviat de décharge	53-10250	10-80	<i>Silva et coll. (2017) ; Couto et coll. (2017) ; Temel et coll. (2016) ; Dia et coll. (2016) ; Manh Khai et coll. (2012) ; El-Gohary et coll. (2016)</i>
Eaux usées agricoles	15-320	3-95	<i>Rozema et coll. (2016)</i>
Eaux usées d'abattoir	650-735	25 - 200	<i>Vidal et coll. (2016), Bustillo-Lecompte et coll. (2016) ; Kundu et coll. (2013)</i>
Industrie d'engrais	859	4263	<i>Nurani et coll. (2017)</i>
Usine d'huile de palme	60-250	50-70	<i>Khalid et coll. (2018)</i>
Tanneries	30-121	8-20	<i>Shegani (2014) ; Pire-Sierra et coll. (2016)</i>
Ferme laitière	370	480	<i>Ding et coll. (2014) ; Mansoorian et coll. (2016)</i>
Industrie de boissons gazeuses	140-150	46-50	<i>Asadi et coll. (2016)</i>
Normes de rejets de STEP en zone sensible à l'eutrophisation	10	1	<i>Normes Européennes Directive 21/271/CEE</i>

II.2.2. Processus d'eutrophisation

Selon Ramade (1981), les principales phases successives de l'eutrophisation dans un lac ou un plan d'eau sont présentées sur la figure (II.2).



Nous donnons ci-dessous les étapes de ce phénomène complexe :

1. Le plan d'eau reçoit des apports d'éléments nutritifs provenant de sources diverses (naturelles et anthropiques sur une longue ou courte période de temps).
2. L'accumulation d'éléments nutritifs dans l'eau provoque, à plus ou moins long terme, une prolifération de plantes aquatiques et d'algues dans la couche supérieure du plan d'eau et dans le littoral, ce qui réduit considérablement la transparence de l'eau.
3. L'augmentation de la turbidité limite le passage de la lumière à travers la colonne d'eau. La photosynthèse ne peut alors s'effectuer que près de la surface du plan d'eau.

4. Le surplus de matière végétale produit dans l'épilimnion se dépose au fond du plan d'eau, suite à sa sénescence (mortalité).

5. Les décomposeurs utilisent l'oxygène dissous afin de dégrader la matière végétale, ce qui provoque une diminution des concentrations d'oxygène dissous en profondeur.

6. La raréfaction de l'oxygène dissous de la couche inférieure du lac (ou plan d'eau) occasionne un changement dans la biodiversité des espèces présentes au lac).

II.2.3. Lutte contre l'eutrophisation

La meilleure solution reste le traitement à la source. Il s'agit de la limitation des pollutions diffuses (engrais verts, fertilisation raisonnée...), la création et la réhabilitation des réseaux d'assainissement et des stations d'épuration et de la dépollution urbaine et industrielle en ayant recours à des technologies simples, efficaces et économiques qui respectent l'environnement.

II.3. Traitement des eaux polluées par l'azote et le phosphore

Les technologies utilisées pour éliminer l'azote et le phosphore des eaux usées sont :

II.3.1. Procédé biologique

La méthode traditionnelle de traitement des eaux usées est basée sur des traitements biologiques en raison de la réduction des coûts d'exploitation et des économies d'énergie (Delgadillo-Mirquez et coll., 2016).

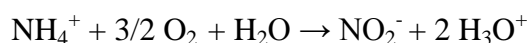
Les boues activées est le procédé le plus utilisé. En effet ce dispositif, consiste à mélanger des eaux usées brutes avec des microorganismes en présence d'oxygène. Ainsi la biomasse est constamment en contact avec la pollution à éliminer. Ensuite, les phases "eaux épurées" et "boues épuratrices" sont séparées (El Haite, 2010).

II.3.1.1. L'élimination de l'azote des eaux

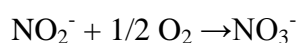
La nitrification et la dénitrification sont les processus biologiques les plus couramment utilisés.

- **La nitrification** s'effectue dans le bassin d'aération et se déroule en deux étapes

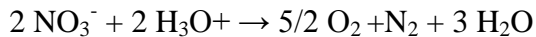
a) *Nitritation* : Des bactéries du genre *Nitrosomonas* oxydent l'ammoniaque en nitrites selon le mécanisme réactionnel suivant :



b) *Nitratation* : La réaction globale d'oxydation dont sont responsables les bactéries du genre *Nitrobacter* est la suivante :



- **La dénitrification** se déroule durant les phases **anoxiques** cela se restreint à une réduction des nitrates et des nitrites en azote moléculaire selon la réaction :



II.3.1.2. L'élimination du phosphore des eaux

Le principe de la déphosphatation biologique repose sur la capacité de quelques microorganismes à stocker du phosphore dans leur cellule. Ce processus nécessite l'alternance de deux phases bien distinctes d'anaérobiose et d'aérobiose car le phénomène d'accumulation de phosphates intracellulaires n'est possible que si la biomasse subit un stress anaérobie (durant lequel les phosphates sont libérés dans le milieu), suivi d'une phase fortement aérobie.

La figure II.3 présente un procédé biologique appelé PHOREDOX à 3 étapes utilisé dans une filière de traitement classique des eaux usées comme traitement secondaire ou tertiaire pour l'élimination biologique simultanée de l'ammonium et des phosphates (*Thierie, 1999*).

Cependant, ses performances peuvent être très différentes selon les caractéristiques de l'influent. Le rendement optimal n'est possible que pour des rapports NTK/DCO inférieurs ou égaux à 0.11 mg N/mg O₂ (*Thierie, 1999*).

Ce procédé reprend le concept classique de la nitrification-dénitrification avec zone anoxie en tête et on y ajoute une zone anaérobie en amont.

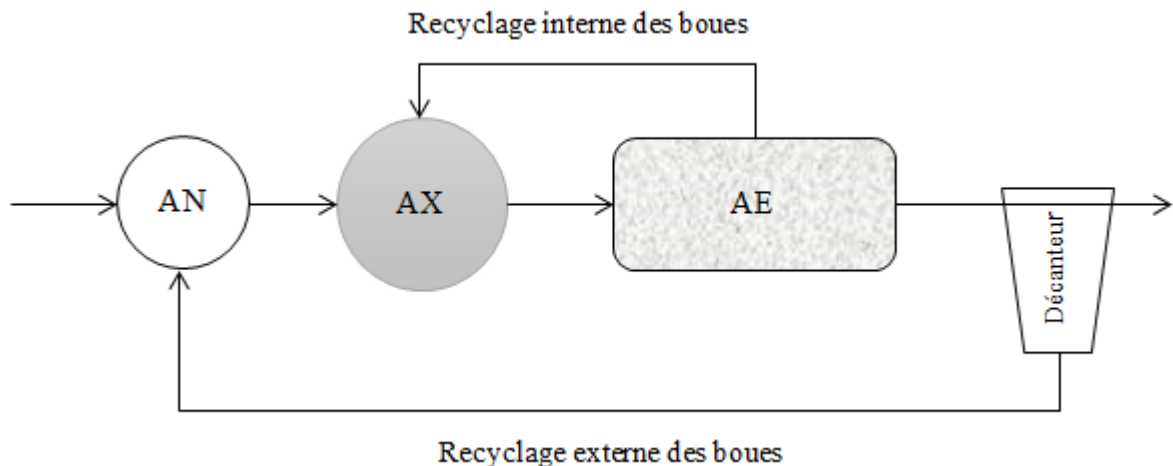


Figure II.3 : Procédé PHOREDOX (*Thierie, 1999*)

La zone anaérobie (AN) se caractérise par l'absence d'oxygène et de nitrates, ce qui empêche l'oxydation de composés organiques. Toutefois, les bactéries utilisent l'énergie réservée sous forme de polyphosphates pour transformer et stocker les matières organiques en acide gras volatile tout en relargant des phosphates dans l'eau.

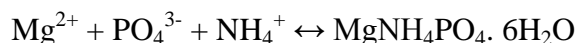
En conditions aérobies (AE), les principaux processus mis en jeu dans les boues activées sont l'oxydation de la matière organique, la nitrification et l'accumulation des phosphates par les bactéries. Après la phase anaérobie, la biomasse déphosphatante réabsorbe les phosphates pour reconstruire ses réserves de polyphosphates.

En conditions anoxies (AX), c'est-à-dire en absence d'oxygène mais en présence de nitrates (qui proviennent de l'oxydation de l'ammoniaque par les bactéries nitrifiantes), les bactéries dénitrifiantes utilisent les nitrates comme accepteurs d'électrons pour oxyder les substrats organiques et produire de l'énergie, tout en libérant de l'azote gazeux. Certaines bactéries dénitrifiantes sont déphosphatantes et leur métabolisme en conditions anoxies est alors semblable à celui de la phase aérobie.

II.3.2. Procédés physico chimique

II.3.2.1. Précipitation chimique : est la formation de solide (s), en solution (*Inyang et coll., 2015*). Elle a été initialement l'un des principaux mécanismes réalisée pour l'élimination du phosphore par ajout d'un sel de métal divalent ou trivalent aux eaux usées, entraînant la précipitation d'un sel insoluble. Ajouté en tant que chlorures ou sulfates, le fer et l'aluminium se sont avérés être des métaux très appropriés à la précipitation des phosphates (*Bagastyo et coll., 2017*). La séparation solide est obtenue par sédimentation.

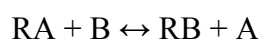
L'ammonium et les phosphates peuvent également être éliminés par précipitation chimique de struvite, également appelé phosphate de magnésium et d'ammonium (MAP), cependant, le taux de formation de struvite est faible et ne se produit que dans une plage de pH basique ($7,5 \leq \text{pH} \leq 10$) (*Guo et coll., 2010 ; Muryanto, 2017*). La précipitation de la struvite se produit selon l'équation suivante (*Muryanto, 2017*):



Bien que la précipitation chimique soit une approche flexible elle produit des sels métalliques dans les boues perdues qui ne sont pas recyclables. De plus, le coût et le risque associés à l'élimination de ces produits chimiques sont suffisamment élevés (*Guo et coll., 2010*).

II.3.2.2. Echange d'ions et adsorption

L'échange d'ions est un procédé chimique dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés par un matériau solide (*Sen Gupta, 2017*), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. La réaction d'échange est en général une réaction équilibrée de la forme :



Où R représente l'échangeur d'ions, A et B sont les ions échangés (on parle alors de contre-ions).

La plupart des échangeurs d'ions inorganiques, tels que les zéolithes dépendent de la petite taille de pores pour l'échange ionique et donc la cinétique d'échange est lente, de même que la capacité d'adsorption est limitée (Fu et coll., 2015). Des études sur de nouveaux matériaux synthétisés sont activement impliquées afin de résoudre les problèmes liés à la cinétique d'échange ionique et à la mobilité des contre-ions dans la structure de l'échangeur d'ion (Naushad et coll., 2015).

L'adsorption est un processus dynamique qui définit la fixation, réversible ou non, d'un composant provenant d'un fluide (Gaz ou liquide), sur la surface du solide. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide ou gazeuse vers la surface solide suivi d'une adhésion à celle-ci par l'intermédiaire de liaisons physiques de type van der Waals (physisorption) et chimique (chimisorption) (Vanson, 2016).

L'adsorption et l'échange d'ions sont deux phénomènes qui se ressemblent dans le sens où les espèces dissoutes sont adsorbées sur un solide, mais la différence réside dans la manière dont ce solide adsorbe ces espèces (Gupta et coll., 2009).

En adsorption, la phase solide n'échange aucune espèce avec la phase aqueuse; par contre en échange d'ions, la phase solide remplace en continu les ions de la structure du solide pour les ions dissous dans la solution.

En pratique, cette distinction est difficile à détecter car la plupart des processus d'échange d'ions s'accompagnent d'un processus d'adsorption ou de désorption (Ventosa Capell, 2015 ; Helfferich et coll., 1958).

L'échange de l'ion ammonium sur les zéolithes est illustré dans la figure II.4, où Na^+ serait le contre-ion A et NH_4^+ serait le contre-ion B (Guaya et coll., 2016 ; Lin et coll., 2014 ; Rahmani et coll., 2009).

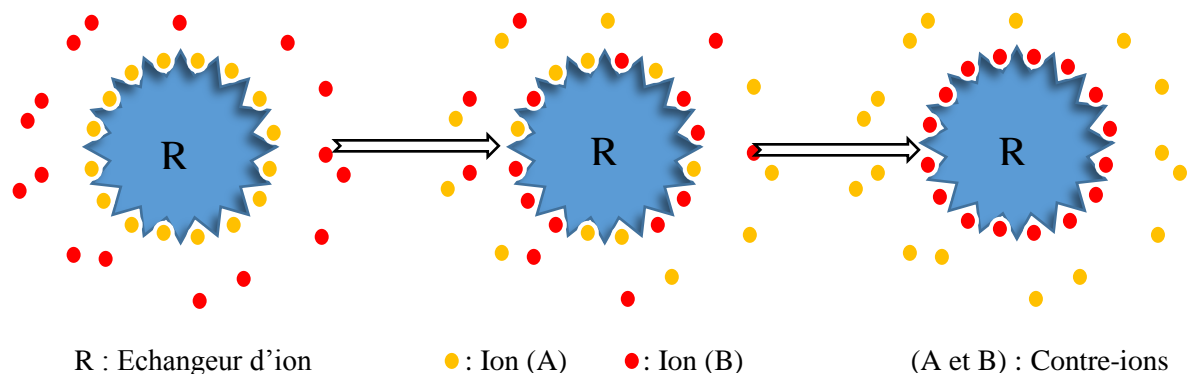


Figure II.4: Schéma d'une réaction d'échange d'ion

Le mécanisme d'élimination des phosphates est considéré comme un processus d'adsorption avec une précipitation d'un sel de phosphate ou d'hydroxiapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$). Ce processus relierait les ions alcalins ou métaux lourds au phosphate (Ramayaham et coll., 2014 ; Lin et coll., 2014 ; Loganathan et coll., 2014 ; Ventosa i Capell, 2015). Le tableau II.3 présente les principaux avantages et inconvénients des techniques citées précédemment pour le traitement des eaux usées.

Tableau II.3: Comparaison entre les technologies de traitement des eaux usées (Zwain et coll., 2014 ; Huang et coll., 2018 ; Sharma et coll., 2017).

Technique	Avantage	Inconvénient
Précipitation chimique	<ul style="list-style-type: none"> -Simplicité - Nécessite moins d'espace -Efficace pour l'élimination de l'ammonium et des phosphates - Engrais à libération lente - Coût moyen (Consommation électrique faible) - Coûts de maintenance Réduit 	<ul style="list-style-type: none"> -Inefficace lorsque la concentration en ions est faible - Coût élevé des produits chimiques -Produit une grande quantité de boue - Problèmes de recyclage - Exige certains pH et température - Affecté par la position chimique d'autres ions
Traitement biologique (boues activées)	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite plus d'espace -Grande performance d'élimination de la DBO, DCO et des MES 	<ul style="list-style-type: none"> -Coût d'investissement élevé -Sensibilité aux variations de charge hydraulique et organique -Nécessité d'un entretien fréquent des ouvrages (main d'œuvre qualifiée) -Coût d'exploitation (énergétiques) élevé ; -Faibles performance en matière d'élimination des agents pathogènes
Échange d'ion	<ul style="list-style-type: none"> - Fonctionnement simple et à faible coût - Capacité à gérer les déchets dangereux : largement appliqué pour l'enlèvement de métaux lourds -Les résines échangeuses d'ions peuvent être régénérées 	<ul style="list-style-type: none"> -Une pollution secondaire peut être due à la régénération par des réactifs chimiques -Cher lors du traitement d'une grande quantité d'eaux usées, donc ne peut pas être utilisé à grande échelle - Appliqué à de faibles concentrations - N'élimine pas les composés organiques ou les contaminants biologiques - Si la résine n'est pas désinfectée ou régénérée régulièrement, les colonies bactériennes prolifèrent sur les surfaces de résine et peuvent contaminer l'eau potable - Exige certaines plages de pH

Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> -Technologie simple et flexible - Utilisation même aux polluants toxiques -Réduction efficace de la pollution -Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants développées et testées dans le traitement des eaux usées -Sélectif 	<ul style="list-style-type: none"> - L'efficacité d'adsorption dépend du type d'adsorbants ; - Les adsorbants nécessitent une régénération ; - Exige certaines plages de pH
------------	--	--

Conclusion

La pollution des eaux usées par les diverses activités industrielles, agricoles et humaines est devenue aujourd'hui un problème majeure. Les conséquences peuvent être écologiques, sanitaires et économiques. La dégradation des ressources en eau peut constituer un frein au développement industriel.

Afin de réduire cette pollution plusieurs procédés sont utilisés qu'ils soient biologique, chimique ou physique.

Nous avons opté pour l'adsorption, car elle est aujourd'hui l'une des technologies de séparation les plus importantes. C'est un procédé de traitement bien adapté dans le traitement d'une très grande diversité de composés dans les rejets liquides.

Chapitre III

Généralités sur l'adsorption

Introduction

Ce chapitre est dédié à des généralités sur l'adsorption, à la description des mécanismes de transport de matière dans les adsorbants et la détermination des capacités d'adsorption et des paramètres cinétiques.

III.1. Adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux (dits adsorbants) à fixer sur leur surface des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelés adsorbats (*De Gisi et coll., 2016*).

Selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant, deux types d'adsorption peuvent exister:

- l'adsorption physique (ou physisorption) ;
- l'adsorption chimique (ou chimisorption).

III.1.1. Adsorption physique

L'adsorption physique se produit lorsque l'adsorbat est retenu à la surface de l'adsorbant par l'intermédiaire de forces d'attraction de Van Der Waals ou de forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, ayant lieu lorsque l'adsorbant possède une structure ionique. La force des liaisons créées entre l'adsorbat et l'adsorbant est comprise entre 5 et 40 kJ mol⁻¹, ce qui est considéré comme faible (*Aboussaoud, 2014; De Gisi et coll., 2016*). En raison de leur faible niveau d'énergie, les interactions qui lient l'adsorbat à l'adsorbant sont réversibles et la désorption des molécules peut être totale. L'adsorption physique, lorsqu'elle a lieu, est très rapide, peut s'effectuer en monocouche ou multicouche, et n'est généralement limitée que par les phénomènes de diffusion (*Vanson, 2016*).

III.1.2. Adsorption chimique

Lors de l'adsorption chimique, un transfert d'électrons a lieu entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. La chimisorption est spécifique des fonctions compatibles adsorbat/adsorbant et les interactions sont beaucoup plus fortes que celles ayant lieu lors de la physisorption avec une énergie supérieure à 100 kJ mol⁻¹ (*Aboussaoud, 2014*); ces fortes énergies rendent l'adsorption chimique difficilement réversible. Elle se caractérise par des vitesses d'adsorption lentes et une désorption difficile. De plus, au contraire de la physisorption, l'adsorption chimique ne permet la fixation des molécules qu'en monocouche (*De Gisi et coll., 2016*).

En effet, la chimisorption est monomoléculaire à cause des liaisons de valence entre les molécules d'adsorbat et les sites actifs de surface de l'adsorbant, excluant ainsi la possibilité d'adsorption d'autres couches (Vanson, 2016). De ce fait, la capacité maximale d'adsorption du matériau est limitée. Le tableau III.1 compare les deux types d'adsorption.

Tableau III.1: Comparaison entre la physisorption et la chimisorption (Abbas, 2014 ; Louragini, 2016).

	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Physique	Chimique
Nature des forces intermoléculaires	Forces de Vander Waals	Liaison chimique
Cinétique	Rapide	Lente
Spécificité	Non spécifique	Spécifique
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Chaleur d'adsorption	4-40 kJ/mol	> 40 kJ/mol
Formation des couches	Multicouches	Monocouches
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Individualité des molécules	Conservée	Détruite
Désorption	Facile	Difficile
Nature de l'adsorbant	Ne dépend pas (ou très peu) de la nature chimique de l'adsorbant	Dépend de la nature chimique de l'adsorbant

III.2. Les adsorbants

Ils se présentent sous forme de matériaux homogènes ou hétérogènes. La connaissance de leur texture poreuse (surface spécifique, forme des pores, dimensions des pores,...) est importante, non seulement pour l'optimisation des procédés dans lesquels ils entrent en jeu, mais également pour l'optimisation et la maîtrise de leur technologie d'élaboration. La surface d'un solide où a lieu l'adsorption est exclusivement la surface de l'adsorbant. Il existe donc une surface externe du grain, et une surface interne qui est celle des pores. La taille des pores est un facteur important de l'adsorbant qui influence la capacité d'adsorption. La plupart des adsorbants solides possèdent une structure poreuse complexe qui se compose de pores de différentes tailles et formes. Les pores sont classés selon leurs tailles (Tableau III.2) en trois catégories principales par l'IUPAC (Perrier, 2015 ; Anbia et coll., 2016) :

Tableau III.2: Classification des pores adoptée par l'IUPAC

Type	Taille des pores (nm)
Micropores	<2
Mésopores	Entre 2 et 50
Macropores	>50

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur la capacité d'adsorption, la sélectivité, la cinétique rapide, la résistance mécanique, chimique et thermique, le coût de fabrication et la régénération.

III.2.1. Adsorbants utilisés dans la dépollution des eaux

Un certain nombre de matériaux ont été largement utilisés en tant qu'adsorbants dans la dépollution de l'eau. Les plus appliqués sont le gel de silice, l'alumine activée, les zéolites et surtout le charbon actif (*Luz, 2014 ; Sharma et coll., 2017 ; Silva et coll., 2017 ; Belhaine, 2017*). Les propriétés des principaux adsorbants commerciaux utilisés sont résumées dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Caractéristiques des principaux adsorbants (*Belhaine, 2017*).

Adsorbant	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Production mondiale (T an ⁻¹)
Charbon actif	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	400 000
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	150 000
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	25 000
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	75 000

- Charbon actif (CA)

Tout matériau de carbone peut être utilisé pour fabriquer du charbon actif; cependant, le charbon actif commercial est fabriqué à partir de seulement quelques sources de carbone; le bois, la tourbe, le charbon, les produits pétroliers, les coquilles de noix et les noyaux (*Silva et coll., 2017*). La capacité d'adsorption dépend de la fabrication, de l'activation et de la matière première du charbon actif. Il existe deux procédures pour activer ces matériaux, l'activation physique (par un gaz et vapeur d'eau) et l'activation chimique par des acides (*Sharma et coll., 2017 ; Belhaine, 2017*).

Les CA sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par de la vapeur d'eau à haute température (1300 °C) dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse (méthode physique). Dans certains cas, la matière carbonée peut être traitée avec un agent d'activation chimique tel que l'acide phosphorique, le chlorure de zinc, le mélange est carbonisé à une température élevée, suivi de l'élimination de l'agent d'activation par lavage à l'eau (méthode chimique) (Luz, 2014 ; Silva et coll., 2017).

L'adsorption sur le charbon actif est principalement une interaction physique. Si le carbone est prétraité avec des substances chimiques, il montre également une forte chimisorption. (Sharma et coll., 2017).

- **Zéolites**

Les zéolites sont des alumino-silicates cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 et contenant de l'eau dans leur structure. Elles peuvent être soit naturelles soit synthétiques par des processus hydrothermaux dans une gamme de température de 90-100 ° C, suivi d'un échange d'ions avec certains cations alcalins et alcalino-terreux échangeables (Na, K, Ca et Mg) (Sharma et coll., 2017). Cependant, les zéolithes deviennent instables à pH élevé (Musapatika, 2010) et pour cette raison; des produits chimiques sont ajoutés pour ajuster le pH, ce qui rend ce processus coûteux.

- **Le gel de silice**

Est un matériau inorganique perlé constitué de dioxyde de silicium (SiO_2). Fondamentalement, c'est un minéral naturel qui est purifié et traité. Il est un adsorbant de grande capacité avec des pores fins sur la surface et peut être utilisé en particulier comme déshydratant, inhibiteur de rouille ainsi que comme catalyseur (Silva et coll., 2017).

- **Alumine activée**

L'alumine activée est constituée principalement de billes sphériques d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), très poreuses et présentant une surface importante. Ils sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles, Il ne rétrécit pas, ne gonfle pas, ne s'adoucit pas et ne se désintègre pas lorsqu'il est immergé dans l'eau. Dans ce processus, l'eau contaminée passe à travers une cartouche d'alumine activée, qui nécessite un nettoyage périodique avec un régénérant approprié tel que l'alun ou l'acide (Musapatika, 2010 ; Silva et coll., 2017 ; Sharma et coll., 2017).

III.2.2. Adsorbants à faible coût

Afin de fournir une alternative aux adsorbants commerciaux très coûteux, ces dernières années les recherches se dirigent vers d'autres matériaux locaux disponibles en grandes quantités, tels que : certains déchets agricoles et ménagers; sous-produits industriels; les minerais; les sols et matériaux issu de la mer qui peuvent être utilisés bruts ou traités comme adsorbants à faible coût. (Ungureanu et coll., 2015 ; Zhou et coll., 2015 ; De Gisi et coll., 2016). Le tableau III.4 présente quelques travaux sur l'utilisation des adsorbants à faible coût dans les traitements des eaux usées.

Le tableau III.4 présente quelques travaux sur l'utilisation des adsorbants à faible coût dans les traitements des eaux usées.

Tableau III.4: Adsorbants à faible coût utilisés dans l'élimination de l'ammonium et des phosphates

Déchets	Adsorbant	Polluant	q_{\max} (mg g ⁻¹)	Référence
Déchets agricoles et ménagers	Coques (Balles) de riz	Phosphate Ammonium	68,0 39,8	Yadav et coll., (2015) ; Kizito et coll., (2015)
	Bois pyrolysé	Ammonium	44,64	Kizito et coll., 2015
	Coquilles de noix de coco	Phosphate	256,41	Pillai et coll., (2014)
	Charbon de coque de riz	Phosphate	12,515	Zhao et coll., (2017)
	charbon de paille de maïs	Phosphate	9,469	
Les sols et les minerais	Clinoptilolite imprégnée d'oxyde de manganèse hydraté	Ammonium Phosphate	20 5	Guaya et coll., (2017)
	Clinoptilolite imprégnée d'oxyde d'aluminium hydraté	Ammonium Phosphate	28 6,7	Guaya et coll., (2015.a)
	Clinoptilolite imprégnée d'oxyde de fer hydraté	Ammonium Phosphate	24 3	Guaya et coll., (2015.b)
	Bentonite	Ammonium	23,67	Ismadji et coll., (2016)
Autres	charbon non traité de la sciure de chêne	Phosphate	32	Wang et coll., (2015.c)
	charbon de bois d'érable	Ammonium	5,4	Wang et coll., (2015.b)

Sous-produits industriels	Cendre volante de charbon modifié par le calcium	Ammonium Phosphate	89 115	<i>You et coll., (2017)</i>
	Cendre volante de charbon modifié par le magnésium	Ammonium Phosphate	24 9	<i>You et coll., (2017)</i>
	Boue Rouge	Ammonium	17,5	<i>Zhao et coll., (2016)</i>
	Laitier de haut fourneau	Ammonium	78,74	<i>Darvishi et coll., (2015)</i>

III.3. Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants:

✓ Structure des adsorbants

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle important pour le piégeage des différents composés organique et inorganique présents dans les eaux. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté.

✓ Influence de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisque la présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout celles qui possèdent une structure similaire.

✓ Influence du pH

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations.

✓ Influence de la température

L'effet de la température définit la nature de l'adsorption. L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques. En choisissant une température appropriée, on peut obtenir la sélectivité souhaitée (Bentahar, 2016).

✓ Effet du temps de contact sur l'adsorption

Le temps de contact est un paramètre majeur sur le rendement d'adsorption et l'équilibre d'adsorption (adsorbat-adsorbant). Ce facteur nous renseigne sur la vitesse d'adsorption et le temps de saturation (adsorption maximale), c'est à dire l'occupation de tous les sites actifs au sein de l'adsorbant par les molécules de l'adsorbat.

✓ Concentration initiale de la solution de l'adsorbat

La concentration initiale de la solution peut fournir une force motrice importante pour surmonter la résistance de transfert de masse entre les phases aqueuse et solide (Bachale et coll., 2016).

III.4. Cinétique d'adsorption et processus de diffusion

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière (Musapatika, 2010 ; Marzougui 2016).

Ce processus suit généralement plusieurs étapes représentées sur la Figure III.1 :

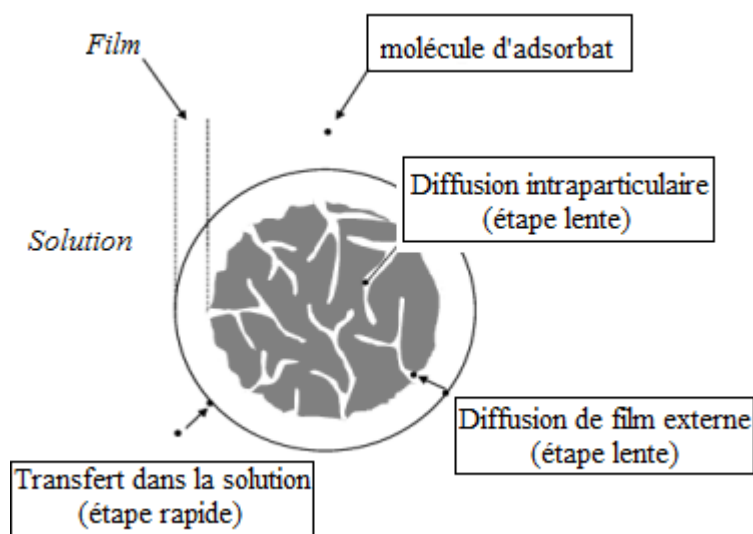


Figure III.1: Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif (Ouakouak, 2017)

La cinétique d'adsorption des polluants présents en solution sur des adsorbants solides comprend les quatre étapes suivantes (Nazari, 2017):

1. Transport des polluants de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant ;
2. Transport des polluants à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant « diffusion externe »;
3. Diffusion des polluants à l'intérieur des pores, dite « diffusion intra-particulaire » ;
4. Cinétique d'adsorption intrinsèque : c'est l'adsorption proprement dite, c'est-à-dire la fixation (physique ou chimique) des molécules sur la surface interne de l'adsorbant « réaction de surface ».

La cinétique globale d'adsorption est le plus souvent contrôlée par la résistance au transfert de matière au cours du processus de diffusion externe et/ou intra-particulaire.

L'adsorbant idéal doit non seulement posséder une forte capacité d'adsorption mais doit aussi adsorber rapidement. La cinétique d'adsorption est donc un facteur important dans le choix du matériau et de son mode d'emploi. En général, les données expérimentales sur les cinétiques d'adsorption sont obtenues en étudiant la variation des quantités adsorbées en fonction du temps. Les résultats expérimentaux relatifs aux cinétiques d'adsorption sont ensuite modélisés, afin de déterminer les mécanismes de transfert de matière ayant lieu lors de l'adsorption.

III.5. Mode d'adsorption

L'évaluation de l'efficacité d'un adsorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau et de l'efficacité d'élimination des polluants qui permettent de dimensionner l'adsorbant, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre l'adsorbant et le polluant.

Il existe plusieurs techniques pour évaluer l'efficacité d'un adsorbant dont les plus utilisées sont le mode discontinu (en batch) et le mode continu (étude en colonne).

III.5.1. Adsorption en mode batch et modélisation

D'un point de vue expérimental, la manipulation en mode batch est la méthode la plus facile à mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire. C'est une méthode qui consiste à mettre en contact un volume fixé de solution à épurer avec une masse d'adsorbant donnée, dans des conditions préalablement établies et pouvant être facilement modifiées.

En effet quand une solution est mise en contact prolongé avec l'adsorbant, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide. Le milieu est alors agité pendant un temps donné, puis séparé. La comparaison de la solution initiale et celle à l'équilibre par dosage analytique permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé ; et donc d'évaluer l'effet des paramètres opératoires sur les performances de l'adsorbant utilisé. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Elle permet aussi de modéliser la cinétique d'adsorption ainsi que de déterminer les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption.

La capacité d'adsorption notée q_t (mg/g) est la quantité de polluant adsorbée à l'instant t par un matériau. Elle est définie par l'équation suivante:

$$q_t = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) * V_L \quad (\text{III.1})$$

L'efficacité d'élimination d'un polluant notée $R\%$ est calculée à l'aide du bilan matière :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e) * 100}{C_0} \quad (\text{III.2})$$

Où C_0 est la concentration initiale de la solution (mg L^{-1}), C_e est la concentration à l'équilibre de la solution (mg L^{-1}), C_t est la concentration à l'instant t de la solution (mg L^{-1}), m est la masse initiale d'adsorbant (mg), V_L le volume de solution (L).

III.5.1.1. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour décrire la relation mathématique entre la concentration d'adsorbât présente dans la phase liquide et celle présente dans la phase solide, à l'équilibre et à une température constante (*Hamouch, 2013 ; Louragini, 2016*).

Il existe différents profils d'isothermes. L'allure de la courbe d'isotherme d'adsorption varie selon le couple adsorbât-adsorbant. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll. (1960) en quatre principales classes (figure III.2) :

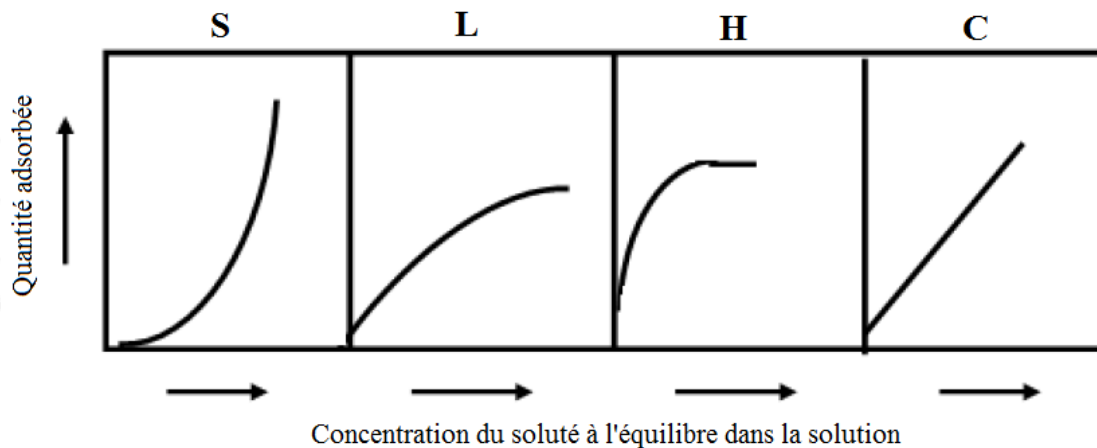


Figure III.2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll. (1960)

(Drici, 2015 ; Louragini, 2016).

– Classe S (Sigmoïde): les isothermes présentent une cavité tournée vers le haut. Ce phénomène se produit lorsque l'interaction entre la surface de l'adsorbant et le soluté est inférieure à celle entre le solvant et le soluté. C'est la présence des molécules déjà adsorbées qui favorise l'adsorption. Les molécules adsorbées attirent d'autres molécules, par les forces de Van Der Waals, et se tassent les unes contre les autres.

– Classe L (Langmuir): les isothermes de cette classe présentent une cavité tournée vers le bas, qui indique que plus l'adsorption est importante plus le nombre des sites libres diminue. Ces isothermes sont obtenues quand la force d'attraction entre les molécules adsorbées est faible. Ce phénomène se produit lorsque l'interaction entre la surface de l'adsorbant et le soluté est supérieure à celle entre le solvant et le soluté.

– Classe H (Haute affinité): les isothermes présentent une partie presque verticale. À basse concentration de soluté dans le solvant, une quantité importante du soluté est adsorbée. Ce type d'adsorption est obtenu lorsque le soluté possède une grande affinité avec l'adsorbant.

– Classe C (Partition constante): les isothermes montrent une courbe linéaire qui décrit une répartition égale entre la solution et l'adsorbant. Ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

III.5.1.2. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

Un certain nombre de modèles d'isotherme qui décrivent le processus d'adsorption ont été proposés dans la littérature par : Langmuir, Freundlich, Tempkin, Sips, BET, Henry's Law, etc.

Les modèles les plus utilisés sont le modèle de Langmuir, de Freundlich et de Tempkin, compte tenu de leur représentativité pour la majorité des isothermes d'équilibre d'adsorption en phase liquide (*Kaman et coll., 2017 ; Habeeb et coll., 2017, Bensalah et coll., 2017, Zhou et coll., 2018*).

III.5.1.2.1. Modèle de Langmuir

Lorsque l'adsorption se produit en monocouche, sur des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site et qu'il n'y pas d'interactions entre les molécules adsorbées, l'un des modèles d'isothermes le plus appliqué est celui de Langmuir (*Zhou et coll., 2018*). Ce modèle décrit très bien les isothermes de type L en phase liquide selon l'Equation III.3:

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{III.3})$$

Avec ;

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mg g^{-1})

q_{max} : quantité maximale adsorbable par unité de masse (mg g^{-1})

K_L : constante de Langmuir (L mg^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre en phase liquide (mg L^{-1})

q_{max} représente la quantité maximale pouvant être adsorbée sur le matériau à la température de l'expérience. Elle correspond à une saturation complète des sites d'adsorption en monocouche. La constante de Langmuir donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant, plus elle est élevée plus l'affinité est forte (*Yan et coll., 2014 ; Reguyal et coll., 2017*).

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée par l'équation (III.4) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} \quad (\text{III.4})$$

Selon Zhou et coll. (2018), une autre caractéristique importante de l'isotherme de Langmuir c'est R_L un paramètre d'équilibre qui est une constante sans dimension donnée par l'équation (III.5) (*Wibowo et coll., 2017*):

$$R_L = \frac{1}{[1 + K_L C_0]} \quad (\text{III.5})$$

Où

C_0 : la concentration initiale maximale d'adsorbat,

K_L : constante d'adsorption de Langmuir (L mg^{-1}).

La valeur de R_L est interprétée comme suit (Reguyal et coll., 2017 ; Zhou et coll., 2018):

$R_L = 0$ l'adsorption est irréversible,

Si $0 < R_L < 1$ l'adsorption est favorable,

$R_L = 1$ est linéaire,

et si $R_L > 1$, l'adsorption est défavorable.

III.5.1.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique qui permet de modéliser les isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes, dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents. L'expression mathématique relative à ce modèle est donnée par l'Equation III.6 (Kaman et coll., 2017).

Ce modèle n'est valable que dans le domaine de faibles concentrations et ne prévoit malheureusement pas de capacité maximale d'adsorption (Zhou et coll., 2017).

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{III.6})$$

Avec ;

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mg g^{-1})

K_f : coefficient de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)

C_e : concentration en phase liquide à l'équilibre (mg L^{-1})

n : constante de Freundlich

Où K_f et n sont des constantes expérimentales qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbât, de l'adsorbant et aussi de la température (Zhou et coll., 2017).

Leur détermination se fait à l'aide de l'équation (III.7) :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III.7})$$

Où les constantes de Freundlich sont déterminées à partir de l'analyse de régression linéaire.

La valeur du paramètre n est représentative à la fois de l'intensité d'adsorption et de l'hétérogénéité de la surface. On admet généralement (Kaman et coll., 2017, Zhou et coll., 2017), que pour :

- $0 < 1/n < 1$, indique une adsorption favorable,
- $1/n = 1$, caractérise un phénomène d'adsorption linéaire.

La constante K_F peut être considéré comme une indication approximative de la capacité d'adsorption ou comme paramètre d'affinité d'adsorption (Wibowo et coll., 2017, Bensalah et coll., 2017).

III.5.1.2.3. Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin (1940) suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique (*Banerjee et coll., 2017*). L'isotherme de Temkin est présentée par l'équation (III.8) suivante:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A C_e) \quad (\text{III.8})$$

Ce modèle peut être linéarisé comme suit:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (\text{III.9})$$

Avec :

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹)

T : Température (K)

A : Constante de Temkin (L g⁻¹)

b_T : Constante relative à la chaleur d'adsorption (J mol⁻¹)

C_e : Concentration d'équilibre de l'adsorbat (mg L⁻¹)

III.5.1.3. Modèles cinétiques

Pour l'étape d'adsorption proprement dite (la réaction de surface), les modèles cinétiques les plus cités dans la littérature sont les suivants : le modèle pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et modèles de diffusion intraparticulaire (*Khan et coll., 2017 ; Tanzif et coll., 2018 ; Mir et coll., 2018*).

III.5.1.3.1. Modèle pseudo-premier-ordre

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre de Lagergren (*Ho et McKay 1999 ; Khanday et coll., 2017 ; Mwamulima et coll., 2018*), est représenté par l'expression de l'Equation III.10 :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{III.10})$$

Avec :

q_e, q_t : quantités de soluté adsorbées respectivement à l'équilibre et à l'instant t (mg g⁻¹)

k₁ : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (min⁻¹)

t : temps (min)

Cette expression représente une cinétique de pseudo-premier-ordre pour la réaction d'adsorption. Après linéarisation, l'équation devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{III.11})$$

III.5.1.3.2. Modèle pseudo-second ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre de Ho et McKay (*Ho et McKay 1999; Yang et coll., 2018*) est représenté par l'expression de l'Equation III.12:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.12})$$

Avec :

q_e, q_t : quantités de soluté adsorbées respectivement à l'équilibre et a l'instant t (mg g^{-1})

k_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

t : temps (min)

Cette expression est celle d'une cinétique du pseudo-second-ordre pour la réaction d'adsorption. Après linéarisation, l'équation (III.13) devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{III.13})$$

Pour de nombreux procédés d'adsorption, le modèle cinétique de pseudo-premier-ordre de Lagergren n'est validé que pour les premières 20 à 30 minutes d'adsorption (*Crini et Badot 2007, Aly et al. 2014*). En traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de temps (t), si une ligne droite est obtenue, l'adsorption suit alors ce modèle et k_1 peut être évaluée.

Si le modèle de pseudo-second-ordre de Ho et McKay décrit la cinétique d'adsorption, cela suggère que le processus d'adsorption est contrôlé par la chimisorption impliquant les forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat (*Ho et coll. 2000 ; Khanday et coll., 2017 ; Zhang et coll., 2018*). Le tracé de t/q_t en fonction du temps (t), permet d'évaluer k_2 .

III.5.1.3.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

De nombreux articles faisant référence à l'approche cinétique de diffusion intra-particulaire s'appuient généralement sur des travaux de Weber et Morris (1963) (*Mwamulima et coll., 2018 ; Tanzif et coll., 2018 ; Mir et coll., 2018*). Le modèle développé par Weber et Morris est un modèle empirique qui prend ses bases de travaux plus anciens, développés par Boyd et al. (1947) qui ont étudié l'adsorption d'ions à partir des solutions aqueuses sur des zéolithes. La quantité de soluté adsorbée est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact, dont la pente est assimilée à la constante de vitesse k_{int} . L'expression cinétique de la diffusion intra-particulaire est présentée par l'expression (III.14) suivante (*Saleh et coll., 2017; Khanday et coll., 2017; Yang et coll., 2018*):

$$q_t = k_{\text{int}} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (\text{III.14})$$

Avec ; q_t : quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg g^{-1})

k_{int} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)

t : temps (min)

C : paramètre de l'équation de Weber et Morris (mg g^{-1}), il représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite (*Ouakouak et Youcef, 2016*). L'effet de cette couche est proportionnel à C , ce qui indique un rôle important de la diffusion externe (*Gusain et coll., 2014*).

Le modèle de Weber et Morris est couramment utilisé pour identifier les mécanismes ayant lieu lors du processus d'adsorption. En traçant la courbe $q_t = f(t^{1/2})$ représentative de ce modèle, des informations utiles pour la distinction des différents processus sont tirées.

- Si la courbe obtenue est une droite passant par l'origine ($C = 0$), l'adsorption sera alors gouvernée uniquement par un mécanisme de diffusion intra-particulaire ; la constante de vitesse k_{int} étant la pente de la droite.
- Dans le cas où « C » est différent de zéro, le phénomène d'adsorption est plus complexe. La déviation de la ligne droite par rapport à l'origine indique que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape qui contrôle l'adsorption (*Gusain et al, 2014 ; Sousa Neto et coll. 2012*).
- La valeur du paramètre C , donne aussi une information sur l'épaisseur de la couche limite autour du grain d'adsorbant : plus la valeur de C est importante et plus l'épaisseur de la couche limite est large (*Kavitha et Namasivayam 2007 ; Tan et Hameed 2010 ; Gusain et al, 2014*).

Dans le cas d'adsorbants possédant une double porosité, la courbe $q_t = f(t^{1/2})$ présente souvent plusieurs segments linéaires. Il a été proposé par certains auteurs que ces segments linéaires représentent progressivement la diffusion dans les macropores/mésopores puis dans les micropores (*Srivastava et coll. 2006 ; Sousa Neto et coll. 2012*).

III.5.1.4. Thermodynamique de l'adsorption

Les paramètres thermodynamiques: énergie libre de Gibbs (ΔG^0), variation d'enthalpie (ΔH^0) et la variation d'entropie (ΔS^0), ont été calculés pour évaluer la faisabilité et la nature du processus d'adsorption (*Wang et coll., 2017.b*). L'énergie libre de Gibbs ΔG^0 (kJ mol^{-1}) de la réaction d'adsorption peut être déterminée à partir de l'équation suivante:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (\text{III.15})$$

Où K_C est la constante d'équilibre thermodynamique,

T est la température absolue,

R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,32 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Selon Tran et coll., (2016), la constante d'équilibre thermodynamique est calculer par l'équation (III.16) suivante:

$$K_C = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{III.16})$$

La relation entre ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 peut être exprimé par l'équation (III.17) de Van't Hoff:

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{III.17})$$

Les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 ont été évaluées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de $\ln K_C$ en fonction de $1/T$.

A température et pression constantes, la valeur de ΔG^0 sert de critère fondamental de la spontanéité. Si la valeur est négative, l'adsorption est une réaction spontanée. Une valeur de ΔH^0 positive indique que le processus est endothermique, alors qu'une valeur de ΔH^0 négative suggère un processus exothermique (*Anastopoulos et coll., 2015*).

III.5.2. Adsorption en mode continu et modélisation

Pour pouvoir dimensionner l'adsorbent industriel, il est intéressant de pouvoir effectuer une adsorption dynamique du même fluide sur un petit pilote, avec un faible débit. Le traitement doit être effectué dans les mêmes conditions opératoires (température, composition du mélange, taille des grains, vitesse de passage) sur un lit fixe de quelques grammes d'adsorbant. L'établissement de la courbe de percée permet alors d'avoir des informations nécessaires à l'extrapolation au stade industriel (*Sun et coll., 2016*).

Ces courbes de percée (Figure III.3), permettent de déterminer le temps de rupture ou de percée (t_p) pour lequel la concentration de l'effluent atteint la valeur seuil (C_p) (*Gomez, 2017*).

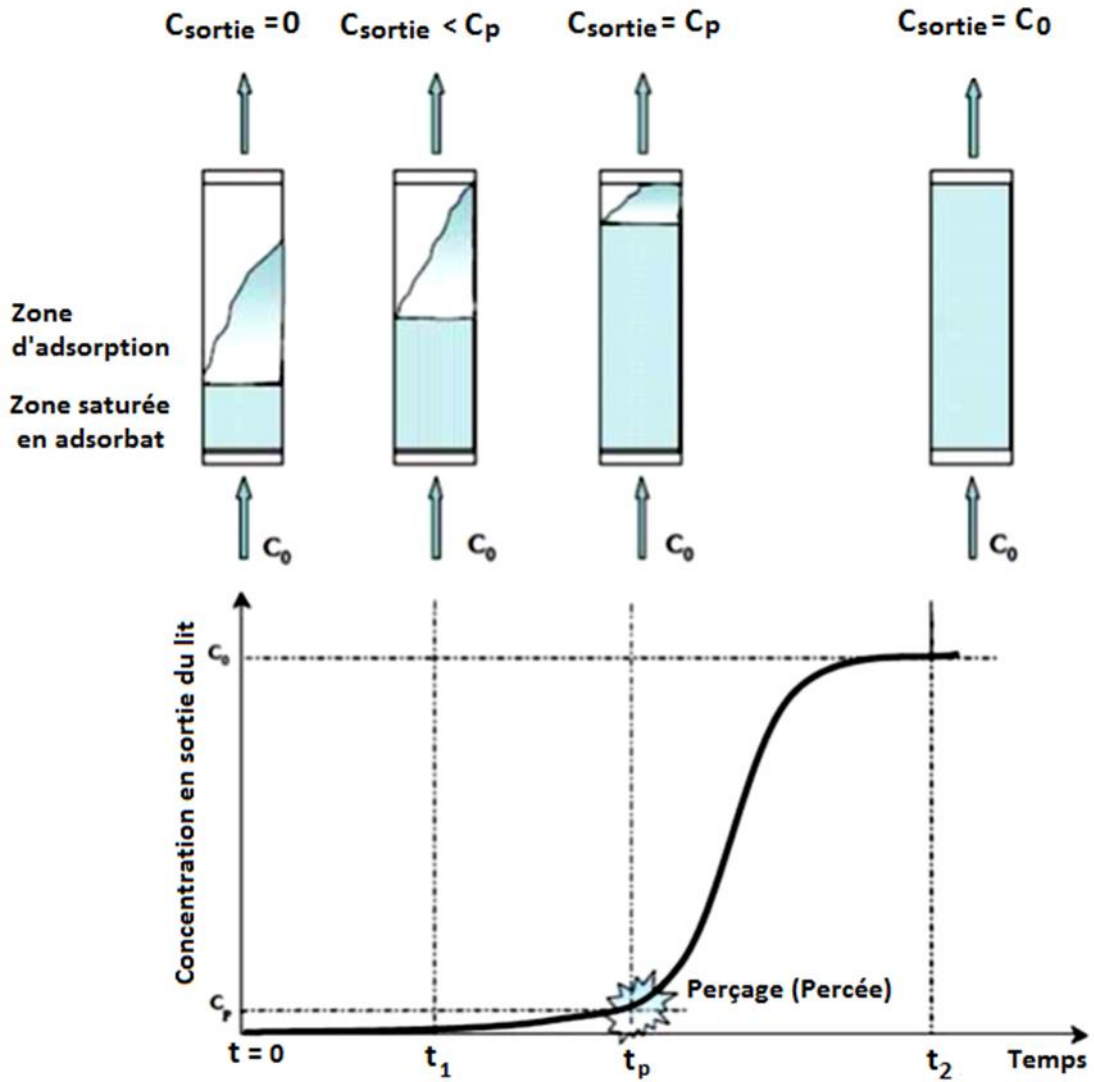


Figure III.3: Courbe de percée pour un lit fixe (Krou, 2010 ; Zhao, 2016).

Il existe différentes méthodes empiriques et analytiques pour prédire la courbe de percée du système d'adsorption à lit fixe. La procédure de mise à l'échelle est basée sur la courbe de percée déterminée expérimentalement (Vermeulen *et coll.*, 1973) et les méthodes basées sur l'équilibre d'adsorption et le transfert de masse (Zhao, 2016 ; Nazari, 2017).

La capacité d'adsorption maximale de la colonne q_s (mg g^{-1}) est donnée par l'équation suivante (Dotto *et coll.*, 2015):

$$q_s = \frac{(QC_0/1000) \int_0^{t_s} (1 - (C_t/C_0)) dt}{m} \tag{III.18}$$

Le pourcentage d'élimination a été calculé par l'équation suivante (*Dotto et coll., 2015 ; Zhao, 2016*):

$$R\% = \frac{q_s}{(Q C_0 t_s / 1000)} \times 100 \quad (\text{III.19})$$

Où :

- C_0 : concentration initiale du polluant (mg L^{-1}),
- M : quantité d'adsorbant dans le lit (g),
- Q : débit volumique d'alimentation (mL min^{-1}),
- t_s : temps de saturation (min).

III.5.2.1. Modèle d'Adams-Bohart

Le modèle d'Adams-Bohart (1920) a établi les équations fondamentales décrivant la relation entre C_t / C_0 et t dans un système d'écoulement continu. Ce modèle a été établi en fonction de la théorie de la réaction de surface et suppose que l'équilibre n'est pas instantané. L'expression du modèle est donnée par l'équation (III.20) :

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_{AB} C_0 t - K_{AB} N_0 \left(\frac{Z}{U_0}\right) \quad (\text{III.20})$$

Où,

- C_0 et C_t : concentration d'adsorption d'entrée et de sortie de l'effluent (mg L^{-1}).
- k_{AB} : constante cinétique ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).
- U_0 : vitesse superficielle du liquide (cm min^{-1}).
- Z : profondeur de colonne du lit (cm).
- et N_0 : concentration de saturation en adsorbat (mg L^{-1}).

Les valeurs de k_{AB} et N_0 sont déterminées à partir du tracé linéaire de $\ln(C_t / C_0)$ en fonction du temps (t). Le modèle d'adsorption d'Adams-Bohart est couramment appliqué aux données, pour décrire la partie initiale de la courbe de percée (*Mondal et coll., 2016*).

III.5.2.2. Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas (1944) suppose que l'adsorption n'est pas limitée par des interactions chimiques, mais par un transfert de masse à l'interface, les données expérimentales suivent les isothermes de Langmuir et la cinétique est du pseudo second ordre.

Ce modèle est adapté aux processus d'adsorption où les limites de diffusion externe et interne sont absentes. La forme linéaire du modèle de Thomas peut s'exprimer par l'équation III.21 (*He et coll., 2016*):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{Th}q_0m}{Q} - K_{Th}C_0t \quad (\text{III.21})$$

Où,

- K_{Th} : constante de Thomas ($\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$);
- q_0 : capacité d'absorption (mg g^{-1});
- C_0 : concentration en soluté d'entrée (mg L^{-1})
- C_t : concentration en soluté de sortie à temps t ; (mg L^{-1})
- m : masse d'adsorbant, (g)
- Q : débit d'alimentation (mL min^{-1})
- et t : temps d'adsorption (min).

Les valeurs de k_{Th} et q_0 sont déterminés à partir du tracé linéaire de $\ln [(C_0 / C_t) - 1] = f(t)$. Le modèle de Thomas repose sur l'hypothèse que le processus suit la cinétique de Langmuir. Il décrit le taux de force motrice comme obéissant à la cinétique de réaction réversible de second ordre (*Aksu et Gonen, 2004*). Le bon ajustement des données expérimentales avec le modèle de Thomas indiquerait que la diffusion externe et interne ne sont pas des étapes limitantes (*Padmesh et coll., 2005*).

III.5.2.3. Modèle de LDFQ

Le modèle LDFQ est un modèle de force motrice linéaire basé sur la différence de concentration (*Suzuki, 1990; Kane et coll., 1998; Lua and Jia, 2009; Zhang et coll., 2011; Zuo et coll., 2016*), établi sur la combinaison du modèle de force d'entraînement linéaire et le modèle de Langmuir.

Le modèle de force d'entraînement linéaire (LDF) (*García-Mateos et coll., 2015*) a été largement appliqué pour modéliser les profils de percée dans les lits d'adsorption de divers polluants sur des charbons actifs (*Zuo et coll., 2016; Cheng et coll., 2004; Patton et coll., 2004; Qi et coll., 2006*).

Il propose que le taux de transfert de masse en un point donné du lit est proportionnel à la différence entre la concentration du soluté sur l'adsorbant en ce point et celle correspondant à l'équilibre. L'équation d'isotherme de Langmuir sera utilisée pour représenter l'équilibre d'adsorption.

L'équation (III.22) du modèle LDFQ (*García-Mateos et coll., 2015*) est donnée par :

$$t = t_i - \frac{1}{K_i} \left(1 + \frac{1}{1 - R_S} \ln \frac{1 - C_t/C_0}{(C_t/C_0)^{R_S}} \right) \quad (\text{III.22})$$

Avec :

- t_i : constante de temps caractéristique, appelé aussi temps stœchiométrique est donné par l'équation (III.23):

$$t_i = \frac{m q_0}{Q C_0} \quad (\text{III.23})$$

- R_S : facteur de séparation est calculé comme suit (Equation III.24):

$$R_S = \frac{1}{1 + K_L + C_0} \quad (\text{III.24})$$

Où

- K_i : coefficient de transfert de masse du modèle (s^{-1});
- C_t : concentration en soluté de sortie à temps t ($mg L^{-1}$);
- m : masse d'adsorbant (g);
- Q : débit volumétrique d'alimentation ($mL min^{-1}$);
- C_0 : concentration en soluté d'entrée ($mg L^{-1}$);
- q_0 : capacité d'absorption ($mg g^{-1}$);
- et K_L : constante de l'équation de Langmuir ($L mg^{-1}$).

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'adsorption, qui est le procédé utilisé au cours de cette étude pour l'élimination simultanée de l'azote ammoniacal et des phosphates sur les résidus d'incinération.

La première phase expérimentale d'évaluation d'un procédé d'adsorption repose sur l'étude d'abord en mode opératoire statique. Ces expériences ont pour but d'appréhender les cinétiques et les capacités d'adsorption des matériaux.

Nous avons donc présenté dans cette partie :

- Les isothermes d'équilibre d'adsorption. Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin qui représentent la plupart des isothermes d'adsorption.

- La modélisation des cinétiques d'adsorption qui a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse d'adsorption. Nous avons présenté les modèles cinétiques de pseudo-premier-ordre, pseudo-second-ordre et de la diffusion intraparticulaire.

Et enfin la performance de l'adsorption en mode dynamique est évaluée par les courbes de percée. Les données expérimentales sont généralement corrélées avec différents modèles mathématiques. Les trois modèles mathématiques appliqués dans cette étude sont: le modèle d'Adams- Bohart, de Thomas et LDFQ.

PARTIE
EXPÉRIMENTALE

Chapitre IV

Matériels et méthodes

Introduction

L'objectif principal de cette partie expérimentale est la synthèse d'un nouveau matériau élaboré à partir des résidus d'incinération, permettant l'élimination simultanée de l'azote ammoniacal et des phosphates de l'eau.

Nous commencerons ce chapitre, par la présentation des:

- différentes étapes d'un échantillonnage représentatif des résidus d'incinération (RI).
- protocoles de traitement utilisés pour la synthèse de l'adsorbant RI-T.
- techniques de caractérisation des RI et RI-T.
- techniques d'analyses des polluants.
- dispositifs et protocoles expérimentaux mis en jeu.

Nous aborderons ensuite l'élimination simultanée de l'ammonium et des phosphates sur le matériau traité en mode batch et continu.

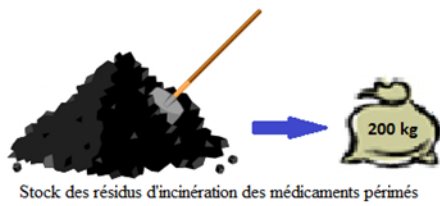
IV.1. Echantillonnage des résidus d'incinération

Les résidus d'incinération proviennent de l'usine d'incinération (ECFERAL, à EL HARRACH), dont l'origine est un lot de différents médicaments périmés. Le prélèvement d'échantillons représentatifs a été effectué en deux étapes :

- ✓ La première s'est déroulée le 25/08/2013 au niveau de l'unité, où nous avons prélevé une quantité de 200 Kg d'un mélange de résidus d'incinération de différents médicaments périmés, stockés sur une période d'une année.
- ✓ La deuxième étape est menée au niveau du laboratoire, où nous avons procédé au prélèvement de la quantité nécessaire aux essais, par la méthode des quarts (*Barbaste et coll., 2008*), pour la représentativité de l'échantillon (**Figure IV.1**).

L'échantillon représentatif est ensuite séché à l'étuve à 105°C, pendant 48 heures, afin de faciliter son broyage par un broyeur à boulet.

1. Prélèvement d'échantillons au niveau d'ECFERAL



2. Prélèvement de la quantité nécessaire aux essais au niveau du laboratoire

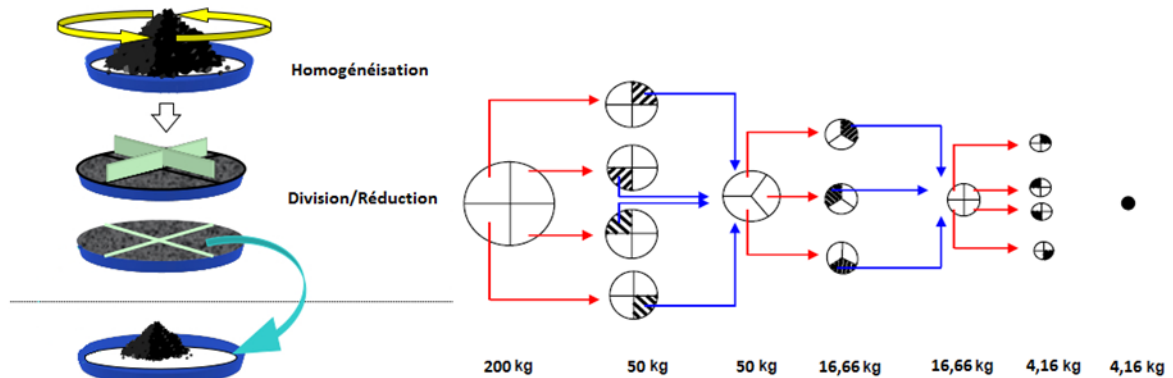


Figure IV.1: Méthode par quartage pour un échantillon représentatif.

IV.2. Techniques de traitement des résidus d'incinération

Afin de préparer l'adsorbant (RI-T) pour l'élimination simultanée de l'ammonium et des phosphates, nous avons testé plusieurs techniques basées sur des travaux antérieurs de *Wu et coll.*, (2006); *Okada et coll.*, (2007); *Li et coll.*, (2013) et *Xie et coll.*, (2014).

- Le premier traitement est chimique avec Na OH, suivi d'un séchage à 90 °C.
- Le deuxième est un traitement hydrothermal suivi d'un dopage au CaCl₂, MgCl₂ et NaOH.
- Le troisième est une suite de traitement hydrothermal, dopage et impregnation
- Et le quatrième est un dopage au CaCl₂, MgCl₂ et NaOH.

Le traitement hydrothermal consiste à mettre 100 g des (RI) dans 1 litre d'eau distillée. Puis le mélange est porté à ébullition, sous agitation pendant 30 min, ensuite séché à 105°C pendant 12 h. Le matériau obtenu est appelé **(RI-H)**.

L'efficacité des traitements sur les résidus est effectuée par un test d'adsorption simultanée d'ammonium et de phosphate dans les conditions suivante :

$$([\text{PO}_4^{3-}] = [\text{NH}_4^+] = 50 \text{ mg L}^{-1}, V = 200 \text{ tr min}^{-1}, \text{pH} = 3, C_s = 5 \text{ g L}^{-1}, T = 22^\circ\text{C})$$

Nous résumons dans le **Tableau IV.1**, les différentes techniques de traitement des RI et les différents protocoles de préparation des RI-T.

Tableau IV.1: Techniques de traitement des RI et protocoles de préparation des RI-T

	1 ^{er} Traitement	2 ^{ème} Traitement	3 ^{ème} Traitement	4 ^{ème} Traitement
Technique	Alcalin (NaOH)	Hydrothermal	Hydrothermal	Dopage (NaOH, CaCl ₂ , MgCl ₂)
		Dopage (NaOH, CaCl ₂ , MgCl ₂)	Dopage (NaOH, CaCl ₂)	
			Imprégnation (CaCl ₂)	
Protocoles de préparation				
Mélange	20g de RI + 120 mL de NaOH à 12 %	20g de RI-H + 2,5g (MgCl ₂) + 3g (CaCl ₂) + 100 mL (NaOH à 10 %)	20g de RI-H + 2 g CaCl ₂ + 100 mL (NaOH à 10 %)	20g de RI + 100 mL (NaOH à 12 %) + 2g (CaCl ₂) + 2g (MgCl ₂)
Durée d'agitation	48 heures	6 heures	24 heures	24 heures à
Température de chauffage	95 °C.	Sans	60 °C	60 °C
Séchage	-	-	-	à 60 °C pendant 12 heures
Rinçage	Eau distillée jusqu'à pH neutre	Eau distillée jusqu'à pH neutre	3 fois à l'eau distillée	Une fois à l'eau distillée + Une fois à l'hypochlorite de sodium NaClO (16%)
Imprégnation	-	-	+ 1 g de CaCl ₂ aux résidus dans 100 mL d'eau distillée sous agitation pendant 24 heures	-
Rinçage après imprégnation	-	-	3 fois à l'eau distillée + une fois à l'éthanol à 10 %.	-
Température et durée de séchage	90 °C pendant 24 heures	45 °C pendant 12h heures	50 °C pendant 48 heures	60 °C pendant 12 heures

IV.3. Caractérisation des résidus d'incinération

Les propriétés des résidus d'incinération bruts (RI) et traités (RI-T) ainsi que les méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation sont données dans le **Tableau IV.2**.

Tableau IV.2: Paramètres et méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation des RI et RI-T.

Paramètre	Méthode et Matériel
Taux d'humidité	Séchage à 105 C° dans une étuve
Granulométrie	Granulomètre laser (Malvern Mastersizer 2000)
Surface spécifique	B.E.T (Micromeritics Surface Area and Pore Size Analyzer, type Tri-Star II 3020)
Morphologie	Microscopie électronique à balayage (MEB) (Jeol JSM 6360LV)
Groupements fonctionnels	Spectroscopie Infra- Rouge à transformée de Fourier (FTIR) (PerkinElmer Spectrum Version 10.03.06)
Composition chimique	Fluorescence X (Philips Analytical)
Composition minéralogique	Diffraction des rayons X (Philips)
pH	pH-métrie (pH -mètre HANNA)

IV.4. Méthode analytique des solutions

Le tableau IV.3 regroupe les paramètres et les différentes méthodes utilisé ainsi que les normes pour analyser des solutions.

Tableau IV.3: Paramètres, méthodes et normes d'analyse utilisée.

Paramètres	Méthode	Norme
Ammonium	Colorimétrique (réactif de Nessler)	NF T 90-134
Phosphore	Colorimétrique (Réactif de molybdique)	NF T 90-032
DCO	Oxydation au dichromate de potassium	ISO 6060-1989
MES	Séchage et pesée	NF T 90-015
DBO	DBO-mètre	-
Métaux	Spectromètre d'absorption atomique	-
Sulfate	Colorimétrique (néphélométrie)	NF T 90-009
Chlorure	Dosage (Argentimétrie)	NF T 90-014

IV.5. Protocole expérimentales pour l'étude de l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates

VI.5.1. Mode discontinu

L'étude de l'adsorption en mode discontinu est menée dans un réacteur ouvert rempli d'un certain volume (V) d'une solution synthétique contenant les deux polluants avec une masse (m) d'adsorbant. Le mélange est agité constamment à température constante jusqu'à l'équilibre. Toutes les expériences d'adsorption ont été réalisées à la température ambiante, à l'exception de l'étude portant sur l'effet de la température.

Le pH initial de la solution a été ajusté avec des solutions de HCl ou de NaOH (0,1 M).

Les suspensions sont ensuite séparées par centrifugation à 6000 tr min⁻¹ et le surnageant est analysé.

La quantité adsorbée en polluant est déterminée par l'équation (IV.1) et le rendement d'adsorption par l'équation (IV.2):

$$q_{ads} = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) * V_L \quad (IV .1)$$

$$R_t(\%) = \frac{(C_0 - C_t) * 100}{C_0} \quad (IV.2)$$

Où

- q_{ads} est la quantité de polluant adsorbé sur les résidus d'incinération (mg g⁻¹),
- C_0 et C_t sont respectivement la concentration du polluant à l'état initial et à l'instant t (mg L⁻¹),
- V est le volume de la solution (L)
- et m est la masse d'adsorbant (g).

Une étude paramétrique est menée afin d'étudier les effets de ces différents paramètres : temps de contact, dose d'adsorbant, concentrations initiales des polluants, pH et température) sur l'adsorption simultanée des nutriments par RI-T (Tableau IV.4).

Tableau IV.4: Paramètres expérimentaux étudiés en discontinu pour l'élimination simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les (RI-T)

Effet	Paramètres						
	t_c (h)	C_s (g L ⁻¹)	$[\text{NH}_4^+]_0$ (mg L ⁻¹)	$[\text{PO}_4^{3-}]_0$ (mg L ⁻¹)	pH initial	V (tr min ⁻¹)	T (°C)
Temps de contact	5	5	50	50	3	200	22
Dose en adsorbant (RI-T)	24	1, 2, 5, 10, 15, 20, 30 et 40	125	25	3	200	22
Concentration initiale d'ammonium Et de phosphore	24	5	25, 50, 100, 250, 400, 500, 750 et 1000	5, 10, 20, 50, 80, 100, 150 et 200	3	200	22
pH initial	24	5	125	25	3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 et 11	200	22
Température d'adsorption	24	5	125	25	3	200	22, 30, 40, 50, 60, 70 et 80

IV.5.2. Mode d'écoulement continu

Les études en continu fournissent des données qui peuvent être utilisées pour la mise à l'échelle requise pour des applications industrielles.

Les essais ont été réalisés dans une colonne en verre ayant un diamètre interne de 1 cm et une longueur de 25 cm, garnie avec un mélange de sable de verre ($\phi \leq 200 \mu\text{m}$) et de RI-T avec un rapport pondéral de 10:1. (**Figure IV.2**).

Le sable de verre a été lavé avec de l'eau distillée et séché à 105 ° C pendant 24 h. Les billes de verre de diamètre moyen ($\phi = 800 \mu\text{m}$) sont placées dans le bas et le haut de la colonne. Un support en forme de tamis est placé entre les billes de verre et le lit fixe en haut et en bas pour éviter la perte de l'adsorbant pendant l'écoulement de l'effluent et maintenir le lit fixe.

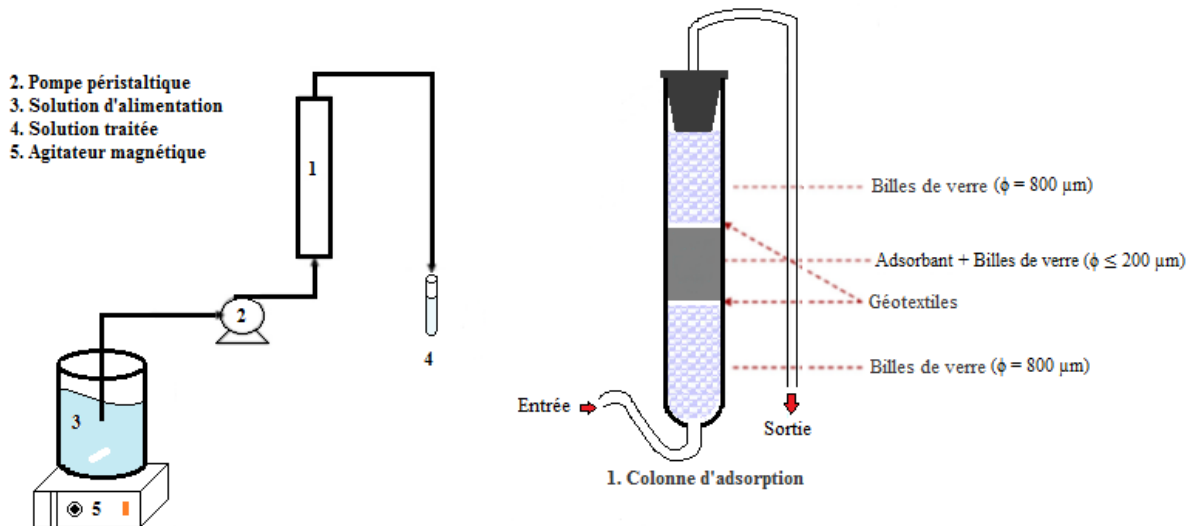


Figure IV.2: Dispositif expérimental pour l'adsorption en continu.

La solution de concentration constante en polluants est stockée dans un réservoir de 10 L sous agitation continue. La colonne est alimentée par un écoulement ascendant en utilisant une pompe péristaltique. Les échantillons de l'effluent ont été recueillis à la sortie de la colonne à des intervalles de temps réguliers, puis analysés pour déterminer la concentration résiduelle.

Les paramètres opératoires étudiés en mode continu sont : la concentration initiale d'ammonium et de phosphates, le débit d'alimentation, la hauteur du lit et le pH initial des solutions d'alimentation. Toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante (22 ° C). Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5: Paramètres étudiés en mode d'écoulement continu

Effet	Paramètres				
	H _{Lit} (cm)	[NH ₄ ⁺] ₀ (mg L ⁻¹)	[PO ₄ ³⁻] ₀ (mg L ⁻¹)	pH	Q (mL min ⁻¹)
Hauteur du lit	4, 7, 12,5 (1, 2 et 4 g)	500	500	3	2,5
Débit d'alimentation	7	500	500	3	2,5 5 et 10
Concentration initiale d'ammonium et de phosphates	7	50, 100, 250 et 500	50, 100, 250 et 500	3	5
pH initial de la solution synthétique	5	125	25	3, 7 et 10	5

IV.6. Application sur un effluent réel

Pour évaluer la performance des RI-T, nous avons effectué une application sur des eaux usées urbaines de la ville d'Alger prélevé à l'entrée de la station d'épuration de BARAKI. Nous avons d'abord procédé à un bilan de la pollution de cet effluent, avant de le traiter en Batch et en continu.

Chapitre V

Caractérisation
des résidus d'incinération

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de la caractérisation des résidus d'incinérations bruts (RI), et traités (RI-T) obtenus par le traitement thermique et chimique : Dopage avec les deux sels de Calcuim et magnésuim en solution NaOH concentrée.

V.1. Caractérisations physiques

Les propriétés des matériaux dépendent des caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques des matières premières.

V.1.1. Examen visuel

Les résidus d'incinération (RI) se présentent sous forme d'un mélange hétérogène de granulés grisâtres, dans lequel apparaissent des particules noires de carbone, et des amas de dimensions dissymétriques, friables et de faible cohérence, (Photo V.1). Avant de passer aux suivantes étapes de la caractérisation, un broyage et un tamisage seront nécessaires (Photo V.2).



Photo V.1: Résidus d'incinération.



Photo V.2: Résidus d'incinération broyés.

V.1.2. Humidité

Sur plusieurs échantillons, le pourcentage massique de la teneur en eau des résidus d'incinération stockés varie entre 8 et 10 %. Selon Pintor et coll., (2012), l'humidité d'un charbon de bonne qualité stocké sous température ambiante peut varier de 6% à 10%.

Alors que pour les résidus prélevés juste après l'incinération, l'humidité se situe entre 12 et 15 %. Selon Dou et coll., (2017), l'humidité des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères se situe entre 15 à 30 % et pour Sormunen, (2017) entre 10,5 et 26,5 %.

V.1.3. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique des résidus d'incinération broyés a été effectuée avec un Granulomètre laser (Malvern Mastersizer 2000). Les résultats sont donnés sur la Figure V.1, elle met en évidence une classe granulométrique dominante entre 0,2 et 100 μm .

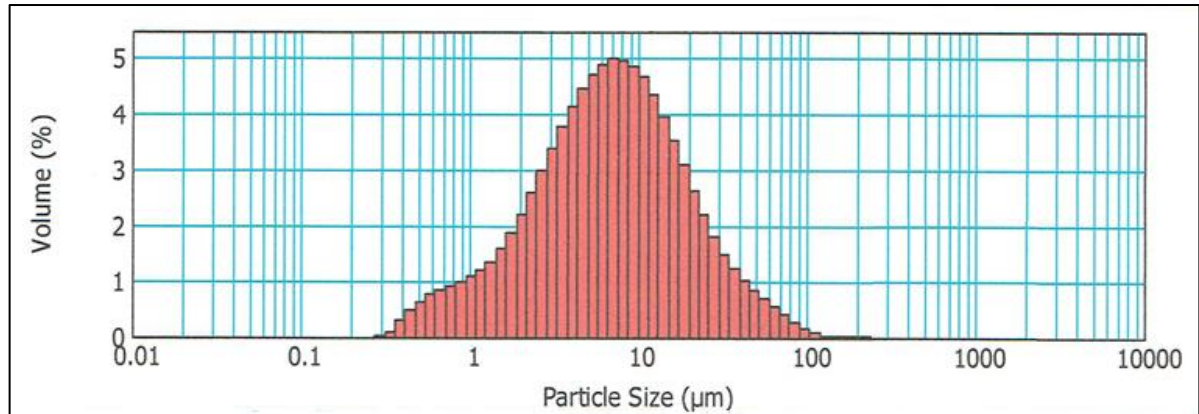


Figure V.1: Analyse granulométrique des résidus d'incinération broyés (RI).

L'analyse granulométrique après broyage est comprise entre 0,2 et 100 μm , elle est dans la gamme de granulométrie du charbon actif en poudre ($< 180 \mu\text{m}$) (Pintor et coll., 2012 ; Hamzaoui, 2017). Nous observons une prédominance de la fraction qui se situe entre 7 et 14 μm .

V.1.4. Surface spécifique

La surface spécifique des résidus d'incinération a été déterminée par la méthode de B.E.T et a donné une surface spécifique faible de $3,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Cependant cette valeur est proche de celle trouvée par Ul Haq et coll., (2014) de $2,43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour les résidus de combustion de charbon et de celle trouvée par Silva et coll., (2017) de $4,60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour les mâchefers des ordures ménagères.

V.1.5. Masse volumique et Volume poreux

Nous avons procédé à la détermination de la masse volumique apparente et réelle et le volume poreux (Voir Annexe) sur les résidus d'incinération (RI) broyés et traités (RI-T). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.2.

Tableau V.1: Caractéristiques des résidus des RI et RI-T

	Masse volumique (g cm^{-3})		Porosité (inter + intraparticulaire) (%)
	Apparente	Réelle	
RI	0,998	2,005	29,425
RI-T	0,804	2,374	37,325

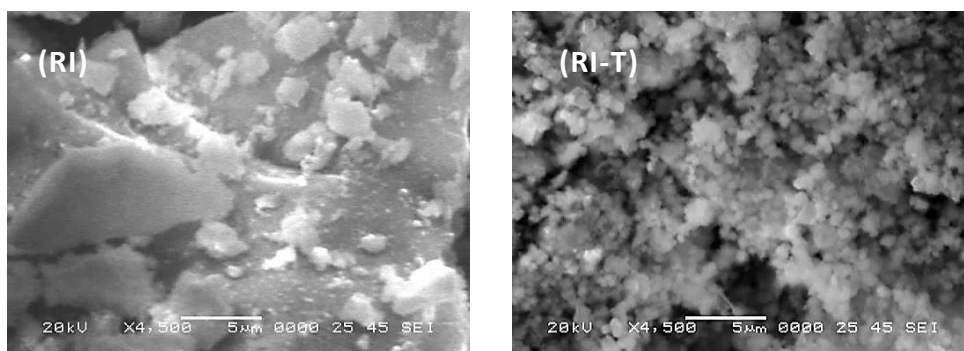
Les caractéristiques des résidus d'incinération se rapprochent de ceux obtenus pour les résidus de la combustion de charbon dont la masse volumique apparente est comprise entre 0,7 à 1,6 g cm^{-3} et la masse volumique réelle entre 2,2 à 2,8 g cm^{-3} (Siddique, 2010).

Les résultats des caractéristiques physiques des résidus d'incinération traités indiquent que le matériau est devenu beaucoup plus poreux après le traitement appliqué, en effet la porosité du lit est passée de 29,42 à 37,32 %.

Le développement des pores par le procédé d'activation chimique ou thermique se déroule en trois phases : ouverture de pores précédemment inaccessibles, développement de nouveaux pores et élargissement des pores existants (Yahya et coll., 2015, Islam et coll., 2017).

V.1.6. Morphologie

Afin d'observer la morphologie physique des résidus d'incinération avant et après le traitement, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage, (Figure V. 2).

**Figure V.2:** Images MEB des résidus d'incinération avant et après traitement.

La comparaison des deux images montre que la surface des RI est beaucoup plus lisse que celle des RI-T. De plus, la surface des RI-T paraît plus hétérogène et poreuse. En général, une attaque chimique de la surface est faite pour révéler la structure, notamment les inclusions susceptibles d'être présentes dans le matériau. D'après Al Othman et coll., (2014), pendant le traitement thermique, l'agent d'imprégnation chimique s'évapore et crée la texture de carbone poreuse.

V.2. Caractéristiques chimiques

V.2.1. pH au point de charge zéro

Le pH au point de charge zéro (pH_{PZC}) correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Nous avons adopté la méthode utilisée par Faria et coll., (2004), et Mitrogiannis et coll., (2017) pour déterminer le pH_{PZC} des résidus d'incinération.

Le tracé de l'évolution du pH final en fonction du pH initial est présenté sur la Figure V.3.

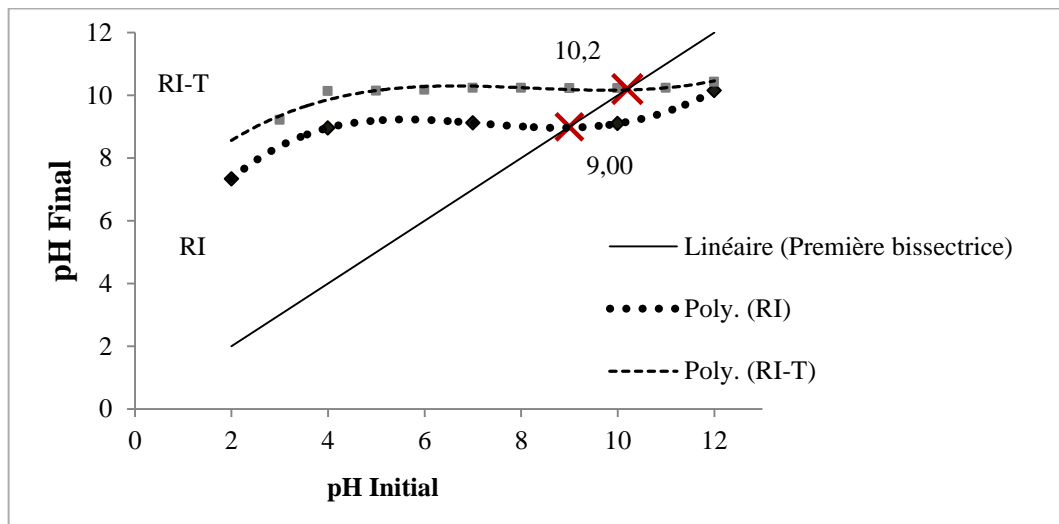


Figure V.3: Détermination du point de charge nulle (pH_{pzc}) des RI et RI-T.

($[\text{NaCl}] = 0,01 \text{ M}$, $V = 200 \text{ tr min}^{-1}$, Masse des résidus = 0,5 g, $T = 22^\circ\text{C}$, Volume = 50 mL)

Le point d'intersection entre la courbe obtenue et la première bissectrice correspond au pH_{PZC} du matériau. Le pH_{PZC} obtenu pour les RI et RI-T sont respectivement de 9,00 et 10,2. Le pH_{PZC} fournit des informations sur la charge de surface de l'adsorbant.

Guaya et coll., (2016) signalent qu'une augmentation du point de charge nulle après traitement pourrait être attribuée à la nature superficielle des oxydes métalliques hydratés (OMH), et que ces derniers développaient une charge de surface en contact de l'eau.

Lorsque le pH est inférieur à la valeur du pH_{pzc} , la surface adsorbante est chargée positivement (attirant des anions). Inversement, au-dessus du pH_{pzc} , la surface est chargée négativement (attirant les cations).

V.2.2. Groupements fonctionnels par infrarouge à transformée de Fourier

Les deux spectres IR des RI et RI-T sont comparés (Figure V.4). Cette analyse a permis de mettre en évidence les groupements chimiques qui pourraient interagir avec les polluants. Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'absorption à laquelle correspond une certaine intensité variable d'un groupement à un autre.

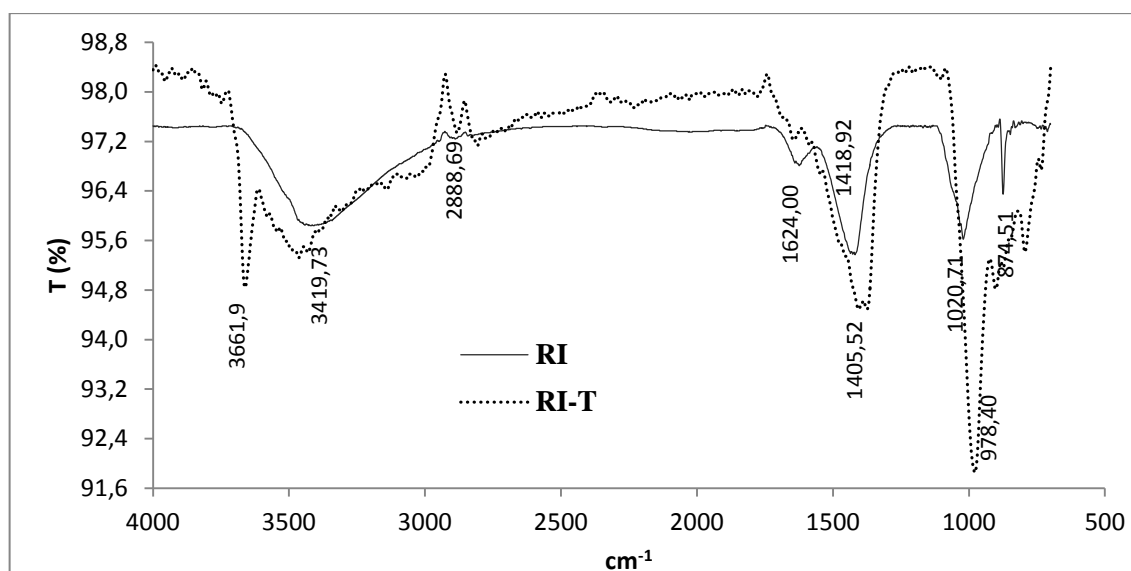


Figure V.4: Spectre infrarouge des résidus d'incinération bruts (**RI**) et traités (**RI-T**).

L'ensemble des bandes d'absorption et les groupements sont rassemblés dans le Tableau V.3.

Tableau V.2: Identification des spectres infrarouge des résidus d'incinération (**RI**) et traités (**RI-T**)

Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Groupements	Identification probables	Références
Résidus d'incinération (RI)			
3419,73	-OH	Carboxyle, Carbonates de calcium, Alcools, Acides carboxyliques et Phénol, Hydroxyle	<i>Koilraj et coll. (2017), Podstawczyk et coll. (2017)</i>
2888,69	-CH et -CH ₂	Alcanes	<i>Koilraj et coll. (2017)</i>
1624,00	-OH et C=O, C=C	Alcool, Carbonyle et Alcène	<i>Pavia et coll. (2008), Koilraj et coll. (2017)</i>
1418,92	C-H, -C-O, N-H, C-N et calcite	Alcane lié à un aromatique, carbonate	<i>Wu et coll. (2017)</i>
1020,71	-C-O, -OH, Si-O, Si-O-Al et Si-O-Si	Plusieurs groupes exp : Alcool, Alcane etc.	<i>Wu et coll. (2017), Giro-Paloma et coll. (2017), Mitrogiannis et coll. (2017), Ul Haq et coll. (2014)</i>
874,51	C-Cl, Al-O-H, CO ₃ ²⁻ , Si-O	Carbonate, Halogénure, Quartz	<i>Ul Haq et coll. (2014), Giro-Paloma et coll. (2017), Mitrogiannis et coll. (2017), Podstawczyk et coll. (2017)</i>

Résidus d'incinération traités (RI-T)			
3661,9	-OH	Alcools, Phénols et Acide Carboxylique, -OH liées à l'aluminium (Al ₂ OH), et au magnésium	<i>Li et coll. (2017), Li et coll. (2017.b), Zahaf (2017), El Bouraie (2017)</i>
1405,52	C-N et O-H	Alcools tertiaire, Alcools et Alcane, Calcium	<i>Nazari (2017), Mitrogiannis et coll. (2017)</i>
978,40	C-C, C-H, C-O et Al-O-H	Carbonyle et Composés aromatique, Quartz, Calcium	<i>Ul Haq et coll. (2014), Zahaf (2017), El Bouraie (2017)</i>

L'analyse spectroscopique infrarouge a permis d'identifier les groupements fonctionnels, qui peuvent être impliqués dans la fixation sur le matériau. Le spectre infrarouge des résidus d'incinération (**Figure V.4**) présente plusieurs pics d'absorption indiquant une structure complexe. La comparaison entre les deux spectres des RI et RI-T montre :

- l'apparition de nouveaux pics d'absorption sur le spectre infrarouge des (RI-T), montrant la modification de la structure après le traitement du matériau.
- L'apparition du pic observé à 3661.90 cm⁻¹ représentant le groupement -OH correspondant aux alcools, phénols et aux vibrations de valence -OH liées à l'aluminium (Al₂OH) et au magnésium (Mg-OH) (*Li et coll., 2017 ; Li et coll., 2017.b ; Zahaf, 2017 ; El Bouraie ; 2017*).
- la disparition des vibrations à 1020 et 1624 cm⁻¹ est attribuée à la substitution du proton acide par Na⁺ et Ca²⁺ lors du traitement (*Nazari, 2017, Mitrogiannis et coll., 2017*).
- Un autre pic de vibration a été détecté à 1405,52 cm⁻¹ en relation avec les groupements O-H et C-N. Le spectre présente également un pic à 897,40 cm⁻¹ lié aux groupes carbonyle C-C, C-H et C-O.

V.2.3. Composition chimique

La composition chimique des résidus d'incinération (RI) et traités (RI-T) est déterminée par la fluorescence X. Les résultats sont présentés dans le Tableau V.3 :

Tableau V.3: Composition chimique (% en poids) des RI et RI-T

Composition (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	ZnO	K ₂ O	Cl
RI	7,54	33,14	16,49	1,50	1,14	2,28	2,86	0,39	0,14	6,41
RI-T	8,30	24,17	19,81	5,17	1,34	4,77	2,70	0,43	0,01	1,80

Les résultats de la composition chimique par la Fluorescence X montrent pour les RI-T, un pourcentage plus élevé d'alumine (Al₂O₃), d'oxyde de calcium (CaO) et de silicates (SiO₂).

Yang et coll., (2008) ont rapporté que les oxydes de ces éléments contribuent à l'élimination des deux polluants par adsorption, échange d'ions ou précipitation ; d'où l'intérêt du traitement chimique par les sels (*Li et coll., 2013 ; Xi et coll., 2014*).

Après le traitement des RI, nous avons observé une augmentation des % de CaO (16,49 à 19,81%), MgO (1,50 à 5,17%) et Na₂O (2,28 à 4,77 %). La composition chimique des RI a été modifiée par la combinaison du traitement chimique et thermique par la technique du dopage avec des sels (CaCl₂, MgCl₂) dans un milieu alcalin (NaOH).

V.3. Caractéristiques minéralogiques

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des résidus d'incinération (RI) et après traitement (RI-T) sont représentés respectivement sur la figure V.5 et la figure V.6. Les diffractogrammes montrent que les résidus d'incinération présentent une certaine cristallinité, l'apparition des pics confirme l'état cristallin correspondant à une structure régulière et périodique.

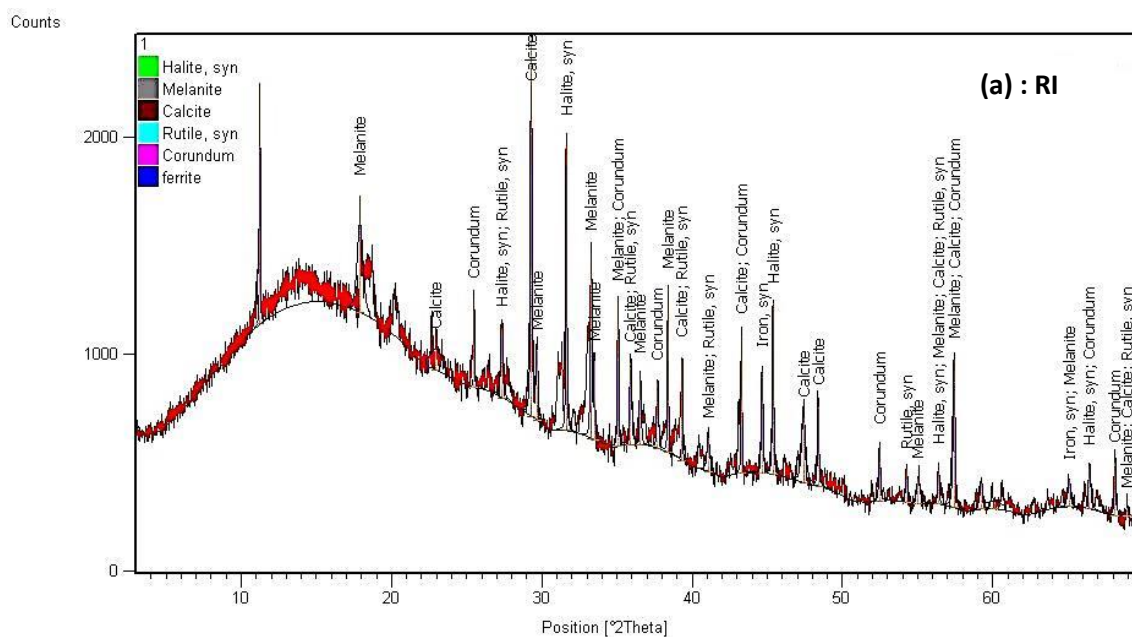


Figure V.5: Diffractogrammes de rayons X des résidus d'incinération broyés (RI).

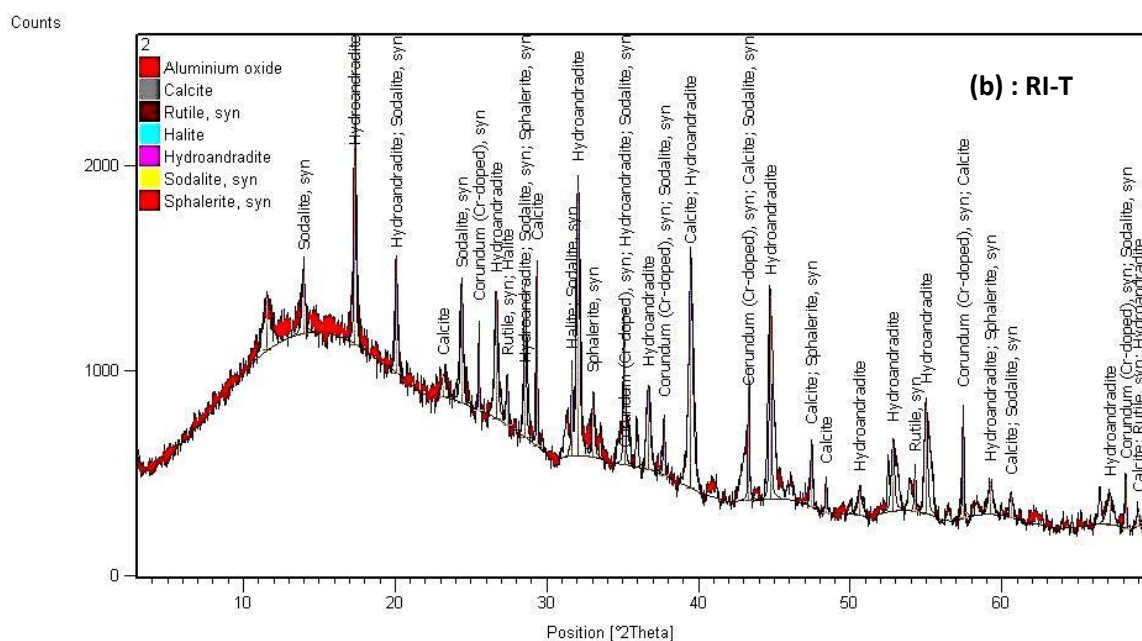


Figure V.6: Diffractogrammes de rayons X des résidus d'incinération traités (RI-T).

Le diffractogramme des rayons X des RI (Figure V.5) montre une phase cristalline constituée principalement de corindon, mélanite, rutile, halite et calcite. Pour les RI-T, nous avons observé sur la Figure V.6, une disparition de la mélanite et du corindon laissant place à l'apparition d'autres pics qui correspondent à d'autres formes cristallines telles que la sodalite et les hydroandradite. La DRX montre que les deux matériaux étudiés **RI** et **RI-T** possèdent une structure cristalline.

V.4. Lixiviation des résidus d'incinération

Elle représente la base réglementaire pour toute étude sur le stockage ou la valorisation de résidus ou déchets. Son rôle est important, notamment pour évaluer un éventuel potentiel dangereux des résidus d'incinération avant leur valorisation (*Li et coll., 2017*).

Les résultats de la lixiviation du matériau brut RI selon la norme AFNOR X31-210 (Annexe) ont été déterminés sur l'échantillon moyen de trois lixiviations (Tableau V.4) et sont regroupés et comparés aux valeurs maximales pour des eaux usées épurées destinées à des fins d'irrigation et aux valeurs maximales pour les eaux superficielles.

Tableau V.4: Résultats de la lixiviation du matériau et comparaison avec les normes

Paramètres	Valeurs	Valeur maximale pour des eaux usées épurées utilisées à des fins d'irrigation (<i>JORADP 2012</i>)	Valeur maximale pour les eaux superficielles (<i>JORADP 2011</i>)
pH	9,98	Entre 6 et 8,5	Entre 6 et 9
DCO (mg d'O ₂ .L ⁻¹)	38,4	90	30
Ammonium (mg L ⁻¹)	0,04	-	4
Phosphore (mg L ⁻¹)	0,35	-	10
Sulfates (mg L ⁻¹)	2,56	400	400
Chlorures (meq L ⁻¹)	2,65	10	600
Zinc (mg L ⁻¹)	<0,05	10	5
Métaux lourds	Non détectés	-	-

Les résidus d'incinération présentent une forte propriété alcaline avec un pH de 9,98. Ce pH basique est dû principalement à la présence de la portlandite dissoute Ca(OH)₂ formé par hydratation rapide de CaO au contact de l'humidité de l'air et au moment de la trempe des résidus (*Dou et coll., 2017*).

La faible valeur de la DCO représente surtout la fraction minérale oxydable (ions : ferreux, chlorures, ...). Pour l'ammonium et les phosphates, leurs concentrations dans les lixiviats sont très faibles et ne risquent pas de nuire à l'environnement.

Ces résidus d'incinération peuvent être valorisés car leur lixiviation ne présente pas un danger et particulièrement pas par les métaux lourds. Ces résultats sont aussi confirmés par l'analyse des résidus d'incinération bruts par la fluorescence X (Tableau V.5).

Tableau V.5: Composition élémentaire en mg kg⁻¹ des résidus d'incinération bruts

Elément	Résidus d'incinération à l'état brut (mg Kg ⁻¹)	Elément	Résidus d'incinération à l'état brut (mg Kg ⁻¹)
Ca	81137,375	As	Non détecté
Ti	32467,693	Ni	Non détecté
S	9957,719	Cr	Non détecté
Fe	1815,383	Pb	Non détecté
K	684,353	Hg	Non détecté
Zn	275,840	Cd	Non détecté
Sc	122,461	Mo	Non détecté
U	Non détecté	Th	Non détecté
Se	Non détecté	Au	Non détecté
W	Non détecté	Cu	Non détecté
Co	Non détecté	Mn	Non détecté
V	Non détecté	Ba	Non détecté
Cs	Non détecté	Te	Non détecté
Sb	Non détecté	Sn	Non détecté
Ag	Non détecté	Pd	Non détecté

Conclusion

Les propriétés et la composition chimique des résidus d'incinération varient en fonction du déchet et du procédé d'incinération. La connaissance des propriétés physico-chimique des matériaux est très importante pour la synthèse des adsorbants et leurs applications dans le traitement de l'eau.

L'analyse infrarouge des résidus d'incinération traités (RI-T) présente l'apparition de nouveaux pics d'absorption par rapport aux résidus bruts, dévoilant la modification de la structure après le traitement thermique et chimique (Dopage avec CaCl₂, MgCl₂ et NaOH). Ces pics d'absorption, correspondant à des groupements sur la matrice qui pourraient interagir avec les deux polluants.

L'analyse DRX sur les RI-T montre que le traitement effectué a conduit à la formation de nouvelles structures cristallines. Cette transformation chimique et physique dépend de l'agent d'imprégnation utilisé pour les activer et de la technique du traitement.

L'analyse des RI-T par la fluorescence X a montré qu'après traitements, nous avons observé une augmentation dans la composition des % de CaO (16,49 à 19,81%), MgO (1,50 à 5,17%) et Na₂O (2,28 à 4,77 %), ces différents oxydes confèrent au matériau un meilleur pouvoir d'adsorption simultanée pour l'ammonium et les phosphates.

Il est particulièrement important de vérifier la présence des métaux lourds car ils constituent l'origine principale de la problématique de la valorisation des déchets en général. L'analyse élémentaire par la fluorescence X des résidus bruts et le test de lixiviation ont prouvé l'absence de métaux lourds dans ces résidus et montré qu'ils ne pourraient nuire à l'environnement.

A partir des résultats de la caractérisation physico-chimique, nous pouvons conclure que ces RI ont certaines propriétés favorables pour la synthèse d'un adsorbant.

Chapitre VI

Adsorption simultanée
de l'ammonium et des phosphates
par les RI-T en mode batch

Introduction

Les travaux antérieurs dont les résultats ne figurent pas sur cette thèse (*Khelif et coll., 2014*), ont montré une grande efficacité des RI bruts dans l'élimination des phosphates mais pas pour l'ammonium.

Dans l'objectif d'une élimination simultanée de l'ammonium et des phosphates, nous avons traité le matériau brut en vue de développer un nouvel adsorbant.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord présenter les résultats obtenus par les différentes techniques de traitement des résidus d'incinération, afin de choisir le traitement le plus performant, qui va conférer aux RI la plus grande efficacité d'adsorption simultanée des deux polluants.

Ensuite nous passerons à l'étude en mode batch, de l'adsorption simultanée de ces deux ions NH_4^+ et PO_4^{3-} sur les RI-T, pour déterminer le temps d'équilibre et la capacité maximale d'adsorption.

L'étude paramétrique nous permettra de trouver les conditions optimales pour ce procédé (Temps de contact, quantité d'adsorbant, concentration initiale, pH et température), ce qui nous amènera à la modélisation des cinétiques d'élimination, les isothermes d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques standards; afin de déterminer les paramètres cinétiques et comprendre les mécanismes d'adsorption mis en jeu.

VI.1. Techniques de modification des RI

Nous avons testé plusieurs techniques de traitement sur les résidus d'incinération, qui sont rappelés dans le Tableau VI.1. (Voir Chapitre IV, Tableau IV.1).

Tableau VI.1: Différentes méthodes de traitement des RI

	1 ^{er} Traitement	2 ^{ème} Traitement	3 ^{ème} Traitement	4 ^{ème} Traitement
Technique	Alcalin (NaOH) (95°C)	Hydrothermal	Hydrothermal	Dopage (NaOH, CaCl ₂ , MgCl ₂) (60 °C)
		Dopage (NaOH, CaCl ₂ , MgCl ₂) (22°C)	Dopage (NaOH, CaCl ₂)	
			Imprégnation (CaCl ₂) (60°C)	

Le choix du matériau le plus efficace est évalué par des essais d'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les résidus d'incinération traités (RI-T). Les résultats sont représentés sur la figure VI.1.

La figure VI.1 représente les performances des différents traitements de modification des RI.

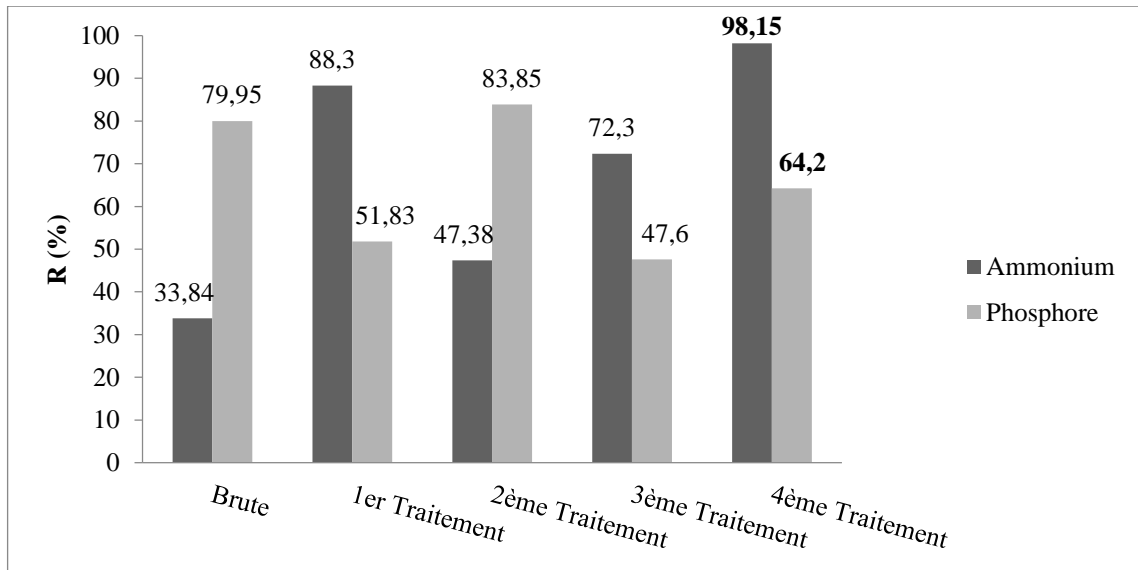


Figure VI.1: Comparaison des différentes méthodes de modification des RI.

$$([PO_4^{3-}] = [NH_4^+] = 50 \text{ mg L}^{-1}, V = 200 \text{ tr min}^{-1}, pH=3, C_S = 5 \text{ g L}^{-1}, T=22^\circ\text{C})$$

Nous observons que tous les traitements améliorent l'élimination de l'ammonium par rapport aux résidus bruts, mais c'est le 4^{ème} traitement (Dopage au NaOH, CaCl₂ et MgCl₂ à 60 °C) qui donne la meilleure performance de 98,15% et 64,2% d'élimination respectives de l'ammonium et des phosphates, suivi par le 1^{er} traitement (NaOH à 95 °C).

Selon Li et coll., (2017.b), l'élimination des ions NH₄⁺ s'effectue principalement et rapidement par échange d'ions avec les ions Na⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺ et les ions phosphates sont éliminés par la précipitation avec les ions Ca²⁺ et Mg²⁺, (exemple la struvite MgNH₄PO₄), sur la surface du solide (You et coll., 2017).

D'après Zhan et coll., (2017), l'apport excessif d'ion Na⁺ (1^{er} Traitement) inhibe la précipitation des phosphates.

Nous observons aussi que des températures plus élevées au cours du 4^{ème} Traitement (Dopage à 60°C) donnent une plus importante élimination (x2) de la teneur en ammonium par rapport au 2^{ème} Traitement (Dopage à 22 °C). Ce même comportement a été observé par You et coll., (2017) dans la modification des zéolites par le magnésium, où l'adsorbant modifié à haute température était plus performant dans l'élimination simultanée de l'ammonium et des phosphates, qu'il expliquait par l'énergie que procurait cette température pour modifier l'adsorbant.

Enfin, c'est donc le matériau obtenu avec le 4^{ème} traitement, qui a montré les meilleures performances, et c'est ce dernier matériau qu'on a désigné par (RI-T), qui sera utilisé en tant qu'adsorbant pour la suite de notre étude.

VI.2. Effet du temps de contact

L'influence du temps sur la quantité adsorbée est considérée comme un facteur important pour définir l'efficacité du traitement. En effet, un temps spécifique est nécessaire pour maintenir les interactions entre la solution et la surface de l'adsorbant afin de s'assurer que le processus d'adsorption est complet (Bachale et coll., 2016 ; Zahaf, 2017).

La figure VI.2 donne l'évolution du rendement d'élimination et des quantités adsorbées d'ammonium et des phosphates par les **RI-T** en fonction du temps de contact.

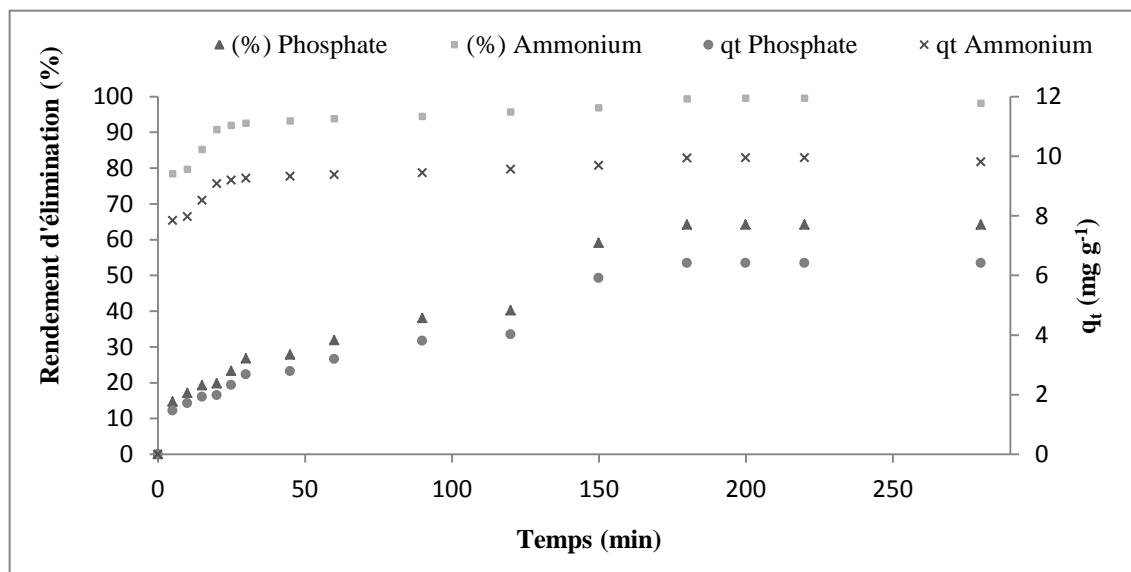


Figure VI. 2: Effet du temps de contact sur l'adsorption simultanée des deux polluants sur les **RI-T**.

$$([PO_4^{3-}] = [NH_4^+] = 50 \text{ mg L}^{-1}, V = 200 \text{ tr min}^{-1}, pH=3, C_S = 5 \text{ g L}^{-1}, T=22^\circ\text{C})$$

Les performances d'adsorption pour l'élimination de l'ammonium est de 78,46% en seulement 5 minutes pour atteindre l'équilibre en 3 heures avec 99,38%. Alors que la quantité adsorbée des phosphates sur les RI-T augmente graduellement jusqu'à une élimination maximale de 64,2%.

Xie et coll. (2014) ont rapporté que certaines zéolites synthétisées ou composites à partir de cendres volantes de charbon nécessitaient 24 heures pour atteindre l'équilibre.

Le temps d'équilibre pour l'adsorption des phosphates sur les RI-T était plus long que pour l'adsorption de l'ammonium, du fait que le processus d'échange d'ions est plus rapide que la précipitation des phosphate avec le magnésium, le calcium, ou le magnésium et l'ammonium (You et coll., 2017 ; Hermassi et coll., 2017 ; Guaya et coll., 2016).

Des résultats similaires ont été rapportés par You et coll., (2017), utilisant des zéolites de calcium et de magnésium activées lors de l'élimination simultanée d'ammonium et des phosphates.

Afin d'expliquer le mécanisme responsable de l'adsorption de ces deux polluants sur les **RI-T**, nous avons appliqué le modèle cinétique du pseudo-premier-ordre, pseudo-second-ordre, ainsi que le modèle de diffusion intra-particulaire, à nos données expérimentales. La conformité entre les données expérimentales et les valeurs prédites par les modèles est donnée par les coefficients de corrélation (R^2).

Dans le modèle cinétique du pseudo-premier-ordre, il est supposé que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible (*Hamzaoui et coll., 2015 ; Mir et coll., 2018*). Alors que le modèle du pseudo-second-ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible (*Aarfane et coll., 2014 ; Yang et coll., 2018*).

Le modèle du pseudo-premier-ordre et pseudo-second-ordre établis par Lagergreen sont décrits respectivement par les équations linéaires suivantes (*Simonin, 2016*):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (\text{VI.3})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{VI.4})$$

Où q_e et q_t (mg g^{-1}) sont respectivement, la quantité d'adsorbat adsorbée sur RI-T à l'équilibre et à l'instant t . k_1 (min^{-1}) et k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) sont les constantes de vitesse des modèles du pseudo-premier et second-ordre.

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et les constantes k_1 et k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé des deux équations (VI.1) et (VI.2) en fonction du temps. Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures VI.2 et VI.3.

L'application des deux modèles cinétiques à nos résultats montre que la meilleure corrélation est obtenue pour le modèle du pseudo second ordre qui donne une linéarité entre t/q_t en fonction du temps. De plus la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée (Tableau VI.2), ce qui n'est pas le cas de la cinétique du premier ordre.

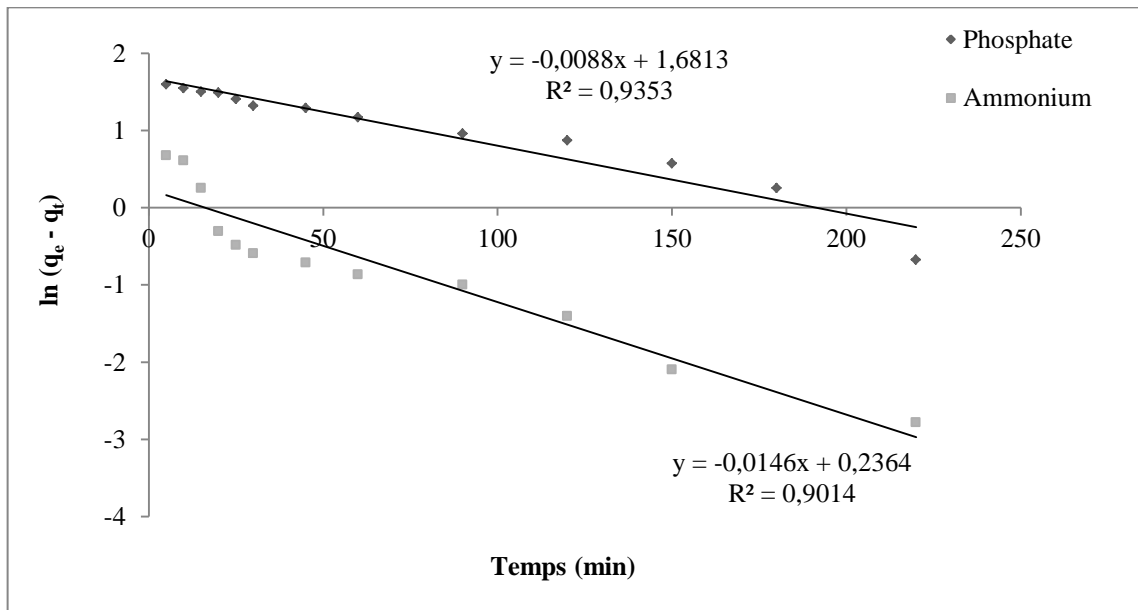


Figure VI.3.A: Application du modèle du pseudo-premier-ordre pour l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les **RI-T**.

$$([PO_4^{3-}] = [NH_4^+] = 50 \text{ mg L}^{-1}, V = 200 \text{ tr min}^{-1}, pH=3, C_S = 5 \text{ g L}^{-1}, T=22^\circ\text{C})$$

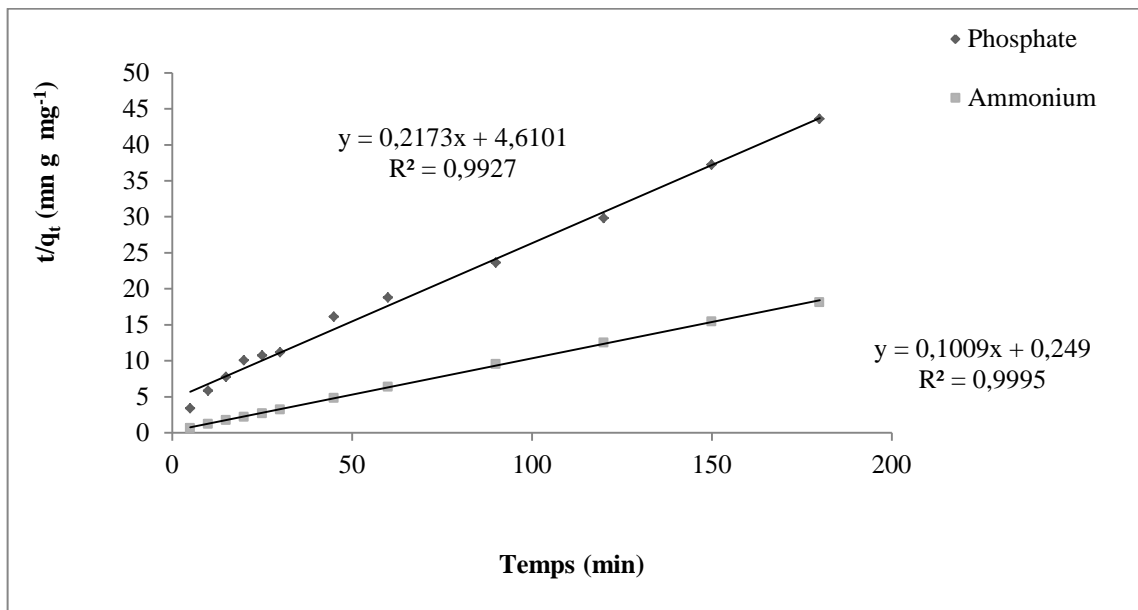


Figure VI.3.B: Application du modèle du pseudo-second-ordre pour l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les **RI-T**.

$$([PO_4^{3-}] = [NH_4^+] = 50 \text{ mg L}^{-1}, V = 200 \text{ tr min}^{-1}, pH=3, C_S = 5 \text{ g L}^{-1}, T=22^\circ\text{C})$$

Tableau VI.2: Paramètres cinétiques des modèles du pseudo-premier-ordre et pseudo-second-ordre appliqués à l'adsorption simultanée des deux polluants.

Adsorbat	q_e (exp) (mg g ⁻¹)	Pseudo-premier-ordre			Pseudo-second-ordre		
		k_1 (min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2
Ammonium	9,9380	0,0146	1,2666	0,9014	0,0408	9,9108	0,9995
Phosphate	5,1293	0,0088	5,3725	0,9353	0,0102	4,6019	0,9927

La cinétique d'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les **RI** est donc du pseudo-second-ordre, Ce qui suggère que la chimisorption pourrait être le mécanisme dominant en plus de l'adsorption physique (Yadav et coll., 2012 ; Jiang et coll., 2016 ; Li et coll., 2017.b). Le mécanisme peut impliquer le partage de forces de valence ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat (Ho et Mckay, 1999 ; Yadav et coll., 2012), ce qui signifie que le processus d'adsorption est contrôlé par une réaction chimique de surface (Xia et coll., 2016).

Olgun et coll., (2013), et Li et coll., (2017.b) dans leurs travaux sur le comportement cinétique des adsorbants ont montré que la diffusion intraparticulaire dans les pores peut être importante pour le processus d'adsorption. Un grand nombre de réactions contrôlées par la diffusion intraparticulaire montrent une variation presque linéaire entre la quantité adsorbée et la racine carrée du temps, $t^{1/2}$. Nthumbi et coll., (2012) ont indiqué que le modèle le plus utilisé pour la diffusion intra-particulaire est l'équation de Weber et Morris (**VI.3**):

$$q_t = k_{int} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (\text{VI.3})$$

Où

k_{int} est la constante de diffusion intraparticulaire (mg g⁻¹ min^{-1/2}), et C (mg g⁻¹) est la constante de l'équation de Weber et Morris, elle représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite.

Lorsque la diffusion intraparticulaire est la seule étape limitante de la vitesse d'adsorption, alors la courbe q_t en fonction de $t^{1/2}$ passe par l'origine et ($C=0$) (Deng et Shi, 2015). En outre, si les données montrent une multi-linéarité alors une combinaison de diffusion (La diffusion sur la surface externe suivie de la diffusion dans les pores ou de la diffusion intraparticulaire et finalement l'adsorption à travers la surface intérieure) influe sur le processus d'adsorption (Gusain et coll., 2014).

La figure IV.4 montre pour les deux polluants, que bien qu'il existe un bon accord entre les données expérimentales et le modèle de diffusion intraparticulaire, la ligne de corrélation ne passe pas par l'origine. Par conséquent, la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante et le processus d'adsorption consiste à la fois en une diffusion dans le film et une diffusion intraparticulaire (Jiang et coll., 2016).

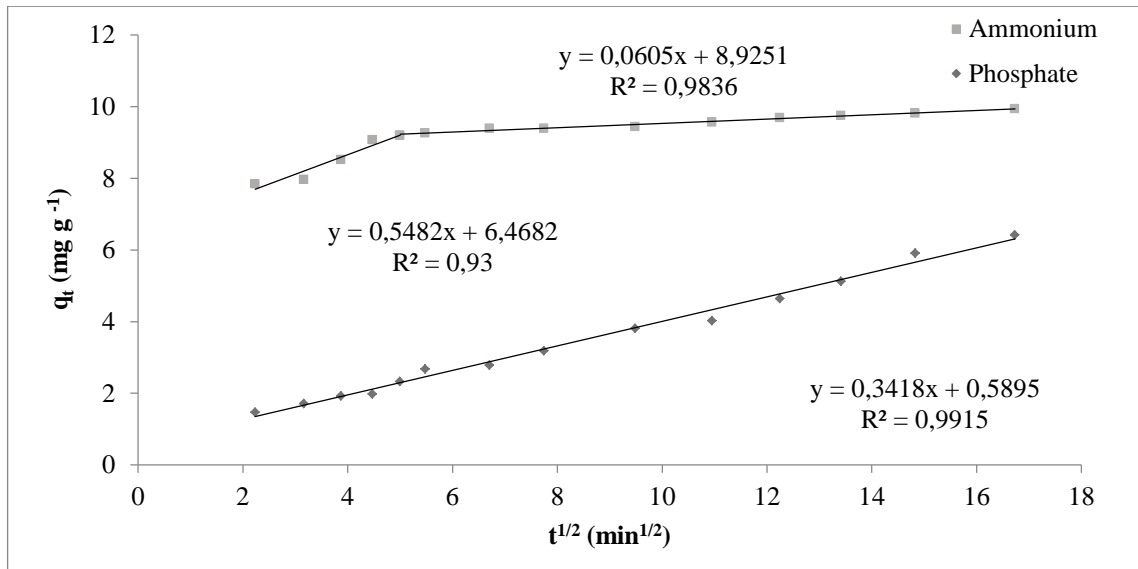


Figure VI.4: Application du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les RI-T.

$$([PO_4^{3-}] = [NH_4^+] = 50 \text{ mg L}^{-1}, V = 200 \text{ ml min}^{-1}, pH = 3, C_S = 5 \text{ g L}^{-1}, T = 22^\circ\text{C})$$

Pour l'élimination de l'ammonium (Figure VI.4), nous observons une multi-linéarité. Chaque étape peut être identifiée par le changement de la pente de la ligne. Ainsi, les deux étapes suggèrent clairement qu'il existe deux mécanismes.

La première étape consiste en l'occupation instantanée de la plupart des sites de surface disponibles par adsorption sur la surface externe. Lorsque la surface externe de l'adsorbant a atteint sa saturation, les ions diffusent dans les pores (la seconde étape) (He et coll., 2016 ; Jiang et coll., 2016 ; Guaya et coll., 2017).

Selon Nazari et coll., (2017), la pente de la première partie représente le taux de diffusion des polluants dans le film qui est beaucoup plus élevée (0,5482) que la pente de la deuxième partie qui représente la diffusion dans les pores (0,0605).

L'ordonnée à l'origine reflète l'effet de la couche limite (Prakash et coll., 2012). Elle est largement plus grande pour l'ammonium dans les deux parties linéaires par rapport à celle des phosphates ($8,9251$ et $6,4682 > 0,5895$).

Finalement, nous pouvons dire que l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates est un processus combiné de diffusion dans le film et de diffusion intraparticulaire.

VI.3. Effet de la quantité d'adsorbant

L'effet de la dose des RI-T sur l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates est représenté sur la figure VI.5. Elle montre qu'en faisant varier la dose d'adsorbant de 1 à 40 g L⁻¹, l'élimination s'élève de 30,58 à 99,26 % avec une capacité maximale de 38,2 (mg g⁻¹) pour l'ammonium alors que pour les phosphates, le rendement d'élimination passe de 56,4 à 97,84 % avec une capacité maximale de 14,1 (mg g⁻¹).

En effet l'augmentation de la dose d'adsorbant augmente le nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption (Cheng et coll., 2017 ; Wan et coll., 2017). A partir d'une dose de 10 g L⁻¹ des RI-T, nous observons une stabilisation du rendement d'élimination pour les deux polluants.

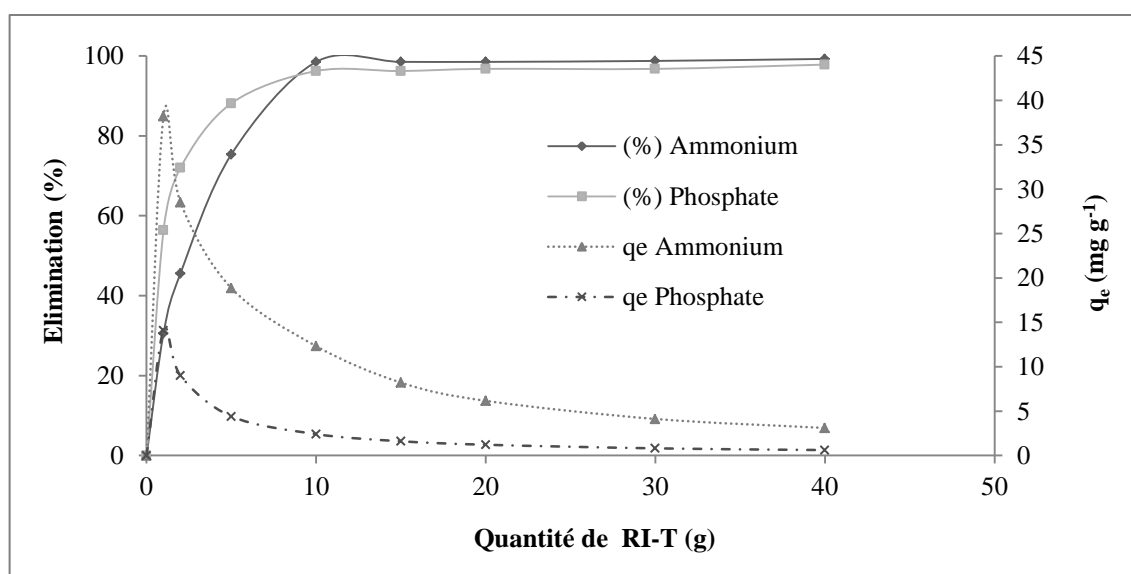


Figure VI.5: Effet de la dose des **RI-T** sur l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates.

$$([PO_4^{3-}] = 25 \text{ mg L}^{-1}, [NH_4^+] = 125 \text{ mg L}^{-1}, \text{pH}=3, V= 200 \text{ tr min}^{-1}, T=22^\circ\text{C})$$

Selon Cheng et coll., (2017), cela pourrait être dû au fait qu'une dose importante d'adsorbant peut diminuer la saturation des sites actifs, en effet elle peut provoquer un encombrement des particules d'adsorbant, ou former des agrégats dans la solution et ainsi diminuer les surfaces disponibles pour l'adsorption/échange d'ions (Nazari et coll., 2017), par conséquent, la quantité adsorbée par unité de masse est réduite.

D'après Ji et coll., (2015), l'élimination simultanée maximale des phosphates et de l'ammonium par des zéolithes synthétisées à partir des cendres volantes de charbon a été respectivement de 90,37% et 76,78% pour une dose de 12 g L⁻¹ à des concentrations initiales en phosphates et en ammonium de 1 mg L⁻¹ et 5 mg L⁻¹ respectivement et un pH de solution de 8,0.

VI.4. Effet de la concentration initiale de l'ammonium et des phosphates

L'effet de la concentration initiale de l'ammonium et des phosphates sur l'élimination simultanée de ces deux polluants par les RI-T est présenté sur la figure VI.6 (a et b). Pour des concentrations de phosphates ≤ 20 mg L⁻¹ et des concentrations d'ammonium ≤ 50 mg L⁻¹, nous obtenons un rendement d'élimination de plus de 85 % pour les deux polluants. Mais au-delà de ces concentrations, l'élimination diminue, ceci pourrait être attribué à une indisponibilité des sites actifs d'adsorption.

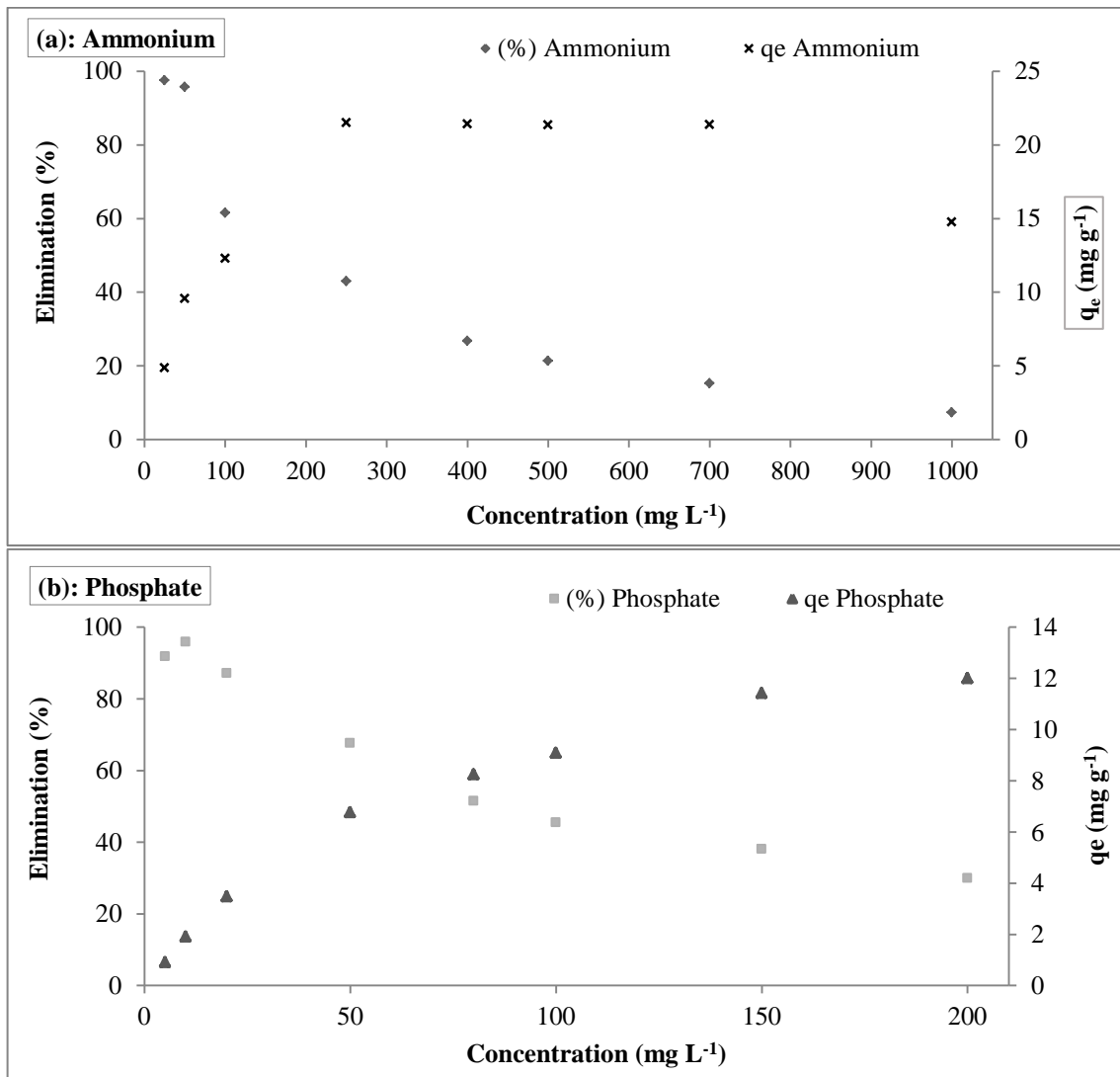


Figure VI.6: Effet des concentrations initiales sur l'élimination simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les RI-T. ($C_5 = 5 \text{ g L}^{-1}$, $V = 200 \text{ tr min}^{-1}$, $pH = 3$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$)

Selon Mitrogiannis et coll., (2017) l'adsorption des phosphates en utilisant la Clinoptilolite traitée par Ca(OH)₂ a montré une efficacité d'élimination élevée à de faibles concentrations ($\leq 10 \text{ mg L}^{-1}$) où la précipitation chimique et l'élimination biologique ne sont pas efficaces comme méthodes de traitement; et selon El Bouraie et coll., (2017), en utilisant une bentonite modifiée par Mg(OH)₂, la concentration optimale est de 25 mg L^{-1} .

Les résultats montrent aussi que la capacité d'adsorption des RI-T augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des deux polluants, cependant pour l'ammonium, au-delà d'une concentration de 250 mg L^{-1} , nous observons un palier dû à la saturation des sites actifs de l'adsorbant en présence d'une teneur élevée de ce polluant. (El Bouraie et coll., 2017).

VI.5. Isotherme d'adsorption

Les équations des isothermes appliquées à l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les RI-T ainsi que leurs formes linéarisées sont présentées dans le Tableau VI.3.

Tableau VI.3: Modèles d'isothermes, équations et expressions linéaires (Foo et Hameed., 2010)

Isotherme	Equation	Expression linéaire	Tracé	N° (Eq)
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m}$	$\frac{C_e}{q_e}$ fct C_e	(VI.4)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ fct $\ln C_e$	(VI.5)
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$	q_e fct $\ln C_e$	(VI.6)

Les paramètres de ces modèles d'équilibre donnent souvent un aperçu du mécanisme d'adsorption, des propriétés de surface et de l'affinité de l'adsorbant/adsorbat. Le résumé des valeurs estimées de tous les paramètres des modèles d'isothermes et les valeurs des coefficients de corrélation R^2 sont données dans le Tableau VI.4.

La comparaison des isothermes appliquées a montré que c'est le modèle de Langmuir qui présentait le meilleur ajustement aux données expérimentales ($R^2 \geq 0,95$ pour les deux polluants). Ce qui suggère, une adsorption homogène en monocouche sur des sites identiques de la surface des RI-T (Guaya et coll., 2017 ; He et coll., 2016).

Tableau VI.4: Constantes des isothermes d'adsorption simultanée des deux polluants par les RI-T

Isotherme	Constantes				
Langmuir	Polluant	q_m (mg g⁻¹)	K_L (L mg⁻¹)	R_L	R²
	Ammonium	16,0513	0,0344	0,02-0,53	0,9561
	Phosphate	12,3762	0,1038	0,04-0,65	0,9819
Freundlich	Polluant	1/n	n	K_F (L g⁻¹)	R²
	Ammonium	0,1723	5,8038	6,8118	0.8042
	Phosphate	0,3788	2,6399	2,0667	0, 9496
Temkin	Polluant	A_T (L g⁻¹)	b_T	B (J mol⁻¹)	R²
	Ammonium	36,9375	1232,8491	1,9894	0,7433
	Phosphate	4,5398	1411,3419	1,7378	0,9673

Selon Yan et coll. (2014), une autre caractéristique importante de l'isotherme de Langmuir, c'est R_L une constante sans dimension.

La valeur de R_L est donnée par l'équation (VI.7):

$$R_L = \frac{1}{[1 + K_L C_0]} \quad (\text{VI.7})$$

Selon Ezzat et coll., (2016). La valeur R_L indique que la nature de l'adsorption est :

Défavorable si R_L > 1,

Linéaire si R_L = 1,

Favorable si 0 < R_L < 1,

Irréversible si R_L = 0.

Les valeurs calculées de R_L (Tableau VI.4) sont de 0,02 à 0,65. Elles sont comprises entre 0 et 1 montrant que l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les RI-T est favorable.

La constante de Freundlich (K_F) est un indicateur approximatif de la capacité d'adsorption et n indiquant la nature favorable du processus. D'après Nthumbi et coll., (2012) et Jiang et coll., (2016), si la valeur de n est comprise entre 1 et 10, cela implique un procédé d'adsorption favorable.

Les valeurs de n (Tableau VI.4), déterminées à partir du modèle de Freundlich sont de 2,6399 et 5,8038 ce qui confirme aussi que le procédé d'adsorption est favorable.

Selon Nazari et coll., (2017), des valeurs de $1/n$ inférieures à 1, suggèrent la chimisorption, comme principal processus d'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les RI-T.

Nous remarquons que l'adsorption des phosphates par rapport à celle de l'ammonium est mieux décrite par tous les modèles utilisés, montrant que les **RI-T** présentent une plus grande affinité pour les ions phosphates que pour les ions ammonium et suggère un mécanisme d'adsorption complexe avec des adsorptions hétérogènes et homogènes sur les surfaces des RI-T.

Selon Yang et coll., (2017), l'élimination des phosphates pourrait résulter de l'interaction physique et chimique entre l'adsorption et la précipitation chimique.

Une comparaison de la capacité d'adsorption maximale des deux polluants sur les **RI-T** avec d'autres adsorbants est donnée dans le tableau VI.5.

Tableau VI.5: Comparaison de la capacité d'adsorption maximale de l'ammonium et des phosphates sur divers adsorbants

Adsorbant	Ammonium q_m (mg g ⁻¹)	Phosphates q_m (mg g ⁻¹)	Reference
RI-T	38,22	14,10	<i>Cette étude</i>
Cendre volante de charbon brute	2,23	4,1	<i>Xiaoyan et coll., (2012)</i>
Attapulгите modifiée au CaCl ₂	5,01	6,48	<i>Yin et Kong (2014)</i>
Zéolite modifiée à l'oxyde d'alumine	30,0	7,0	<i>Guaya et coll., (2015.a)</i>
Zéolite imprégnée au lanthane	21,5	9,10	<i>He et coll., (2016)</i>
Clinoptilolite imprégnée à l'aluminium	33	8,2	<i>Guaya et coll., (2016)</i>
Clinoptilolite imprégnée au magnésium	29	6,8	
Clinoptilolite imprégnée d'oxyde de manganèse hydraté	20	5	<i>Guaya et coll., (2017)</i>
Cendre volante imprégnée au magnésium	27,9	20,5	<i>You et coll., (2017)</i>
NaCl- zéolite	11,25	6,67	<i>Cheng et coll., (2017)</i>

La capacité maximale d'adsorption de l'ammonium de 38,22 mg g⁻¹, que nous avons obtenu après le traitement des résidus d'incinération est plus importante par rapport à celles de tous les matériaux utilisés dans les différents travaux étudiés (Tableau VI.5).

Pour les phosphates, le travail de You et ses collaborateurs (2017) est le seul à avoir trouvé un matériau plus efficace avec les cendres volantes imprégnées au magnésium, qui a donné une capacité maximale d'adsorption de $20,5 \text{ mg g}^{-1}$, plus grande que celle que nous avons obtenue de $14,10 \text{ mg g}^{-1}$. Par conséquent, nous pouvons considérer que le traitement des **RI** a généré un matériau très intéressant pour l'élimination simultanée de l'ammonium et des phosphates.

VI.6. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption (*Huang et coll., 2017 ; Jiang et coll., 2017 ; Wang et coll., 2017.c*).

La figure VI.7 montre l'effet du pH sur l'élimination simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les **RI-T**. Nous observons que l'adsorption de NH_4^+ est importante même pour des pH acides et augmente plus pour des pH $> 6,0$, avec une élimination maximale de 98,76% correspondant à une capacité d'adsorption de $24,69 \text{ mg g}^{-1}$ à pH 10,0 qui est proche du pH_{pzc} des RI-T. Ceci est principalement dû à l'échange de Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} avec NH_4^+ en solution (*He coll., 2016 ; Jiang et coll., 2017*).

Pour des pH $< 5,0$ l'ammonium peut être concurrencé par d'autres cations, y compris l'ion hydrogène pour le site échangeable (*Cheng et coll., 2017 ; Jiang et coll., 2016 ; Huang et coll., 2014*), entraînant une réduction de l'élimination de l'ammonium.

A pH 11, une légère diminution de l'adsorption d'ammonium serait associée à la diminution de la concentration de NH_4^+ lors de sa conversion en NH_3 (*Guaya et coll., 2017 ; Wang et coll., 2017.c ; You et coll., 2017*), et donc les molécules d'ammoniac libres ne peuvent plus participer à l'échange cationique (*Wan et coll., 2017 ; You et coll., 2017*).

Par contre, l'adsorption des phosphates sur les **RI-T** semble moins dépendante du pH. Selon Cui et coll., (2016) et El Bouraie et coll., (2017), cela pourrait être attribué au fait que pour une large gamme de pH la surface des RI-T est chargée positivement ($\text{pH}_{\text{pzc}}=10,2$), et par conséquent, l'interaction électrostatique joue un rôle important dans l'élimination des phosphates.

Cependant, à un pH de $11 > \text{pH}_{\text{pzc}}$ et malgré que la surface des RI-T soit de charge négative, nous obtenons un rendement de 85,46% d'élimination indiquant que l'interaction électrostatique n'est pas le seul mécanisme d'élimination des phosphates. Selon Wan et coll., (2017), divers précipités de phosphates se forment dans des conditions neutres ou alcalines.

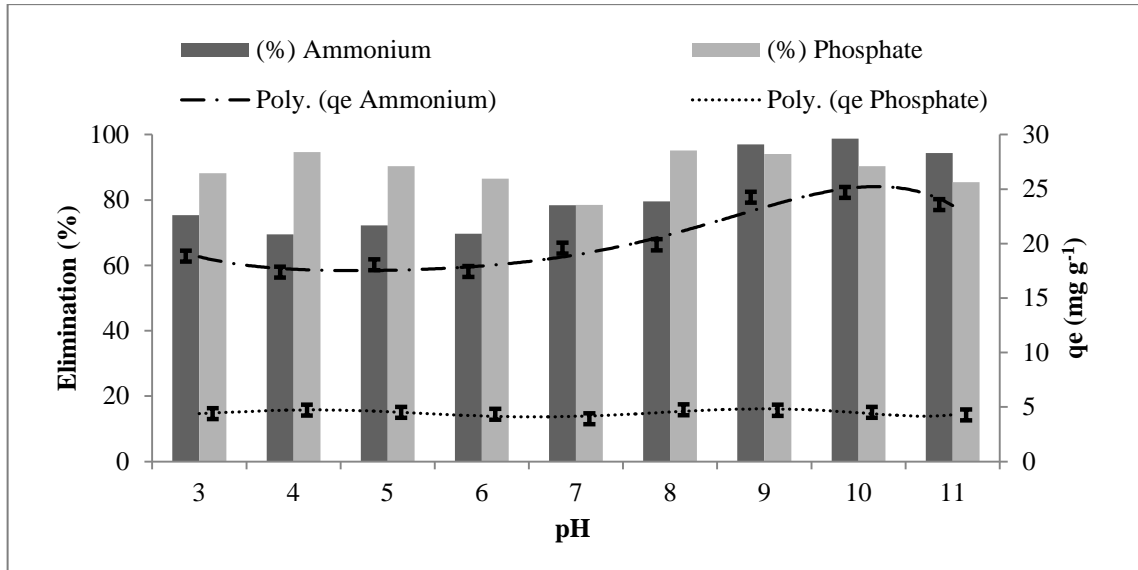
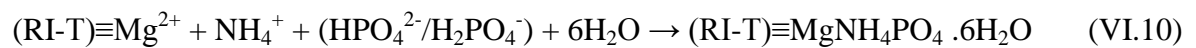
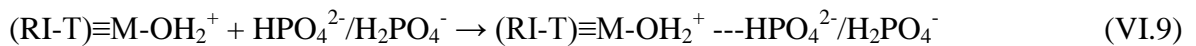


Figure VI.7: Effet du pH sur l'élimination simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les RI-T.

$$(C_S = 5 \text{ g L}^{-1}, [PO_4^{3-}] = 25 \text{ mg L}^{-1}, [NH_4^+] = 125 \text{ mg L}^{-1}, V = 200 \text{ tr min}^{-1}, T = 22^\circ \text{C})$$

Ainsi, l'élimination maximale des phosphates est de 95,15% pour un pH de 8,0 correspondant à une capacité d'adsorption de $4,75 \text{ mg g}^{-1}$, ceci est principalement dû à l'effet électrostatique (Réaction VI.9) entre les ions ($HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$) et la surface des RI-T qui est chargée positivement ($pH < pH_{pzc}$), et aussi à la formation du struvite (Réaction VI.10) (Mitrogiannis et coll., 2017 ; Jiang et coll., 2017) :

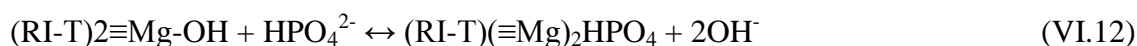


Où M est une substance métallique telle que Mg, Ca, Al ou Fe.

Huang et coll., (2014) et Nurani et coll., (2017) ont rapporté qu'à $pH > 7,5$, la cristallisation de la struvite commence et atteint le maximum à ($8,5 \leq pH \leq 10$) ; et enfin selon Mitrogiannis et coll., (2017), à des $pH > 10$ l'élimination des phosphates est principalement due à la précipitation du phosphate de calcium sur la surface des RI-T (Equation VI.11) :



Selon Cui et coll., (2016), à des pH acides, en plus de l'effet électrostatique l'élimination des phosphates se fait par précipitation sur la surface des RI-T grâce à la présence de l'oxyde de magnésium par échange de ligands (Equation VI.12) :



Par conséquent, pour l'élimination simultanée des deux polluants sur les RI-T, les pH alcalins (pH > 8) semblent plus intéressants. Des résultats similaires ont été observés par Wan et coll., (2017) sur des zéolites naturelles (Clinoptilolite).

VI.7. Effet de la température

Il est à noter l'importance de la température sur le procédé d'adsorption. Elle affecte la capacité et l'équilibre de la réaction d'adsorption. L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. Dans l'étude thermodynamique de l'adsorption simultanée des deux polluants sur les RI-T, nous avons varié la température des solutions de 20 à 80 °C (Figure VI.8).

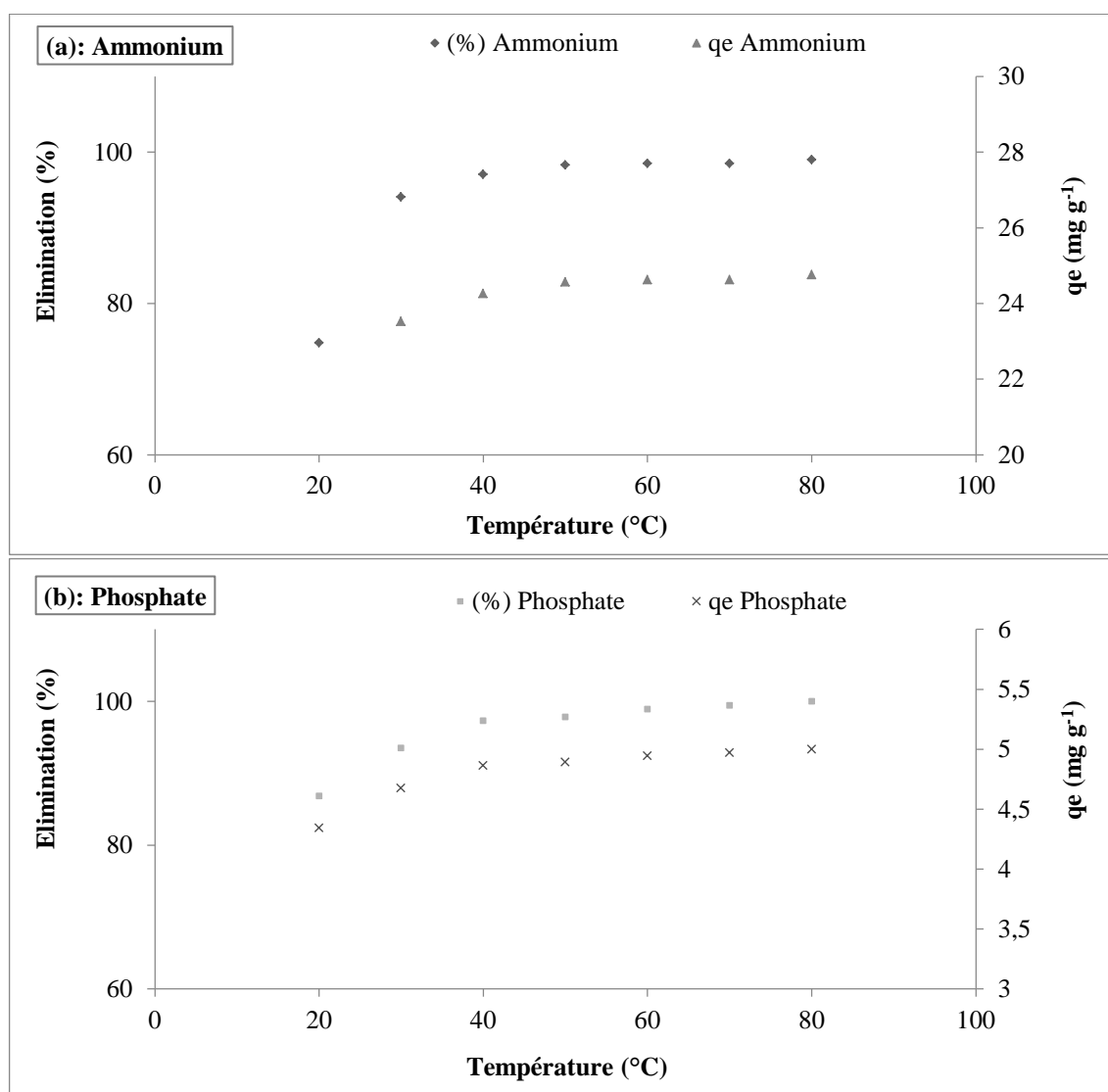


Figure VI.8: Effet de température sur l'adsorption simultanée d'ammonium et de phosphates sur RI-T.

$$(C_S = 5 \text{ g L}^{-1}, [PO_4^{3-}] = 25 \text{ mg L}^{-1}, [NH_4^+] = 125 \text{ mg L}^{-1}, V = 200 \text{ tr min}^{-1}, pH = 3)$$

La Figure VI.8, montre clairement que l'adsorption augmente avec la hausse de la température pour les deux adsorbats, ce qui montre la nature endothermique de la réaction.

La température croissante donne aux molécules d'adsorbats plus d'énergie cinétique et favorise le transport d'adsorbat dans les pores de l'adsorbant. Selon Hashem et coll., (2010) et El Bouraie et coll., (2017), ce phénomène est attribué à l'élargissement de la taille des pores et/ou à la modification de la surface adsorbante, aussi selon Nthumbi et coll., (2012) des températures élevées entraînent la rupture de certaines liaisons internes ou à proximité des sites d'adsorption offrant de nouveaux sites de fixation. Ainsi l'augmentation de la quantité adsorbée avec la température est probablement attribuée à une diffusion améliorée ou renforcée des ions dans les plus petits pores de RI-T et ainsi accéder à plus de sites de liaison (Mitrogiannis et coll., 2017).

Les températures élevées augmentent l'affinité entre l'adsorbat et les sites actifs sur la surface de l'adsorbant, favorisent l'échange d'ions et réduisent la résistance au transfert de masse; de plus, une température basse inhiberait également le processus de précipitation des phosphates (Wan et coll., 2017). C'est pour cela qu'à de faibles températures nous observons une diminution de l'efficacité d'adsorption de l'ammonium et des phosphates.

D'après Mitrogiannis et coll., (2017), l'augmentation de l'adsorption des deux polluants avec l'augmentation de la température est due à une adsorption contrôlée par la diffusion qui est un processus endothermique.

La variation de l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0) de l'adsorption ont été calculées en utilisant l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{VI.13})$$

L'énergie libre standard (ΔG^0) est calculée par l'équation suivante :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (\text{VI.14})$$

Où K_c : constante d'équilibre,

T : température en (K),

R : constante de gaz ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

L'évolution de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$, nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives aux systèmes adsorbant/adsorbat étudiés (Figure VI.9).

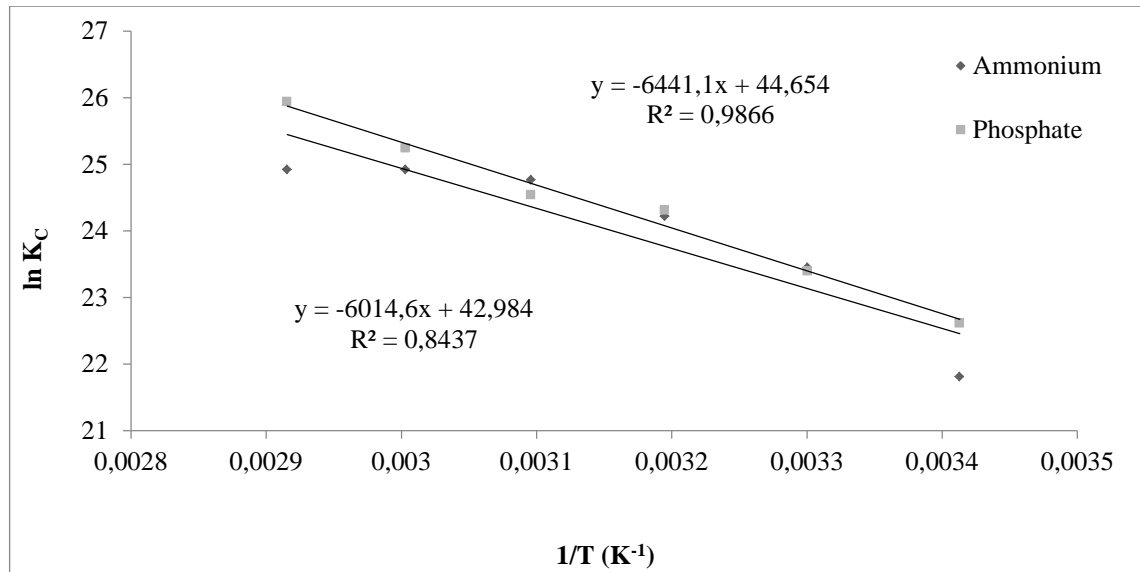


Figure VI.9: Tracé de Van't Hoff pour l'élimination simultanée des deux polluants par RI-T.

($C_S = 5 \text{ g L}^{-1}$, $[PO_4^{3-}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $[NH_4^+] = 125 \text{ mg L}^{-1}$, $V = 200 \text{ tr min}^{-1}$, $pH=3$)

Les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 ont été évaluées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de l'équation de Van't Hoff (Tableau VI.6).

Tableau VI.6: Valeurs des paramètres thermodynamiques

Polluant	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)						ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹)
	293 K	303 K	313 K	323 K	333 K	343 K		
Ammonium	-53,13	-59,07	-63,02	-66,51	-68,99	-71,068	50,00	357,37
Phosphate	-55,08	-58,93	-63,26	-65,90	-69,88	-73,970	53,55	371,25

Selon Erdoğan et coll., (2017), He et coll., (2016), les valeurs positives de ΔH^0 confirment la nature endothermique de l'adsorption. L'énergie standard de Gibbs (ΔG^0) est négative pour toutes les températures étudiées, indiquant que le processus l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les RI-T est de nature spontanée et favorable.

Les valeurs de ΔG^0 obtenues sont comprises entre -20 kJ mol^{-1} et -80 kJ mol^{-1} , indiquent que l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates pourrait être considérée comme une adsorption physique renforcée par une chimisorption (Yu et coll., 2001 ; Bouaziz, 2014).

La valeur d'enthalpie positive et l'augmentation des valeurs absolues d'énergie standard de Gibbs avec la température indiquent que la chaleur accélère de façon notable la vitesse des réactions entre les molécules et la surface adsorbante (Zhou et coll., 2018). Selon He et coll., (2016), les valeurs positives de ΔS^0 observées montrent l'augmentation de la modification et l'arrangement des molécules à l'interface entre le solide et le liquide au cours de l'adsorption sur RI-T (He et coll., 2016, Jiang et coll., 2016).

VI.8. Application de processus sur les effluents des eaux usées urbaines

Les effluents utilisés dans cette étude ont été prélevés au niveau de la fosse de réception de la STEP de BARAKI. Ces eaux usées urbaines de la ville d'Alger ont été caractérisés par les paramètres de pollution suivants (Tableau VI.7) : pH, température de l'eau (T), matière en suspension (MES), demande chimique en oxygène (DCO), demande biologique en oxygène (DBO), concentration en ammonium (NH_4^+) et phosphates (PO_4^{3-})

Tableau VI.7: Caractéristiques des eaux usées de la ville d'Alger comparées aux Normes Européennes

Paramètres	pH	T (C°)	DCO (mg O ₂ L ⁻¹)	DBO (mg O ₂ L ⁻¹)	[NH ₄ ⁺] (mg L ⁻¹)	[PO ₄ ³⁻] (mg L ⁻¹)	MES (mg L ⁻¹)
Valeurs	7,89	21	1070	250	50,3	9,61	410
Normes Européennes	-	-	125	25	10	1	35

Les résultats montrent que toutes les concentrations des paramètres de pollutions déterminées notamment des deux polluants étudiés sont beaucoup plus élevées que la limite permise pour leur rejets des stations d'épuration des eaux urbaines résiduaires, en zone sensible à l'eutrophisation selon les Normes Européennes (Directive 91/271/CEE).

L'efficacité de ce matériau a été évaluée en appliquant ce procédé sur les eaux résiduaires domestiques (Figure VI.10). L'efficacité d'élimination obtenue est respectivement de 92,6% pour l'ammonium et de 98,6% pour les phosphates. Les concentrations résiduelles d'ammonium de 3,72 (mg L⁻¹) et de phosphate de 0,13 (mg L⁻¹) satisfont les normes de rejet dans les milieux récepteurs eaux de surface.

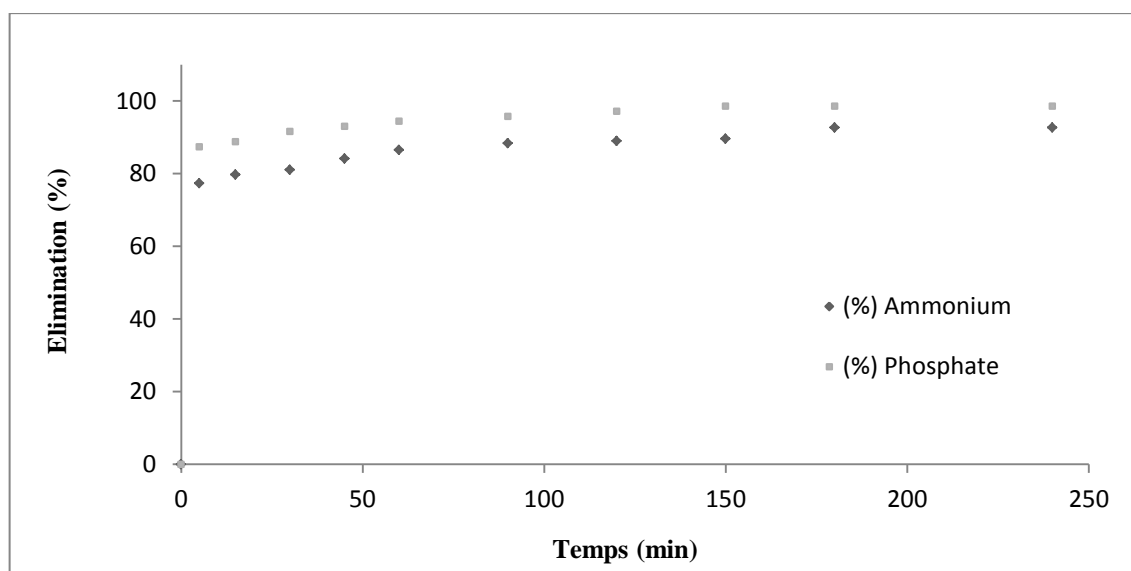


Figure VI.10: Adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les effluents d'eaux usées urbaines.

($[PO_4^{3-}] = 9.61 \text{ mg L}^{-1}$, $[NH_4^+] = 50.3 \text{ mg L}^{-1}$, $V = 200 \text{ tr m}^{-1}$, $pH = 7.89$, $C_s = 5 \text{ g L}^{-1}$, $T = 21^\circ\text{C}$)

VI.9. Mécanisme d'élimination

L'adsorption est la conséquence d'interactions spécifiques entre le matériau et l'espèce à adsorber. Selon Morin-Crini et coll. (2017), pour les adsorbants modifiés, les mécanismes sont complexes car le processus d'adsorption peut impliquer à la fois la chimisorption et la physisorption qui dépendent non seulement de la structure de l'adsorbant, mais surtout de ses propriétés chimiques.

Pour proposer un mécanisme de réaction pour l'adsorption simultanée des deux polluants sur les **RI-T**, l'analyse du matériau avant et après l'adsorption a été effectuée, par la fluorescence X (Tableau VI.8), la spectroscopie Infra-Rouge (Figure VI.11) et la Microscopie Electronique à Balayage (Figure VI.12).

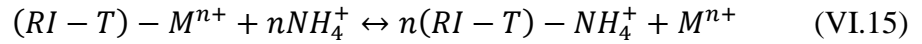
Tableau VI.8: Composition chimique des **RI-T** avant et après adsorption simultanée des deux polluants

Elément (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	TiO ₂	K ₂ O
RI-T avant adsorption	8,30	24,17	19,81	5,17	indetectable	4,77	2,71	0,01
RI-T après adsorption	7,54	25,42	18,78	5,40	5,18	2,26	2,52	0,658

Les résultats montrent la présence des phosphates dans la composition du matériau de 5,18% avec une diminution de CaO et Na₂O, après adsorption des deux polluants sur les RI-T.

Le processus d'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates peut être divisé en plusieurs étapes :

- ✓ Une première étape plus rapide selon You et coll., (2017) qui consiste en un échange entre les cations (NH_4^+) et (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) selon la réaction (VI.15) (Hermassi et coll., 2017):

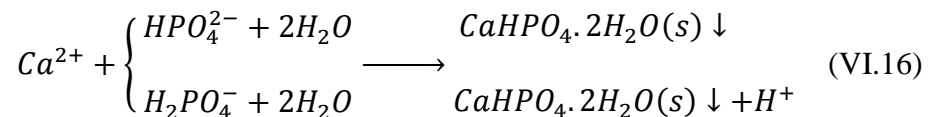


Où (RI-T)- représente les groupes anioniques de la structure des résidus traités, M^{n+} représente les ions échangeables dans l'adsorbant, et n est la charge cationique (Hermassi et coll., 2017). Selon Guaya et coll., (2016) et Hermassi et coll., (2017) l'ordre de sélectivité des zéolites pour les cations est le suivant $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

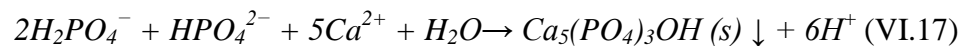
L'adsorption de NH_4^+ s'accompagne d'une diminution de Na_2O et de CaO dans les RI-T (Tableau VI.8), attribué à l'échange cationique en surface de Na^+ et Ca^{2+} par NH_4^+ .

Ensuite, les ions calcium libérés par les RI-T génèrent une précipitation de Brushite et d'hydroxyapatite (You et coll., 2017 ; Wan et coll., 2017), ce qui augmente l'élimination des phosphates par la précipitation chimique (Yang et coll., 2017).

Lu et coll. (2009) ont montré que le précipité majeur lors de l'élimination des phosphates par les cendres volantes était la Brushite. Les cristaux de Brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sont formés sur les surfaces des particules selon Yang et coll., (2017) par la réaction (VI.16) suivante:

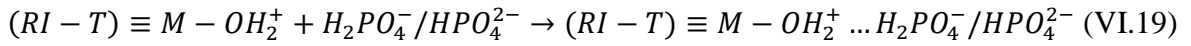
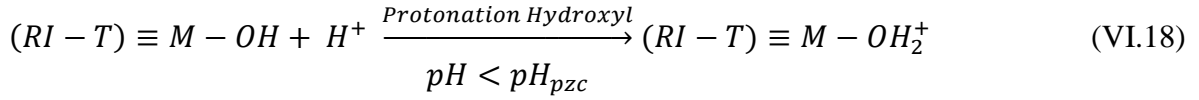


Enfin, selon Wan et coll., (2017), la libération de H^+ au cours des réactions précédentes entraîne la réduction du pH, conduisant à la précipitation de l'hydroxyapatite, suivant cette réaction (VI.17):



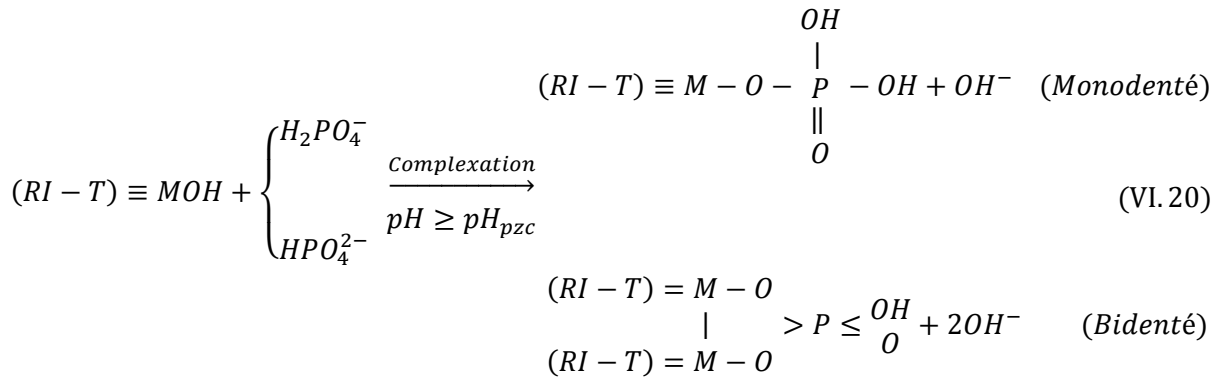
- ✓ et une seconde étape plus lente où une fois les ions phosphates atteignent la couche limite, l'adsorption de ces derniers dépend de la fonctionnalité de surface (Groupements fonctionnels) et des réactions chimiques avec les ions métalliques (Wang et coll., 2015.c ; Zeng et coll., 2013 ; Takaya et coll., 2016 ; Chen et coll., 2017). Ainsi Ils pourraient être fixés par attraction électrostatique ou liaison ionique avec les cations (tels que : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} et Fe^{3+}), qui donne lieu à des dépôts, précipités et formation de complexes de surface comme décrit par les réactions suivantes :

- Lorsque le $pH < pH_{pzc}$, la surface des RI-T est chargée positivement, les phosphates sont adsorbés via des attractions électrostatiques (Jiang et coll., 2016) (Réaction VI.19) :



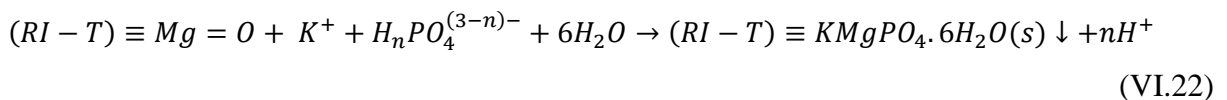
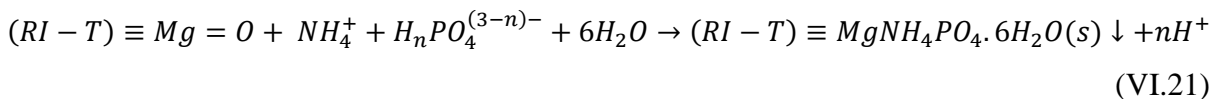
Où M est un composant métallique, tel que Ca, Mg, Al ou Fe.

- À $pH > pH_{pzc}$, des groupements $\equiv M-OH$ sur les RI-T ont probablement été impliqués dans l'adsorption des phosphates par échange de ligand via une complexation monodentée et bidentée (Réaction VI.20) pour l'adsorption des phosphates (Guaya et coll., 2015.a; Jiang et coll., 2016) :

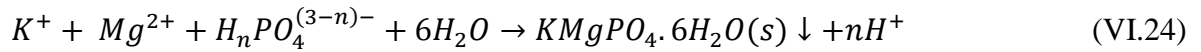
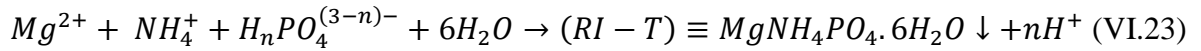


Ces derniers mécanismes (Réaction VI.20) apparaissent comme une bonne explication pour l'augmentation du pourcentage de MgO et Al₂O₃ sur les RI-T après adsorption (Tableau VI.8).

Par ailleurs, le fait que le pourcentage de MgO et K₂O ait augmenté sur les **RI-T** après adsorption, suggère que la formation de $\equiv MgNH_4PO_4$ et de $\equiv KMgPO_4$ est probablement un autre mécanisme qui vient s'ajouter pendant l'adsorption de l'ammonium et des phosphates selon les réactions suivantes (Wang et coll., 2017.c ; Hermassi et coll., 2017):



De plus, s'il y a une partie dissoute de magnésium elle peut contribuer selon *Hermassi et coll., (2017)* à la formation de struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) et le ($KMgPO_4 \cdot 6H_2O$) par les réactions suivantes :



L'analyse par le MEB a également été utilisée pour observer la morphologie physique des **RI-T** avant et après adsorption des deux polluants (Figure VI.11).

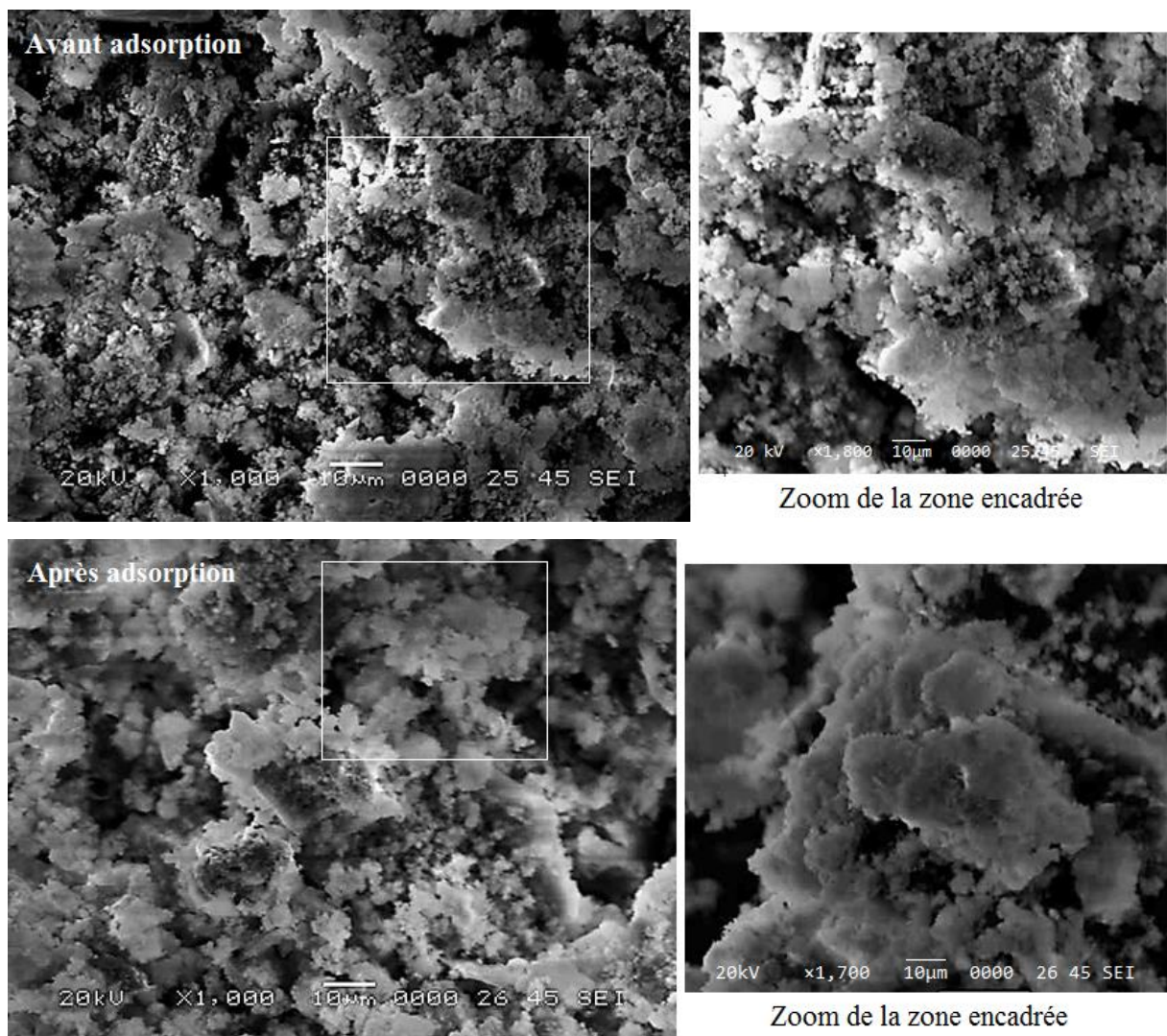


Figure VI.11: Images MEB des RI-T avant et après l'adsorption des deux polluants.

L'image MEB a montré une surface hétérogène avec des formes irrégulières et rugueuses qui forment une structure d'empilement de précipités sur la surface des RI-T.

Des résultats similaires ont été rapportés par He et coll., (2016) sur des zéolites modifiées par le lanthane, ils expliquent le changement de la morphologie des particules par l'adsorption des phosphates qui a cristallisé sur les sites actifs augmentant ainsi la taille des particules.

Pour confirmer davantage nos résultats, les spectres IR des RI-T avant et après adsorption de l'ammonium et des phosphates sont représentés sur la figure VI.12.

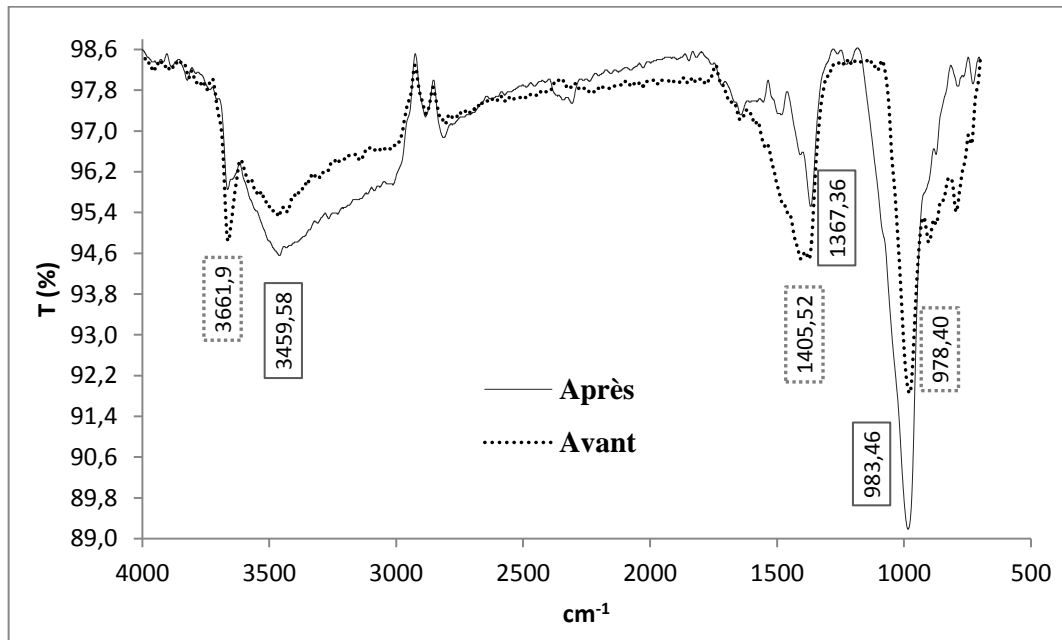


Figure VI.12: Spectre infrarouge des RI-T avant et après adsorption.

Le spectre IR après adsorption révèle des pics caractéristiques de NH_4^+ ($1367,36 \text{ cm}^{-1}$) et PO_4^{3-} ($983,46 \text{ cm}^{-1}$) (Podstawczyk et coll., 2017 ; He et coll., 2017 ; Herald et coll., 2017 ; Kauffmann, 2016 ; Li et coll., 2017.b).

La présence d'ammonium et des phosphates sur les RI-T a été également révélé par une large bande d'absorbance entre $2900\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ due aux vibrations d'étirement O-H et N-H (Herald et coll., 2017 ; Chen et coll., 2017 ; Liu et coll., 2013 ; Pavia et coll., 2008). Selon Herald et coll., (2017) la large bande autour de $3459,58 \text{ cm}^{-1}$ suggère que l'eau est fortement liée à l'hydrogène et aux cations Mg.

Enfin, sur la base de ces résultats nous avons proposé un schéma (Figure VI.13) illustrant les différents mécanismes de l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates par les RI-T.

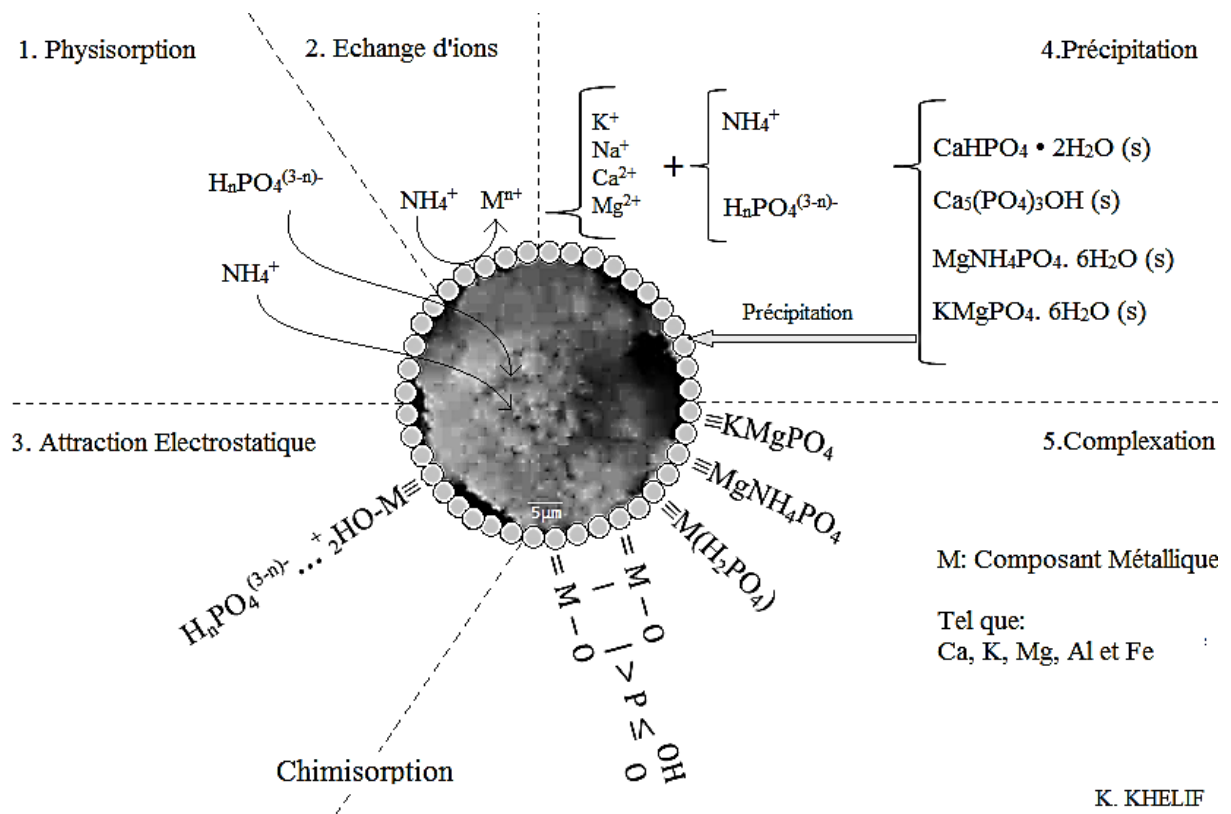


Figure VI.13: Mécanismes de l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les RI-T

Conclusion:

Les **RI-T** ont montré leur efficacité dans l'adsorption simultanée des deux polluants. La cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre impliquant une chimisorption de l'ammonium et des phosphates sur ce matériau. Les résultats ont montré aussi que l'équilibre d'adsorption est mieux représenté par l'isotherme de Langmuir, ce qui indique que l'adsorption de l'ammonium et des phosphates sur les **RI-T** est une adsorption en monocouche. Enfin nous supposons que le principal mécanisme d'adsorption de l'ammonium est le processus d'échange cationique tandis que l'attraction électrostatique ainsi que la précipitation avec la complexation contribuent grandement à l'élimination des phosphates.

Chapitre VII

Adsorption simultanée
de l'ammonium et des phosphates
sur un lit fixe de RI-T

Introduction

L'étude en Batch de l'adsorption simultanée des polluants par les RI-T s'est révélée encourageante. En continuité, ce chapitre traite de l'étude en mode continu sur un lit fixe.

Le but de ce chapitre est de proposer un modèle prédictif applicable, prenant en compte les différents phénomènes physiques et chimiques intervenant dans le processus d'adsorption des deux polluants sur les RI-T.

Pour cela, nous avons d'abord étudié l'effet des quatre paramètres opératoires (hauteur du lit fixe, débit d'alimentation, concentration initiale des polluants et pH initial dans la solution) sur la performance de la colonne des RI-T.

Les données expérimentales obtenues sont comparées aux courbes de percée prédites par les modèles d'Adams-Bohart, Thomas et LFDQ, afin d'évaluer l'applicabilité du modèle le plus adéquat à notre système.

VII.1. Etude paramétrique sur la colonne des RI-T

Le but de l'étude paramétrique est de déterminer les conditions optimales d'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates par les **RI-T** en colonne à lit fixe.

Les courbes de percée sont obtenues en traçant $C_t/C_0 = F(t)$,

Où :

C_t : concentration d'adsorbat (ammonium ou phosphates) à chaque instant t .

C_0 : concentration d'adsorbat (ammonium ou phosphates) à l'entrée de la colonne.

La performance de l'adsorption sur le lit fixe des RI-T peut être évaluée par le temps nécessaire pour atteindre la percée et le temps de saturation.

Le temps de percée (t_p) indique la durée correspondant au début de la saturation du filtre. Il est défini comme étant le temps nécessaire pour que la concentration de l'effluent en ammonium ou en phosphates, à la sortie de la colonne atteigne les 5 mg L^{-1} . Cette limite est fonction de la qualité d'eau désirée.

De même, le temps de saturation (t_s) correspond à la saturation complète du filtre. C'est le temps nécessaire pour que la concentration de l'effluent en ammonium ou en phosphates, à la sortie de la colonne atteigne les 90% de la concentration initiale ($C_t / C_0 = 0,90$).

La capacité d'adsorption à la saturation q_s (mg g^{-1}) dans la colonne est donnée par l'équation (VII.1) (*Dotto et coll., 2015*):

$$q_s = \frac{(QC_0/1000) \int_0^{t_s} (1 - (C_t/C_0)) dt}{m} \quad (\text{VII.1})$$

Et le pourcentage d'élimination est calculé par l'équation (VII.2) (Dotto et coll., 2015):

$$R (\%) = \frac{q_s}{(Q C_0 t_s / 1000)} \times 100 \quad (\text{VII.2})$$

Où C_0 est la concentration initiale du polluant (mg L^{-1}), m est la quantité des **RI-T** dans le lit (g), Q est le débit d'alimentation (mL min^{-1}) et t_s (min) est le temps de saturation.

Les résultats des paramètres de l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates à partir des courbes de percée sont résumés dans le Tableau (VII.1).

Tableau VII.1: Paramètres de l'adsorption simultanée de l'ammonium (A) et des phosphates (B) sur un lit fixe des **RI-T** pour différentes conditions opératoires.

A : Ammonium								
H (cm)	Q (ml min^{-1})	C_0 (mg L^{-1})	pH	t_p (min)	t_s (min)	q_s (mg g^{-1})	RI-T (g)	R (%)
4	2,5	500	3	6	18	13,82	1	61,42
7				11	26	11,85	2	72,92
12,5				12	46	7,92	4	55,08
7	2,5	500	3	11	26	11,85	2	72,92
	5			2,5	23	17,61		61,22
	10			2,3	22	30,46		55,38
7	5	50	3	140	1150	73,85	2	51,36
		100		30	990	114,72		46,34
		250		12	56	24,47		69,90
		500		2,5	23	17,61		61,22
7	5	500	3	2,5	23	17,61	2	61,22
			7	10	108	72,17		53,44
			10	16	173	124,93		57,76
B: Phosphate								
H (cm)	Q (ml min^{-1})	C_0 (mg L^{-1})	pH	t_p (min)	t_s (min)	q_s (mg g^{-1})	RI-T (g)	R (%)
4	2,5	500	3	10	36	30,10	1	66,86
7				15	55	22,03	2	64,08
12,5				18	96	16,63	4	55,44
7	2,5	500	3	15	55	22,03	2	64,08
	5			5,3	51	33,43		52,44
	10			5	41	44,48		43,40
7	5	50	3	200	1212	92,72	2	61,20
		100		65	452	59,73		52,86
		250		15	150	45,72		48,76
		500		5,3	51	33,43		52,44
7	5	500	3	5,3	51	33,43	2	52,44
			7	14,5	124	54,64		35,25
			10	12	56	36,97		52,80

VII.1.1. Hauteurs du lit

Les courbes de percée pour des hauteurs de lit de (4, 7 et 12,5 cm), sont représentées sur la figure VII.1. Elles montrent clairement que les temps de percée et d'épuisement augmentent avec la hauteur du lit.

Les résultats obtenus en augmentant la hauteur du lit des RI-T de 4 à 7 ensuite à 12,5 cm donnent des capacités d'adsorption de 30,10 ; 22,3 et 16,63 mg g⁻¹ pour l'ammonium et 13,82 ; 11,85 et 7,91 mg g⁻¹ pour les phosphates (Tableau VII.1). Nous observons donc une diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la profondeur du lit pour les deux polluants (Figure VII.1. A et B). Généralement, la capacité d'adsorption devrait augmenter avec la profondeur de lit qui développe une plus grande surface d'échange, donc une disponibilité d'un plus grand nombre de sites de fixation.

Cependant, Chen et coll., (2012) ; Xu et coll., (2013) ; Paudyal et coll., (2013); Liao et coll., (2013) ; Wu et coll. (2016) ont obtenu des résultats similaires au cours de leurs travaux, qu'ils expliquent par un rapport optimal profondeur / diamètre de la colonne, qui ne doit pas excéder 6, car dans ce cas, les surfaces des matériaux utilisés ne sont pas toutes accessibles aux ions. Pour notre colonne de diamètre interne 1cm, le rapport profondeur/diamètre est de 4, 7 et 12,5.

Au cours de leurs travaux avec un polymère modifié utilisé comme adsorbant, Wu et coll. (2016) ont trouvé (pour un débit d'alimentation de 1 mL min⁻¹ et une concentration initiale de 150 mg L⁻¹ d'ammonium), que le temps de percée augmentait avec des hauteurs de lit de (3 ; 6 et 9 cm) par contre la capacité d'adsorption maximale diminuait respectivement de 293,06 ; 290,90 et 286,64 mg g⁻¹. Le rapport profondeur/diamètre de leurs colonnes est respectivement de (4,22, 8,45 et 12,67).

De même Darweesh et coll., (2017), ont examiné aussi l'influence de la hauteur du lit de charbon actif de 15 à 25 cm sur l'adsorption de deux composés pharmaceutiques (ciprofloxacine et norfloxacine), pour une concentration de 150 mg L⁻¹ et un débit de 1,5 mL min⁻¹. Ils ont trouvé que le temps de percée augmentait avec la hauteur du lit, mais que la capacité d'adsorption diminuait de 1,587 à 1,271 mg g⁻¹. Le rapport profondeur/diamètre de leurs colonnes est de 15 et 25.

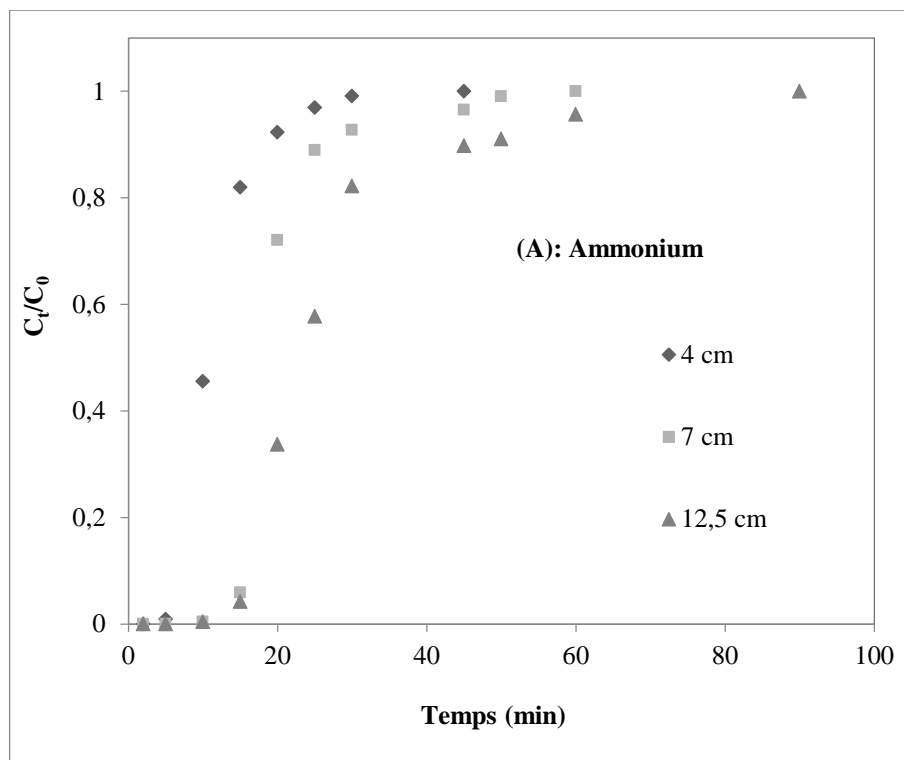


Figure VII.1.A: Courbes de percée de l'adsorption de l'ammonium pour les différentes hauteurs de RI-T.

($[PO_4^{3-}] = [NH_4^+] = 500 \text{ mg L}^{-1}$; Débit d'alimentation = $2,5 \text{ mL min}^{-1}$; $pH=3$; $T=22^\circ\text{C}$)

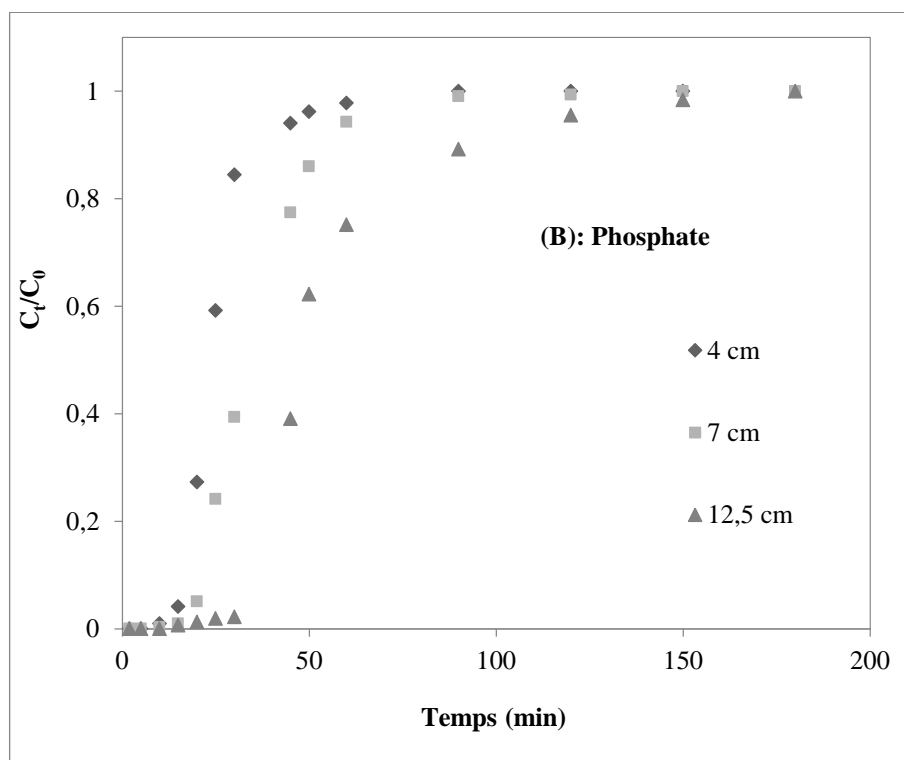


Figure VII.1.B: Courbes de percée de l'adsorption des phosphates pour les différentes hauteurs de RI-T.

($[PO_4^{3-}] = [NH_4^+] = 500 \text{ mg L}^{-1}$; Débit d'alimentation = $2,5 \text{ mL min}^{-1}$; $pH=3$; $T=22^\circ\text{C}$)

Enfin dans nos conditions expérimentales, c'est la plus faible hauteur du lit de RI-T qui a donné la meilleure capacité d'adsorption pour les deux polluants.

VII.1.2. Débit d'alimentation

Les courbes de percée pour des débits d'alimentation de (2,5, 5 et 10 mL min⁻¹), sont représentées sur la Figure VII.2. Les résultats montrent que la percée et la saturation du lit se produit plus rapidement lorsque le débit augmente. Avec l'augmentation du débit de 2,5 ml min⁻¹ à 10 ml min⁻¹, nous observons que la capacité d'adsorption croît de 11,25 à 30,46 mg g⁻¹ pour l'ammonium et de 22,03 à 44,48 mg g⁻¹ pour les phosphates (Tableau VII.1).

Cela s'explique par le fait qu'un débit plus élevé, entraîne une augmentation du volume d'eau avec de plus grandes quantités d'ions passant à travers la colonne par unité de temps, et donc plus d'ions d'ammonium et de phosphates en contact avec les sites de liaison des **RI-T**, qui seaturent plus rapidement.

Selon Ruby et coll., (2015) ; Ghosh et coll., 2015 et Song et coll., (2016), l'augmentation du débit diminue l'épaisseur et la résistance du film de transfert de masse externe et la résistance au transfert de masse sur la surface des pores, mais augmente le coefficient de transfert de masse global et donc le flux de transfert de masse, donnant ainsi une meilleure dispersion hydrodynamique des polluants.

Ganesapillai et coll., (2016), ont étudié l'influence du débit de (2 à 10 L h⁻¹) sur l'adsorption de l'ammonium par une colonne garnie de charbon actif (de coquille de noix de coco) et pour une solution à une concentration initiale de 6,9 g L⁻¹. Ils ont trouvé que la capacité d'adsorption augmentait de 298,1 à 918,6 mg g⁻¹ lorsque le débit passait de 2 à 10 L h⁻¹. Selon ces auteurs un débit plus élevé diminue la résistance du film, ce qui suggère que le processus est surtout contrôlé par le transfert de masse externe.

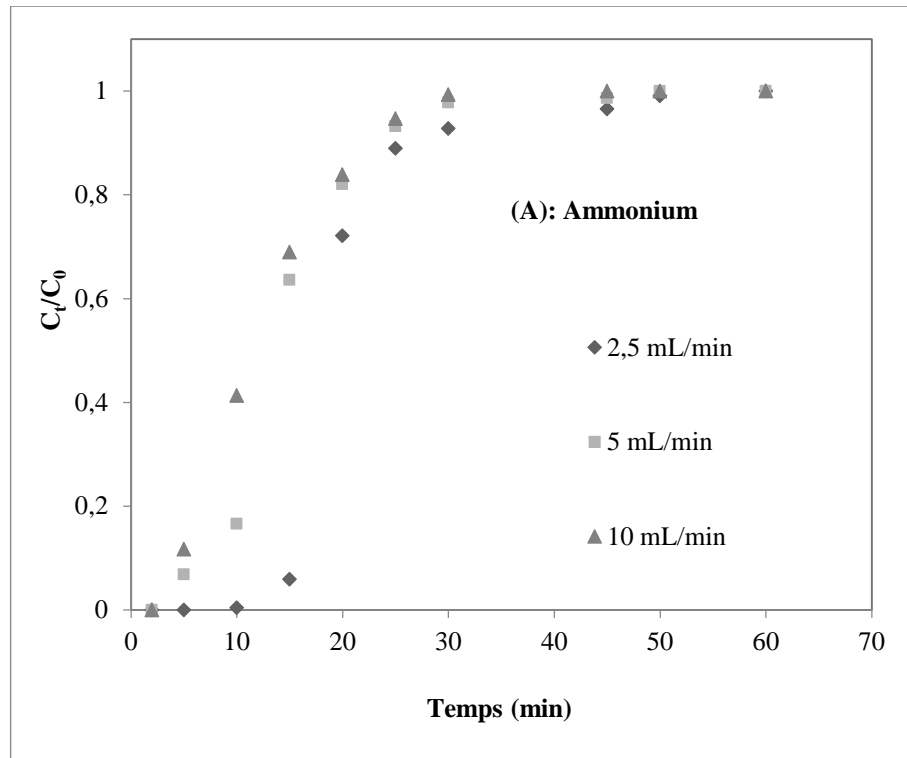


Figure VII.2.A: Courbes de percée de l'adsorption de l'ammonium pour les différents débits.

($[PO_4^{3-}] = [NH_4^+] = 500 \text{ mg L}^{-1}$; Hauteur du lit = 7 cm; pH=3; T=22°C)

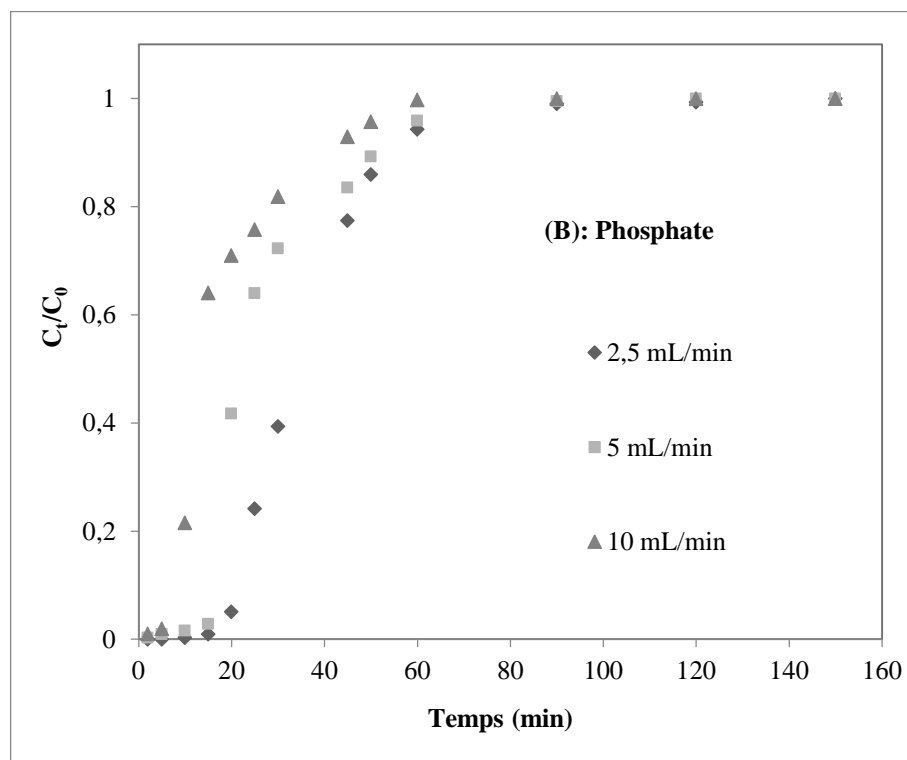


Figure VII.2.B: Courbes de percée de l'adsorption des phosphates pour les différents débits.

($[PO_4^{3-}] = [NH_4^+] = 500 \text{ mg L}^{-1}$; Hauteur du lit = 7 cm; pH=3; T=22°C)

VII.1.3. Concentration initiale des polluants

L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur le lit fixe des RI-T a été examiné pour des concentrations de 50 à 500 mg L⁻¹, un débit d'alimentation de 5 mL min⁻¹ et une hauteur du lit de 7 cm (Figure VII.3). Les résultats (Tableau VII.1) montrent que pour une concentration passant de 50 à 500 mg L⁻¹, le temps de percée passe de 140 à 2,5 min pour l'ammonium et de 200 à 5 min pour les phosphates. Aux faibles concentrations, les temps de d'épuisement sont plus importants ce qui permet plus d'interaction entre l'adsorbant et les deux polluants, et donc une plus grande capacité d'adsorption.

De plus, avec la concentration croissante, il y'a plus d'ions autour des sites actifs sur l'adsorbant, ce qui améliore l'efficacité d'échange. Le tableau VII.1 donne une capacité d'adsorption maximale de 114,72 mg g⁻¹ pour l'ammonium, et au-delà elle diminue jusqu'à 17,60 mg g⁻¹. D'après Wang et coll., (2015.d), une solution trop concentrée fournit un chemin de diffusion encombré pour les ions sur les sites actifs des **RI-T**. Selon Rahman et Khan, (2016), cette diminution de la capacité serait dû au fait que la cinétique de l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire.

He et coll., (2016), ont étudié l'effet de solutions faiblement concentrées, (10 à 40 mg L⁻¹ pour l'ammonium et 2,5 à 10 mg L⁻¹ pour les phosphates) sur l'adsorption des deux polluants par des zéolites activées. Cette étude réalisée pour un débit de 10 mL min⁻¹ et une hauteur du lit de 4 cm, montre que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration des deux polluants. Elle passe de 8,83 à 11,8 mg g⁻¹ pour l'ammonium et de 2,60 à 3,34 mg g⁻¹ pour les phosphates.

Par contre, avec l'augmentation de la concentration des phosphates (Figure VII.3.B), la capacité d'adsorption des RI-T a diminué de 92,72 à 33,42 mg g⁻¹ (Tableau VII.1).

D'après Wang et coll., (2015.d) et Valizadeh et coll., (2016), ceci est attribué à la compétition entre les deux ions pour les sites d'adsorption, la réaction d'échange cationique avec l'ammonium étant plus rapide, elle entraîne une réduction pour la fixation des phosphates sur l'adsorbant.

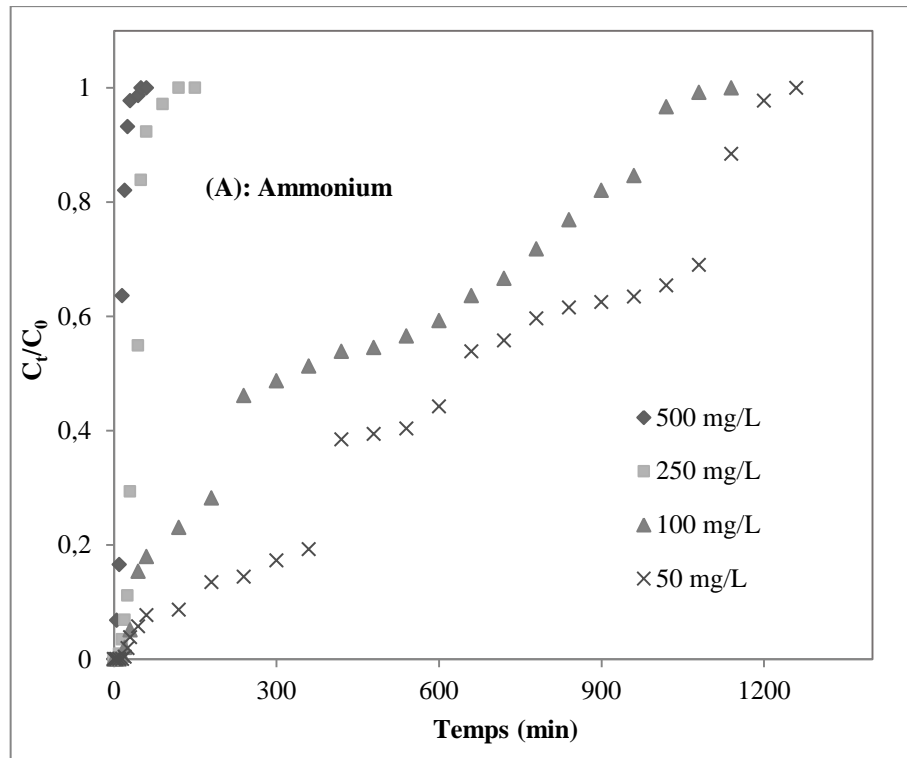


Figure VII.3.A: Courbes de percée de l'adsorption de l'ammonium pour les différentes concentrations initiales.

(Hauteur du lit = 7 cm; Débit d'alimentation = 5 mL min⁻¹; pH=3; T=22°C)

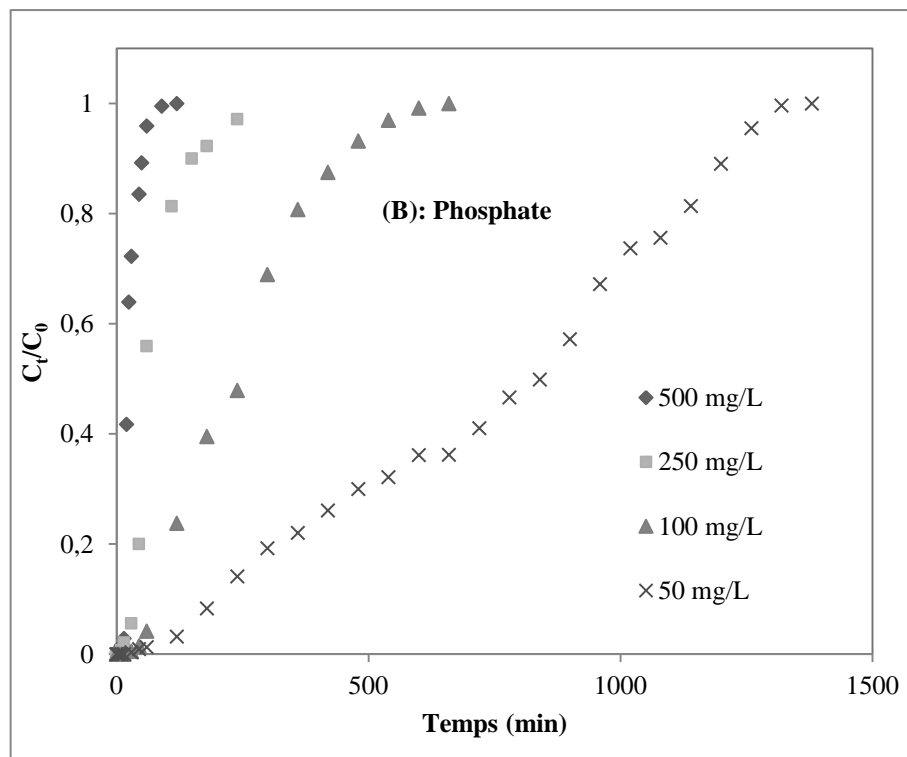


Figure VII.3.B: Courbes de percée de l'adsorption des phosphates pour les différentes concentrations initiales.

(Hauteur du lit = 7 cm; Débit d'alimentation = 5 mL min⁻¹; pH=3; T=22°C)

VII.1.4. pH initial de la solution d'alimentation

L'effet du pH initial sur l'élimination des deux polluants sur la colonne des RI-T a été examiné à 3, 7 et 10, tout en maintenant les concentrations initiales à 500 mg L^{-1} , la hauteur du lit à 7 cm et le débit à 5 mL min^{-1} , (Figure VII.4. A et B).

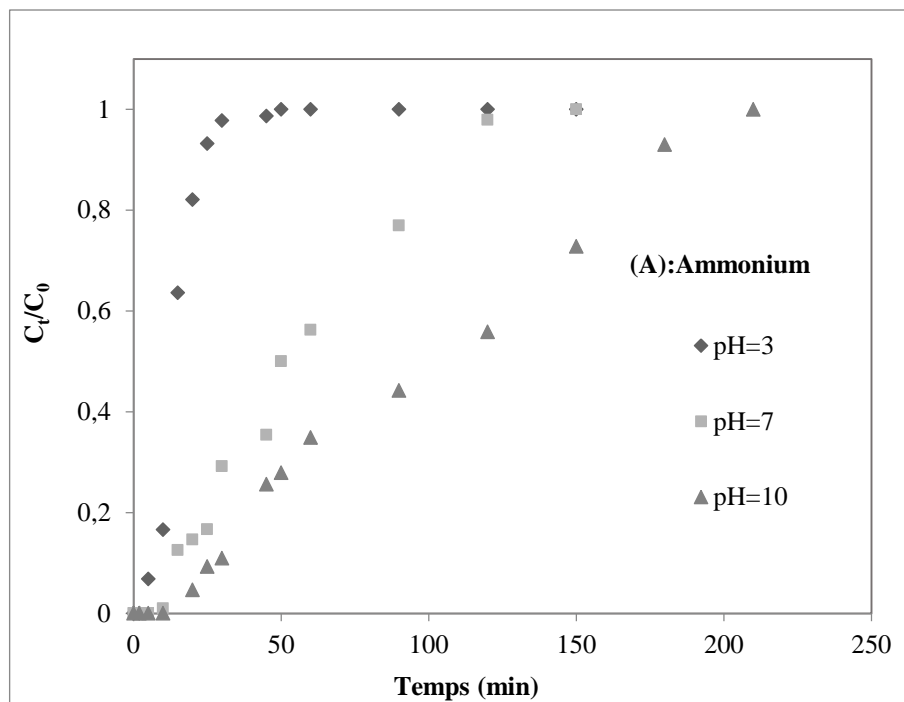


Figure VII.4.A: Courbes de percée de l'adsorption de l'ammonium à différent pH initial. (Hauteur du lit = 7 cm ; Débit = 5 mL min^{-1} ; $[PO_4^{3-}] = [NH_4^+] = 500 \text{ mg L}^{-1}$; $T=22^\circ\text{C}$)

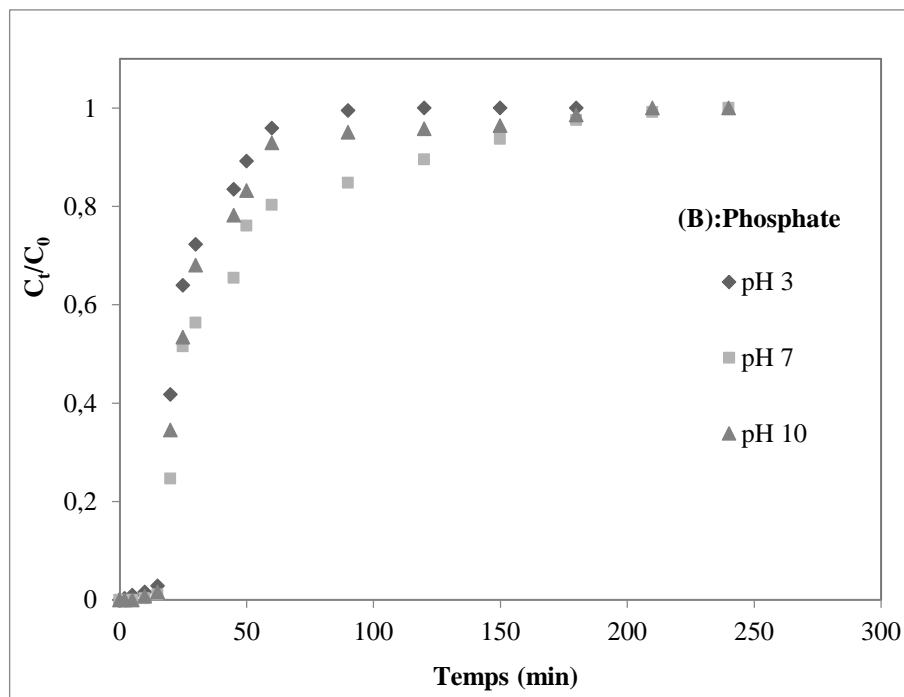


Figure VII.4.B: Courbes de percée de l'adsorption des phosphates à différent pH initial. (Hauteur du lit = 7 cm ; Débit = 5 mL min^{-1} ; $[PO_4^{3-}] = [NH_4^+] = 500 \text{ mg L}^{-1}$; $T=22^\circ\text{C}$)

La variation du pH initial a une influence très remarquable sur la capacité d'adsorption de l'ammonium par les RI-T (Tableau VII.1). En augmentant le pH initial de 3 à 10, la capacité d'adsorption passe de 17,60 à 124,92 mg g⁻¹, alors qu'une capacité d'adsorption maximale des phosphates de 54,63 mg g⁻¹ est obtenue à un pH de 7.

Xu et coll., (2011), ont étudié l'adsorption en mode dynamique des phosphates sur un adsorbant (roseaux) pour différents pH de 3,68 ; 7,08 ; 8,55 et 9,85. Les capacités d'adsorption respectives sont de 28,54 ; 53,65 ; 53,76 et 49,23 mg g⁻¹. Nous remarquons qu'à pH initial de 7, la capacité d'adsorption maximale des phosphates, que nous avons obtenue de 54,63 mg g⁻¹ est proche de celle trouvée par Xu et coll., (2011) de 53,65 mg g⁻¹.

Par conséquent, pour l'élimination simultanée de l'ammonium et des phosphates sur la colonne des RI-T, les pH neutres ou légèrement alcalins sont les plus avantageux.

Ce résultat vient encore corroborer celui obtenu par les travaux de Yin et Kong (2014). Ils trouvent que l'adsorption des deux polluants par l'attapulgite riche en calcium est plus efficace dans des conditions neutres à alcalines ($7 \leq \text{pH} \leq 10$).

VII.2. Application des modèles mathématiques préétablis

De nombreux modèles ont été développés pour illustrer le comportement et la performance de la colonne. Chacun des modèles diffère des autres en termes de type d'isotherme d'adsorption, de type d'adsorption (physique ou chimique), de résistance au transfert de masse ou encore du type de cinétique. La prédiction de la courbe de percée et l'estimation de la capacité d'adsorption maximale sont importantes dans la conception d'une colonne d'adsorption.

Les modèles mathématiques d'Adams-Bohart et de Thomas ont été très utilisés pour décrire et prédire le comportement dynamique de l'élimination des polluants dans les colonnes à lit fixe (Garba et coll., 2016 ; He et coll., 2016 ; Mondal et coll., 2016 ; Wang et coll., 2015.d ; Soto et coll., 2017).

Des modèles plus complets, intégrant les phénomènes de transfert, permettent de simuler et prédire le comportement de la colonne d'adsorbant. Ils sont basés sur la résolution d'un système d'équations constitué de bilans de la matière au sein de la colonne d'adsorbant, des équations de diffusion dans le film et la diffusion intra-particulaire ainsi que des relations d'équilibre (isotherme) d'adsorption entre les deux phases (Chenu et al., 1998 ; Bourneuf, 2015). Le modèle rencontré et le plus utilisé dans la conception d'adsorbants est le modèle LDF (Linear Driving Force) qui peut être couplé avec l'isotherme de Freundlich ou Langmuir.

Nous avons donc utilisé le modèle de force d'entraînement linéaire combiné à l'isotherme de Langmuir, puisque les expériences précédentes ont montré que c'est cette isotherme qui décrivait le mieux les données expérimentales d'équilibre d'adsorption, et enfin pour confirmer aussi que la cinétique d'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire (Zuo et coll., 2016 ; Lua, et Jia, 2009 ; García-Mateos et coll., 2015 ; Soto et coll., 2017). Les expressions des modèles utilisés sont résumées dans le Tableau VII.2.

Tableau VII.2: Equations des modèles dynamiques

(Mondal et coll., 2016 ; García-Mateos et coll., 2015 ; Lua et Jia, 2009)

Modèle	Expression linéaire	Tracé	N° (Eq)
Bohart-Adams	$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_{AB}C_0t - K_{AB}N_0\left(\frac{Z}{U_0}\right)$	$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ en $f(t)$	(VII.1)
Thomas	$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{Th}q_0m}{Q} - K_{Th}C_0t$	$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$ en $f(t)$	(VII.2)
LDFQ	$t = t_i - \frac{1}{K_i} \left(1 + \frac{1}{1 - R_s} \ln \frac{1 - C_t/C_0}{\left(C_t/C_0\right)^{R_s}} \right)$ $f(x) = 1 + \frac{1}{1 - R_s} \ln \frac{1 - C_t/C_0}{\left(C_t/C_0\right)^{R_s}}$ Avec $x = (C_t/C_0)$	(t) en $f(x)$	(VII.3)

Ces trois modèles ont été appliqués aux résultats de l'étude expérimentale. Les résultats sont présentés sur les Figures (VII.5 à VII.12) et sur les tableaux (VII.3, VII.4 et VII.5).

1) Le modèle d'Adams-Bohart :

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que le taux d'adsorption est proportionnel à la concentration du soluté et à la capacité résiduelle de l'adsorbant (Song et coll., 2016). Il est utilisé (Equation VII.1) pour décrire la partie initiale de la courbe de percée (Mittra et coll., 2014). Il est établi sur la base de la théorie de la réaction de surface et suppose que (Song et coll., 2016 ; Girish et coll., 2015 ; Chen et coll., 2012):

- L'équilibre n'est pas instantané
- La cinétique est contrôlée par le transfert de masse externe
- La réaction est irréversible

Tableau VII.3: Paramètres du modèle d'Adams-Bohart obtenus pour les différentes conditions opératoires

A : Ammonium							
H (cm)	Q (ml min ⁻¹)	C ₀ (mg L ⁻¹)	pH	K _{AB} (10 ³) (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	N ₀ (10 ⁻³) (mg L ⁻¹)	R ²	
4	2,5	500	3	1,56	1,0947	0,999	
7				1,03	1,4802	0,999	
12,5				0,67	0,8045	0,942	
7	2,5			1,03	1,4802	0,999	
	5			0,44	2,0055	0,986	
	10			0,35	3,7817	0,944	
	5			50	0,10	8,0664	0,740
				100	0,09	8,3017	0,622
				250	0,45	2,6285	0,900
		500	0,44	2,0055	0,986		
	500		3	0,44	2,0055	0,986	
			7	0,14	6,2826	0,646	
10			0,04	15,889	0,760		
B : Phosphates							
H (cm)	Q (ml min ⁻¹)	C ₀ (mg L ⁻¹)	pH	K _{AB} (10 ³) (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	N ₀ (10 ⁻³) (mg L ⁻¹)	R ²	
4	2,5	500	3	0,57	2,5883	0,977	
7				0,51	1,8548	0,976	
12,5				0,27	1,7153	0,973	
7	2,5			0,51	1,8548	0,976	
	5			0,46	3,0807	0,940	
	10			0,68	3,5846	0,975	
	5			50	0,10	9,3826	0,761
				100	0,20	5,6176	0,833
				250	0,33	3,7530	0,978
		500	0,46	3,0807	0,940		
	500		3	0,46	3,0807	0,940	
			7	0,73	2,9693	0,945	
10			0,63	2,9729	0,910		

Bien que le modèle d'Adams-Bohart offre une approche simple et complète pour évaluer les données expérimentales, et même avec des coefficients de corrélation ($0,622 \leq R^2 \leq 0,999$) (Tableau VII.3) sa validité est limitée car il ne donne pas un bon ajustement pour l'intégralité des courbes de percée obtenues expérimentalement. Selon Mondal et coll., (2016) et Song et coll., (2016), cela est dû au fait que ce modèle décrit fondamentalement la partie initiale de la courbe de percée (jusqu'à $C_t / C_0 = 0,5$). Donc nous pouvons conclure que l'équilibre de réaction de surface est instantané (Song et coll., 2016).

2) Le modèle de Thomas :

Il a été développé en utilisant l'isotherme de Langmuir et une réaction cinétique réversible de 2nd ordre, basé sur la théorie d'échange d'ions (Equation VII.2) pour décrire la performance d'une colonne d'adsorbant et la prédiction des courbes de percée (Mondal et coll., 2016). Il suppose que (Ghosh et coll., 2015, Bourneuf, 2015):

- La dispersion axiale est négligeable en faisant l'hypothèse d'un écoulement piston au sein de la colonne.
- L'adsorption est contrôlée par le transfert de masse.
- La cinétique de réaction n'est pas le phénomène limitant

Tableau VII.4: Paramètres du modèle de Thomas obtenus pour différentes conditions opératoires.

A : Ammonium								
H (cm)	Q (ml min ⁻¹)	C ₀ (mg L ⁻¹)	pH	K _{Th} (10 ⁴) (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	q ₀ (mg g ⁻¹)	q _{exp} (mg g ⁻¹)	R ²	
4	2,5	500	3	6,70	16,9232	13,8211	0,878	
7				4,20	14,4704	11,8510	0,746	
12,5				2,96	9,9003	7,9190	0,806	
7	2,5			4,20	14,4704	11,8510	0,746	
	5			3,66	17,9017	17,6069	0,873	
	10			5,16	31,3255	30,4632	0,980	
	5			50	0,80	87,6143	73,8459	0,872
				100	0,50	123,1368	114,7214	0,816
				250	4,60	26,6917	24,4686	0,958
		500	3,66	17,9017	17,6069	0,873		
	500	500	3	3,66	17,9017	17,6069	0,873	
			7	1,12	73,1607	72,1687	0,889	
10			0,56	124,0972	124,9274	0,946		
B : Phosphates								
H (cm)	Q (ml min ⁻¹)	C ₀ (mg L ⁻¹)	pH	K _{Th} (10 ⁴) (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	q ₀ (mg g ⁻¹)	q _{exp} (mg g ⁻¹)	R ²	
4	2,5	500	3	3,24	35,9419	30,0992	0,862	
7				1,92	27,9072	22,0294	0,826	
12,5				1,38	21,7654	16,6341	0,859	
7	2,5			1,92	27,9072	22,0294	0,826	
	5			2,50	43,9974	33,4286	0,879	
	10			2,94	56,3956	44,4800	0,874	
	5			50	1,00	92,5446	92,7246	0,886
				100	1,40	69,4748	59,7310	0,94
				250	1,20	50,7893	45,7248	0,871
		500	2,50	43,9974	33,4286	0,879		
	500	500	3	2,50	43,9974	33,4247	0,879	
			7	0,72	77,7175	54,6396	0,679	
10			0,78	53,4320	36,9755	0,598		

Les courbes de percée et celles prédites par l'application du modèle de Thomas pour les différentes conditions opératoires sont représentées sur les Figure VII.5 à Figure VII.8.

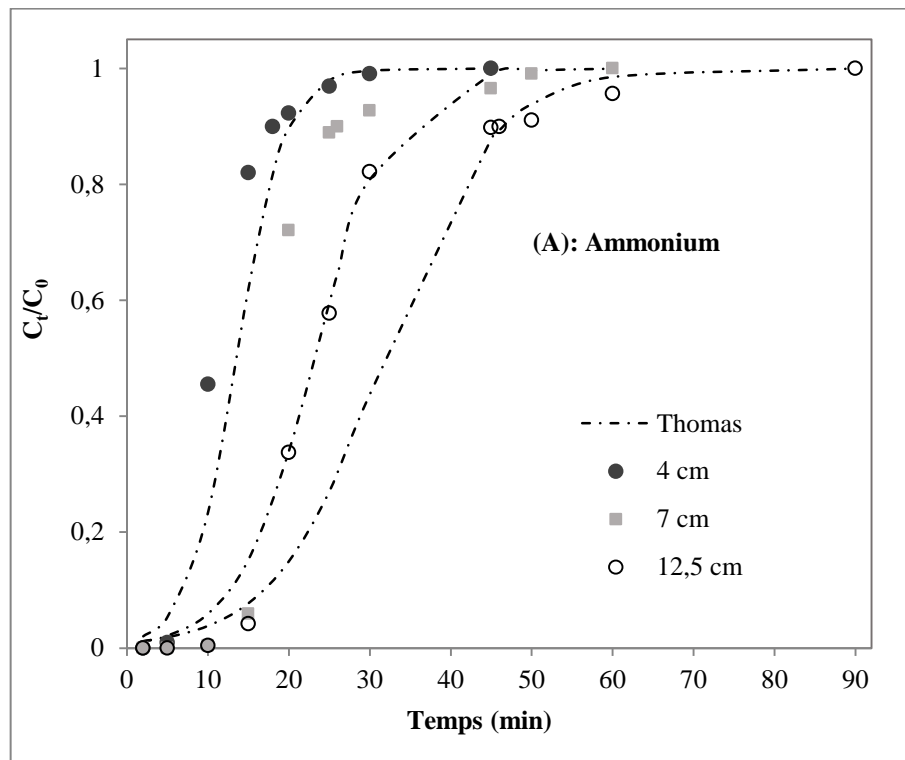


Figure VII.5.A: Application du modèle de Thomas aux résultats expérimentaux de l'adsorption de l'ammonium pour différentes hauteurs du lit de RI-T.

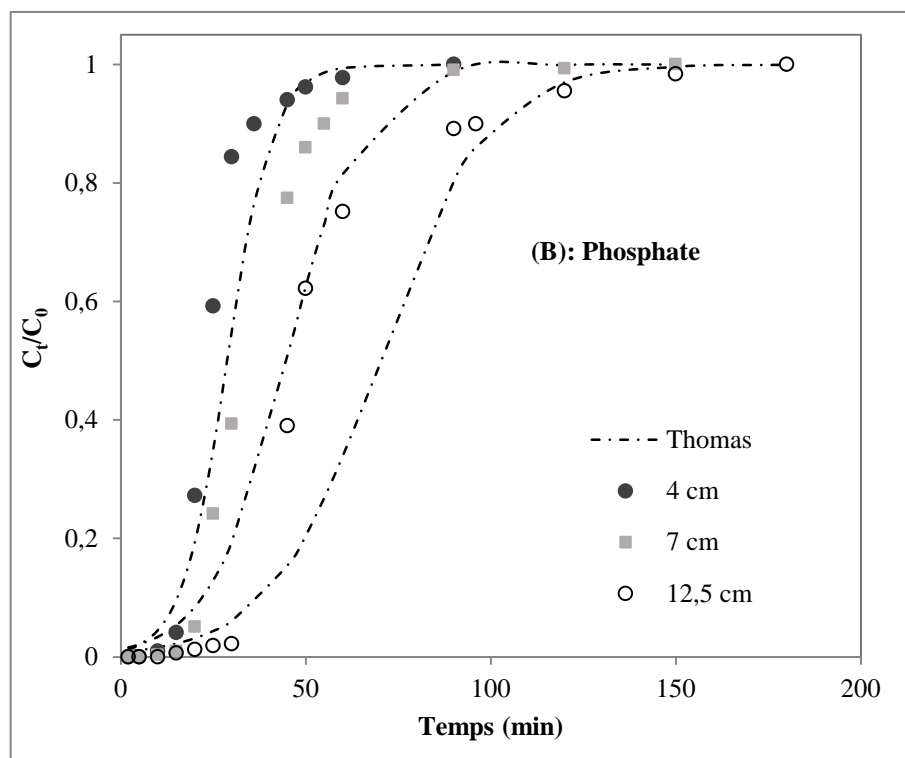


Figure VII.5.B: Application du modèle de Thomas aux résultats expérimentaux de l'adsorption des phosphates pour différentes hauteurs du lit de RI-T.

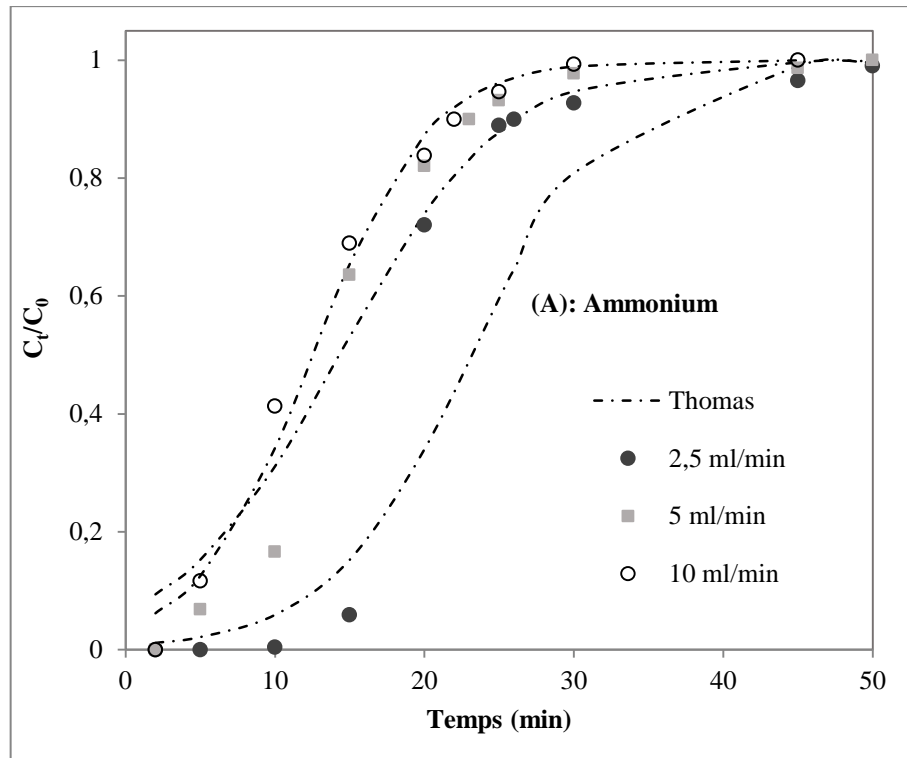


Figure VII.6.A: Application du modèle de Thomas aux résultats expérimentaux de l'adsorption de l'ammonium pour les différents débits d'alimentation.

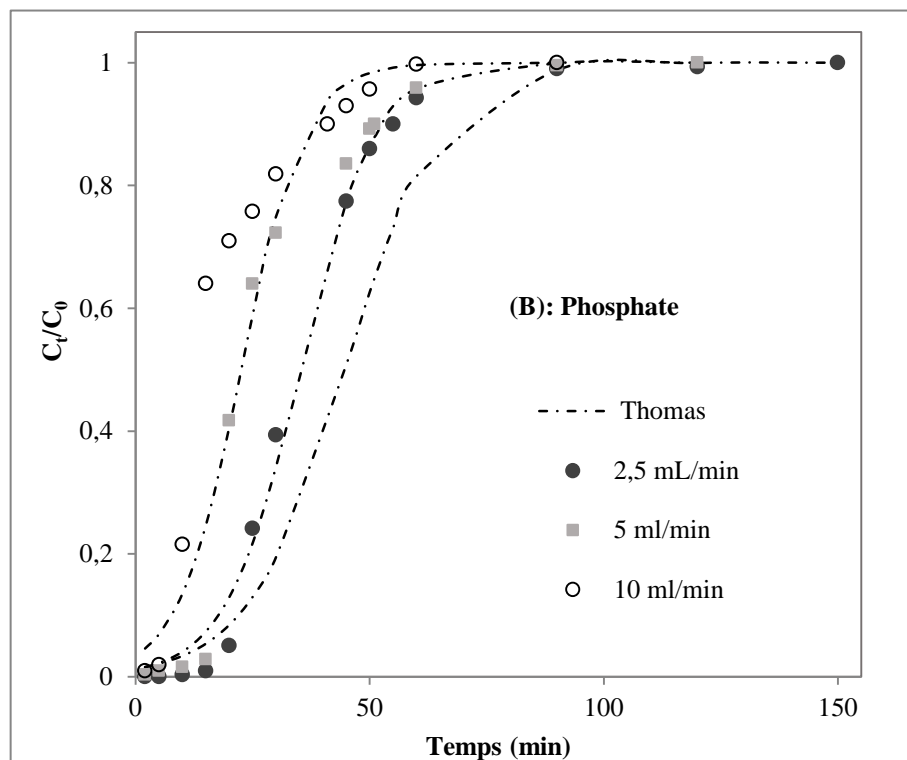


Figure VII.6.B: Application du modèle de Thomas aux résultats expérimentaux de l'adsorption des phosphates pour les différents débits d'alimentation.

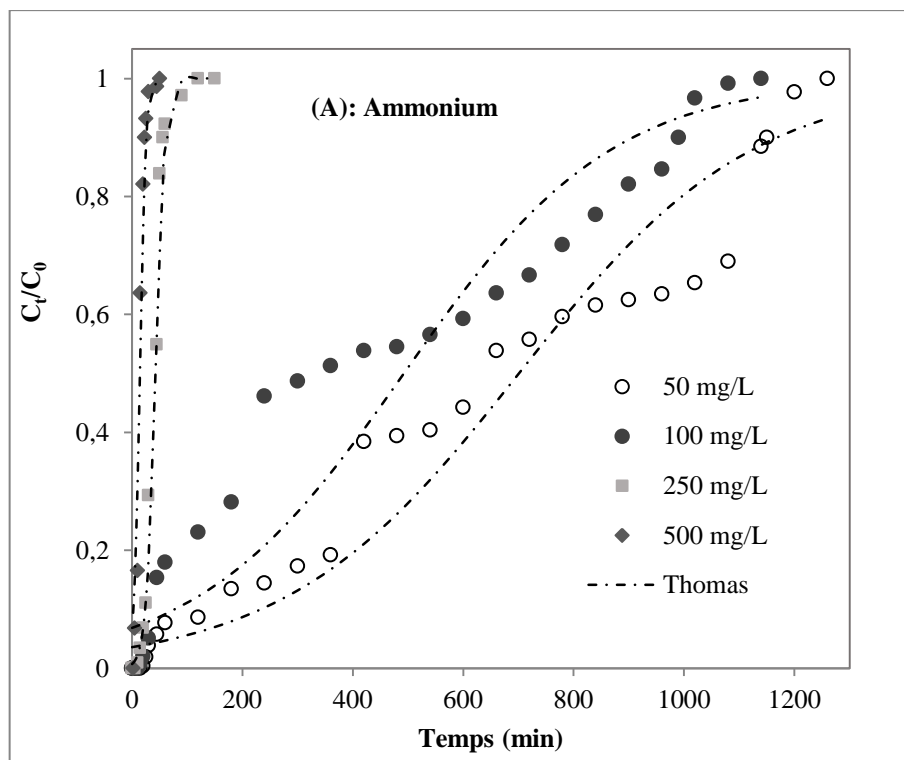


Figure VII.7.A: Application du modèle de Thomas aux résultats expérimentaux de l'adsorption de l'ammonium pour les différentes concentrations initiales.

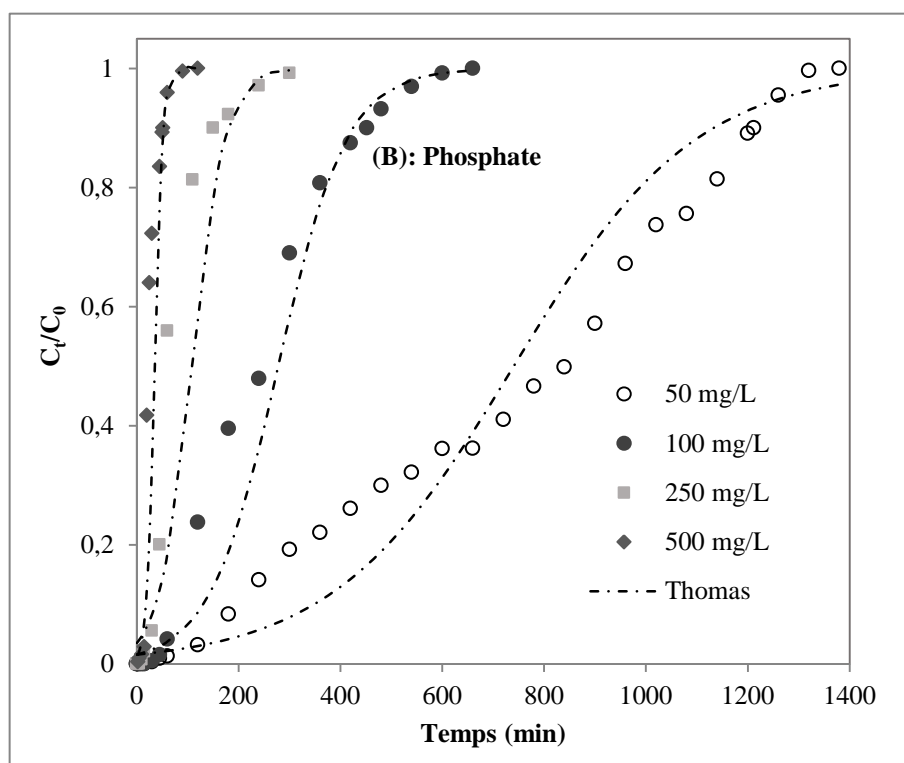


Figure VII.7.B: Application du modèle de Thomas aux résultats expérimentaux de l'adsorption des phosphates pour les différentes concentrations initiales.

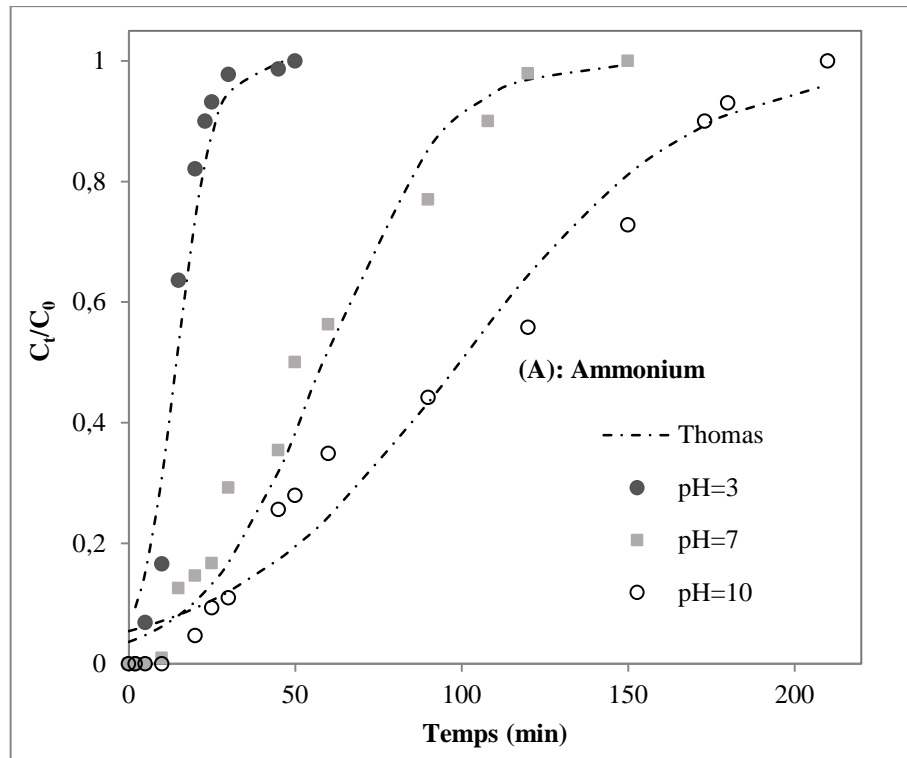


Figure VII.8.A: Application du modèle de Thomas aux résultats expérimentaux de l'adsorption de l'ammonium à différents pH initial de la solution.

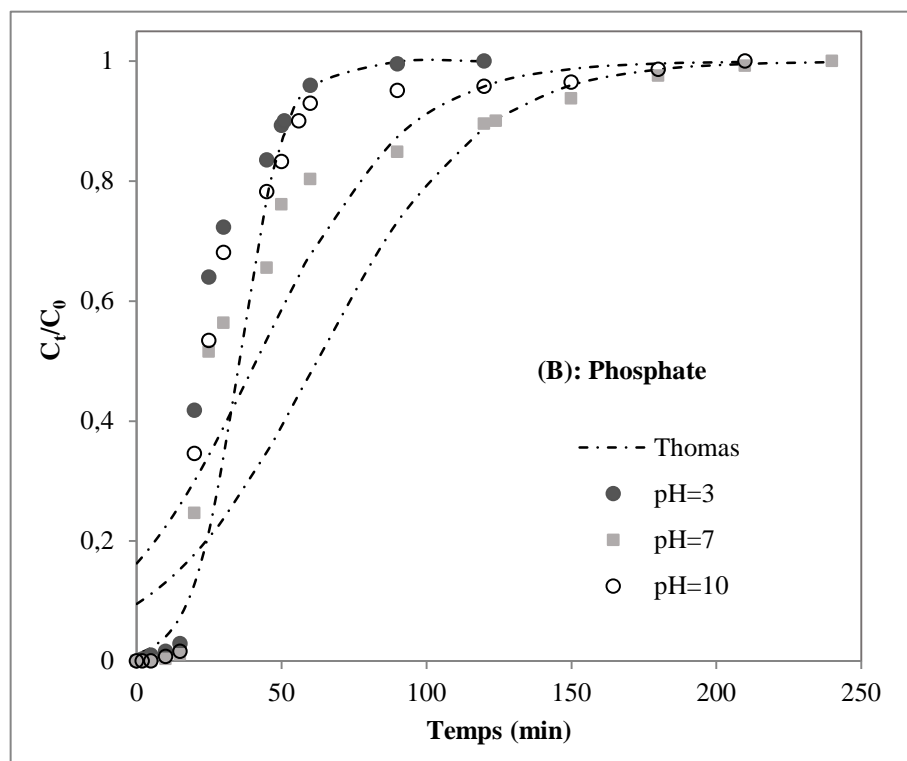


Figure VII.8.B: Application du modèle de Thomas aux résultats expérimentaux de l'adsorption des phosphates à différents pH initial de la solution.

Le modèle de Thomas a donné un bon ajustement ($0,6 < R^2 < 0,98$) pour la modélisation des données expérimentales de l'adsorption en continu des deux polluants sur un lit fixe de **RI-T**, avec des capacités d'adsorption plus ou moins surestimées (Tableau VII.4), confirmant que l'adsorption des polluants n'est pas limitée par la cinétique de réaction mais contrôlée par le transfert de masse sans dispersion axiale avec l'écoulement piston au sein de la colonne (Bourneuf, 2015, Valizadeh et coll., 2016), et que le processus d'adsorption suit la cinétique réactionnelle réversible du pseudo second-ordre et l'isotherme de Langmuir (Song et coll., 2016).

Enfin selon Bourneuf, (2015) l'échange d'ion est l'un des mécanismes de l'élimination des deux polluants.

3) Le modèle LDFQ :

Le Modèle LDFQ est une équation simplifiée du transfert de matière (Equation VII.3); décrivant l'adsorption dynamique sur lit fixe dans lequel il est possible d'ajuster un coefficient directement proportionnel à la diffusivité (García-Mateos et coll., 2015 ; Zuo et coll., 2016). Ce modèle est établi sur les hypothèses suivantes (Zuo et coll., 2016):

- L'équilibre entre la phase aqueuse et adsorbées est instantané.
- L'isotherme d'équilibre est décrite par le modèle de Langmuir.
- La cinétique d'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire.
- Le lit fixe est assimilé à un réacteur piston: l'effet de la dispersion axiale est négligeable.

Les courbes ajustées avec ce modèle sont représentées par les Figure VII.9 à Figure VII.12.

Les valeurs de K_i (coefficient de transfert de masse du modèle), pour chaque polluant (Tableau VII.5), indiquent une diffusion plus importante de l'ammonium ($0,9 \cdot 10^{-2} - 20,76 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) que pour les phosphates ($0,47 \cdot 10^{-2} - 9,03 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). Ce résultat est en accord avec les observations réalisées dans l'étude en batch où la cinétique d'adsorption de l'ammonium est supérieure à celle des phosphates.

Les paramètres du modèle LDFQ sont résumés dans le Tableau VII.5. Nous avons remarqué que les capacités d'adsorption augmentaient avec le débit pour les deux polluants. Par conséquent, lorsque le débit augmente, le transfert de masse augmente résultant en une saturation plus rapide du lit, nous avons observé la même tendance avec le pH le plus alcalin.

Nous constatons que lorsque les concentrations initiales des deux polluants augmentent, les courbes de percée deviennent plus raides (250 et 500 mg L⁻¹), et le temps nécessaire à la saturation du lit diminue. Les capacités d'adsorption maximales de 114,72 mg g⁻¹ pour l'ammonium et 92,7246 mg g⁻¹ pour les phosphates ont été obtenues pour des concentrations initiales de 100 et 50 mg L⁻¹ respectivement.

Par contre lorsque l'on augmente la hauteur du lit, le coefficient (K_i) diminue, ce qui réduit les capacités d'adsorption. Cela confirme l'hypothèse du modèle LDFQ que l'effet de la dispersion axiale est négligeable (García-Mateos et coll., 2015).

Des résultats similaires sont observés par García-Mateos et coll., (2015) pour l'adsorption du paracétamol sur un charbon activé par le H₃PO₄.

Tableau VII.5: Paramètres du modèle LDFQ pour différentes conditions opératoires

A : Ammonium								
H (cm)	Q (ml min ⁻¹)	C ₀ (mg L ⁻¹)	pH	K _i (×10 ²) (s ⁻¹)	q ₀ (mg g ⁻¹)	q _{exp} (mg g ⁻¹)	R ²	
4	2,5	500	3	20,76	14,2975	13,8211	0,997	
7				13,32	12,0250	11,8510	0,922	
12,5				7,692	8,4978	7,9190	0,965	
7	2,5			13,32	12,0250	11,8510	0,922	
	5			14,20	17,4550	17,6069	0,929	
	10			21,48	32,8800	30,4632	0,913	
	5			50	0,533	84,0737	73,8459	0,929
				100	0,527	118,3100	114,7214	0,905
				250	10,10	23,5260	24,4686	0,800
		500	14,20	17,4550	17,6069	0,857		
	500	3	14,20	17,4550	17,6069	0,929		
			7	3,607	67,6412	72,1687	0,894	
10			1,742	121,9612	124,9274	0,906		
B : Phosphates								
H (cm)	Q (ml min ⁻¹)	C ₀ (mg L ⁻¹)	pH	K _i (×10 ²) (s ⁻¹)	q ₀ (mg g ⁻¹)	q _{exp} (mg g ⁻¹)	R ²	
4	2,5	500	3	9,033	30,5575	30,0992	0,970	
7				5,727	21,4381	22,0294	0,963	
12,5				3,364	16,8771	16,6341	0,989	
7	2,5			5,727	21,4381	22,0294	0,963	
	5			6,892	32,8012	33,4286	0,974	
	10			9,718	48,2150	44,4800	0,891	
	5			50	0,470	85,5800	92,7246	0,974
				100	0,929	59,1250	59,7310	0,987
				250	1,769	50,1256	45,7248	0,942
		500	6,892	32,8012	33,4286	0,974		
	500	3	6,892	32,8012	33,4247	0,974		
			7	2,243	61,6125	54,6396	0,958	
10			2,822	42,1562	36,9755	0,863		

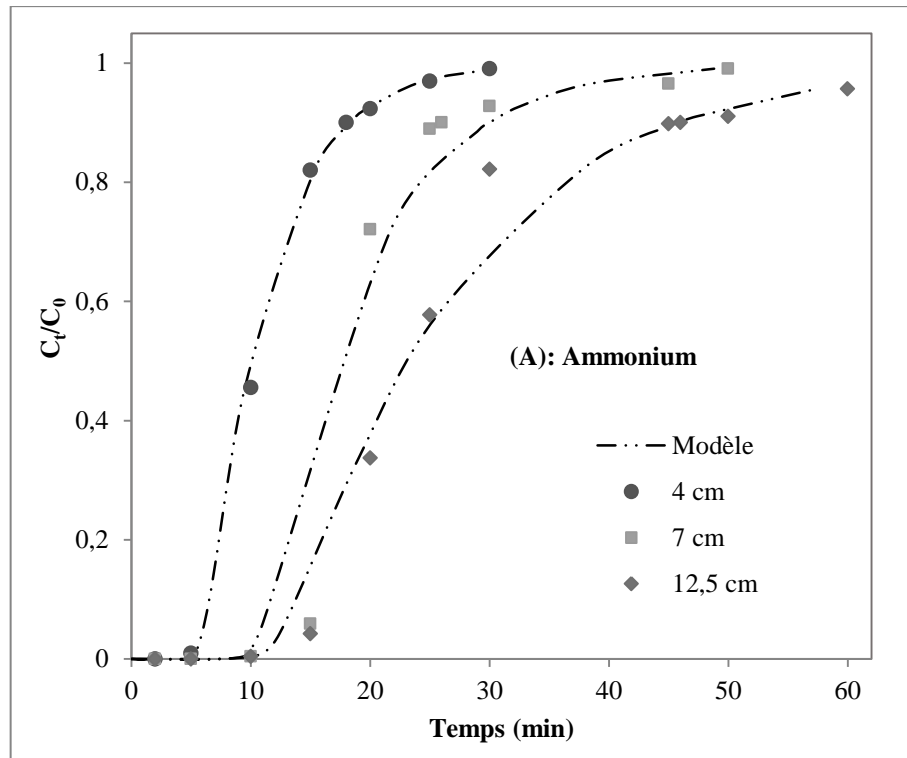


Figure VII.9.A: Application du modèle de LDFQ aux résultats expérimentaux de l'adsorption de l'ammonium pour différentes hauteurs du lit.

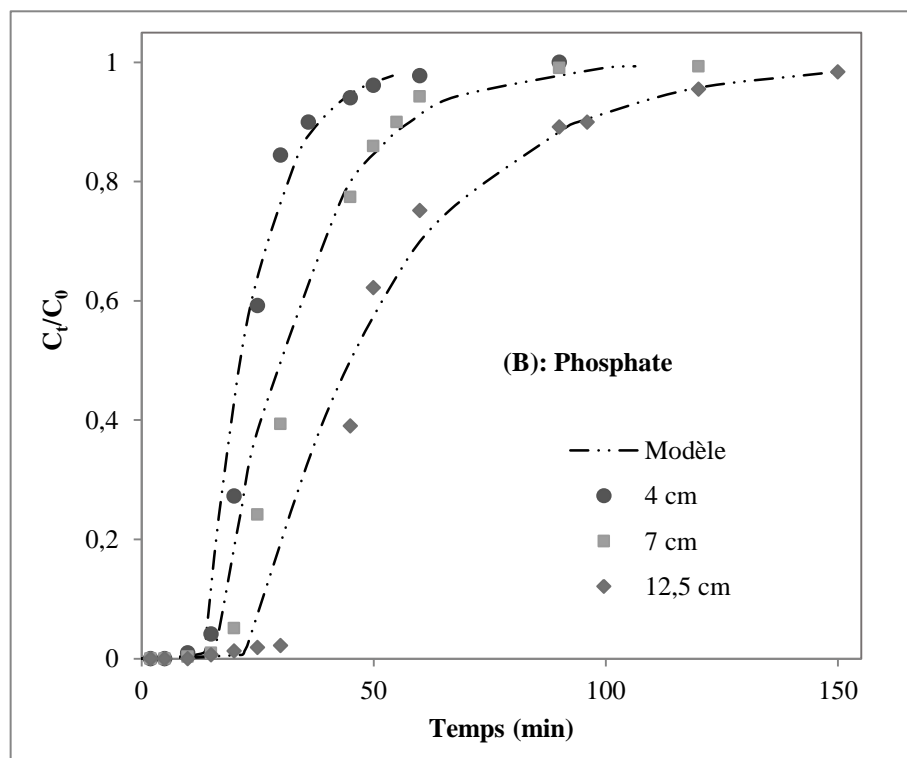


Figure VII.9.B: Application du modèle de LDFQ aux résultats expérimentaux de l'adsorption des phosphates pour différentes hauteurs du lit.

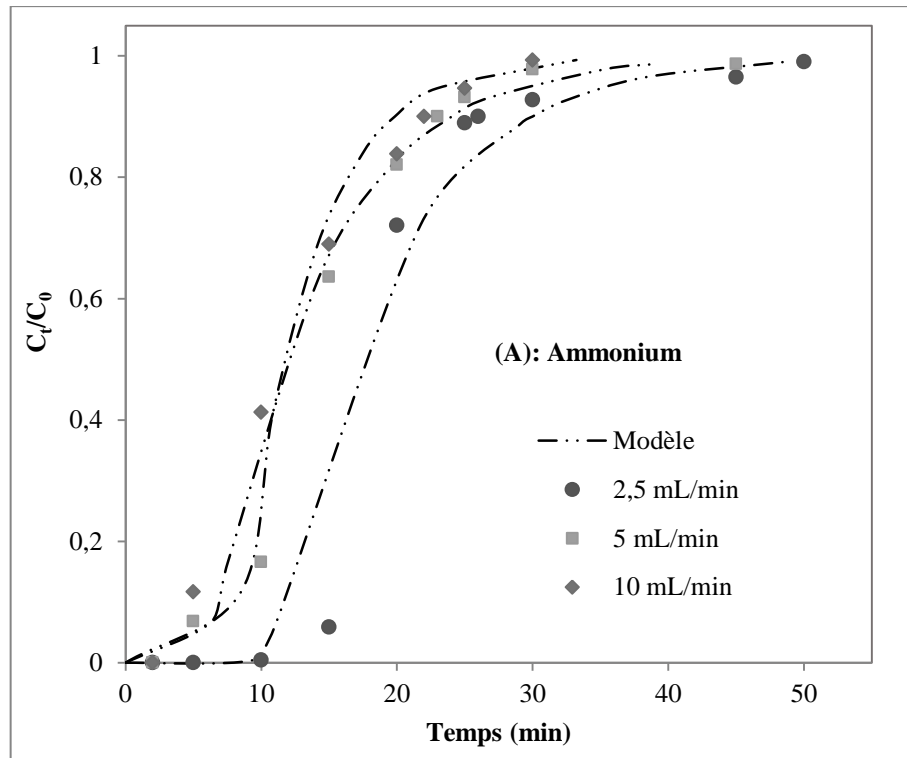


Figure VII.10.A: Application du modèle de LDFQ aux résultats expérimentaux de l'adsorption de l'ammonium pour les différents débits d'alimentation.

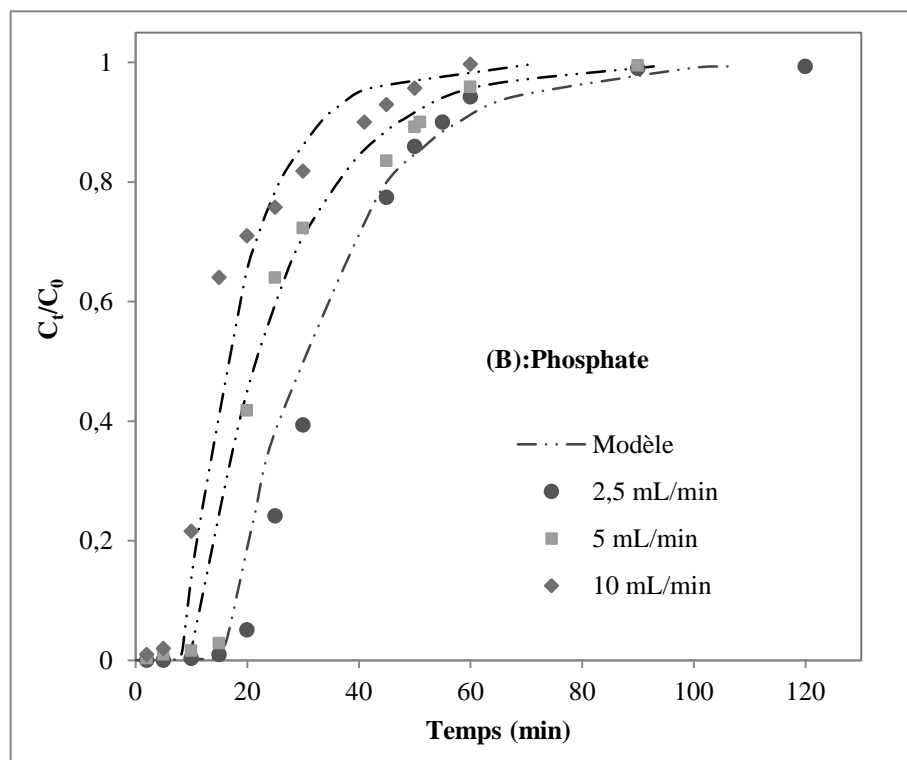


Figure VII.10.B: Application du modèle de LDFQ aux résultats expérimentaux de l'adsorption des phosphates pour les différents débits d'alimentation.

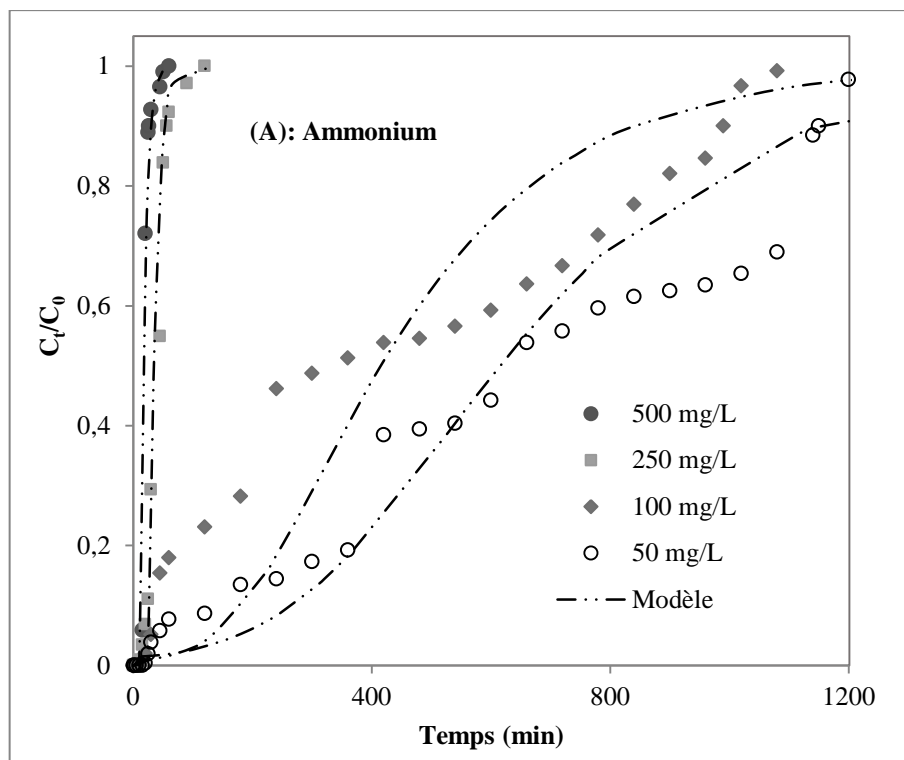


Figure VII.11.A: Application du modèle de LDFQ aux résultats expérimentaux de l'adsorption de l'ammonium pour différentes concentrations initiales.

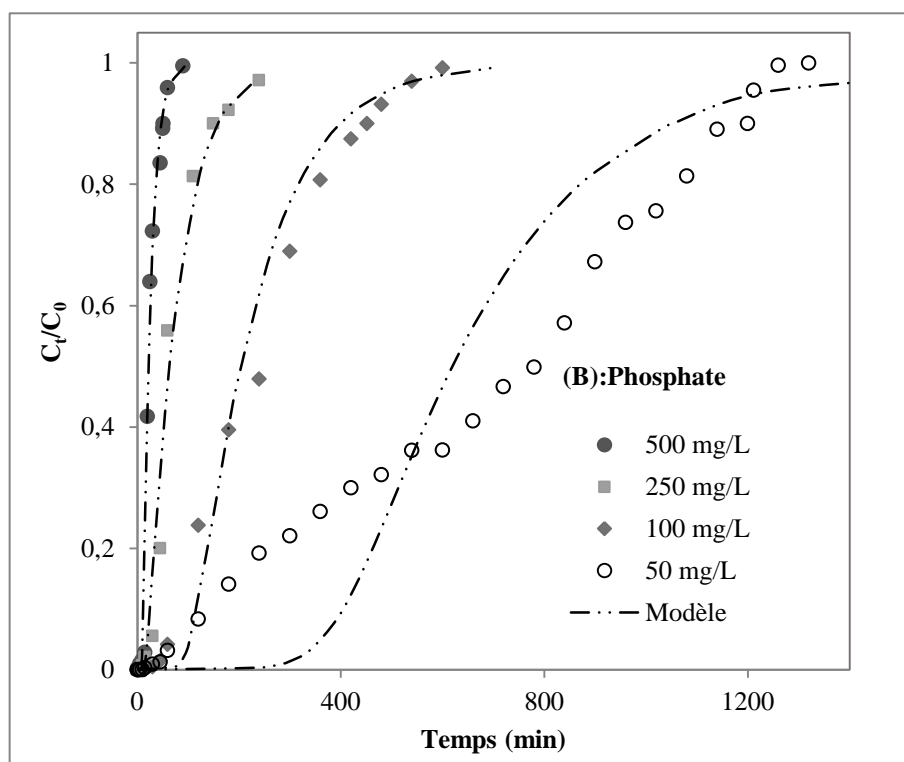


Figure VII.11.B: Application du modèle de LDFQ aux résultats expérimentaux de l'adsorption des phosphates pour différentes concentrations initiales.

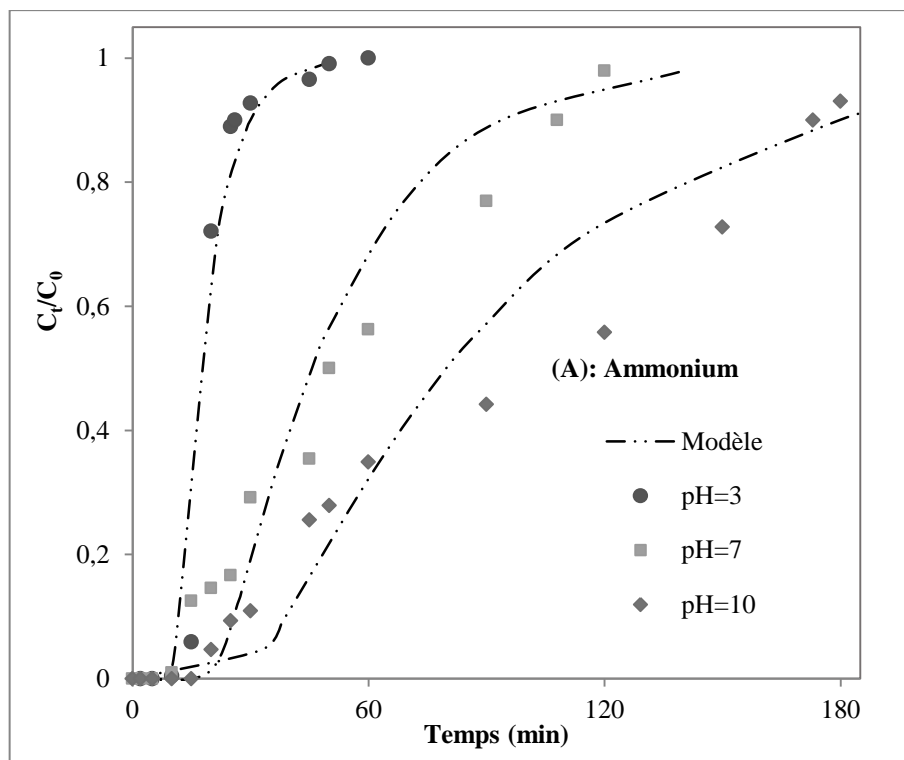


Figure VII.12.A: Application du modèle de LDFQ aux résultats expérimentaux de l'adsorption de l'ammonium à différent pH initial de la solution.

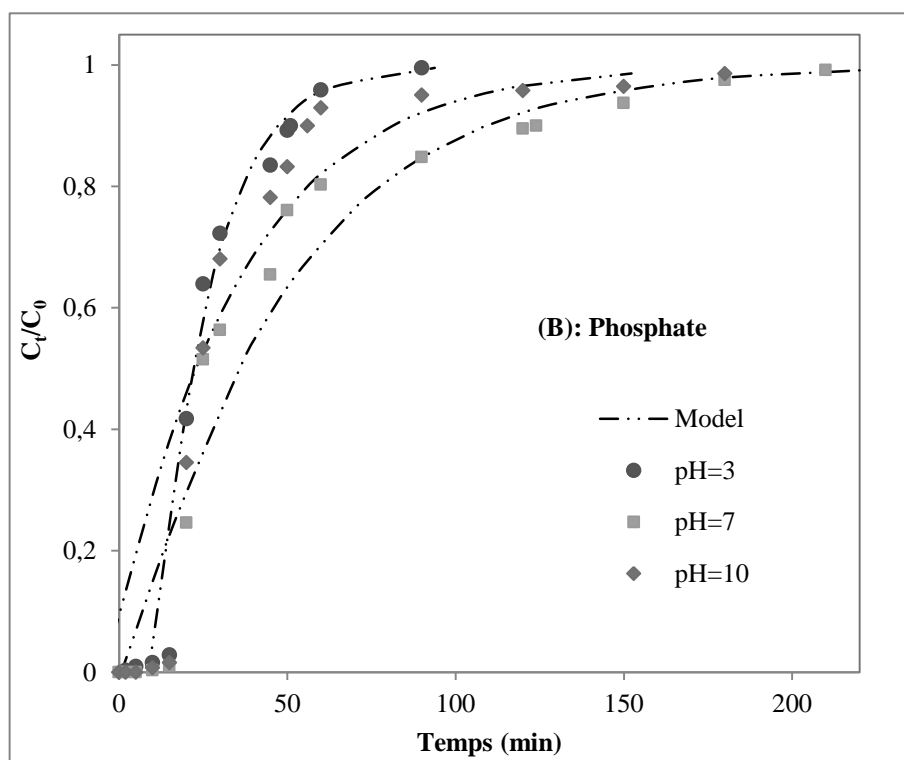


Figure VII.12.B: Application du modèle de LDFQ aux résultats expérimentaux de l'adsorption des phosphates à différent pH initial de la solution.

Les modèles de Thomas et LDFQ ont été jugés les plus appropriés pour nos données expérimentales sur le lit fixe des RI-T. Cependant le meilleur ajustement (Avec des coefficients de corrélation $R^2 > 0,8$ et une différence négligeable entre les valeurs de capacité d'adsorption expérimentales et estimées) est donné par le modèle LDFQ qui suppose que la différence de concentration sur les particules est la force motrice de l'adsorption (Luo et Jia 2009, Zhang et coll., 2011) et que la diffusion intra particulaire est l'étape limitante de la vitesse d'adsorption (Girish et Murty, 2015 ; García-Mateos et coll., 2015)

Enfin, nous pouvons conclure pour ce modèle que c'est le plus important débit et pH et la plus faible concentration et hauteur qui ont permis d'améliorer les performances de la colonne.

VII.3. Application du procédé d'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates en mode continu sur un effluent d'eaux usées urbaines

L'effluent utilisé dans cette étude a été prélevé au niveau de la fosse de réception de la station d'épuration des eaux usées urbaines de la ville d'alger (STEP de BARAKI).

Après décantation, ces eaux ont été caractérisées par les paramètres de pollution suivants : pH, température de l'eau (T), matière en suspension (MES), demande chimique en oxygène (DCO), demande biologique en oxygène (DBO), concentration en ammonium (NH_4^+) et phosphates (PO_4^{3-}).

Les résultats des analyses effectuées (Tableau VII.6) sont comparées aux Normes Européennes relatives aux concentrations des rejets des stations d'épuration des eaux urbaines résiduelles, en zone sensible à l'eutrophisation (Directive 91/271/CEE), et aux normes Algériennes de rejets (JORA 2006).

Tableau VII.6: Caractéristiques des eaux usées de la ville d'Alger comparées aux Normes Européennes et Algériennes.

Paramètres	pH	T (C°)	DCO (mg O ₂ L ⁻¹)	DBO (mg O ₂ L ⁻¹)	[NH ₄ ⁺] (mg L ⁻¹)	[PO ₄ ³⁻] (mg L ⁻¹)	MES (mg L ⁻¹)
Valeurs	7,89	21	1070	250	50,3	9,61	410
Normes Européennes	-	-	125	25	10	1	35
Normes Algériennes	6,5-8,5	30	120	35	-	-	35

Les résultats concernant l'application des modèles de Thomas et le modèle LDFQ sur cet effluent sont présentés dans le **tableau VII.7** et sur la figure VII.13.

Tableau VII.7: Paramètres des modèles appliqués dans l'adsorption des deux polluants en mode continu sur un effluent des eaux usées urbaines

Paramètres		Ammonium	Phosphate
Paramètres expérimentaux	t_p (min)	58	225
	t_s (min)	176	340
	q_s (mg g^{-1})	12,190	5,185
	R (%)	55,08	63,48
Modèle de Thomas	K_{Th} (10^4)	5,984	19,875
	q_0 (mg g^{-1})	15,943	5,429
	R^2	0,9162	0,9444
Modèle de LDFQ	K_i (10^2)	3,298	2,586
	q_0 (mg g^{-1})	13,976	5,341
	R^2	0,970	0,964

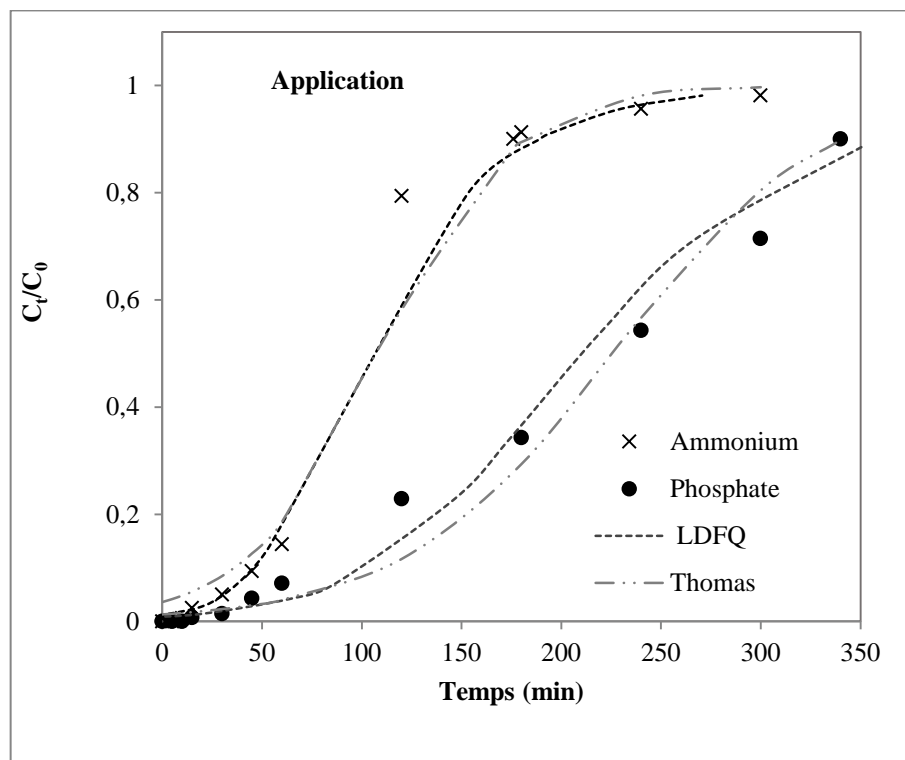


Figure VII.13: Courbe de percée pour l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur les **RI-T** en continu à lit fixe (Application aux eaux usées).

(Hauteur du lit = 7 cm; Débit d'alimentation = 5 mL min⁻¹; pH initial = 7,89 ; T=22°C ;
 $[PO_4^{3-}] = 9,61 \text{ mg L}^{-1}$; $[NH_4^+] = 50,3 \text{ mg L}^{-1}$)

La Figure VII.13 montre le profil de percée obtenu pour l'application du procédé sur les eaux usées urbaines dans les conditions optimales de fonctionnement.

Les courbes de percée expérimentales suivent la courbe typique d'une adsorption sur colonne avec des isothermes favorables (*García-Mateos et coll., 2015*).

Les valeurs élevées de $R^2 > 0,9$ indiquent que l'approche linéaire des deux modèles a donné un bon ajustement pour la modélisation des données des expérimentales.

Cependant, le Modèle LDFQ est le mieux adapté pour représenter la courbe de percée expérimentale car nous constatons que la capacité d'adsorption de l'ammonium calculée en utilisant le modèle LDFQ est plus proche de celles obtenue à partir du profil de percée expérimentale que celle obtenue par le modèle de Thomas.

Conclusion

Dans ce dernier chapitre nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur un lit fixe de RI-T.

L'effet des paramètres de fonctionnement de la colonne ont été étudiés (hauteur du lit, débit d'alimentation, concentration initiale des polluants et enfin pH initial de la solution). Les résultats montrent que la capacité d'adsorption est importante pour la plus faible hauteur de lit, le débit le plus important et à un pH neutre à alcalin.

Le modèle de force d'entraînement linéaire combiné à l'isotherme de Langmuir (LFDQ) donne un bon accord avec les résultats expérimentaux avec des coefficients de corrélation ($R^2 > 0,8$), et donc une différence négligeable entre les valeurs des capacités d'adsorption expérimentales et estimées par le modèle.

Enfin, l'application du procédé sur un effluent d'eaux usées urbaines confirme l'efficacité de ce procédé avec un rendement d'élimination de 55,08 % pour l'ammonium et de 63,48 % pour les phosphates.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans la perspective d'une contribution à l'étude des résidus d'incinération des médicaments périmés. Le but de cette étude est la valorisation de ces résidus dans le domaine du traitement des eaux en tant qu'adsorbants, pour l'élimination simultanée de l'ammonium et des phosphates qui sont à l'origine de l'eutrophisation.

La caractérisation des résidus d'incinération est très importante car ceux sont leurs propriétés physiques et chimiques qui peuvent nous renseigner sur leur éventuelle utilisation en tant qu'adsorbants. L'analyse du matériau brut (RI) par la fluorescence X a surtout confirmé que ces résidus d'incinération ne contiennent pas de métaux lourds, qui constituent le véritable problème à leur valorisation. Par ailleurs l'analyse par FTIR a montré la présence de groupements fonctionnels qui peuvent jouer un rôle dans l'élimination des deux polluants étudiés.

Les résidus d'incinérations bruts (RI) sont efficaces pour l'élimination des phosphates mais, ont montré leur limite dans l'adsorption de l'ammonium. Dans le but d'une meilleure performance dans l'élimination des deux polluants, nous avons traité le matériau brut pour synthétiser un adsorbant polyvalent (RI-T). La combinaison entre un traitement thermique et chimique (dopage avec NaOH et des sels de CaCl_2 et MgCl_2 à 60°C) s'est avérée très efficace. En effet cette procédure a montré l'importance de l'agent d'imprégnation utilisé pour activer les RI, et des conditions expérimentales de synthèse qui ont mené à la formation de nouvelles compositions (Fluorescence X) et groupements fonctionnels (FTIR) sur les RI-T.

De nombreux modèles mathématiques ont été élaborés pour la conception des unités d'adsorption et pour la description ou la prédiction des performances des colonnes. Ces modèles incluent : des paramètres thermodynamiques : isothermes d'équilibre d'adsorption et cinétiques (coefficients de transfert et de diffusion), des paramètres de fonctionnement des colonnes (vitesse de filtration, hauteur de lit d'adsorbant...) et des caractéristiques de l'adsorbant (densité apparente, granulométrie...).

La détermination ou l'estimation de ces paramètres ainsi que le contrôle de la validité d'un modèle d'adsorption nécessitent des expériences en réacteur statique et en réacteur dynamique.

Cette étude a donc débuté par une étude en statique. Les résultats issus de cette étude ont montré que les conditions opératoires telles que le pH, la concentration initiale des polluants, la dose en adsorbant et la température influent sur le mécanisme d'adsorption.

L'équilibre d'adsorption est atteint en 3 heures, le taux d'élimination des deux polluants est maximal ($95\% \leq R \leq 98\%$) pour une dose d'adsorbant de 10 g L^{-1} , une température de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, pour des concentrations initiales inférieures à 100 mg L^{-1} et dans un milieu avec un pH compris entre 7 et 10.

Les résultats ont montré aussi que :

- la cinétique d'élimination des deux polluants suit le modèle du pseudo second ordre, impliquant une chimisorption des deux polluants sur ce matériau.
- les équilibres d'adsorption sont parfaitement décrits par les isothermes de Langmuir qui a donné le meilleur ajustement à nos résultats ce qui indique que l'adsorption des deux polluants sur les **RI-T** est une adsorption en monocouche jusqu'à la saturation complète des sites actifs. La capacité maximale d'adsorption pour l'ammonium et les phosphates sur les RI-T a été de $38,22 \text{ mg g}^{-1}$ et $14,10 \text{ mg g}^{-1}$ respectivement.
- les paramètres thermodynamiques montrent que l'adsorption simultanée des deux polluants sur les RI-T est une réaction spontanée de nature endothermique. Elle pourrait être considérée comme une adsorption physique renforcée par une chimisorption.
- le principal mécanisme d'adsorption de l'ammonium est le processus d'échange cationique tandis que l'attraction électrostatique ainsi que la précipitation avec la complexation contribuent grandement à l'élimination des phosphates.

Pour évaluer l'efficacité des **RI-T**, le procédé a été testé sur les eaux usées urbaines de la ville d'Alger. $92,6\%$ et $98,6\%$ d'ammonium et de phosphate ont été éliminés respectivement. Ces résultats révèlent le grand potentiel des **RI-T** dans l'élimination de l'azote et le phosphore des eaux.

L'étude en mode dynamique de l'adsorption simultanée de l'ammonium et des phosphates sur un lit fixe de **RI-T** a été effectuée. Les effets des conditions de fonctionnement sur la capacité d'adsorption des deux polluants ont été étudiés (hauteur du lit, débit d'alimentation, concentration initiale des polluants et enfin pH initial de la solution).

Les résultats obtenus révèlent que les conditions favorables pour l'adsorption des deux polluants sont : concentrations initiales $\leq 100 \text{ mg L}^{-1}$, une hauteur de lit faible (Hauteur $< 7 \text{ cm}$), un débit élevé (10 mL min^{-1}) et pour des pH neutres à alcalins. Les capacités d'adsorption maximales de $114,72 \text{ mg g}^{-1}$ pour l'ammonium et $92,7246 \text{ mg g}^{-1}$ pour les phosphates ont été obtenues dans les conditions optimales.

Pour l'industriel, la modélisation dynamique des procédés d'adsorption a différentes finalités: le dimensionnement et l'optimisation d'installations, ainsi que le contrôle de ces procédés. Les modèles de Bohart et Adams, Thomas et LFDQ ont été testés pour prédire les courbes de percée et l'estimation de la capacité d'adsorption maximale qui sont importantes dans la conception d'une colonne d'adsorption.

C'est le modèle de force d'entraînement linéaire combiné à l'isotherme de Langmuir (LDFQ) qui donne le meilleur ajustement avec les résultats expérimentaux avec des coefficients de corrélation $R^2 (> 0,8)$, ainsi qu'une différence négligeable entre les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentales et estimées par le modèle.

Enfin, l'application de ce procédé sur un effluent décanté, représentant la pollution des eaux usées urbaines de la ville d'Alger confirme l'efficacité de ce traitement avec un rendement d'élimination de l'ammonium et des phosphates de 55,08% et 63,48 % respectivement.

Au terme de cette étude, nous relevons deux points positifs quant à l'utilisation des résidus d'incinération dans le traitement des eaux usées chargées en ammonium et phosphates. Ce nouveau matériau peut être une bonne alternative à certains adsorbants commerciaux (le charbon actif) et a montré son efficacité dans le contrôle de l'eutrophisation.

Enfin les perspectives d'investigation peuvent porter sur des :

- Etudes de ces résidus d'incinération traités sur d'autres polluants ou d'autres effluents industriels.
- Mener des travaux sur d'autres traitements des RI pour les adapter au type de pollution.
- Passer à l'étude semi pilote industriel
- Coupler par exemple l'adsorption avec d'autres procédés au cas où la pollution est récalcitrante.

Et enfin la possibilité de valoriser les RI-T saturés comme fertilisant pour les terres agricoles serait un point très intéressant pour compléter cette étude.

RÉFÉRENCES

A

Aarfane A., Salhi A., El Krati M., Tahiri S., Monkade M., Lhadi E.K., Bensitel M., Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium, *J. Mater. Environ. Sci.*, 5 (6) (2014) 1927-1939.

Abbas M., Kaddour S., Trari M., Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 745–751.

Aboussaoud M.W., Etude du rôle d'adsorbants alumino-silicates dans un procédé d'ozonation d'eaux usées pétrochimiques ; Thèse de Doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse, l'université de Toulouse, France (2014).

Ahmad M.A., Puad N.A.A., Bello O.S., Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation, *Water Resources and Industry*, 6 (2014) 18–35.

Ait Ahsene F., Etude des composés toxiques issus de l'incinération des médicaments périmés et des DASRI, Thèse de doctorat en Chimie de la Matière et Environnement, Université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES (2016).

Aksu Z., Gonen F., Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochemistry*, 39 (2004) 599 - 613.

AlOthman Z.A., Habila M.A., Ali R., Ghafar A.A., Hassouna M.S., Valorization of two waste streams into activated carbon and studying its adsorption kinetics, equilibrium isotherms and thermodynamics for methylene blue removal. *Arabian Journal of Chemistry*, 7 (2014) 1148–1158.

Alshameri A., Abood A.R., Yan C., Muhammad A.M., Characteristics, modification and environmental application of Yemen's natural bentonite, *Arabian Journal of Geosciences*, 7 (2013) 841–853.

Alshameri A., Ibrahim A., Assabri A.M., Lei X., Wang H., Yan C., The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics, *Powder Technology*, 258 (2014) 20-31 a.

Alshameri A., Yan C., Al-Ani Y., Dawood A.S., Ibrahim A., Zhou C., Wang H., An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: Kinetics, isotherms, and thermodynamics, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2014)b. 554–564 b.

Alshameri A., He H., Zhu J., Xi Y., Zhu R., Ma L., Tao Q., Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms, *Applied Clay Science*, (2017)

Aly Z., Graulet A., Scales N., Hanley T., Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2014) 3972-3986.

Anbia, M., Amirmahmoodi S., Removal of Hg (II) and Mn (II) from aqueous solution using nanoporous carbon impregnated with surfactants, *Arabian Journal of Chemistry*, 9 (2016) S319-S325.

Anastopoulos I., Massas I., Ehaliotis C., Use of residues and by-products of the olive-oil production chain for the removal of pollutants from environmental media: A review of batch biosorption approaches, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 50 (7) (2015) 677-718.

APS : Algérie Presse Service (2016), Incinération des médicaments périmés: signature d'une convention entre le SNAPO et Lafarge-Algérie.

Ardejani F.D, Badii Kh, Limaee N.Y., Shafaei S.Z., Mirhabibi A.R., Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent, *Dyes and Pigments* (73) (2007) 178-185.

Asadi A., Zinatizadeh A.A., Van Loosdrecht M., A novel continuous feed and intermittent discharge airlift bioreactor (CFIDAB) for enhanced simultaneous removal of carbon and nutrients from soft drink industrial wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 292 (2016) 13–27.

Asokan P., Saxena M., Asolekar S.R., Coal combustion residues environmental implications and recycling potentials, *Resources, Conservation and Recycling*, 43 (2005) 239–262.

Asokbunyarat V., van Hullebusch ED., Lens PNL., Annachhatre AP., Coal bottom ash as sorbing material for Fe(II), Cu(II), Mn(II), and Zn(II) removal from aqueous solutions, *Water Air Soil Pollution*, 226 (2015) 143.

Ayeche R., Treatment by coagulation-flocculation of dairy wastewater with the residual lime of National Algerian Industrial Gases Company(NIGC-Annaba), *Energy Procedia*, 18 (2012) 147–156.

Aziza M., 15.000 tonnes de médicaments périmés à incinérer, *Le Quotidien d'Oran* (2007), www.lequotidien-oran.com.

B

Baba K. M. (Directeur de la Politique Environnementale Industrielle) ; La politique de gestion des déchets industriels ; REVADE 2016 (Les enjeux économiques du recyclage des déchets industriels), 05 Septembre 2016 – Safex Pins Maritimes – Alger.

Bachale S., Sharma S., Sharma A., Verma S., Removal of lead (II) from aqueous solution using low cost adsorbent: A review, *International Journal of Applied Research*, 2 (7) (2016) 523-527.

Bagastyo A.Y., Anggrainy A.D., Hermana J., Effect of Precursor Ions on the Removal of Phosphate from Low Strength Wastewater by Precipitation, *International Journal of ChemTech Research*, 10 (2017) 140-149.

- Bagherifam, S., Komarneni, S., Lakzian, A., Fotovat, A., Khorasani, R., Huang, W., Ma, J., Wang, Y., Evaluation of Zn–Al–SO₄ layered double hydroxide for the removal of arsenite and arsenate from a simulated soil solution: Isotherms and kinetics. *Applied Clay Science*, 95 (2014) 119–125.
- Barbaste M., Caria G., Ciesielski H., Proix N., Trolard F., Prélèvement, préservation et prétraitement des échantillons, Journées physico-chimie à Arras les 16 et 17 juin 2005, Cahier des Techniques de l'INRA, 63 (2008) 25-32.
- Basu M., Guha A.K., Ray L., Biosorptive removal of lead by lentil husk, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2) (2015), 1088-1095.
- Belaid K.D, Kacha S., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Journal of Water Science*, 24 (2) (2011) 131-144.
- Belambri M., responsable du SNAPO : Syndicat national algérien des pharmaciens d'officine. *Médicaments périmés*, (2016),
- Belhaine A., Synthèse de nouveaux matériaux silicatés pour la dépollution des eaux, Thèse de doctorat en: Génie Analytique et Environnemental, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Algérie (2017).
- Banerjee S., Chattopadhyaya M.C., Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) S1629-S1638.
- Bensalah H., Bekheet M.F., Younssi S.A., Ouammou M., Gurlo A., Removal of Cationic and Anionic Textile Dyes with Moroccan Natural Phosphate, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 2189-2199.
- Bentahar Y., Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat en chimie. Ecole Doctorale de sciences Fondamentales et appliquées, Université Côte d'Azur, (2016).
- Biadillah M. C., Guide de Gestion des Déchets des Etablissements de Soins ; Edité avec l'appui du Centre Régional des Activités d'Hygiène du Milieu (CEHA) de l'Organisation Mondiale de la Santé Décembre 2004.
- Blanchard J-M., Comel C., Navarro A., Revin Ph., Veron J., Pyllay G., Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères - Principales propriétés. In T.S.M-L'EAU, vol. 84, n°3 (1998) pp. 127-140.
- Bouaziz K. I., Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, Thèse de doctorat en: Génie des procédés et de l'Environnement, Université de Toulouse, France (2014).
- Bourneuf S., développement d'un procédé de lissage de charge par adsorption/désorption en amont d'une épuration biologique pour le traitement d'eaux résiduelles industrielles. Thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement. Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), France (2015).

Boutifour Z. et Miraoui A., E.C.F.E.R.AL d'Alger, Un exemple de réussite de reprise d'entreprise par ses salariés en Algérie sur la période 2003-2011, *Revue Economie et Gestion*, Volume 7, Numéro 2 (2012) Pages 96-119.

Bouزيد-Lagha S., Djelita B., Etude du phénomène d'eutrophisation dans le Barrage de Hammam Boughrara, *Hydrological Sciences Journal*, 57 (1) (2012) 186-201.

Boyd G.E, Adamson A.W., Myers Jr.L.S., The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, II: Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 69 (1947) 2836-2848.

Brons-laot G., Evaluation environnementale de la valorisation de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères en remplissage de carrière, Thèse en science et technique du déchet, Institut national des sciences appliqués de Lyon (2002).

BusinessMed, Opportunités d'investissement dans le secteur de la gestion des déchets dangereux au Maghreb, ETUDE N°13, BusinessMed en collaboration avec le bureau d'études TESCO, Juin 2010.

Bustillo-Lecompte C., Mehrvar M., Quiñones-Bolaños E., Slaughterhouse Wastewater Characterization and Treatment: An Economic and Public Health Necessity of the Meat Processing Industry in Ontario, Canada, *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 4 (2016) 175-186.

C

Calvert J.G., "Glossary of atmospheric chemistry terms (recommendations 1990)," *Pure and applied chemistry*, 62 (2009) 2167 – 2219.

CEWEP: Country reports on waste management (2008–2014). Düsseldorf, Germany: Confederation of European Waste-to-Energy Plants; (2014).

Chen S., Yue Q., Gao B., Li Q., Xu X., Fu K., Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. *Bioresource Technology*, 113 (2012) 114–120.

Chen L., Chen X.L., Zhou C.H., Yang H.M., Ji S.F., Tong D.S., Zhong Z.K., Yu W.H., Chu M.Q., Environmental-friendly Montmorillonite-Biochar Composites: Facile Production and Tunable Adsorption-Release of Ammonium and Phosphate, *Journal of Cleaner Production*, 156 (2017) 648-659.

Cheng T., Jiang Y., Zhang Y., Liu S., Prediction of breakthrough curves for adsorption on activated carbon fibers in a fixed bed. *Carbon*. 42 (2004) 3081-3085.

Cheng Q., Li H., Xu Y., Chen S., Liao Y., Deng F., Li J., Study on the adsorption of nitrogen and phosphorus from biogas slurry by NaCl-modified zeolite. *PLoS ONE* 12(5): e0176109. (2017).

Chiang Y.W., Santos R.M., Vanduyfhuys K., Meesschaert B., Martens J.A., Atom-Efficient Route for Converting Incineration Ashes into Heavy Metal Sorbents, *ChemSusChem*, 7 (2014) 276 – 283.

Choi J.W., Lee S.Y., Chung S.G., Hong S.W., Kim D.J., Lee S.H., Removal of phosphate from aqueous solution by functionalized mesoporous materials. *Water Air and Soil Pollution*, 222 (2011) 243–254.

Choumane F.Z., Benguella B., Maachoua B., Saadia N., Valorisation of a bioflocculant and hydroxyapatites as coagulation-flocculation adjuvants in wastewater treatment of the steppe in the wilaya of Saida (Algeria), *Ecological Engineering* 107 (2017) 152–159.

Couto R.S.P., Oliveira A.F., Guarino A.W.S., Perez D.V., Marques M.R.C., Removal of ammonia nitrogen from distilled old landfill leachate by adsorption on raw and modified aluminosilicate, *Environmental Technology*, 38 (2017) 816-826.

Crillesen K., Skaarup J., Management of bottom ash from WtE plants. Copenhagen, Denmark: International Solid Waste Association (ISWA); (2006).

Crini G., Badot P.M, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées; procédés membranaires, bioadsorption et oxidation chimique. Presses universitaires de Franche-comte, (2007).

Cui X., Dai X., Khan K.Y., Li T., Yang X., He Z., Removal of phosphate from aqueous solution using magnesium alginate/ chitosan modified biochar microspheres derived from *Thalia dealbata*, *Bioresource Technology*, 218 (2016) 1123–1132.

D

Dahlab F., Ait Si Mohamed B., Angar L., Zouaoui A., Benlahrech S. D. et Zouaoui R., Développement d'une économie circulaire en Algérie (Co-incinération des médicaments périmés). Bulletin d'information Edité par le Centre National des Technologies de Production Propre , Conférence Africaine sur l'économie verte, Oran (Algérie), 22-23 février 2014. N° 11 ; Page 10.

Daouda M., Méthodologie et résultats du diagnostic de l'eutrophisation du Lac Noköue (Bénin), Thèse de Doctorat de l'université Limoges, (2010).

Darvishi Cheshmeh Soltani R., Safari M., Rezaee A., Godini H., Application of a compound containing silica for removing ammonium in aqueous media, *Environmental Progress et Sustainable Energy*, 34 (2015) 105–111.

Darweesh T.M., Muthanna J.A., Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138 (2017) 139–145.

De Gisi S., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M., An overview of low-cost adsorbents for wastewater treatment. *Sustainable Materials and Technologies*, 9 (2016) 10-40.

Delgadillo-Mirquez L., Lopes F., Taidi B., Pareau D., Nitrogen and phosphate removal from wastewater with a mixed microalgae and bacteria culture, *Biotechnology Reports*, 11 (2016) 18-26.

Deng L., Shi Z., Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 637 (2015) 188–196.

Del Valle-Zermeño R., Romero-Güiza M.S., Chimenos J.M., Formosa J., Mata-Alvarez J., Astals S., Biogas upgrading using MSWI bottom ash: An integrated municipal solid waste management, *Renewable Energy* 80 (2015) 184-189.

Djemaci B., La gestion des déchets municipaux en Algérie : Analyse prospective et éléments d'efficacité. Thèse en Sciences de l'environnement. Université de Rouen, (2012).

Djilani C., Zaghoudi R., Modarressi A., Rogalski M., Djazi F., Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chem. Engin. J.*, 189-190 (2012) 203-212.

Ding L., Zou B., Gao W., Liu Q., Wang Z., Guo Y., Wang X., Liu Y., Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon, *Colloid Surfaces A* 446 (2014) 1-7.

Dotto G.L., Nascimento dos Santos J.M., Rosa R., Pinto L.A.A., Pavan F.A., Lim E.C., Fixed bed adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin supported on sand, *chemical engineering research and design*, 100 (2015) 302–310.

Dou X., Ren F., Nguyen M.Q., Ahamed A., Yin K., Chan W.P., Chang V.W., Review of MSWI bottom ash utilization from perspectives of collective characterization, treatment and existing application, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79 (2017) 24–38.

Drici N., Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés. Thèse en Génie de Matériaux. Université Sorbonne Paris Cité, France (2015).

Dvorák, R., Chlápek, P., Jecha, D., Puchýr, R., Stehlík, P., New approach to common removal of dioxins and NO_x as a contribution to environmental protection. *Journal of Cleaner Production*, 18 (2010) 881-888.

E

ECFERAL: Entreprise de Chaudronnerie et de Ferblanterie d'Alger
<http://www.ecferal.com/pages/ecferal.html>.

El Bouraie M., Masoud A.A., Adsorption of phosphate ions from aqueous solution by modified bentonite with magnesium hydroxide Mg(OH)₂, *Applied Clay Science*, 140 (2017) 157–164.

El-Gohary F.A., Kamel G., Characterization and biological treatment of pre-treated landfill leachate, *Ecological Engineering* (2016) 1–274.

El Haite H., Traitement des eaux usées par les réservoirs opérationnels et réutilisation pour l'irrigation, Thèse de doctorat en Sciences et Génie de l'Environnement, l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France (2010).

Erdoğan S., Başar C.A., Önal Y., Particle size effect of raw material on the pore structure of carbon support and its adsorption capability, *Particulate Science and Technology*, 35 (2017) 330-337.

Eurostat: Municipal waste statistics. Eurostat, the statistical office of the European Union; (2015).

Ezzat A. A-G., Rizk H. E., Mostafa A. Z., Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies for Sorption of Cu(II) and Pb(II) by Activated Carbon Prepared from Leucaena Plant Wastes, *Particulate Science and Technology*, 34 (2016) 540-551.

F

Fadzil F., Ibrahim S., Hanafiah M.A.K.M., Adsorption of lead (II) onto organic acid modified rubber leaf powder: Batch and column studies, *Process Safety and Environmental Protection*, 100 (2016) 1–8.

Faria P.C.C., Orfao J.J.M., Pereira M.F.R., Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Research*, 38 (2004) 2043–2052.

Foo K.Y., Hameed B.H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 2–10.

Fu H-R., Xu Z-X., Zhang J., Water-Stable Metal–Organic Frameworks for Fast and High Dichromate Trapping via Single-Crystal-to-Single-Crystal Ion Exchange, *Chemistry of Materials*, 27 (1) (2015) 205–210.

G

Ganesapillai M., Simha P., Desai K., Sharma Y., Ahmed T., Simultaneous resource recovery and ammonia volatilization minimization in animal husbandry and agriculture, *Resource-Efficient Technologies*, 2 (2016) 1–10.

Garcia-Lodeiro I., Carcelen-Taboada V., Fernández-Jiménez A., Palomo A., Manufacture of hybrid cements with fly ash and bottom ash from a municipal solid waste incinerator, *Construction and Building Materials*, 105 (2016) 218–226.

García-Mateos F.J., Ruiz-Rosas R., Marqués M.D., Cotoruelo L.M., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments, *Chemical Engineering Journal*, 279 (2015) 18–30.

Ghosh A., Chakrabarti S., Biswas K., Ghosh U.C., Column performances on fluoride removal by agglomerated Ce(IV)–Zr(IV) mixed oxide nanoparticles packed fixed-beds, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (2015) 653–661.

Giro-Paloma J., Maldonado-Alameda A., Formosa J., Barbieri L., Chimenos J. M., Lancellotti I., Geopolymers based on the valorization of Municipal Solid Waste Incineration residues, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 251 (2017) 012125.

Girish C. R., Murty V. R., Adsorption of Phenol from Aqueous Solution Using *Lantana camara*, Forest Waste: Packed Bed Studies and Prediction of Breakthrough Curves, *Environmental Process*, 2 (2015) 773–796.

Glibert, P.M., Eutrophication, harmful algae and biodiversity — Challenging paradigms in a world of complex nutrient changes, *Marine Pollution Bulletin*, (2017),

- Gnagne Y.A., Yapo B.O., Meite L., Kouame V.K., Gadjé A.A., Mambo V., Houenou P., Caractérisation physico-chimique et bactériologique des eaux usées brutes du réseau d'égout de la ville d'Abidjan, *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 9(2) (2015) 1082-1093.
- Gomez L.F., Étude des processus d'adsorption de mélanges gazeux sur des adsorbants fortement microporeux dans le contexte de la production de biométhane, Thèse de doctorat en sciences de l'énergie et des matériaux, Université du Québec à Trois-Rivières (2016).
- Gorme JB., Maniquiz MC., Kim M., Son YG., Kim Y-T., Kim L-H., Characterization of bottom ash as an adsorbent of lead from aqueous solutions. *Environ Eng Res*, 15 (2015) 207–13.
- Grace M.A., Healy M.G., Clifford E., Use of industrial by-products and natural media to adsorb nutrients, metals and organic carbon from drinking water, *Science of the Total Environment*, 518–519 (2015) 491–497.
- Guo C. H., Stabnikov V., Ivanov V., The removal of nitrogen and phosphorus from reject water of municipal wastewater treatment plant using ferric and nitrate bioreductions, *Bioresource technology*, 101(11) (2010) 3992-3999.
- Gupta V. K., Carrott P. J.M., Ribeiro Carrott M. M.L. & Suhas, Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39 (10) (2009) 783-842.
- Gupta V.K., Mittal A., Jhare D., Mittal J., Batch and bulk removal of hazardous colouring agent Rose Bengal by adsorption techniques using bottom ash as adsorbent, *Royal Society of Chemistry Advance, RSC Adv.*, 2 (2012) 8381-8389.
- Gupta A., Garg A., Utilisation of sewage sludge derived adsorbents for the removal of recalcitrant compounds from wastewater: Mechanistic aspects, isotherms, kinetics and thermodynamics, *Bioresour. Technol* 194 (2015) 214-224.
- Gusain D., Srivastava V., Sharma Y.C., Kinetic and thermodynamic studies on the removal of Cu(II) ions from aqueous solutions by adsorption on modified sand. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 841–847.
- Guaya D., Valderrama C., Farran A., Armijos C., Cortina J.L., Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite, *Chemical Engineering Journal*, 271 (2015) 204-213.a.
- Guaya D., Valderrama C., Farran A., Cortina J.L., Modification of a natural zeolite with Fe(III) for simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solutions, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91 (2015) 1737–1746.b.
- Guaya D., Hermassi M., Valderrama C., Farran A., Cortina J.L., Recovery of ammonium and phosphate from treated urban wastewater by using potassium clinoptilolite impregnated hydrated metal oxides as N-P-K fertilizer, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2016) 3519-3526.

Guaya D., Valderrama C., Farran A., Cortina J.L., Simultaneous nutrients (N,P) removal by using a hybrid inorganic sorbent impregnated with hydrated manganese oxide, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2) (2017) 1516-1525.

H

Habeeb O.A., Ramesh K., Ali G.A.M., Yunus R.M., Olalere O.A., kinetic, isotherm and equilibrium study of adsorption of hydrogen sulfide from wastewater using modified eggshells, *IIUM Engineering Journal*, 18 (2017) 13-25.

Hamouch A., Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat en Génie de l'environnement. Université M'Hamed Bougara-Boumerdés, Algérie, (2013).

Hamoudi S., Belkacemi K., Adsorption of nitrate and phosphate ions from aqueous solutions using organically-functionalized silica materials: Kinetic modeling. *Fuel* 110 (2013) 107–113.

Hamzaoui S., Guergazi S., Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par le charbon actif, *Larhyss Journal*, 23 (2015) 243-257.

Hamzaoui S., Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif. Thèse de Doctorat en hydraulique urbaine, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie (2017).

Hashem A., Azzeer A. M., Ayoub A., The Removal of Hg (II) Ions from Laboratory Wastewater on to Phosphorylated Haloxylon ammodendron: Kinetic and Equilibrium Studies. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49 (2010) 1463–1472.

He Y., Lin H., Dong Y., Liu Q., Wang L.; Simultaneous removal of phosphate and ammonium using salt–thermal-activated and lanthanum-doped zeolite: fixed-bed column and mechanism study. *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 27279–27293.

He H., Xu S., Han R., Wang Q., Nutrient sequestration from wastewater by using zeolite Na-P1 synthesized from coal fly ash, *Environmental Technology*, 38 (8) (2017) 1022-1029.

Helfferich F., Plesset M. S., “Ion Exchange Kinetics. A Nonlinear Diffusion Problem”, *Journal of Chemical Physics*, 28 (1958) 418-1958.

Herald E., Rahmawati F., Heriyanto, Putra D.P., Preparation of struvite from desalination waste, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 1666-1675.

Hermassi M., Valderrama C., Gibert O., Moreno N., Querol X., Batis N.H., Cortina J.L., Recovery of nutrients (N-P-K) from potassium-rich sludge anaerobic digestion side-streams by integration of a hybrid sorption-membrane ultrafiltration process: Use of powder reactive sorbents as nutrient carriers; *Science of the Total Environment*, 599–600 (2017) 422–430.

Ho Y.S. et McKay G., Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70 (1998) 115 - 124.

Ho Y.S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34 (1999) 451-465.

Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G., Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review, *Separation and purification methods*, 29 (2) (2000) 189–232.

Huang H., Xiao D., Pang R., Han C., Ding L., Simultaneous removal of nutrients from simulated swine wastewater by adsorption of modified zeolite combined with struvite crystallization, *Chemical Engineering Journal*, 256 (2014) 431–438.

Huang H., Liu J., Zhang P., Zhang D., Gao F., Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation, *Chemical Engineering Journal*, 307 (2017) 696–706.

Huang J., Kankanamge N.R., Chow C., Welsh D.T., Li T., Teasdale P.R., Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review, *Journal of Environmental Science*, 63 (2018) 174–197.

Hung LE N., Contribution à la modélisation du comportement mécanique d'un matériau hétérophasé rematérialisé issu d'un mâchefer d'incinération d'ordures ménagères : valorisation en Génie, Thèse de Doctorat en Génie Civil, L'École des MINES de DOUAI et l'Université d'ARTOIS. France (2011).

Husein D.Z., Adsorption and removal of mercury ions from aqueous solution using raw and chemically modified Egyptian mandarin peel, *Desalination and Water Treat.* 51 (2013) 6761–6769.

I

Iakovleva E., Mika Sillanpää M., The use of low-cost adsorbents for wastewater purification in mining industries, *Environmental and Science Pollution Research*, 20 (2013) 7878–7899.

Inyang M.I., Gao B., Yao Y., Xue Y., Zimmerman A., Mosa A., Pullammanappallil P., Ok Y.S., Cao X., A Review of Biochar as a Low-Cost Adsorbent for Aqueous Heavy Metal Removal, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46 (2016) 406–433.

Islam Md. A., Ahmed M.J., Khanday W.A., Asif M., Hameed B.H., Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption, *Journal of Environmental Management*, 203 (2017) 237–244.

Ismadji S., Tong D.S., Soetaredjo F.E., Ayucitra A., Hu W., Chun Y., Zhou H., Bentonite hydrochar composite for removal of ammonium from Koi fish tank, *Applied Clay Science*, (119) (2016) 146–154.

Izquierdo M., Vazquez E., Querol X., Barra M., Lopez A., Plana F., Use of bottom ash from municipal solid waste incineration as a road material, *International Ash Utilization Symposium*, Center for applied energy research, University of Kentucky, (2001).

J

Jarusiripot C., Removal of reactive dye by adsorption over chemical pretreatment coal based bottom ash, *Procedia Chemistry*, 9 (2014)121–30.

Ji X., Zhang M., Wang Y., Song Y., Ke Y., Wang Y., Immobilization of ammonium and phosphate in aqueous solution by zeolites synthesized from fly ashes with different compositions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22 (2015) 1-7.

Jiang S., Wang X., Yang S., Shi H., Characteristics of simultaneous ammonium and phosphate adsorption from hydrolysis urine onto natural loess, *Environmental Science Pollution Research*, 23 (2016) 2628–2639.

Jiang S. Wang X., Characteristics of simultaneous ammonium and phosphate adsorption from hydrolysis urine onto natural loess. Performances and mechanisms of phosphate adsorption from hydrolysis urine onto Chinese loess soil. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 36 (07) (2017) 2667-2675.

Jung K-W., Jeong T-U., Kang H-J., Ahn K-H., Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 211 (2016) 108–116.

K

Kadam A., Patil Sh., Patil S., Tumkur A., Pharmaceutical Waste Management An Overview, *Indian Journal of Pharmacy Practice*, Vol 9, Issue 1 (2016) page 1-8.

Kaibouchi S., Mâchefers d'Incineration d'Ordures Ménagères : contribution à l'étude des mécanismes de stabilisation par carbonatation et influence de la collecte sélective, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (2005).

Kaman S.P.D., Tan I.A.W., Lim L.L.P., Palm oil mill effluent treatment using coconut shell – based activated carbon: Adsorption equilibrium and isotherm, *MATEC Web Conf.*, 87 (2017) 03009.

Kane M.S., Bushong J.H., Foley H.C., Brendley W.H., Effect of nanopore size distributions on trichloroethylene adsorption and desorption on carbogenic adsorbents. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37 (1998) 2416-2425.

Karef S., Kettab A., Loudyi D., Bruzzoniti M.C., Del Bubba M., Ait Nouh F., Boudjelben N., Mandi L., Pollution parameters and performance indicators of the wastewater treatment plant of Medea (Algeria), *Desalination and Water Treatment*, 65 (2017) 192–198.

Kauffmann T.H.. Etude métrologique de solutions ioniques par spectrométrie Ramanet analyses statistiques. Thèse de doctorat en Physique - Optoélectronique et Photonique, Chimie analytique. Université de Lorraine, France (2016).

Kavitha D., Namasivayam C., Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*, 98 (2007) 14–21.

Kazemi F., Younesi H., Ghoreyshi A.A., Bahramifar N., Heidari A., Thiol-incorporated activated carbon derived from fir wood sawdust as an efficient adsorbent for the removal of mercury ion: Batch and fixed-bed column studies, *Process Safety and Environmental Protection*, 100 (2016) 22–35.

Keulen, A., van Zomeren A., Harpe P., Aarnink W., Simons H.A.E., Brouwers H.J.H., High performance of treated and washed MSWI bottom ash granulates as natural aggregate replacement within earth-moist concrete, *Waste Management*, 49 (2016) 83-95,

Khalid A.A.H., Yaakob Z., Abdullah S.R.S., Takriff M.S., Growth improvement and metabolic profiling of native and commercial *Chlorella sorokiniana* strains acclimatized in recycled agricultural wastewater, *Bioresource Technology*, 247 (2018) 930-939.

Khan T.A., Nazir M., Ali I., Kumar A., Removal of Chromium(VI) from aqueous solution using guar gum-nano zinc oxide biocomposite adsorbent, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) S2388-S2398.

Khanday W.A., Marrakchi F., Asif M., Hameed B.H., Mesoporous zeolite-activated carbon composite from oil palm ash as an effective adsorbent for methylene blue, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 70 (2017) 32-41.

Khelif K., Kamel R., Salem Z., Boumehdi L., Valorisation of incineration residues in ammonium removal from aqueous solution, 21st International Congress of Chemical and Process Engineering. CHISA. 2014. Prague.

Khelifi O., Mehrez I., Ben Salah W., Ben Salah F., Younsi M., Nacef M., Affoune A.M., Study of methylene blue (mb) adsorption from aqueous solutions on biosorbent prepared from algerian datte stones, *Larhyss Journal*, 28 (2016) 135-148.

Khellou M., Flux de l'azote et du phosphore minéraux à l'embouchure de l'Oued Seybouse, Ecole doctorale en sciences de l'Université Badji Mokhtar. Annaba, Algérie, (2015).

Kim Y.S., Lee Y.H., An B., Choi S., Park J.H., Jurng J.S., Lee S.H., Choi J.W., Simultaneous removal of phosphate and nitrate in wastewater using high-capacity anion-exchange resin, *Water Air and Soil Pollution*, 223 (2012) 5959-5966.

Kizito S., Wu S., Kipkemoi Kirui W., Lei M., Lu Q., Bah H., Dong R., Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry, *Science and Total Environment*, 505 (2015) 102-112.

Koilraj P., Sasaki K., Selective removal of phosphate using La-porous carbon composites from aqueous solutions: Batch and column studies, *Chemical Engineering Journal*, 317 (2017) 1059-1068.

Kosson D.S., Van Der Sloot H. A., Eichmy T.T., An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues *Journal of Hazardous Materials*, vol. 47 (1996) 43-75.

Krou N.J., Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques ; Thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, l'Institut National Polytechnique de Toulouse de l'université de Toulouse, France (2010).

Kundu P., Debsarkar A., Mukherjee S., Treatment of Slaughter House Wastewater in a Sequencing Batch Reactor: Performance Evaluation and Biodegradation Kinetics, *BioMed Research International*, 2013 (2013) 1-11.

Kuo W., Liu C., Su D., Use of washed municipal solid waste incinerator bottom ash in pervious concrete, *Cement & Concrete Composites*, 37 (2013) 328–335.

L

Lam CHK., Ip AWM., Barford JP., McKay G., Use of incineration MSW ash: a review. *Sustainability*, 2 (2010) 1943–1968.

Le quotidien d'Oran (2016): 140 tonnes de médicaments périmés incinérés. www.lequotidien-oran.com.

Li J., Zhang Z., Khunjar W., Zhao K., Enhanced nutrient sequestration from swine wastewater using zeolite synthesized from fly ash integrated with surface amendment technique, *Fuel* 111 (2013) 57–65.

Li J., Zhuang X., Querol X., Font O., Moreno N., A review on the applications of coal combustion products in China, *International Geology Review* (2017).

Li R., Wang J.J., Zhou B., Zhang Z., Liu S., Lei S., Xiao R., Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment, *Journal of Cleaner Production* 147 (2017) 96-107.b

Liao P., Zhan Z., Dai J., Wu X., Zhang W., Wang K., Yuan S., Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and fixed-bed column study. *Chemical Engineering Journal*, 228 (2013) 496–505.

Lim A.P., Aris A.Z., Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons, *Biochemical Engineering Journal*, 87 (2014) 50–61.

Lin, L., Wan, C., Lee, D.J., Lei, Z., Liua, X., Ammonium assists orthophosphate removal from high-strength wastewaters by natural zeolite, *Separation and Purification Technology*, 133 (2014) 351–356.

Liu W., Liu Y., Tao Y., Yu Y., Jiang H., Lian H., Comparative study of adsorption of Pb(II) on native garlic peel and mercerized garlic peel, *Environmental Science and Pollution Research*. 21 (2014) 2054–2063.

Liu X., Zhang L., Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies, *Powder Technology*, 277 (2015) 112-119.

Loganathan, P., Vigneswaran, S., and Kandasamy, J., Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents - A review, *Journal of Environmental Management* 131 (2013) 363 - 374.

Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., and Bolan, N.S., Removal and recovery of phosphate from water using sorption, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44 (2014) 847 - 907.

Louragini D., Elimination du cuivre en solution par la sciure de bois, Thèse en génie de l'environnement, L'école de technologie supérieure, université du QUÉBEC, MONTRÉAL (2016).

Lu S. G., Bai S. Q., Zhu L., Shan H. D., Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 95–101.

Lua A.C., Jia Q., Adsorption of phenol by oil-palm-shell activated carbons in a fixed bed, *Chemical Engineering Journal*, 150 (2009) 455–461.

Luz Garcia M. et Sousa-Coutinho J., Strength and durability of cement with forest waste bottom ash, *Construction and Building Materials* 41 (2013) 897–910.

Luz M., Removal of Dissolved Pollutants from Highway Stormwater with Low-cost Adsorbents, thesis in Hydraulic and Environmental Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Germany (2014).

M

Manh Khai N., Trang H.T.O., Chemical Precipitation of Ammonia and Phosphate from Nam Son Landfill Leachate, Hanoi; *Iranica Journal of Energy & Environment* 3 (Special Issue on Environmental Technology) (2012) 32-36.

Mansoorian H.J., Mahvi A.H., Jafari A.J., Khanjani N., Evaluation of dairy industry wastewater treatment and simultaneous bioelectricity generation in a catalyst-less and mediator-less membrane microbial fuel cell, *Journal of Saudi Chemical Society*, 20 (2016) 88-100.

Marañón E., Ulmanu M., Fernández Y., Anger I., Castrillón L., Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff. *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 1402–1409.

Marzougui Z., Elaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption. Thèse de doctorat, en Genie de Polymères. Université de Lyon, (2016).

Mashangwa T.D., Tekere M., Sibanda T., Determination of the Efficacy of Eggshell as a Low-Cost Adsorbent for the Treatment of Metal Laden Effluents, *International Journal of Environmental Research*, 11 (2017) 175–188.

Mihaly Cozmuta L., Mihaly Cozmuta A., Peter A., Nicula C., Bakatula Nsimba E., Tutu H., The influence of pH on the adsorption of lead by Na-clinoptilolite: Kinetic and equilibrium studies. *Water SA*, 38 (2) (2012) 269-278.

Minaudo C., Analyse et modélisation de l'eutrophisation de la Loire, Thèse de doctorat en Géosciences environnement, Université de Tours, France, (2015).

Mir A.A., Amooey A.A., Ghasemi S., Adsorption of direct yellow 12 from aqueous solutions by an iron oxide-gelatin nano-adsorbent; kinetic, isotherm and mechanism analysis, *Journal of Cleaner Production*, 170 (2018) 570-580.

Mittal J., Jhare D., Vardhan H., Mittal A., Utilization of bottom ash as a low-cost sorbent for the removal and recovery of a toxic halogen containing dye eosin yellow, *Desalination and Water Treatment*, 52 (2014) 4508–19.

Mitrogiannis D., Psychoyou M., Baziotis I., Inglezakis V.J., Koukouzas N., Tsoukalas N., Palles D., Kamitsos E., Oikonomou G., Markou G., Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)₂ treated natural clinoptilolite, *Chemical Engineering Journal*, 320 (2017) 510-522.

Mondal S., Aikata K., Halder G., Ranitidine hydrochloride sorption onto superheated steam activated biochar derived from mung bean husk in fixed bed column, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2016) 488–497.

Morin-Crini N., Winterton P., Fourmentin S., Wilson L.D., Fenyvesi E., Crini G., Water-insoluble β -cyclodextrin–epichlorohydrin polymers for removal of pollutants from aqueous solutions by sorption processes using batch studies: A review of inclusion mechanisms. *Progress in Polymer Science* (2017): <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.07.004>.

Muryanto S., On precipitation of struvite (MgNH₄PO₄·6H₂O). *Journal of Science and Science Education*, 1(2) (2017) 21–29.

Musapatika E. T., Use of low cost adsorbents to treat industrial wastewater, Thesis of Science in Engineering, Faculty Environment, University of the Witwatersrand, Johannesburg (2010).

Mwamulima T., Zhang X., Wang Y., Song S., Peng C., Novel approach to control adsorbent aggregation: iron fixed bentonite-fly ash for Lead (Pb) and Cadmium (Cd) removal from aqueous media; *Front. Environmental Science Engineering*, 2018, 12(2): 2.

N

Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K., Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, 2161 (2009) 387–395.

Naushad M., Mittal A., Rathore M., Gupta V., Ion-exchange kinetic studies for Cd(II), Co(II), Cu(II), and Pb(II) metal ions over a composite cation exchanger, *Desalination and Water Treatment*, 54 (2015) 2883-2890.

Nazari G., Abolghasemi H., Esmaili M., Pouya E.S., Aqueous phase adsorption of cephalixin by walnut shellbased activated carbon: A fixed-bed column study, *Applied Surface Science*, 375 (2016) 144-153.

Nazari M.A., The Use of Brown Coal for the Removal of Nutrients from Wastewater, doctoral thesis, College of Science and Engineering at RMIT University, Melbourne, Australia (2017).

Nazari M.A., Mohaddes F., Pramanik B.K., Othman M., Muster T., Bhuiyan M.A., (2017): Application of Victorian brown coal for removal of ammonium and organics from wastewater, *Environmental Technology*, DOI:10.1080/09593330.2017.1319424.

Nielsen L. et Badosz T.J., Analysis of sulfamethoxazole and trimethoprim adsorption on sewage sludge and fish waste derived adsorbents, *Microporous and Mesoporous Material*. 220 (2016) 58-72.

Nougbodé Y.A.E.I., Agbangnan C.P., Koudoro A.Y., Dèdjiho C.A., Aïna M.P., Mama D., Sohounhloué D.C.K., Evaluation of the *Opuntia dillenii* as a natural coagulant in water clarification: Case of treatment of highly turbid surface water, *Journal of Water Resources Protection*, 5 (12) (2013) 1242–1246.

Nthumbi R.M., Ngila J.C., Moodley B., Kindness A., Petrik L., Application of chitosan/polyacrylamide nanofibres for removal of chromate and phosphate in water. *Physics and Chemistry of the Earth*, 50-52 (2012) 243-251.

Nur T., Nitrate, phosphate and fluoride removal from water using adsorption process. Thesis in Environmental Engineering, University of Technology, Sydney, New South Wales, Australia (2014).

Nur T., Shim W.G., Johir M.A.H., Vigneswaran S., Kandasamy J., Modelling of phosphorus removal by ion-exchange resin (Purolite FerrIX A33E) in fixed-bed column experiments, *Desalination and Water Treatment*, 52 (4-6), (2014)784-790.

Nurani I. Warma dewanthi ; Removal of Ammonium and Phosphate from Fertilizer Industry Wastewater Using Struvite Precipitation Method; *Journal of Applied Environmental and Biological Sciences*, 7(2) (2017) 158-162.

O

OCDE: Organization for Economic Cooperation and Development, Eutrophication of waters, Monitoring assessment and control. Paris, France: OCDE Environment Directorate, Cooperative Programme on Monitoring of Inland Waters (Eutrophication control), Final report (1982).

Okada K., Ono Y., Kameshima Y., Nakajima A., MacKenzie K.J.D., Simultaneous uptake of ammonium and phosphate ions by compounds prepared from paper sludge ash, *Journal of Hazardous Materials* 141, (2007) 622–629.

Olgun A., Atar N., Wang S., Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solids containing boron impurity. *Chemical Engineering Journal*, 222 (2013) 108–119.

Ouakouak A., Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux. Thèse de Doctorat en Hydraulique Urbaine et Aménagement, Université Mohamed Khider – Biskra. Algérie (2017).

Ouakouak A.K., YOUCEF L., Adsorption of Cu^{2+} ions on powder activated carbon and a sodique bentonite, *Larhyss Journal*, 27 (2016) 39-61.

P

Padmesh T.V.N., Vijayaraghavan K., Sekaran G., Velan M., Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*. *Journal of Hazardous Materials*, B 125 (2005) 121-129.

Patton A., Crittenden B.D., Perera S.P., Use of the linear driving force approximation to guide the design of monolithic adsorbents. *Chemical Engineering Resource*, 82 (2004) 999–1009.

Paudyal H., Pangen B., Inoue K., Kawakita H., Ohto K., Alam S., Adsorptive removal of fluoride from aqueous medium using a fixed bed column packed with Zr(IV) loaded dried orange juice residue. *Bioresource and Technology*, 146 (2013) 713–720.

Pavia D., Lampman G., Kriz G., Vyvyan J., Introduction to spectroscopy, 4ème edition, Cengage Learning (2008).

Pengthamkeerati P., Satapanajaru T., Chularuengsookorn P., Chemical modification of coal fly ash for phosphate removal from aqueous solution, *Fuel*, 87 (2008) 2469–2476.

Perrier L., Couplage entre adsorption et déformation en milieux microporeux : expérimentations et modélisations. Thèse de doctorat en physique, l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, France (2015).

Pillai M.G., Simha P., Gugalia A., Recovering urea from human urine by bio-sorption onto Microwave Activated Carbonized Coconut Shells: Equilibrium, kinetics, optimization and field studies, *Journal of Environmental Chemistry and Engineering*, 2(1) (2014) 46-55.

Pire-Sierra M.C., Cegarra-Badell D.D., Carrasquero-Ferrer S.J., Angulo-Cubillan N.E., Díaz-Montiel A.R., Nitrogen and COD removal from tannery wastewater using biological and physicochemical treatments, *Revista Facultad de Ingeniería*, 80 (2016) 63-73.

Podstawczyk D., Witek-Krowiak A., Dawiec-Liśniewska A., Chrobot P., Skrzypczak D., Removal of ammonium and orthophosphates from reject water generated during dewatering of digested sewage sludge in municipal wastewater treatment plant using adsorption and membrane contactor system, *Journal of Cleaner Production*, 161 (2017) 277-287.

Prakash N., Sudha P.N., Renganathan N.G., Copper and cadmium removal from synthetic industrial wastewater using chitosan and nylon 6. *Environmental Science and Pollution Research*, 19 (2012) 2930–2941.

Q

Qi N., Appel W.S., LeVan M.D., Adsorption dynamics of organic compounds and water vapor in activated carbon beds. *Industrial and Engineering Chemistry and Research*, 45 (2006) 2303–2314.

Quina M.J., Bordado J.C.M., Quinta-Ferreira R.M., Percolation and batch leaching tests to assess release of inorganic pollutants from municipal solid waste incinerator residues. *Waste Management*, 31 (2011) 236–245.

R

Rahman N., Khan M.F., Nitrate removal using poly-o-toluidine zirconium (IV) ethylenediamine as adsorbent: Batch and fixed-bed column adsorption modeling, *Journal of Water Process Engineering*, 9 (2016) 254–266.

Rahmani A., Samadi M., Ehsani H., “Investigation of clinoptilolite natural zeolite regeneration by air stripping followed by ion exchange for removal of ammonium from aqueous solutions, *Iranian. Journal*, 6 (2009) 167–172.

Ramade F., *Eléments d'écologie : écologie appliquée*, 4^{ème} édition, Paris, Ed. Mc Graw Hill, (1981) 578 p.

Ramasahayam S.K., Guzman L., Gunawan G., Viswanathan T., A Comprehensive Review of Phosphorus Removal Technologies and Processes, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 51(6) (2014) 538-545.

Ramakrishnan A., Blaney L., Kao J., Tyagi R. D., Zhang T. C., Surampalli R.Y., Emerging contaminants in landfill leachate and their sustainable management, *Environmental Earth Science*, 73 (2015) 1357–1368.

Reguyal F., Sarmah A.K., Gao W., Synthesis of magnetic biochar from pine sawdust via oxidative hydrolysis of FeCl₂ for the removal sulfamethoxazole from aqueous solution. *Journal of Hazardous Material*, 321 (2017) 868–878.

Ren J., Li N., Zhao L., Li L., Pretreatment of Raw Biochar and Phosphate Removal Performance of Modified Granular Iron/Biochar; *Transactions of Tianjin University*, 23 (2017) 340–350.

Ribeiro C., Bisinella Scheufele F., Espinoza-Quiñones F. R., Módenes A.N., da Silva M.G.C., Vieira M.G.A., Borba C.E., Characterization of *Oreochromis niloticus* fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye, *Colloid Surface A*, 482 (2015) 693-701.

Rogbeck J. et Knutz A., Coal Bottom Ash As Light Fill Material In Construction, *Waste Management, Pergamon*. Vol. 16, No 1- 3 (1996) 125-128.

Rozema, R.E., VanderZaag, C.A., Wood, D.J., Drizo, A., Zheng, Y., Madani, A., Gordon, J.R., Constructed wetlands for agricultural wastewater treatment in Northeastern North America: A review, *Water*, 8(5) (2016) 173.

Ruby C., Barthélémy K., Hanna K., Mallet M., Naille S., Synthesis process and hydrodynamic behavior of a new filtration material for passive wastewater dephosphatation; *Materials and Design*, 86 (2015) 168–177

S

Saleh T.A., Sarı A., Tuzen M., Optimization of parameters with experimental design for the adsorption of mercury using polyethylenimine modified-activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 1079-1088.

SenGupta, A. K., *Ion Exchange and Ion Exchangers: An Introduction*, in *Ion Exchange in Environmental Processes: Fundamentals, Applications and Sustainable Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2017).

Sharma S., Bhattacharya A., Drinking water contamination and treatment techniques, *Applied Water Science*, 7 (2017) 1043–1067.

Shegani G., Treatment of Tannery Effluents by the Process of Coagulation; *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 8 (2014) 240-244.

- Siddique R., Utilization of coal combustion by-products in sustainable construction materials. *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 54, Issue 12 (2010),1060-1066.
- Silva R.V., de Brito J., Lynn C.J., Dhir R.K., Use of municipal solid waste incineration bottom ashes in alkali activated materials, ceramics and granular applications: A review, *Waste Management*, 68 (2017) 207-220.
- Simonin J-P., On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics, *Chemical Engineering Journal*, 300 (2016) 254-263.
- Singh D.N. et Kolay P.K., Simulation of ash, water interaction and its influence on ash characteristics, *Progress in Energy and Combustion Science*, 28 (2002) 267-299.
- Song S-T., Hau Y-F., Saman N., Johari K., Cheu S-C., Kong H., Mat H., Process analysis of mercury adsorption onto chemically modified rice straw in a fixed-bed adsorber; *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2016) 1685–1697.
- Sorlini S., Collivignarelli M.C., Abbà A., Leaching behaviour of municipal solid waste incineration bottom ash: From granular material to monolithic concrete, *Waste Management & Research*, Vol. 35(9) (2017) 978–990
- Sormunen L. A., *Recovered Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash: Aggregate-Like Products for Civil Engineering Structures*, (Tampere University of Technology, Publication; Vol. 1503 (2017)).
- Soto M.L., Moure A., Domínguez H., Parajó J.C., Batch and fixed bed column studies on phenolic adsorption from wine vinasses by polymeric resins, *Journal of Food Engineering*, 209 (2017) 52-60.
- Sousa Neto V.D.E, Carvalho T.V., Honorato S.B., Gomes C.L., Barros F.C.F., Araujo-Silva M.A., Freire P.T.C., Nascimento R.F., Coconut bagasse treated by thiourea/ammonia solution for cadmium removal : Kinetics and adsorption equilibrium. *BioResources*, 7(2) (2012) 1504-1524.
- Srivastava V.C., Swamy M.M., Malli D., Prasad B., Michra I.M., Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272 (1–2) (2006) 89–104.
- Sun W-l., Qu Y-z., Yu Q., Ni J-r., Adsorption of organic pollutants from coking and papermaking wastewaters by bottom ash, *Journal of Hazardous Material*, 154 (2008) 595–601.
- Suzuki M., *Adsorption Engineering*. Elsevier, Amsterdam, (1999) pp. 161-167.

T

- Takaya C.A., Fletcher L.A., Singh S., Anyikude K.U., Ross A.B., Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes, *Chemosphere* 145 (2016) 518-527.

- Tan I.A.W., Hameed B.H., Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption study of basic dye on activated carbon derived from oil palm empty fruit bunch, *Journal of applied sciences*, 10 (21) (2010) 2565-2571.
- Tanzifi M., Tavakkoli Yaraki M., Dehghani Kiadehi A., Hossein Hosseini S., Olazar M., Bhati A.K., Agarwal S., Kumar Gupta V., Kazemi A., Adsorption of Amido Black 10B from aqueous solution using polyaniline/SiO₂ nanocomposite: Experimental investigation and artificial neural network modeling, *Journal of Colloid and Interface Science*, 510 (2018) 246-261.
- Temel F.A., Kuleyin A., Ammonium removal from landfill leachate using natural zeolite: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 23873-23892.
- Themelis N.J., Mussche C., Municipal Solid Waste, Management and Waste-to-Energy in the United States, China and Japan, In: *Proceedings of the 2nd International Academic Symposium on Enhanced Landfill Mining*, Houthalen- Helchteren (2013).
- Thinakaran N., Panneerselvam P., Baskaralingam P., Elango D., Sivanesan S., Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells, *Journal of Hazardous Material*, 158 (2008) 142–150.
- Tiwari M., Sahu S.K., Bhangare R.C., Ajmal P.Y., Pandit G.G., Elemental characterization of coal, fly ash, and bottom ash using an energy dispersive X-ray fluorescence technique, *Applied Radiation and Isotopes*, 90 (2014) 53–57.
- Tirnovéanu Radu D., Etude des propriétés épuratoires des Mâchefers d'Incineration d'Ordures Ménagères et de leur mise en œuvre ; Thèse de doctorat en Science et Techniques du déchet, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ; France (2004).
- Tran H. N., You S-J., Chao H-P., Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2016) 2671-2682.
- Tsakiridis P.E., Samouhos M., Peppas A., Katsiotis N.S., Velissariou D., Katsiotis M.S., Beazi M., Silico-aluminous bottom ash valorisation in cement clinker production: Synthesis, characterization and hydration properties, *Construction and Building Materials*, 126 (2016) 673–681.
- Tseng R.L., Wu F.C., Juang R.S., Characteristics and applications of the Lagergren's first order equation for adsorption kinetics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 41 (2010) 661–669.
- Tsibranska I., Hristova E., Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones. *Bulgarian Chemical Communications*, 43 (3) (2011) 370-377.

U

Uddin M.T., Rahman M.A., Rukanuzzaman M., Islam M.A., A potential low cost adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solutions, *Applied Water Science*, 7 (6) (2017) 2831–2842.

Ul Haq E., Padmanabhan S.K., Licciulli A., Synthesis and characteristics of fly ash and bottom ash based geopolymers—A comparative study, *Ceramics International*, 40 (2014) 2965–2971.

Ungureanu G., Santos S., Boaventura R., Botelho C., Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption, *Journal of Environmental Management*, 151(2015) 326-342.

USEPA: Advancing Sustainable Materials Management, 2013 Fact Sheet; Washington DC2015.

V

Valizadeh S., Younesi H., Bahramifar N., Highly mesoporous K₂CO₃ and KOH/activated carbon for SDBS removal from water samples: Batch and fixed-bed column adsorption process, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 6 (2016) 1–13.

Vanson J-M., Interdépendance entre géométrie, adsorption et transport dans les matériaux à porosité hiérarchique. Chimie théorique et/ou physique. Thèse de doctorat de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres Spécialité : Chimie Physique. France (2016).

Ventosa i Capell B., Simultaneous ammonium and phosphate removal by metal inorganic salt modification of natural zeolite, Thesis in Chemical Engineering, Technical School of Industrial Engineering of Barcelona (2015).

Vergili I., Soltobaeva G., Kaya Y., Gonder Z.B., Cavus S., Gurdag G., Study of the removal of Pb(II) using a weak acidic cation resin: kinetics, thermodynamics, equilibrium, and breakthrough curves. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 9227-9238.

Vidal J., Huiliñir C., Salazar R., Removal of organic matter contained in slaughterhouse wastewater using a combination of anaerobic digestion and solar photoelectro-Fenton processes, *Electrochimica Acta*, 210 (2016) 163-170.

W

Wan C., Ding S., Zhang C., Tan X., Zou W., Liu X., Yang X., Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from sludge fermentation liquid by zeolite adsorption: mechanism and application, *Separation and Purification Technology*, 180 (2017) 1-12.

Wang F-H., Zhang F., Chen Y-J., Gao J., Zhao B., A comparative study on the heavy metal solidification/stabilization performance of four chemical solidifying agents in municipal solid waste incineration fly ash, *Journal of Hazardous Material*, 300 (2015) 451–8.a

- Wang B., Lehmann J., Hanley K., Hestrin R., Enders A., Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH. *Chemosphere*, 138 (2015) 120–126. b
- Wang Z., Guo H., Shen F., Yang G., Zhang Y., Zeng Y., Wang L., Xiao H., Deng S., 2015c. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium ($\text{NH}_4^{(+)}$), nitrate ($\text{NO}_3^{(-)}$), and phosphate ($\text{PO}_4^{(3-)}$). *Chemosphere*, 119 (2015) 646–53. c
- Wang W., Li M., Zeng Q., Adsorption of chromium (VI) by strong alkaline anion exchange fiber in a fixed-bed column: Experiments and models fitting and evaluating, *Separation and Purification Technology*, 149 (2015) 16–23. d
- Wang H., Wang X., Xu Z., Zhang M., Synthetic zeolite from coal bottom ash and its application in cadmium and nickel removal from acidic wastewater, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 26089–26100.
- Wang Y., Xu Z-Y., Song X., Yang B., Zhang D., The preparation of low-cost adsorbent for heavy metal based on furfural residue, *Materials and Manufacturing Processes*, 32 (1) (2017) 87-92.a
- Wang Z., Shen D., Wu F.S.C., Gu S., Equilibrium, kinetics and thermodynamics of cadmium ions (Cd^{2+}) removal from aqueous solution using earthworm manure-derived carbon materials, *Journal of Molecular Liquids*, 241 (2017) 612-621.b
- Wang H., Wang X., Xia P., Song J., Ma R., Jing H., Zhang Z., Cheng X., Zhao J., Eco-friendly synthesis of self-existed magnesium oxide supported nanorod-like palygorskite for enhanced and simultaneous recovery of nutrients from simulated wastewater through adsorption and in-situ struvite formation, *Applied Clay Science*, 135 (2017) 418-426.c
- Weng Y-C., Fujiwara T., Examining the effectiveness of municipal solid waste management systems: an integrated cost–benefit analysis perspective with a financial cost modeling in Taiwan, *Waste Management*, 31 (2011) 1393–406.
- Wibowo E., Rokhmat M., Sutisna, Khairurrijal, A. Mikrajuddin, Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics, *Desalination*, 409 (2017) 146–156.
- Wu D., Zhang B., Li C., Zhang Z., Kon H., Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from fly ash as influenced by salt treatment, *Journal of Colloid and Interface Science*, 304 (2006) 300–306.
- Wu Y., Kerr P.G., Hu Z., Yang L., Eco-restoration: Simultaneous nutrient removal from soil and water in a complex residential-cropland area. *Environmental Pollution*, 158 (2010) 2472-2477.
- Wu Y., Wang Y., Wang J., Xu S., Yu L., Philippe C., Wintgens T., Nitrate removal from water by new polymeric adsorbent modified with amino and quaternary ammonium groups: Batch and column adsorption study, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 000 (2016) 1–9.

Wu X., Zhang Q., Liu C., Zhang X., Chung D.D.L., Carbon-coated sepiolite clay fibers with acid pre-treatment as low-cost organic adsorbents, *Carbon* 123 (2017) 259-272.

X

Xia P., Wang X., Wang X., Song J., Wang H., Zhang J., Struvite crystallization combined adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solutions by mesoporous MgO-loaded diatomite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, 506 (2016) 220-227.

Xiaoyan C., Khunjar W., Jun Z., Jiangli L., Xianxian Y., Zhijian Z., Synthesis of nano-zeolite from coal fly ash and its potential for nutrient sequestration from anaerobically digested swine wastewater. *Bioresource Technology*, 110 (2012) 79-85.

Xie J., Wang Z., Wu D., Kong H., Synthesis and properties of zeolite/hydrated iron oxide composite from coal fly ash as efficient adsorbent to simultaneously retain cationic and anionic pollutants from water. *Fuel*, 116 (2014) 71-76.

Xie R., Xu Y., Huang M., Zhu H., Chu F., Assessment of municipal solid waste incineration bottom ash as a potential road material, *Road Materials and Pavement Design*, Volume 18 (2017) Issue 4, 992-998.

Xu, H., Paerl, H.W., Qin, B., Zhu, G., Gao, G., Nitrogen and phosphorus inputs control phytoplankton growth in eutrophic Lake Taihu, China. *Limnology and Oceanography*, 55 (2010) 420-432.

Xu X., Gao B., Tan X., Zhang X., Yue Q., Wang Y., Li Q., Nitrate adsorption by stratified wheat straw resin in lab-scale columns. *Chemical Engineering Journal*, 226 (2013) 1-6.

Xu G., Yang X., Spinosa L., Development of sludge-based adsorbents: preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment, *J. Environ. Manage.*, 151 (2015) 221-232.

Xu M., Yin P., Liu X., Tang Q., Qu R., Xu Q., Utilization of rice husks modified by organo-multi-phosphonic acids as low-cost biosorbents for enhanced adsorption of heavy metal ions. *Bioresource Technology*, 149 (2015.b) 420-424.

Y

Yadav S., Srivastava V., Banerjee S., Weng C.H., Sharma Y.C., Adsorption characteristics of modified sand for the removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Catena*, 100 (2012) 120-127.

Yadav D., Kapur M., Kumar P., Mondal M.K., Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue, *Process and Safety Environment*. 94 (2015) 402-409.

Yahya M.A., Al-Qodah Z., ZanariahNgah C.W., Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46 (2015) 218-235.

Yan Y., Sun X., Ma F., Li J., Shen J., Han W., Liu X., Wang L., Removal of phosphate from wastewater using alkaline residue, *Journal of Environmental Sciences*, 26 (2014) 970–80.

Yang Y., Zhao Y.Q., Kearney P., Influence of ageing on the structure and phosphate adsorption capacity of dewatered alum sludge, *Chemical Engineering Journal*, 145 (2008) 276-284.

Yang B-M., Lai W-L., Chang Y-M., Liang Y-S., Kao C-M., Using desulfurization slag as the aquacultural amendment for fish pond water quality improvement: Mechanisms and effectiveness studies, *Journal of Cleaner Production*, 143 (2017) 1313-1326.

Yang X., Li F., Xia M., Luo F., Jiang Y., Investigation on the micro-structure and adsorption capacity of cellulosic biomass carbon based montmorillonite composite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 256 (2018) 18-24.

Yao Z., Ji X., Sarker P., Tang J., Ge L., Xia M., Xi Y., A comprehensive review on the applications of coal fly ash: *Earth-Science Reviews*, 141 (2015) p. 105–121.

Yin H. et Kong M., Simultaneous removal of ammonium and phosphate from eutrophic waters using natural calcium-rich attapulgite-based versatile adsorbent. *Desalination*, 351 (2014) 128–137.

You X., Valderrama C., Cortina J. L., Simultaneous recovery of ammonium and phosphate from simulated treated wastewater effluents by activated calcium and magnesium zeolites, *Journal of chemical technology and biotechnology*, Vol 92, Issue 9 (2017) 2400–2409.

Yu Y., Zhuang Y.Y., Wang Z.H., Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin, *Journal of Colloid and Interface Science*, 242 (2001) 288-293.

Yu J., Sun L., Xiang J., Jin L., Hu S., Su S., Qiu J., Physical and chemical characterization of ashes from a municipal solid waste incinerator in China, *Waste Management & Research* 31(7) (2013) 663–673.

Z

Zahaf F., Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants, thèse de doctorat en Chimie des Matériaux, Université Mustapha Stambouli de Mascara, Algérie (2017).

Zeng Z., Zhang S., Li T., Zhao F., He Z., Zhao H., Yang X., Wang H., Zhao J., Rafiq M.T., 2013. Sorption of ammonium and phosphate from aqueous solution by biochar derived from phytoremediation plants. *J. Zhejiang Univ. Sci. B* 14 (2013) 1152-1161.

Zerki N., Apport de la chimie pour l'analyse et l'interprétation de quelques paramètres physicochimiques influençant la répartition des métaux lourds, des éléments nutritifs et des anions dans les eaux de l'oued de Bouregreg, Thèse de doctorat en Chimie Physique Générale des Matériaux, Nano-Matériaux et Environnement, Université Mohammed V – AGDAL ; Faculté des sciences, Rabat, Maroc (2013).

- Zghondi R., Chartier Y., Carr R., Jugault V., Pablo S., Cisse O., Kumalo T., Organisation Mondiale de la Santé « Plan National de Gestion de Déchets de Soins Médicaux • Manuel Guide », Programme des Nations Unies pour l'Environnement / SCB OMS Fiche N° 231, Avril 2002.
- Zhan Y., Zhang H., Lin J., Zhang Z., Gao J., Role of zeolite's exchangeable cations in phosphate adsorption onto zirconium-modified zeolite, *Journal of Molecular Liquids*, 243 (2017) 624-637.
- Zhang X., Zhao X., Hu J., Wei C., Bi H.T., Adsorption dynamics of trichlorofluoromethane in activated carbon fiber beds. *Journal of Hazardous Material*, 186 (2011) 1816-1822.
- Zhang Y.-J., Ou J.-L., Duan Z.-K., Xing Z.-J., Wang Y., Adsorption of Cr(VI) on bamboo bark-based activated carbon in the absence and presence of humic acid. *Colloids Surface Physicochemical and Engineering*, 481 (2015) 108–116.
- Zhang G., Fan F., Li X., Qi J., Chen Y., Superior adsorption of thallium (I) on titanium peroxide: performance and mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 331 (2018) 471-479.
- Zhao Y., Niu Y., Hu X., Xi B., Peng X., Liu W., Guan W., Wang L., Removal of ammonium ions from aqueous solutions using zeolite synthesized from red mud. *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 4720–4731.
- Zhao S., Wang B., Gao Q., Gao Y., Liu S., (2017): Adsorption of Phosphorus by Different Biochars, *Spectroscopy Letters*, 50 (2) (2017) 73-80.
- Zhou Y., Zhang L., Chen Z., Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 212 (2015) 739–762.
- Zhou Y., Liu X., Xiang Y., Wang P., Zhang J., Zhang F., Wei J., Luo L., Lei M., Tang L., Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: adsorption mechanism and modelling, *Bioresource Technology*, 245 (2017) 266-273.
- Zhou Q., Liao B., Lin L., Qiu W., Song Z., Adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by ferromanganese binary oxide–biochar composites, *Science of the Total Environment*, 615 (2018) 115–122.
- Zuo L., Ai J., Fu H., Chen W., Zheng S., Xu Z., Zhu D., Enhanced removal of sulfonamide antibiotics by KOH-activated anthracite coal: Batch and fixed-bed studies, *Environmental Pollution* 211 (2016) 425-434.
- Zwain H.M., Vakili M., Dahlan I., Waste material adsorbents for zinc removal from wastewater: a comprehensive review, *International Journal of Chemical Engineering*, ID 347912, 1-13, (2014).

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Les Publications issu de ce travail :

- ✓ Khelif K., Salem Z. & Boumehdi L.: Nutrient removal from wastewaters using treated incineration residues of expired medications: Kinetics, thermodynamics and isotherm modeling, *Particulate Science and Technology*, 36 (5) (2018) 560-568.

- ✓ Khelif K., Salem Z., Boumehdi L.: Dye removal by incineration residues of pharmaceutical wastes in aqueous solution, *Desalination and Water Treatment*, 57 (13) (2016) 6063-6071.

Communications internationales issues de ces travaux :

- Khelif K., Habili Y., Salem Z., Boumehdi L., Dye removal by incineration residues in aqueous solution. 3^{ème} Conférence Internationale sur l'eau (CIEAU2013), 18-20 Novembre 2013, Hôtel Hilton, Alger.

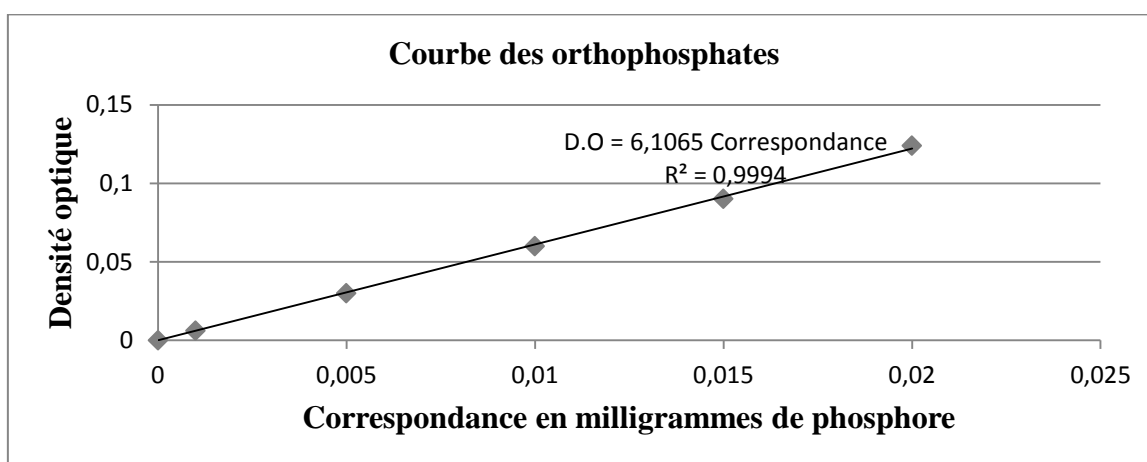
- Khelif K., Kamel R., Salem Z., Boumehdi L., Valorisation of incineration residues in ammonium removal from aqueous solution, 21st International Congress of Chemical and Process Engineering. CHISA. 2014. Prague.

ANNEXES

Dosage des orthophosphates**Norme NF T 90-032**

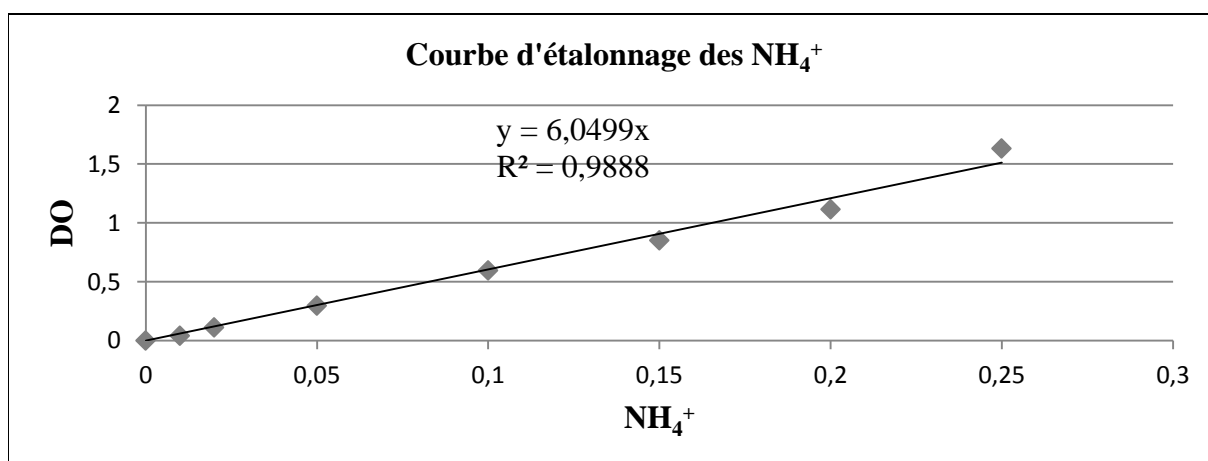
Les valeurs obtenues pour la courbe d'étalonnage sont reportées sur le tableau suivant :

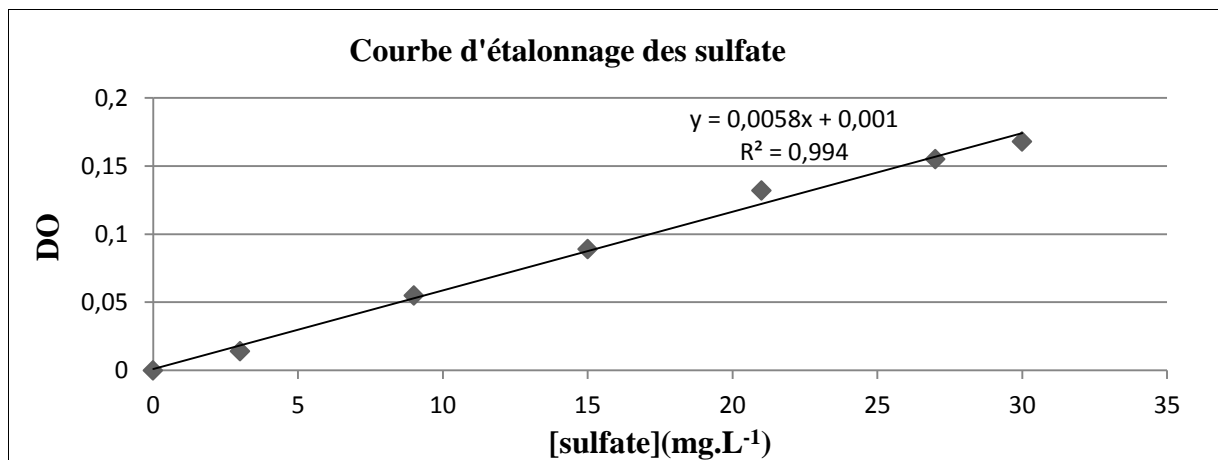
Correspondance en milligrammes de phosphore	0	0,001	0,005	0,010	0,015	0,020
Absorbance	0	0,006	0,030	0,060	0,090	0,124

**Dosage de l'ammonium****Norme NFT 90-134**

Les valeurs obtenues pour la courbe d'étalonnage sont reportées sur le tableau suivant :

Correspondance	0	0,01	0,02	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
Absorbance	0	0,041	0,111	0,295	0,595	0,850	1,115	1,630



Dosage des sulfates par la méthode néphélométrique**Norme NFT 90-009****Dosage des ions Chlorure par la méthode argentimétrique****Norme NFT 90-014****Expression :**

$$C_{Cl} = \frac{C_{Ag} \cdot (V_E - V_b)}{E} \cdot 35,5 \text{ en g de } Cl^- \cdot L^{-1}$$

C_{ag} = Concentration molaire du nitrate d'argent, soit 28.2 mmol.L⁻¹.

E : Volume d'essai = 100 mL

V_b : Le volume de nitrate d'argent nécessaire pour le titrage de l'essai à blanc

V_E : Le volume de nitrate d'argent nécessaire pour le titrage de l'échantillon

Dosage de la demande chimique en oxygène DCO**Norme ISO 6060-1989****Expression :**

$$DCO = 8000 \cdot ((V_B - V_{ech}) / P_e) \cdot \text{Titre}$$

Avec : V_B : volume des blancs, $V_B = (V_{B1} + V_{B2}) / 2$

V_{ech} : volume de titrage de l'échantillon

P_e : prise d'essai

Le titre : concentration de la solution de titrage (sel Mohr) = 0.12 mol/l

Dosage de la matière en suspension MES**Norme NFT 90-015****Expression :**

$$\text{MES (g/l)} = (m_1 - m_0) / V * 1000$$

Avec

m₁: le poids de la capsule rempli et séchée

m₀: le poids de la capsule vide.

V : Volume de la prise d'essai.

1. Matériels

Le tableau 1 suivant regroupe les appareils utilisés au cours de nos essais expérimentaux.

Tableau 1 : Types d'appareils utilisés

Appareils	Marque
Broyeur à boulets	PROLABO
Centrifugeuse	Nahita modèle 2660
Etuve	Binder
pH mètre	HANNA
UV spectrophotomètre	UV-1800 SHIMADZU
Granulomètre lazer	Malvern Mastersizer 2000

Broyage :

Ce dernier augmente la surface de contact de l'adsorbant et favorise les échanges et les réactions entre les phases des résidus et les solutions d'extraction, et aussi diminue la quantité utilisée. Le broyage se fait à partir d'un broyeur à boulet (Photo 1).



Photo 1 : Broyeur à boulet

2. Caractérisation des cendres

Dans cette partie nous allons caractériser les cendres avant son utilisation, Cette caractérisation comprend la détermination des paramètres suivants :

2.1. Humidité

Nous avons pesé une masse des résidus bruts que nous avons placés dans une étuve à une température de séchage de 105°C pendant 48 heure, « jusqu'à obtention d'une masse de cendre constante

Le taux d'humidité H (%) est déterminé par la relation suivante :

$$H\% = \frac{(M_1 - M_2)}{M_1} \times 100$$

M₁ : masse initiale (g)

M₂ : masse après séchage (g)

2.2. Mesure du pH :

La mesure du pH est réalisée dès que possible après l'obtention des éluats « Lixivition selon la Norme AFNOR X31-210 ». On prend une masse de 100 g de mâchefers, que l'on met dans un bêcher contenant 1000 ml d'eau distillée (L/S=10). On agite pendant 16 heures par agitation magnétique; ensuite filtrer, récupérer le filtrat et remettre le gâteau qui reste dans le filtre dans 1000 ml d'eau distillée en agitation pendant encore 16 heures ; et refaire le même procédés pour encore mètre le gâteau en agitation pendant 16 heures ; ainsi nous avons nos trois lixiviation.

La mesure du pH a été effectuée par un pH-mètre de marque HANNA.

2.3. Le point de charge nulle :

Afin de déterminer le pH_{PZC} des mâchefers nous avons suivi la méthode qui consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 mL, à une température ambiante. Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,5 g de mâchefers. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 6 heures et le pH final est alors noté (Mitrogiannis et coll., 2017).

2.4. La lixiviation selon la norme AFNOR X31-210 :

Le test de lixiviation réglementaire utilisé en France est défini selon le protocole de la norme X31-210 : on met en agitation 100g de résidus d'incinération avec un litre d'eau bi-distillée pendant une durée de 3x16h. La fréquence d'agitation est de 60 tour par minute. Entre chaque période d'agitation de 16h, le mélange est filtré sur filtre plan à 0,45 µm de porosité. Le gâteau et le filtre sont remis ensuite en agitation tandis que la solution récupérée est

conditionnée pour analyse. Ce test est, à ce jour, la seule méthode utilisée par les laboratoires de contrôle français.

a) Analyse des composés majeurs

Nous avons eu recours à des techniques complémentaires pour parfaire cette composition chimique comme le dosage néphélométrique des sulfates, le dosage par titrimétrie des chlorures.

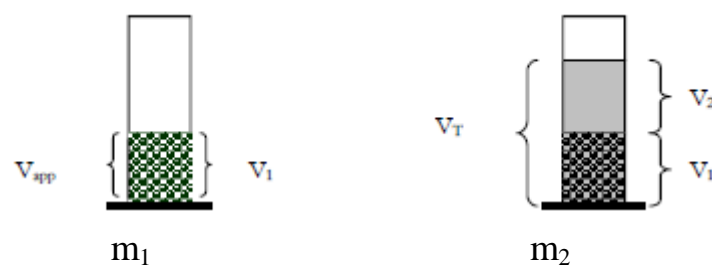
b) Analyse des composés mineurs qui présente la concentration des métaux lourds. La technique analytique mise en œuvre est la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

c) D'autres analyses ont été effectuées sur le lixiviat : phosphates et ammonium par dosage colorimétrique (Rodier, 2009) et la demande chimique en oxygène suivant la méthode ISO.

2.5. La porosité :

La porosité totale est définie comme étant le rapport du volume du vide (V_v) sur le volume des mâchefers (V_{app}). Pour la mesure de la porosité (ϵ), nous utilisons une éprouvette de 5 mL que nous remplissons de mâchefers jusqu'à un volume de 2 mL (V_1), soit alors une masse totale de m_1 , nous ajoutons du méthanol (V_2) jusqu'à un volume V_T de 4 mL, soit alors la masse m_2 . La porosité se calcule par la relation suivante :

$$\epsilon = \frac{\frac{(m_2 - m_1)}{\rho_{met}} - V_2}{V_T}$$



3. Présentation d'ECFERAL

L'entreprise de Chaudronnerie et de Ferblanterie d'Alger (ECFERAL), est une société par actions possédant une longue et riche expérience dans les domaines de la chaudronnerie, la fabrication de chaudières industrielles, générateurs d'eau chaude et autres appareils à pression (ECFERAL 2017).

En acquérant l'entreprise, les repreneurs afin de donner un nouvel élan aux perspectives de développement de leur entreprise ont étendu l'activité principale de l'entreprise à (*Boutifour et coll., 2012*) :

- la fabrication d'incinérateurs équipés de traitement des fumées,
- l'incinération des produits pharmaceutiques et parapharmaceutiques périmés,
- et au traitement de l'eau.

Résumé

Les médicaments périmés ainsi que leurs résidus d'incinération sont des déchets qui sont actuellement stockés. Vu leur disponibilité et leur faible coût, l'utilisation de ce matériau dans le traitement des eaux usées est une valorisation de sous-produits, mais aussi une gestion des déchets. Ainsi, ce travail porte sur l'étude de ces résidus d'incinération comme adsorbants, afin de réduire la pollution des eaux usées par l'azote et le phosphore pour lutter contre l'eutrophisation.

Les résidus d'incinération (RI) ont été traités pour développer un nouvel adsorbant (RI-T) pour l'élimination simultanée de l'ammonium et des phosphates. L'étude en batch et en colonne à lit fixe ont révélé que ces RI-T ont le potentiel d'un adsorbant efficace pour l'élimination simultanée des deux polluants. L'efficacité de ce matériel a été évaluée en appliquant ce procédé aux eaux usées urbaines d'Alger.

ABSTRACT

Expired medicines and their incineration residues are wastes that are currently stored. These residues have received particular attention as potential adsorbents for their availability and low cost. The use of this material in the treatment of wastewater is a valorization of by-products, but also waste management. So, the study focused on the possible use of incineration residues as adsorbent materials in order to reduce somewhat the level of pollution of wastewater by nitrogen and phosphorus in order to combat eutrophication.

The incineration residues (RI) were treated to develop a novel adsorbent (RI-T) for the simultaneous removal of ammonium and phosphate. The batch and fixed bed column studies revealed that this IR-T has the potential of an efficient adsorbent for the simultaneous removal of pollutants. The efficiency of this material was evaluated by applying this process to an urban wastewater in Algiers.

ملخص

هذا العمل هو مساهمة في دراسة حرق النفايات من الأدوية منتهية الصلاحية، لغرض تثمينها في معالجة مياه الصرف الصحي. وقد حظيت هذه المخلفات باهتمام خاص كمنتجات محتملة لتوافرها وتكلفتها المنخفضة. إن استخدام هذه المادة في معالجة مياه الصرف الصحي هو تقييم للمنتجات الثانوية، ولكن أيضا إدارة النفايات. لذلك، ركزت الدراسة على إمكانية استخدام مخلفات الحرق كمادة ماصة للحد من تلوث مياه الصرف الصحي عن طريق النيتروجين والفوسفور لمكافحة التلوث.

تم استخدام مخلفات حرق (RI) لتطوير مادة جديدة (RI-T) لإزالة الأمونيوم والفوسفات في وقت واحد. وكشفت الدراسات الغير المستمرة و المستمرة أن (RI-T) لديه القدرة على أن تكون ممتازة فعالة لإزالة الملوثات في وقت واحد. تم تقييم كفاءة هذه المادة بتطبيق هذه العملية على مياه الصرف الصحي في المناطق الحضرية في الجزائر العاصمة.