

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES

DEPARTEMENT CHIMIE



Mémoire de fin d'étude

Spécialité : chimie

Option : Chimie de l'environnement

Thème:

**Valorisation des matériaux naturels en vue
d'une application comme BPR pour la
réduction des polluants organiques.**

Présenté par :

Mlle. KARI Nora

Mlle. OUALMI Assia

Soutenu le : 26/ 09/ 2016 devant le jury composé de:

Mme. FARNANE Farida

Professeur

Présidente

Mme. MAZARI Tassadit

MCA

Examinatrice

Mlle .ALI Oumessad

MCB

Examinatrice

Mr. LATEB Yacine

MCB

Promoteur

Remerciements

Nous remercions tout d'abord « DIEU » tout puissant de nous avoir donné la santé et le courage d'effectuer ce projet de fin d'étude, dans les meilleures conditions

Nous tenons à remercier Mr Y.LATEB maitre assistant B , notre promoteur pour sa disponibilité, sa serviabilité et ses conseils constructifs qui nous ont énormément aidés tout au long de notre travail .

Nos vifs remerciements vont à Madame F.FERNANE pour l'honneur quelle nous fait de présider ce jury.

Nous remercions également et chaleureusement et madame T. MAZARI maitre de conférences A et Mademoiselle A.OUMESSAD maitre de conférences B d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciements les plus chaleureux à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Dédicace

Dieu merci, Dieu merci Dieu merci... !

Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents pour leur aide et leur soutien tout au long de mes études, et qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui et j'espère qu'un jour je serai capable de leur donner au moins le minimum car quoiqu'on face on arrivera jamais à leurs rendre tout.

A mes très chers frères : Amar et Samir.

A ma très chère sœur : Zohra.

A ma chère grand-mère.

A toutes ma famille.

A ma chère binôme nora.

A tous mes amis(es) de prés et de loin.

A toute la promotion de chimies d'environnement de l'année 2016.

O.ASSIA



Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents pour leur aide et leur soutien tout au long de mes études, et qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui et j'espère qu'un jour je serai capable de leur donner au moins le minimum car quoiqu'on face on arrivera jamais à leurs rendre tout.

A mes grands parents.

A mon très cher frère : Amar .

A ma très chère sœur : fayza .

A toutes ma famille.

A ma chère binôme assia.

A tous mes amis(es) de prés et de loin

A toute la promotion de chimies d'environnement de l'année 2016 .

K.NORA



BPR : Barrière perméable réactive.

COV : Composé organique volatile.

HCZW : La largeur de la zone de capture hydraulique.

POP : Polluants organiques persistants.

PNA : Para nitroaniline.

APNB : Acide Para nitrobenzoïque.

CH : Charbon.

SB : Sciure de bois.

AG : Argile.

ρ : Masse volumique (g/mL).

Q_v : Débit volumique (mL/mn).

V : Volume (mL).

A : Absorbance.

λ : Nombres d'ondes (nm).

pH : Potentiel hydrogène.

C : Concentration (mol/L).

C_0 : Concentration initial (mol/L).

t : Temps (mn).

mG : Masse adsorbé globale (g).

mT : Masse total(g).

RDM : La résistance des matériaux.

DRX : Diffraction des Rayons X.

FTIR : L'analyse infrarouge par transformée de Fourier.

UV-VIS : Ultraviolet visible.

MEB : La microscopie électronique à balayage.

FVZ : Fer a valent zero.

BTEX: Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylènes.

Figure I.1 : Schéma de principe d'une barrière perméable système de porte filtrante(A) et de système de mur continue (B).	03
Figures I.2 : Répartition del'usage des BPR aux USA et Canada selon (A) le type de polluant traité et du type de matériaux utilisés (B) .	09
Figure II.1 : Principe de l'osmose inverse.	14
Figure II.2 : Vue aérienne de la station de lagunage.	16
Figure III.1: Etapes suivies lors de l'élaboration de l'argile.	18
Figure III.2: Etapes suivies lors de l'élaboration des barrières perméables réactives.	20
Figure III.3 : Dispositif utilisé lors des essais de réduction. Ici argile et solution de paranitroaniline(A) et d'acide paranitrobenzoïque(B).	22
Figure III.4 : Dispositif utilisé lors des essais de sorption. Ici argile et solution de paranitroaniline(A) et d'acide paranitrobenzoïque(B).	22
Figure III.5 : Echantillons réalisés pour les tests mécaniques.	23
Figure IV.1: Masses volumiques des matériaux utilisés pour préparer les barrières.	24
Figure IV.2 : Evolution de la masse volumique du composite en fonction du taux et de la nature de l'additif.	25
Figure IV.3 : Exemple de tracé de la contrainte de compression en fonction de la déformation.	25
Figure IV.4: Evolution du module de Young des composites en fonction du taux de l'additif.	26
Figure IV.5: Evolution du module de Young et de la masse volumique en fonction du pourcentage de charbon dans le composite.	26
Figure IV.6: Evolution du module de Young et de la masse volumique en fonction du pourcentage de sciure de bois dans le composite.	27
Figure IV.7: Evolution du module de Young et de la masse volumique en fonction du pourcentage d'argile dans le composite.	27
Figure IV.8: Evolution du débit volumique, de la solution de PNA, en fonction de la nature et du pourcentage d'additif(5%).	28
Figure IV.9: Evolution du débit volumique, de la solution de PNA, en fonction de la nature et du pourcentage d'additif(10%).	28

Figure VI.10 : Evolution du débit volumique, de la solution de APNB, en fonction de la nature et du pourcentage d'additif(5%).	29
Figure VI.11 : Evolution du débit volumique, de la solution de APNB, en fonction de la nature et du pourcentage d'additif(10%).	29
Figure IV.12: Evolution du pH de la solution PNA qui a traversée la colonne du composite.	30
Figure IV.13: Evolution du pH de la solution d'APNB après passage à travers la barrière perméable.	31
Figure IV.14 : Spectres UV-VIS des solutions de PNA et d'APNB après contact avec les matériaux additifs (charbon, sciure de bois et argile).	32
Figure IV.15: Suivi par spectroscopie uv-visible de la réduction de PNA en présence du fer zéro.	33
Figure VI.16 : Modélisation de la cinétique de la réaction de réduction de PNA avec le fer zéro.	33
Figure VI.17 : Modélisation de la cinétique de la réaction de réduction de l'APNB avec le fer zéro.	34
Figure IV.18 : Evolution de la masse globale éliminée (m_G) de p-nitroaniline en fonction de la masse totale traitée (m_T) (5% d'additif).	35
Figure IV.19 : Evolution de la masse globale éliminée (m_G) de p-nitroaniline en fonction de la masse totale traitée (m_T) (10% d'additif).	35
Figure IV.20: Evolution de la masse globale éliminée (m_G) d'acide p-nitrobenzoïque en fonction de la masse totale traitée (m_T) (5% d'additif).	36
Figure IV.21: Evolution de la masse globale éliminée (m_G) d'acide p-itrobenzoïque en fonction de la masse totale traitée (m_T) (10% d'additif).	36
Figure IV.22: Diffractogramme du plâtre.	37
Figure IV.23 : Diagramme de diffraction de l'argile.	38
Figure VI.24: spectre infrarouge de la sciure de bois après rétention de la PNA et de l'APNB.	39
Figure VI.25 : Spectre infrarouge de l'argile après rétention de la PNA et de l'APNB.	39
Figure IV.26 : Morphologie du plâtre utilisé.	40
Figure IV.27 : Morphologie du charbon (A), du charbon après rétention de la PNA (B) et du charbon après rétention de l'APNB (C).	41
Figure IV.28: Morphologie de la sciure de bois (A), de la sciure de bois après rétention de la PNA (B) et de la sciure de bois après rétention de l'APNB (C).	42

Figure IV.29 : Morphologie du l'argile (A), de l'argile après rétention de la PNA (B) et de l'argile après rétention de l'APNB (C).	43
Figure IV.30 : Structures optimisées planes de la p-nitroaniline et du paradiaminebenzene. Méthode utilisée : B3LYP/LanL2DZ.	44
Figure IV.31 : Structures optimisées planes de l'acide p-nitrobenzoïque et de l'acide paraminobenzoïque. Méthode utilisée : B3LYP/LanL2DZ.	44
Figure IV.32 : spectres ultraviolets théoriques de la p-nitroaniline (1) et du paradiaminebenzene (2).	44
Figure IV.33 : Spectres ultraviolets théoriques de l'acide p-nitrobenzoïque(1) et de l'acide paradiaminobenzoïque (2).	45

Tableau I.1 : Les applications les plus courantes des barrières perméables.	4
Tableau I.2: propriétés des adsorbants les plus utilisés.	7
Tableau II.1 : les propriétés physico-chimiques du paranitroaniline et de l'acide paranitrobenzoïque	13
Tableau III.1 : Colonnes plâtre-charbon actif : masses avant après séchage.	20
Tableau III.2 : Colonnes plâtre- sciure de bois : masses avant et après séchage.	21
Tableau III.3 : Colonnes plâtre-argile : masses avant et après séchage.	21
Tableau IV.1 : réduction de la concentration de l'APNB et de la PNA en solution lors des tests préliminaires.	32
Tableau IV.2: taux de réduction de la PNA en fonction du temps.	33
Tableau IV.3: taux d'élimination de la PNA et de l'APNB en fonction de la nature et du taux de l'additif.	37
Tableau VI.4: attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF de PNA.	39
Tableau VI.5 : attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF de APNB.	40

Introduction générale.	01
Première partie : Synthèse bibliographique.	
Chapitre I : La barrière réactive perméable (PRB).	
I.1. Type de barrières perméables réactives :	02
✓ Le système de mur continu ou « continuous wall ».	02
✓ Le système de « Funnel and Gate » ou porte filtrante.	02
I.2. Composition d'une barrière perméable:	03
✓ Les matériaux d'adsorption.	03
✓ Les matériaux de précipitation (réactivité).	03
✓ Les matériaux de dégradation.	04
I.3. Les caractéristiques d'une barrière perméable réactive :	04
✓ La perméabilité.	04
✓ La résistance.	05
✓ La réactivité.	06
✓ l'adsorption.	06
I.4. Mécanismes d'action des barrières perméables	07
✓ Contrôle du pH et précipitation.	07
✓ Oxydoréduction.	07
✓ échange d'ions.	07
✓ Activation biologique.	08
I.5. Implantation des barrières perméables.	08
I.6. Performance des barrières perméables.	09

I.7. Maintenance de BPR.	10
I.8. Les éléments économiques.	11
I.9. Conclusion.	11
 Chapitre II : la pollution de l'eau.	
II.1. Propriétés et comportement des polluants organiques.	12
II.2. Technique de traitement des eaux usées.	13
II.2.1. Traitement physico-chimique.	13
II.2.1.1. Coagulation-Floculation.	13
II.2.1.2. L'osmose inverse.	14
II.2.2. Traitement biologique.	15
II.2.2.1. par boue activée.	15
II.2.2.2. Lagunage.	15
II.2.2.3. Lit bactérien.	16
 Deuxième partie : Etude expérimentale.	
 Chapitre III : matériel et méthode.	
III.1. Les matériaux utilisés.	17
III.1.1. L'argile.	17
III.1.2. Le plâtre.	18
III.1.3. La sciure de bois.	18
III.1.4. Le charbon actif.	18

III.2. Test chimique	18
❖ La méthode de préparation des colonnes.	18
III.3. Tests préliminaires de réduction.	21
III.4. Test préliminaire de sorption.	22
III.5. Essais de rétention/réduction.	22
III.6. Tests mécaniques.	23
Chapitre IV : résultats et discussions.	
IV.1. La masse volumique.	24
IV.2. résistance mécanique.	25
IV.3. Débit volumique.	28
IV.4. Suivi du pH.	30
IV.5. Essais de rétention/dégradation.	31
✓ Tests de rétention.	31
✓ Test de réduction.	32
✓ Essais de rétention/réduction.	34
IV.6. caractérisation	37
IV.6.1. Diffraction des rayons X.	37
IV.6.2. Spectroscopie infrarouge.	38
IV.6.3. Microscopie électronique à balayage.	40
IV.7. simulation théorique.	43
IV.8. Conclusion.	45
Conclusion générale.	46
Annexes.	
Références bibliographique.	
Résumé.	

Introduction générale

L'eau, si commune et si banale, est présente partout : mers, océans, nappes phréatiques et aquifères, glaciers et calottes polaires, rivières et fleuves, etc. L'eau est indispensable à la survie de tout être vivant, animal ou végétal. L'eau est un excellent solvant. Cette propriété explique pourquoi elle est facilement altérable par beaucoup de composés chimiques notamment les aromatiques. En effet, l'activité industrielle, agricole ou domestique génère de plus en plus de pollution. Cependant plusieurs techniques de dépollution des eaux contaminées ont été mises au point.

L'utilisation des Barrières Perméables Réactives (BPR), une technologie récente, semble une voie prometteuse pour la protection des eaux souterraines.

L'objectif de notre travail est l'exploration de quelques paramètres pouvant influencer sur l'efficacité des barrières perméables et réactives. L'originalité de cette étude réside dans les matériaux utilisés (Charbon, Sciure de bois, Argile) pour élaborer ces barrières et dans le type de polluants traités. En effet, nous avons opté pour deux composés nitroaromatiques toxiques, l'acide p-nitrobenzoïque et la p-nitroaniline.

Ce manuscrit sera divisé en deux parties:

✓ La première partie comporte une étude bibliographique. Elle est subdivisée en deux chapitres dont le premier consiste en une synthèse des connaissances sur les Barrières Perméables Réactives (BPR) tandis que le deuxième traite la pollution organique.

✓ La deuxième partie est également divisée en deux chapitres. Un premier chapitre, le chapitre N°III, aborde la partie « matériels et méthodes », dont lequel nous y décrirons les protocoles expérimentaux, le matériel et réactifs utilisés. Un second chapitre, le chapitre N°IV, est consacré aux résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs interprétations.

Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats obtenus ainsi que des perspectives.

Partie I
Synthèse bibliographique

Chapitre I

Barriere perméable réactive

La décontamination des eaux polluées et la sauvegarde des eaux souterraines est, actuellement, un des principaux défis environnementaux. Le nombre de sites contaminés est en constante progression. Lorsque la source de contamination n'est pas localisée ou que le traitement est très coûteux, on fait appel à une technique innovante qui consiste à édifier une barrière perméable réactive.

La barrière réactive perméable (BPR) est une technologie in situ, passive, de remédiations des eaux souterraines contaminées. La barrière perméable contenant le matériau réactif est positionnée perpendiculairement à l'écoulement des contaminants. La BPR est constituée d'une zone perméable et d'un matériau réactif (métaux réducteurs, accepteurs ou donneurs d'électrons, adsorbants, lit bactérien,...) pouvant décomposer les polluants d'une façon microbiologique ou chimique (dégrader, modifier ou adsorber les polluants) [1]. Le panache de contaminants traverse la barrière sous l'effet d'un gradient hydraulique naturel et ne nécessite pas l'utilisation d'un système de pompage pour la récupération des eaux polluées. Cette technologie de protection des eaux souterraines est très rentable. Le fer à valence zéro (FZV) est le réducteur le plus utilisé pour réduire la contamination des eaux souterraines. L'efficacité du fer a été testée à l'échelle laboratoire, pilote et réelle sur une large gamme de polluants. La charge polluante présente dans les eaux souterraines en aval de la barrière est abaissée.

I.1. Type de barrières perméables réactives

Les deux principales configurations de BPR sont les suivantes :

✓ **Le système de mur continu ou « continuous wall »**

Il s'agit d'un mur perméable et réactif sur toute sa longueur. Cette configuration doit intercepter le panache de pollution sur toute sa section. Ce type de configuration à l'avantage de minimiser les perturbations hydrauliques. [2]

✓ **Le système de « Funnel and Gate » ou porte filtrante**

Cette configuration fait converger le panache dépolluant vers des portes, réacteurs de traitement. Elle modifie les écoulements en les faisant converger vers la partie perméable. En revanche, elle offre la possibilité de mieux contrôler les performances de la BPR en termes d'abattement de pollution. Les systèmes d'entonnoir et de grille sont utilisés pour canaliser le panache de contaminants dans une grille qui contient le matériau réactif. Les entonnoirs sont non-perméables, et la conception la plus simple consiste en une seule grille avec des parois étendant des deux côtés. Le principal avantage du système d'entonnoir et de porte est qu'une région inférieure réactive peut être utilisée pour le traitement de la plume, ce qui entraîne un

coût moindre. En outre, si le milieu réactif doit être remplacé, il est beaucoup plus facile de le faire à cause de la petite porte. [3]

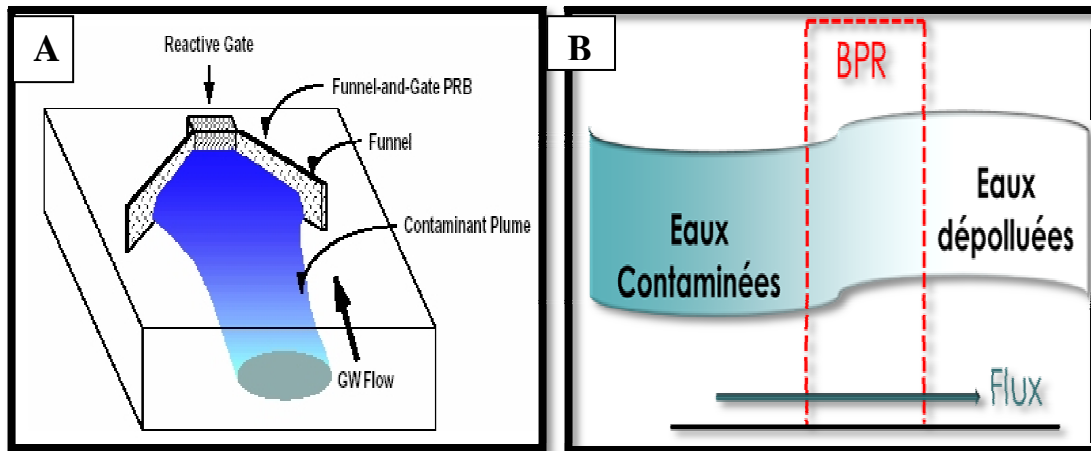


Figure I.1 : Schéma de principe d'une Barrière perméable système porte filtrante(A) et de système mur continu(B).

I.2. Composition d'une barrière perméable

Une BPR est une zone de traitement in situ qui capte passivement et élimine ou décompose les contaminants, ces derniers libérant ainsi l'eau non contaminée [1]. Les méthodes d'enlèvement primaires comprennent: la sorption et la précipitation, la réaction chimique et des réactions impliquant des mécanismes biochimiques [4].

✓ Les matériaux d'adsorption

Les matériaux adsorbants utilisés sont le charbon actif, les zéolites, le gel de silice,...etc. Ces matériaux sont connus pour être d'excellents adsorbants. Une fois saturés, les matériaux adsorbants doivent être changés. Cette technique est essentiellement utilisée pour éliminer les composés organique ou inorganique.

✓ Les matériaux de précipitation (réactivité)

Les matériaux utilisés réagissent avec les contaminants, essentiellement des composés inorganiques. Par exemple, des eaux polluées par des rejets miniers, lixiviats de décharges chargés en métaux lourds tels que le plomb,..., peuvent être traitées grâce un matériau filtrant composé de chaux. De même que le chrome VI peut être réduit en chrome III puis être ainsi immobilisé. Le fer de valence zéro est le matériau réactif le plus utilisé les BPR pour la protection des eaux souterraines [5].

✓ Les matériaux de dégradation

Certains polluants organiques sont dégradés en composés moins ou non toxiques. Par exemple, certains composés organiques chlorés peuvent être dégradés en traversant une zone réactive remplie de granulés ou de limaille de fer en composés organiques correspondants. Les barrières peuvent aussi être remplies de matériaux partiellement composés de nutriments, oxydants, réducteurs ; ce qui crée, selon les besoins, les conditions hydrogéochimiques propices à la biodégradation de certains composés organiques (voir tableau suivant).

Tableau I.1 : Les applications les plus courantes des barrières perméables

Principe de décontamination	Substance polluante	Type de barrière
Réduction Microbiologique	COV, Chlorés, chlorobenzène, nitrate, sulfate	Barrière biologique anaérobie, Barrière de tourbe ou de composte
Réduction chimique	COV, chlorés, Chlorobenzène, nitrate, sulfate	Barrière de fer
Dégradation anaérobie microbiologique	BTEX	Barrière biologique anaérobie avec nitrate/sulfate
Oxydation microbiologique (minéralisation)	BTEX, styrène, légers et huile légère	Barrière biologique aérobie ou Barrière d'air comprimé
Précipitation et/ou réduction de métaux	Métaux	Barrière biologique anaérobie Barrière de fer
Adsorption	Pratiquement toutes les substances	Charbon actif, Barrière de tourbe ou de composte

I.3. Caractéristiques d'une barrière perméable réactive

✓ La perméabilité

La perméabilité d'un matériau (une roche, un tissu, etc.) correspond à son aptitude à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. La perméabilité k s'exprime généralement en Darcy (D). Un darcy ($1 D = 0,97 \times 10^{-12} \text{ m}^2$) correspond à la perméabilité d'un corps continu et isotrope au travers duquel un fluide de viscosité équivalente à celle de l'eau à 20 °C s'écoule à une vitesse de $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ lorsqu'il est soumis à une pression de 1 atm, ce qui correspond à la dimension d'une surface.

Avec :
$$Q = KA \frac{\Delta H}{L} \quad \text{équation n° 1}$$

Q : le débit volumique (m^3/s) filtrant.

Chapitre I : les barrières perméables réactives

K : la conductivité hydraulique ou « coefficient de perméabilité » du milieu poreux (m/s), qui dépend à la fois des propriétés du milieu poreux et de la viscosité du fluide.

A : la surface de la section étudiée (m^2)

Le gradient hydraulique ($i = \Delta H/L$), où ΔH est la différence des hauteurs piézométriques en amont et en aval de l'échantillon, L est la longueur de l'échantillon.

Le terme de conductivité hydraulique (ou coefficient de perméabilité K) est le rapport entre cette perméabilité et la viscosité du fluide (généralement le fluide est l'eau). Plus un milieu est perméable plus le fluide s'écoulera vite. La conductivité hydraulique s'exprime en mètres par seconde ($m \cdot s^{-1}$). La conversion suivante est disponible pour l'eau :

$$10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \cong 10^{-19} \text{ m}^2 \simeq 10^{-7} \text{ D. [6].}$$

✓ La résistance

La résistance des matériaux, aussi appelée RDM, est une discipline particulière de la mécanique des milieux continus permettant le calcul des contraintes et déformations dans les structures des différents matériaux. La RDM permet de ramener l'étude du comportement global d'une structure (relation entre sollicitations, forces ou moments et déplacements) à celle du comportement local des matériaux la composant (relation entre contraintes et déformations). L'objectif est de concevoir la structure suivant des critères de résistance, de déformation admissible et de coût financier acceptable. Lorsque l'intensité de la contrainte augmente, il y a d'abord déformation élastique (le matériau se déforme proportionnellement à l'effort appliqué et reprend sa forme initiale lorsque la sollicitation disparaît), suivie parfois, en fonction de la ductilité (capacité à se déformer sans se rompre) du matériau, d'une déformation plastique (le matériau ne reprend pas sa forme initiale lorsque la sollicitation disparaît, il subsiste une déformation résiduelle), et enfin la rupture (la sollicitation dépasse la résistance intrinsèque du matériau) [7].

Pour effectuer les calculs de validation, il faut passer par une étape de modélisation. Cela consiste à déterminer des valeurs caractéristiques du matériau par des essais mécaniques, en particulier l'essai de traction ou de compression ; on s'intéresse en général à la limite d'élasticité R_e , et au module de Young E .

Loi de Hooke : $\sigma = E \cdot \varepsilon$ équation n° 2

E : module de Young en N/m^2 ou Pa.

ε : pourcentage de la déformation

σ : contrainte ou force exercée par unité de surface.

✓ La réactivité

Une réaction chimique correspond à la transformation d'espèces (molécules, atomes ou ions) en d'autres. Les corps qui réagissent entre eux pour disparaître sont appelés réactifs. Les corps qui sont formés au cours de la réaction sont les produits. Au cours d'une réaction chimique on observe, soit la rupture d'une ou plusieurs liaisons chimiques et la formation de nouvelles liaisons [8]. A titre d'exemple, des anions chlorure et des cations Ag^+ en solution donnent un précipité de chlorure d'argent.

✓ L'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des entités chimiques présentes dans un effluent liquide ou gazeux (adsorbat), se fixent à la surface d'un solide (adsorbant). Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [9]. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

La chimisorption est un phénomène qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une couche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide [10].

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [10]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [11].

La physisorption est rapide et réversible. L'adsorption est très utilisée dans le traitement de l'eau.

Tableau I.2: propriétés des adsorbants les plus utilisés.

Classe	Exemples	Propriétés
Adsorbants carbonés	Charbon actif et graphite	Hydrophobes et apolaires
Adsorbants oxygénés	Alumine activée, gel de silice et zéolithes	Hydrophiles et polaires
Adsorbants polymères	polymères styréniques réticulés	Fonctions polaires et apolaires dans une matrice polymère

I.4. Mécanismes d'action des barrières perméables

Le milieu réactif de la BPR est à l'origine d'un ou plusieurs mécanismes de traitement des eaux souterraines, les quatre procédés basiques, pour le traitement des pollutions sont les suivants :

✓ Contrôle du pH et précipitation

Le contrôle du pH permet de jouer sur la mobilité de nombreux polluants et constitue un paramètre de traitement efficace et la précipitation. Lorsque le pH augmente, il ya précipitation des hydroxydes métalliques. Par contre, la diminution du pH favorise la solubilité des cations métalliques.

✓ Oxydoréduction

L'oxydoréduction est une réaction au cours de laquelle s'effectue un transfert d'électrons entre deux espèces chimiques. Le réducteur cède des électrons : il subit une oxydation. L'oxydant capte des électrons : il subit une réduction.



Certains atomes tels que le carbone, l'azote, l'oxygène, le soufre, le fer ou le manganèse sont des éléments clefs des réactions d'oxydoréduction. La présence de ces éléments dans les eaux peut donc entraîner des réactions d'oxydoréduction et la transformation chimique des polluants. Le fer à valence zéro reste le réducteur le plus utilisé pour le traitement des métaux.

✓ échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants. [13]

✓ **Activation biologique**

Les procédés biologiques mettent souvent en jeu différentes étapes pour la réduction ou la destruction d'un polluant. Les micro-organismes facilitent habituellement les réactions d'oxydo-réduction, en exploitant la dégradation des contaminants [5].

I.5. Implantation des barrières perméables :

Les études de faisabilité doivent nécessairement prendre en compte les étapes suivantes :

- ✓ choix de la méthode de dépollution (mécanisme de fixation/dégradation du polluant) et du milieu réactif ;
- ✓ Mode de contact en continu (colonne) ou discontinu (batch) ;
- ✓ estimation du temps de contact entre la BPR et le panache;
- ✓ calcul de l'épaisseur de la zone réactive.

Les BPR sont généralement installés en creusant une tranchée longue dans le trajet de l'écoulement de l'eau souterraine contaminée. La tranchée est ensuite remplie avec les matières réactives (typiquement de fer, de carbone, ou de calcaire). Le sable peut être mélangé avec le matériau réactif pour faciliter le passage de l'eau à travers la barrière. Après que la tranchée soit remplie de matériau réactif, le sol sera généralement utilisé pour couvrir la barrière la rendant ainsi invisible à la surface [14].

La modélisation de l'écoulement des eaux souterraines est importante pour l'optimisation de la conception d'une BPR. Ainsi, la modélisation permet de simuler le débit, la largeur de la zone de capture hydraulique et le temps de résidence des polluants. Le temps de séjour est le temps que mettent les eaux souterraines contaminées passant par la zone de traitement. Les contaminants présents en dehors de la zone de capture ou qui n'ont pas un temps de séjour assez long ne seront pas correctement traités. La modélisation de l'écoulement des eaux souterraines peut également être utilisée pour les éléments suivants:

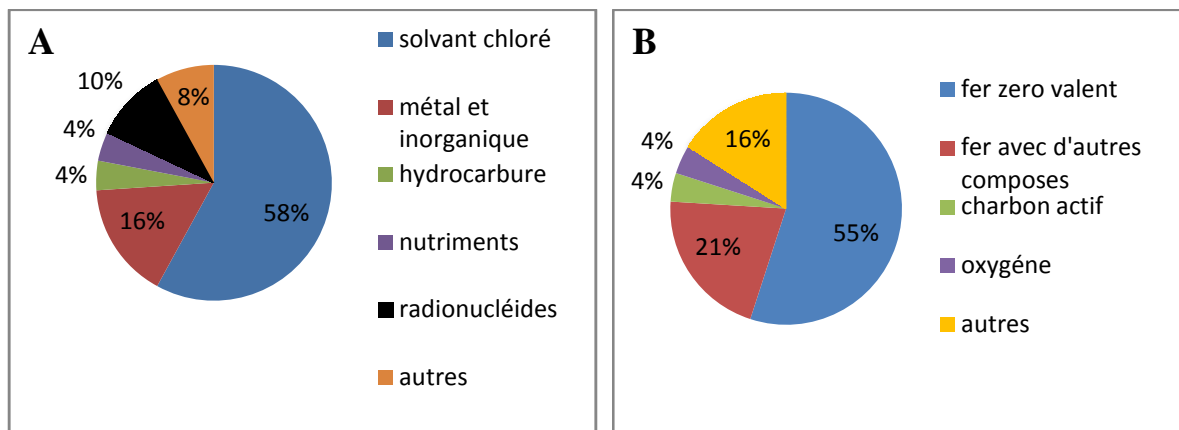
- Détermination de l'emplacement de la BPR,
- Détermination de la configuration adéquate,
- Détermination de la largeur de la cellule réactive,
- Évaluation du risque de débordement, ou du débit à travers les aquifères,
- Fournir des données sur les fluctuations du débit des eaux souterraines (vitesse et direction) pour leurs prises en compte lors la conception,

Chapitre I : les barrières perméables réactives

- L'évaluation des possibilités de dérivation d'écoulement en raison de la porosité réduite,
- Aider à déterminer les emplacements de surveillance de puits et de surveillance des fréquences. [15]

La principale application du concept BPR est de loin la dégradation des solvants halogénés au contact de fer métal, associé ou non à un catalyseur. Les BPR appliquées au traitement des solvants halogénés représentent un peu plus de 55 % des réalisations industrielles américaines et européennes. Rappelons également que la première application industrielle d'une BPR date de 1994 et concerne le traitement d'une pollution aux solvants chlorés par du Fe sur le site Sunnyvale en Californie. Mais la technologie ne s'est réellement développée qu'à partir de 1998-1999[16].

L'Allemagne est le pays européen où la technologie BPR est la plus mise en œuvre avec 14 réalisations. Les Etats-Unis et le Canada ont utilisé la technologie des BPR dans un grand nombre de sites. Le nombre de BPR est évalué à une centaine de réalisations, le groupe ETI (ELECTROELEMENT) a installé à lui seul 58 d'entre elles.



Les figures I.2 : Répartition de l'usage des BPR aux USA et Canada selon (A) le type de polluant traité ou du type de matériaux utilisés (B).

I.6. Performance des barrières perméables :

La performance d'une barrière perméable réactive est directement liée à ses dimensions. La BPR doit intercepter l'ensemble du panache de pollution et doit avoir une perméabilité au moins égale à celle de l'aquifère de manière à ne pas modifier les flux de manière importante. Le réactif de la BPR doit être adapté aux caractéristiques chimiques de la pollution à traiter [17]. L'objectif du suivi des performances est de contrôler si la B P R sera en mesure de traiter efficacement le panache de pollution et n'induirà pas des perturbations

inacceptables pour l'environnement. Cette surveillance s'effectue au cours de la construction, puis durant le fonctionnement de l'installation et enfin après son arrêt. L'organisation de la surveillance se planifie en fonction des propriétés du site, du type de la BPR et des objectifs réglementaires en terme de décontamination. L'organisation comprend :

- les installations de prises d'échantillon,
- les procédures d'échantillonnage et d'analyse,
- la planification des contrôles et leur restitution auprès des autorités.

Les contrôles peuvent être de deux types :

- le respect des exigences réglementaires : ce contrôle vérifie si la BPR conduit à des résultats conformes à ceux exigés.
- le contrôle dans performances hydrogéochimiques de la barrière. Ce contrôle a pour objectif de vérifier si les performances de la BPR concordent avec les prédictions et permettre ainsi d'anticiper des actions correctives.

Les échecs de performance des BPR sont principalement liés à la précipitation de minéraux dans le milieu réactif, au colmatage des pores ; au développement de flux préférentiels et enfin à la perte du contrôle hydraulique de la BPR. Les axes de recherche de ces dix dernières années visent à étudier le comportement des BPR, en particulier les procédés biogéochimiques dans le milieu réactif et les processus qui contrôlent les flux à travers le milieu poreux de la BPR.

Les BPR ont une durée de vie limitée, trente à quarante années. En analysant les PRBs, l'accent a été mis sur les pertes de réactivité et de la perméabilité. Parce que cette technologie est relativement nouvelle, il est encore difficile de prédire la longévité des sites. Selon les hypothèses de contrôle des facteurs, les estimations de la longévité peuvent différer d'un site à un autre [18].

I.7. Maintenance des BPR

La conception de la BPR doit anticiper les procédures à mettre en œuvre lorsque les performances de la barrière se dégradent de manière prévisible (remplacement ou régénération du milieu réactif) en cas de dysfonctionnements de la barrière. Les opérations de maintenance s'inscrivent dans la continuité du plan de surveillance. Les opérations de maintenance sur le matériau réactif peuvent se décomposer comme suit :

- Remplacement de la totalité du matériau réactif,
- Remplacement partiel ou ajout de matériau réactif .Ce cas se présente lorsqu'il y a consommation ou perte d'une fraction du réactif.

I.8. Les éléments économiques :

Les BPR sont, sur le court terme, des techniques de traitements plus économiques que les techniques de « pompage et traitement ». Cependant cette efficacité économique n'a pu être prouvée sur le long terme par manque de données. En effet les premières BPR datent d'une quinzaine d'années alors que le traitement complet d'un panache de pollution par BPR peut durer 40 à 50 ans. En comparant plusieurs sites de traitement par BPR, certains auteurs trouvent que les traitements par BPR présenteraient des coûts inférieurs de 50% à ceux liés aux techniques de « pompage et traitement ». Ces coûts sont variables et peuvent être liés principalement aux paramètres suivants :

- ✓ Profondeur de l'aquifère,
- ✓ Dimensions du panache pollué (profondeur et largeur),
- ✓ Considérations géologiques et géotechniques : les roches et les terrains consolidés augmentent les difficultés de mise en place.

En 1994, les analystes ont estimé le coût de que dans le nettoyage total des eaux souterraines des États-Unis aux environs de 500 à 1000 milliards de dollars US [19].

I.9. Conclusion :

La BPR est une technologie de traitement qui s'inscrit dans une démarche de protection à long terme des ressources hydrauliques. La plupart des BPR ont été conçues pour des durées de 30, 40 et 50 ans.

Les matériaux utilisés dépendent des caractéristiques physico-chimiques des polluants. On distingue les matériaux de sorption comme le charbon actif, les matériaux de précipitation comme le carbonate de calcium et enfin les matériaux de dégradation comme le fer à valence zéro. Actuellement, le FZV est le matériau réactif le plus utilisé car il permet de traiter aussi bien des pollutions organiques que inorganiques. Les performances des barrières dépendent des conditions hydrogéochimiques mais aussi du type de procédé. Les procédés physico-chimiques, lorsqu'ils sont bien dimensionnés, peuvent présenter des rendements épuratoires de plus de 95 % et les procédés biologiques ont globalement des rendements épuratoires moins élevés.

A court terme, la BPR est la technique de traitement la plus économique malgré ses insuffisances relatives telles que le manque de données et le problème de colmatage.

Chapitre II

Pollution de l'eau

La pollution de l'eau représente un sérieux problème pour l'environnement. A cause des rejets déversés dans les rivières, les eaux usées domestiques non épurées représentent la principale source de pollution organique des eaux. La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune.

La pollution chimique est générée par les nitrates ; les phosphates, les composés aromatiques, les composés chlorés, les médicaments humains et animaliers, les détergents, les peintures, les métaux lourds et les acides et la matière organique utilisés dans l'industrie. Les matières organiques sont considérées depuis longtemps comme étant les principaux polluants des milieux aquatiques. La pollution organique est un type de pollution chimique provoquée par les polluants carbonés, comme la matière organique (lisières, boues d'épuration, etc.). Les effets des autres polluants organiques sont très variables suivant leur nature. Certains polluants organiques sont persistant donc biodégradables et d'autres sont persistants (POP) donc non biodégradables.

II.1. Propriétés et comportement des polluants organiques

Le comportement des substances chimiques dans l'environnement dépend de leurs propriétés chimiques et physiques et de la nature de l'environnement. Les propriétés chimiques et physiques sont déterminées par la structure de la molécule et des atomes qui la composent. Des composés peuvent être très peu persistants, peu toxiques et restent immobiles, et donc peu susceptibles de présenter un risque pour l'environnement ou la santé humaine. Par contre, il y a des composés persistants, mobiles et toxiques, auxquels appartiennent les POP toxiques et lipophiles. Les POP sont, par définition, des composés organiques très résistants à la dégradation par des processus biologiques, photolytiques ou chimiques. Les POP sont souvent halogénés, le plus souvent chlorés. La liaison carbone-chlore est très stable et résiste à l'hydrolyse. En outre, plus la molécule comporte des atomes de chlore et d'autres groupements fonctionnels, plus elle devient résistante à la dégradation biologique et photochimique.

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du paranitroaniline et de l'acide paranitrobenzoïque

p-nitroaniline $O_2N-C_6H_4-NH_2$	Acide p-nitrobenzoïque $O_2N-C_6H_4-COOH$
<ul style="list-style-type: none"> -Apparence : poudre jaune orangée cristallisée. -quasiment inodore. - très toxique pour les organismes aquatiques. -Densité : 1,44 g/cm³ -Température d'ébullition 336 °C - Température de fusion 147 0 °C -Solubilité dans l'eau 0,568 g/L à 25 °C -Masse volumique 1,44 g·cm⁻³ - Masse molaire 138,124 ± 0,0062 g/mol 	<ul style="list-style-type: none"> - Apparence : poudre cristalline jaunâtre -Point de fusion : 237 °C -Densité : 1,58 g/cm³ -Point de fusion : 237 °C -Température ébullition : décomposition -Solubilité : 0,42 g/L à 20 °C Masse volumique : 1,61 g·cm⁻³ -Pression de vapeur saturante 2,53×10⁻⁶ mm Hg à 25 °C -Masse molaire : 167,1189±0.0074 g/mol

II.2. Techniques de traitement des eaux usées

Les traitements réalisés en station d'épuration consistent à dégrader et séparer les polluants de l'eau (particules, substances dissoutes, microorganismes). Traiter les eaux demande l'application de techniques diverses. Leurs mises en œuvre peuvent être simultanées ou successives suivant les pollutions mises en jeu dans les eaux à traiter. Ces techniques peuvent être d'ordre physiques, chimiques, ou encore biologiques. Le but étant toujours d'assainir l'eau rejetée ou utilisée afin qu'elle soit compatible avec l'environnement ou l'usage que l'on compte en faire

II.2.1. Traitement physico-chimique

II.2.1.1. Coagulation-Floculation

La coagulation est la déstabilisation de particules colloïdales (des fines particules qui portent des charges négatives) par addition des réactifs chimiques appelés coagulants. La coagulation est utilisée dans le traitement des eaux afin d'agglomérer les particules en suspension entre elles pour les récupérer ensuite par décantation. La coagulation est en fait la première étape du traitement de ces particules en suspension [20]. Entre ces particules en suspension, s'exercent des forces de répulsion électrostatiques qu'il convient d'annuler pour permettre leur agglomération. Les principaux coagulants utilisés sont le sulfate d'aluminium et le sulfate de fer même si d'autres composés chimiques tels que le chlorure d'aluminium ou

encore le chlorure de calcium sont utilisables. Le choix du coagulant dépend des particules à traiter et du rapport rendement/prix souhaité. Une fois ce résultat obtenu, on peut mettre en œuvre la deuxième étape qui est la floculation.

La floculation est l'agglomération de particules déstabilisées en micro floc et ensuite en flocons plus volumineux que l'on appelle flocs. On peut ajouter un autre réactif appelé floculant ou adjuvant de floculation pour faciliter la formation de flocs [21]. La taille des « flocons » obtenus après coagulation n'est généralement pas suffisante et par l'ajout d'un floculant et grâce à une agitation maîtrisée, l'agglomérat obtenu aura une taille suffisante pour sédimenter dans le bassin. Les facteurs qui peuvent améliorer la coagulation-floculation sont le gradient de vitesse d'agitation, le temps et le pH. Le temps est le gradient de vitesse sont importants pour augmenter la probabilité de chocs entre les particules.

II.2.1.2. L'osmose inverse

C'est une technique utilisée dans le traitement des eaux de process ou d'autres traitements comme le dessalage des eaux. L'osmose inverse est le transfert de solvant (eau dans la plupart des cas) à travers une membrane semi-perméable sous l'action d'un gradient de pression. Le principe de l'osmose inverse pour le traitement de l'eau est de faire passer cette eau à travers une membrane ultrafine (jusqu'à 0.001 micron) afin de ne laisser passer que les molécules d' H_2O . Ce procédé très efficace permet d'éliminer de 95% à 99% des particules présentes dans l'eau et d'en diminuer nettement la dureté. L'eau passant à travers cette membrane doit être au préalable bien filtrée afin de ne pas saturer l'osmoseur [22]. Le principe de la pression osmotique appliquée ici concentre les sels dans l'eau restante. On se retrouve alors avec deux compartiments, l'un chargé en sels minéraux et très concentré et un autre compartiment très peu concentré en sels. Avec cette technique, l'on perd en général plus de 25% de l'eau à traiter qui restera très concentrée en élément et devra être traitée à nouveau. La membrane doit quant à elle être remplacée avec le temps, s'usant à force d'utilisation.



Figure II.1 : principe de l'osmose inverse [23].

II.2.2. Traitement biologique

II.2.2.1. Traitement par boue activée

C'est une technique biologique d'épuration des eaux. Elle représente une alternative efficace et relativement écologique (sans utilisation de produits chimiques). C'est une technique d'épuration la plus couramment utilisée. Elle consiste à revaloriser les eaux usées en y introduisant un concentré de bactéries diverses. On ajoute à ce mélange un brassage mécanique qui permet l'oxygénation du tout. Les bactéries mangent les substances polluantes et les transforment en boue [24]. Les bactéries consomment la matière organique et contribuent à l'élimination de l'azote et du phosphate. A la sortie du réacteur, l'effluent passe dans un clarificateur. La boue décantée est séparée en deux flux. L'un rejoint le réacteur (ensemencement) et l'autre est évacué vers la filière des boues [25].

II.2.2.2. Le lagunage

Le lagunage est un système de traitement des eaux qui se sert des mécanismes naturels de l'environnement où l'eau est épurée par des communautés de micro-organismes variés. L'épuration par lagunage naturel repose sur la présence de bactéries aérobies en cultures libres et d'algues. L'oxygène nécessaire à la respiration bactérienne est produit par des végétaux en présence de rayonnement lumineux. Le lagunage est un traitement assuré par une combinaison de procédés aérobies et anaérobies, impliquant un large éventail de micro-organismes (essentiellement des algues et des bactéries). Les mécanismes épuratoires et les micro-organismes qui y participent sont, fondamentalement, les mêmes que ceux responsables du phénomène d'autoépuration des lacs et des rivières [26]. Le lagunage se présente comme une succession de bassins (minimum 2 et généralement 3) peu profonds dits lagunes. La surface et la profondeur de ces lagunes influencent le type de traitement (aérobie ou anaérobie) et confèrent un rôle particulier à chacune d'entre-elles. L'épuration par lagunage consiste à faire passer des effluents d'eau usée par écoulement gravitaire de lagune en lagune où la pollution est dégradée [27]. Les bactéries présentes dans le système consomment la pollution dissoute dans l'eau pour respirer. L'oxygène est produit grâce aux mécanismes photosynthétiques des algues qui poussent et se développent grâce aux engrais qu'apportent les eaux d'égout. Ces eaux traversent trois bassins successifs d'environ un mètre de profondeur. Lors de

l'arrivée dans le premier bassin où les bactéries prolifèrent, la partie organique des eaux usées va être dégradée pour produire des éléments nutritifs. Ces bactéries consomment de l'oxygène et produisent du CO₂. Les particules lourdes décantent dans ce premier bassin et s'accumulent sous forme de boues au fond du bassin. Lors de l'arrivée dans le second bassin, les eaux usées sont en présence de sels nutritifs, du soleil et du CO₂. Le phytoplancton se développe et produit ici de l'oxygène. Les bactéries pathogènes sont éliminées. Le zooplancton se développe dans le troisième bassin. Il se nourrit avec le phytoplancton produit dans le second bassin et de bactéries. Il consomme de l'oxygène. La clarification de l'eau peut être assurée par le développement de petits crustacés.



Figure II.2 : Vue aérienne de la station de lagunage [28].

II.2.2.3. Le lit bactérien

Un lit bactérien est un lit fixe, filtre biologique qui fonctionne sous conditions aérobies essentiellement. Les eaux usées stabilisées sont versées goutte à goutte ou pulvérisées sur le lit. Comme l'eau migre à travers les pores du lit, les matières organiques sont dégradées par la biomasse couvrant le matériau filtrant. Le principe de fonctionnement d'un lit bactérien consiste à faire ruisseler les eaux usées, préalablement décantées sur une masse de matériaux poreux ou caverneux qui sert de support aux micro-organismes (bactéries) épurateurs. Une aération est pratiquée soit par tirage naturel soit par ventilation forcée. Il s'agit d'apporter l'oxygène nécessaire au maintien des bactéries aérobies en bon état de fonctionnement [29].

Etude expérimentale

Chapitre III

Matériel et méthode

III.1. Les matériaux utilisés

III.1.1. L'argile

L'argile désigne une matière rocheuse naturelle à base de silicates et/ou d'aluminosilicates hydratés de structure lamellaire, provenant en général de l'altération de silicates à charpente tridimensionnelle [30].

Dans les sols, les argiles sont liées et forment des agrégats. Les ciments sont principalement la matière organique et les carbonates de calcium du sol. Afin de pouvoir extraire les argiles, il est nécessaire de détruire les agrégats et les ciments qui les lient. Pour ce faire deux méthodes peuvent être utilisées, la méthode physique et la méthode chimique. Dans nous avons opté pour la méthode physique. Pour la préparation des argiles nous avons prélevé 2,4 kg de sol argileux que nous avons traité par les opérations unitaires préliminaires suivantes [31].

Manuellement, le sol sec a été concassé en petits morceaux dans un mortier en porcelaine puis débarrassé des fragments de racines présents dans le sol et laissé à sécher à l'étuve à 80°C durant un weekend.

Le sol a été broyé jusqu'à obtenir une poudre qui a été tamisée avec un tamis de granulométrie de 2mm puis conservée à température ambiante.

La masse de sol obtenue est de 1082g. Une masse de 480g de sol est prélevée et a subi un traitement physique à température ambiante pour extraire la fraction argileuse qu'il contient. A chaque fois, 120g de sol sont agités dans un bécher de capacité 1L contenant 600 mL d'eau distillée durant 16 heures. La vitesse d'agitation était de 200 rpm.

A chaque fois, le contenu des béchers a été réparti en 08 béchers de capacité 100 mL. Les béchers sont agités sous ultrason durant 15 mn. Le contenu de chaque bécher est versé dans une éprouvette de 1000 mL et le volume a été ajusté par ajout d'eau distillée. L'opération a été répétée 4fois. 32 fractions argileuses sont obtenues par une série de siphonage.

La fraction fine est prélevée à 10 cm de profondeur après décantation de 8 heures, correspondant à la décantation des particules de diamètres supérieurs à 2 μ m selon la loi de Stokes. Les opérations de prélèvement et ajustage de niveaux de la solution dans les béchers, $V_{\text{solution prélevée}} = V_{\text{eau ajoutée}}$, se sont poursuivis jusqu'à ce que le surnageant soit clair, ce qui signifie l'absence d'argile dans l'éprouvette.

La masse totale d'argile extraite est 80g. Cela signifie que le sol utilisé contient environ 17% d'argile. En tout, l'opération a duré 3 semaines.



Figure III.1: Etapes suivies lors de la préparation de l'argile. A : décantation B et C : séchage
D : poudre broyée

III.1.2. Le plâtre

Le plâtre désigne principalement un matériau de construction à propriétés isolantes ou ignifuges. Fabriqué industriellement à partir de la matière première rocheuse qu'est le gypse, de formule $\text{CaSO}_4,2 \text{H}_2\text{O}$. Le plâtre que nous avons utilisé dans le cadre de ce travail, destiné pour le bâtiment, est vendu dans le commerce. Nous l'avons utilisé tel quel.

III.1.3) La sciure de bios

La sciure de bois utilisée dans le cadre de ce travail a été récupérée chez un menuisier. Il s'agit d'une sciure de bois rouge ou résineux.

III.1.4) Le charbon actif

Le charbon actif utilisé existe au sein du laboratoire [32].

III.2. Tests chimiques

❖ La méthode de préparation des colonnes

Pour la préparation des colonnes, nous avons utilisé différents matériaux : le plâtre comme matrice (matériau de base) et la poudre de charbon ou la sciure de bois ou l'argile

locale comme additif. Ce sont des matériaux disponibles et de moindre cout. Différents rapports solide/solide ont été testés. Ces rapports varient de 0% à 25 % par pas de 5%. Le pourcentage est calculé comme suit :

$$X \% = \frac{\text{masse de l'additif}}{\text{masse totale(additif+platre)}} 100 \% \quad \text{Équation n° 3}$$

Le mélange solide, contient la matrice, l'additif, la coquille d'œuf ainsi que le réactif. D'abord le tout est bien mixé dans un cristallisateur puis versé dans un autre cristallisateur contenant la solution acide. Le tout est alors versé dans un moule de forme parallélépipédique ou cylindrique. La solution d'acide phosphorique, de pH=3, a été préparée par dilution d'une solution pure de 50% de pureté et de densité $d=1.33$.

Le volume de la solution acide utilisé a été déterminé expérimentalement. Il s'agissait d'utiliser un volume de solution suffisant au mouillage du mélange solide et assurant une prise rapide. Après plusieurs essais, nous avons fixé le volume de la solution acide à 30ml pour une masse solide totale de 38 g et à 57mL pour masse solide totale de 71,8 g. Afin d'améliorer la perméabilité des matériaux composites utilisés nous avons ajouté au mélange solide une quantité de coquilles d'œufs finement broyée. La masse de coquille d'œufs utilisée a été déterminée par calcul. Une mole (100g) carbonate de calcium CaCO_3 réagit avec les ions H_3O^+ pour produire 22.4 L de dioxyde de carbone gazeux, dans les conditions normales de température et de pression. La coquille d'œuf étant constituée d'environ 94% de carbonate de calcium, nous avons calculé la masse de coquille d'œuf nécessaire correspondant aux volumes des blocs ayant servi aux essais de compression ainsi que des colonnes utilisées dans les tests de rétention et/ou de dégradation des molécules organiques.

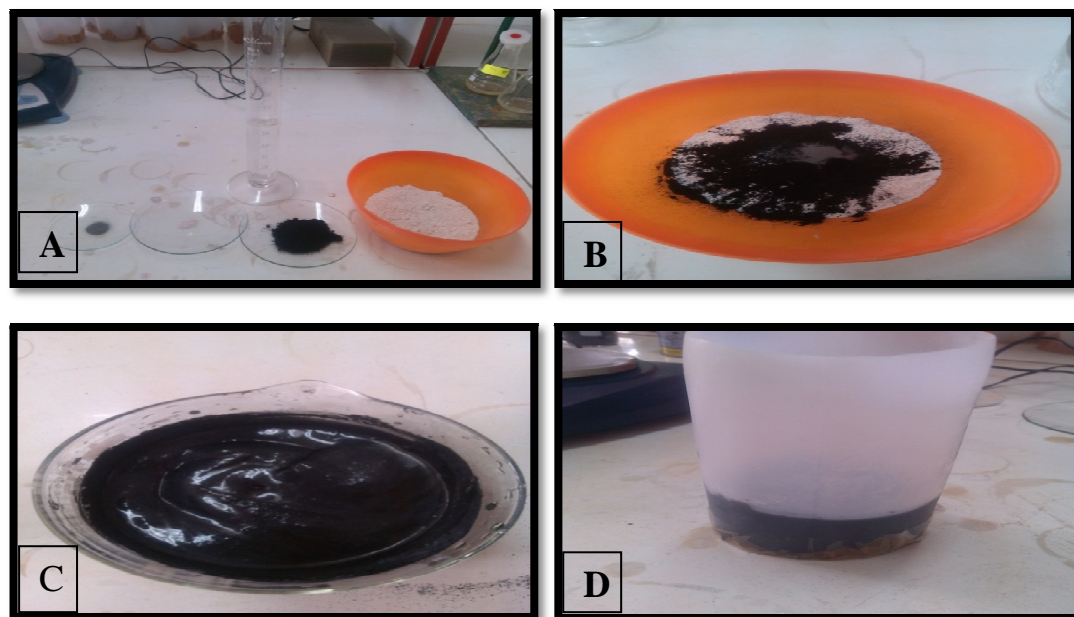


Figure III.2 : Etapes suivies lors de l'élaboration des barrières perméables réactives. A : préparation des différentes fractions, B : mélange des solides, C : mélange solide-solution acide et D : moulage des colonnes.

Les colonnes ont été séchées à l'étuve à une température de 80 °C durant 2h ou bien durant une 12 à 40°C :

Tableau III.1 : Colonnes plâtre-charbon actif : masses avant et après séchage.

D=5,5cm ; h=3,1cm.

additif (%)	m _{Avant séchage} (g)	m _{Après séchage} (g)	Perte de masse %
5	134,12	129,27	3.61
10	131,01	126,50	3.44
15	127,49	123,75	2.93
20	129,02	125,34	2.85
25	124,56	120,87	2.96

Tableau III.2 : Colonnes plâtre-sciure de bois : masses avant et après séchage.

D=5,5cm ; h=3,9 cm.

additif (%)	m_{avant séchage} (g)	m_{après séchage} (g)	Perte de masse %
5	136,7	127,69	6.59
10	143,47	136,41	4.92
15	156,73	148,70	5.12
20	174,31	165,42	5.10
25	171,61	152,13	11.35

Tableau III.3 : Colonnes plâtre-argile : masses avant et après séchage. D=4,5cm ; h=2,2cm.

additif (%)	m_{avant séchage}(g)	m_{après séchage} (g)	Perte de masse %
5	66,67	49,44	25.8
10	60,43	45,56	24.6
15	67,97	49,64	26.9
20	60,02	45,58	24.1
25	59,26	46,10	22.2

III.3. Tests préliminaires de réduction

Dans un erlenmeyer et à température ambiante, un volume de 150ml de la solution PNA, pH=3, de concentration 40 ppm est agité avec 1g de fer en poudre. La vitesse d'agitation est fixée à 120rpm. On prélève 5ml à 0h, 1h, 2h, 3h. On filtre les solutions obtenues et on dose par spectrophotomètre. Les dosages des solutions ont été effectués en partie au sein du laboratoire de recherche de chimie appliquée et génie chimique de l'UMMTO et en partie au sein du laboratoire de pédagogie du département de chimie de la faculté des sciences.



Figure III.3 : Dispositif utilisé lors des essais de réduction.
paranitroaniline (A) et d'acide paranitrobenzoïque (B).

III.4) Test préliminaire de sorption

Dans un erlenmeyer et à température ambiante, un volume de 150ml de la solution PNA ou APNB , pH=3, de concentration 40 ppm est agité avec 0.2 g de charbon, de sciure de bois ou d'argile. La vitesse d'agitation est fixée à 120 rpm. On agite pendant 2 heures et on filtre la solution. On analyse la solution filtrée avec UV et le filtrat avec infrarouge.

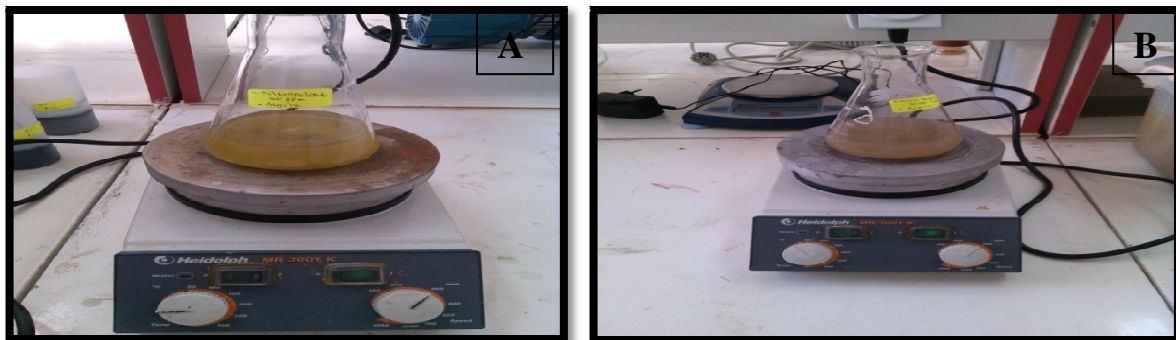


Figure III.4 : Dispositif utilisé lors des essais desorption. Ici argile et solution de paranitroaniline (A) et d'acide paranitrobenzoïque(B) .

III.5) Essais de rétention/réduction

On réalise des colonnes de 5% et 10 % de chacun des matériaux composites. Les colonnes sont disposées au dessus d'entonnoirs en verre et la solution est récupérée dans les éprouvettes graduées. Un volume de solution, entre 200 et 250mL, traverse la colonne. Les fractions de volume de la solution qui traverse chaque colonne sont déterminées par pesée. Le temps correspondant à chaque volume est mesuré. Les fractions volumiques récupérées varient entre 20 et 25 mL Pour chaque fraction, la concentration résiduelle en paranitroaniline et acide paranitrobenzoïque est déterminé par spectrophotométrie. Lors de ces essais seulement deux pourcentages, 5 et 10% d'aditif, sont étudiés.

III.6) Tests mécaniques

Les essais de compression statique ont été réalisés sur une machine électromécanique uni-axiale à enregistrement électronique de marque IDERTEST au sein du laboratoire de pédagogie du département de génie mécanique de la faculté du génie de la construction de l'UMMTO.

Afin d'estimer la résistance mécanique des barrières perméables et réactives élaborées, nous avons préparés une série d'échantillons de formes parallélépipédiques ou cubiques. Deux à trois échantillons ont été préparés pour chaque pourcentage et chaque additif. Après séchage, les dimensions des échantillons ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse à affichage digital.



Figure III.5 : Echantillons réalisés pour les tests mécaniques.

Les caractérisations des échantillons solides par infrarouge à transformée de Fourier ont été réalisées au sein du laboratoire de recherche de physico-chimie des matériaux de l'UMMTO. La microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X ont également été effectuées sur ses échantillons.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Dans ce présent chapitre nous présentons l'essentiel des résultats de l'étude d'évaluation de la performance de matériaux composites élaborés pour retenir et/ou dégrader les molécules aromatiques étudiées. Les propriétés mécaniques, hydrodynamiques et chimiques sont abordées. Les effets du taux et de la nature de l'additif sont également commentés.

IV.1. La masse volumique

La masse volumique est une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau donné par unité de volume. Les masses volumiques des différents matériaux ayant servi à l'élaboration des composites est représenté dans la figure IV.1. On constate que l'argile extraite localement (région de Tizi Nlatha - Ouadhias -Tizi ouzou) possède la plus grande densité suivi par le plâtre et la sciure de bois. Le charbon actif possède la plus petite masse volumique d'entre eux.

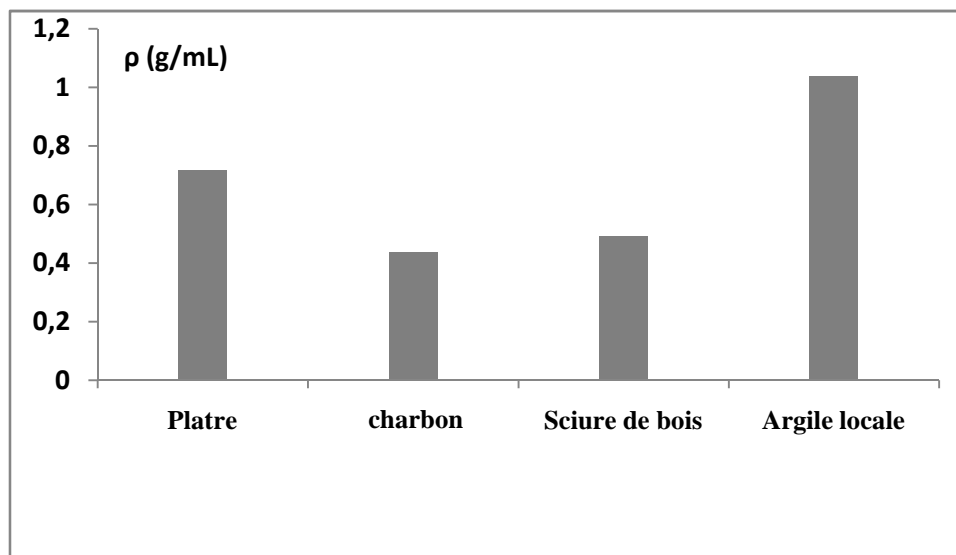


Figure IV.1: Masses volumiques des matériaux utilisés pour préparer les barrières.

La figure IV.2 montre l'évolution de la masse volumique en fonction du pourcentage d'additif présent dans les matériaux composites. On constate que la densité des composites à base d'argile est la plus élevée. Ce résultat est en concorde avec celui de la figure IV.1. Les composites contenant le charbon ou la sciure de bois ont des densités inférieures à celle du plâtre di hydraté ou gypse qui est d'environ 1.1g/mL.

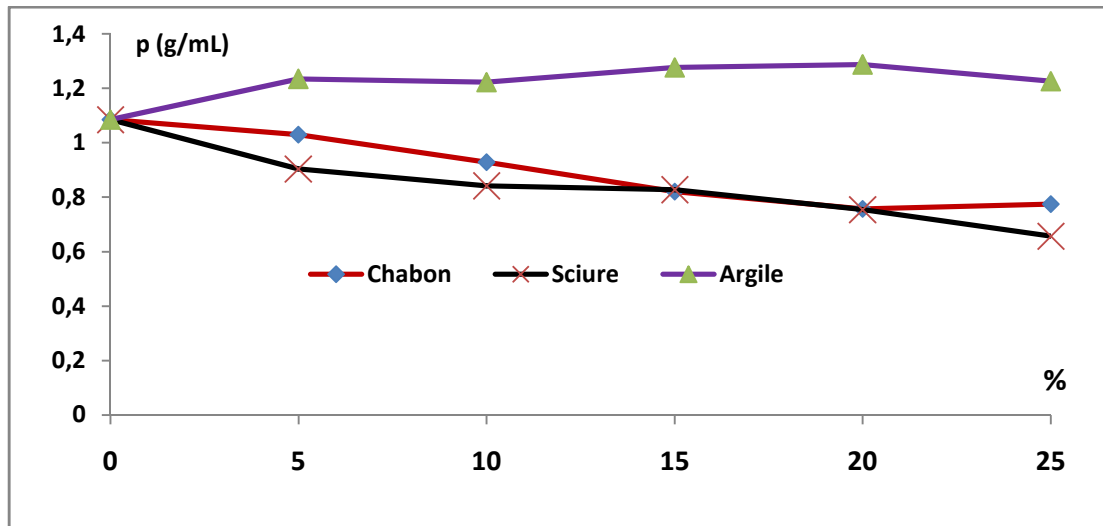


Figure IV.2 : Evolution de la masse volumique du composite en fonction du taux et de la nature de l'additif.

La masse d'eau acidulée utilisée rapportée à la masse totale solide utilisée est plus que suffisante pour hydrater le plâtre-matrice et le transformer en gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les rapports massiques sont soit 71,8 g de masse solide/57 g d'eau acidulée ou bien 38 g de masse solide/30 g d'eau acidulée. Les rapports sont respectivement de 1,25 et 1,26 ; alors que, pour hydrater complètement le plâtre en sulfate de calcium dihydraté dans des conditions stœchiométriques, le rapport massique masse solide/ masse d'eau est égale à 5,3. En conséquence, la masse d'eau étant plus que suffisante, cela permet d'affirmer que la base de la barrière réactive élaborée est constituée essentiellement de gypse.

IV.2. résistance mécanique

Le module de Young appelé aussi module d'élasticité est la constante qui relie la contrainte de traction ou de compression à la déformation relative, exprimée en pourcentage, d'un matériau.

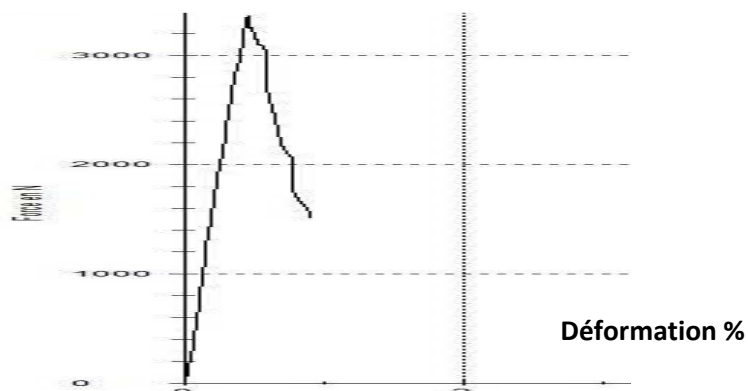


Figure IV.3 : Exemple de tracé de la contrainte de compression en fonction de la déformation

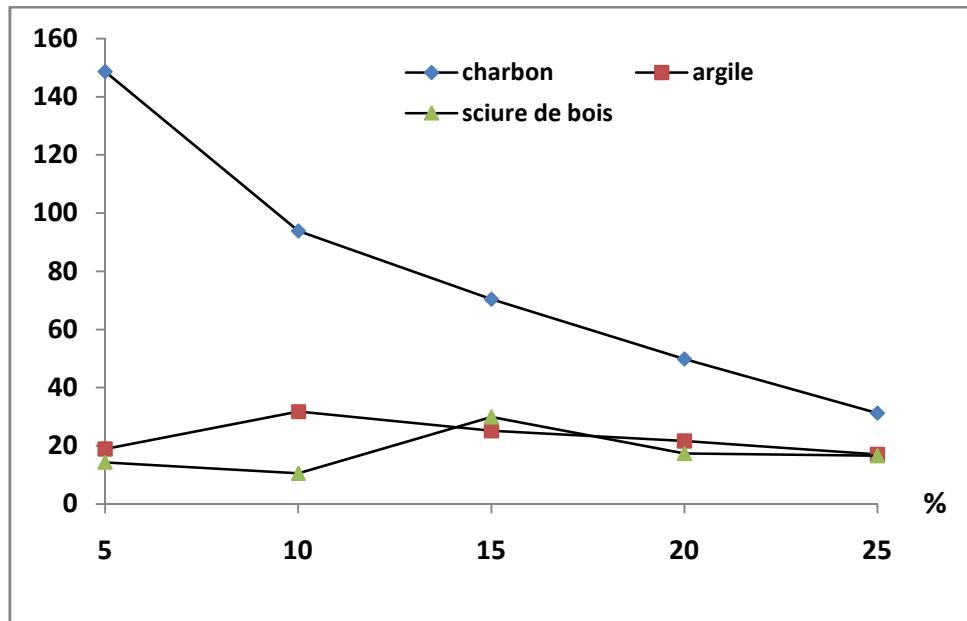


Figure IV.4: Evolution du module de Young des composites en fonction du taux de l'additif.

On remarque que les composites faits à base de plâtre et de charbon sont plus résistants comparativement aux cas où l'additif est d'argile ou de sciure de bois. Les valeurs du module de Young varient entre 10,5 et 32 MPa. Il semble, d'après les résultats expérimentaux, qu'il n'y a pas de relation directe entre les valeurs du module de Young et le pourcentage de l'additif dans les cas de la sciure de bois ou de l'argile. En revanche, dans le cas du charbon, plus le pourcentage augmente moins le composite est résistant. Cependant, on peut conclure que les barrières faites à base de plâtre et charbon sont les plus résistantes.

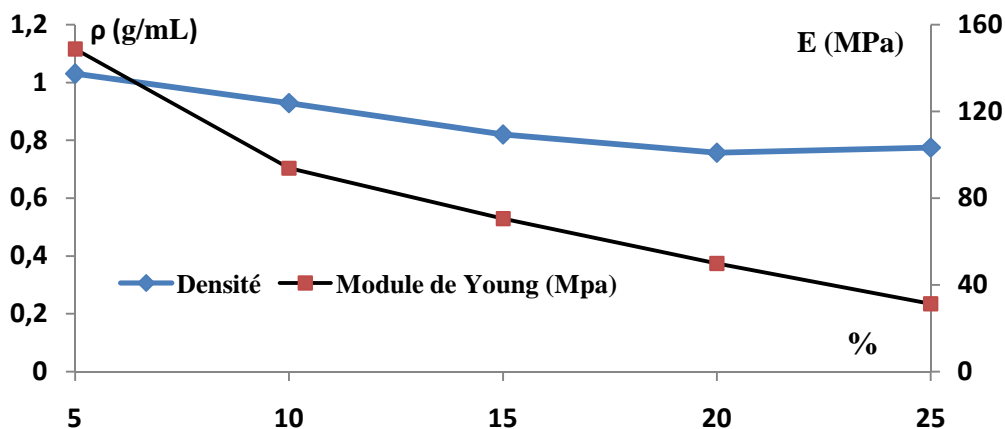


Figure IV.5: Evolution du module de Young et de la masse volumique en fonction du pourcentage de charbon dans le composite.

D'après la figure IV.5, la masse volumique et le module de Young sont directement proportionnels. De plus, à chaque fois que la densité diminue le matériau devient moins résistant.

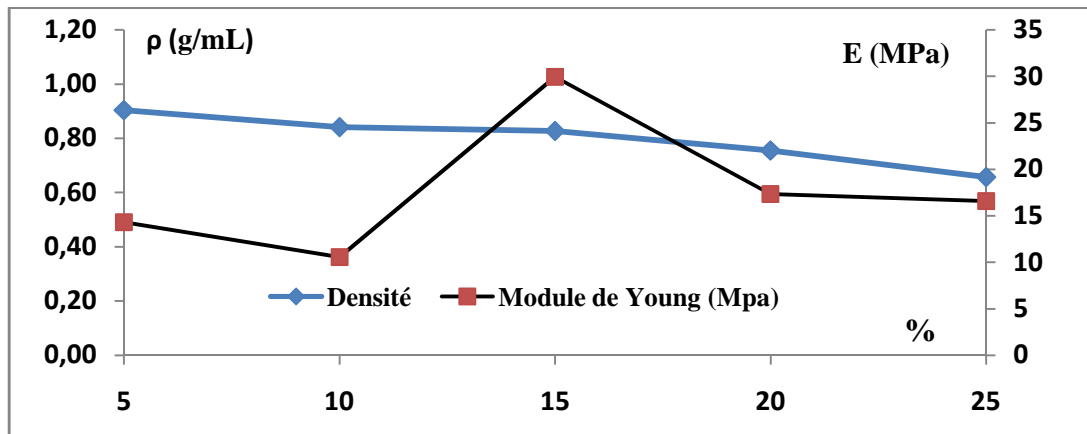


Figure IV.6: Evolution du module de Young et de la masse volumique en fonction du pourcentage de sciure de bois dans le composite.

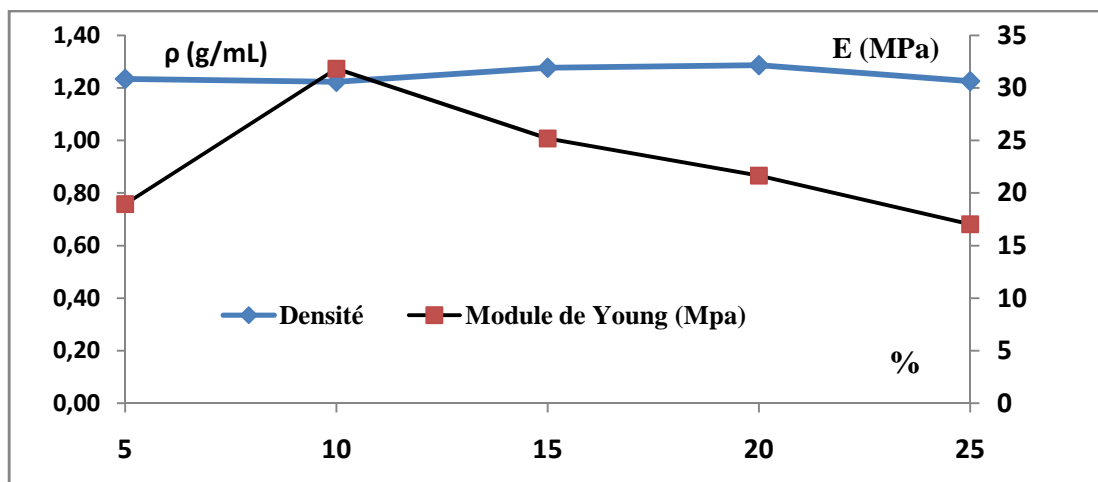


Figure IV.7: Evolution du module de Young et de la masse volumique en fonction du pourcentage d'argile dans le composite.

D'après les figures IV.6 et IV.7, les résultats montrent que la densité reste pratiquement constante dans les cas des composites plâtre/argile et diminue légèrement dans les cas des composites plâtre/sciure de bois. En revanche il n'ya pas de relation directe entre densité, pourcentage de l'additif et résistance mécanique des composites.

IV.3. Débit volumique

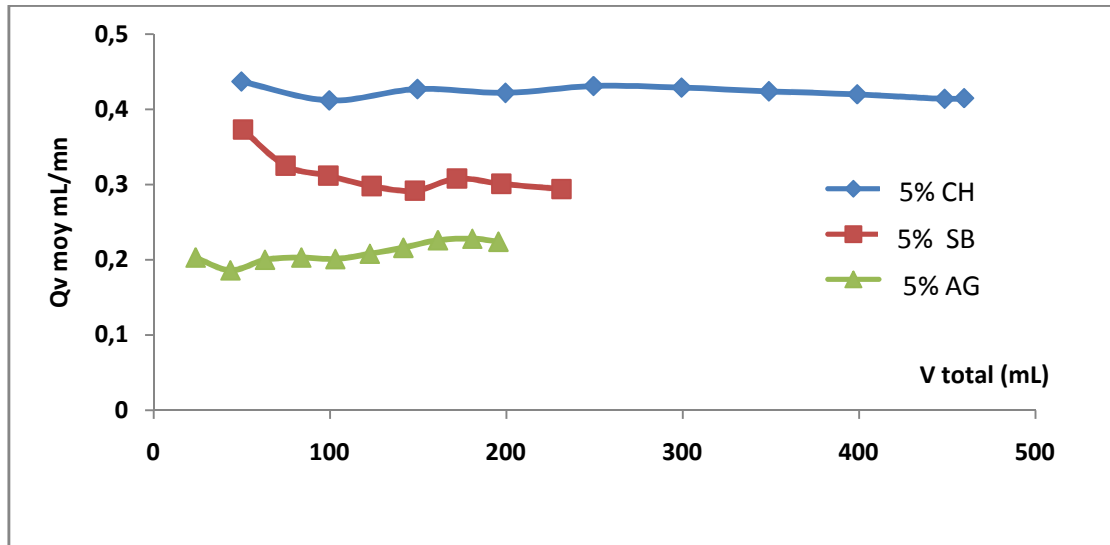


Figure IV.8: Evolution du débit volumique, de la solution de PNA, en fonction de la nature et du pourcentage d'additif (5%).

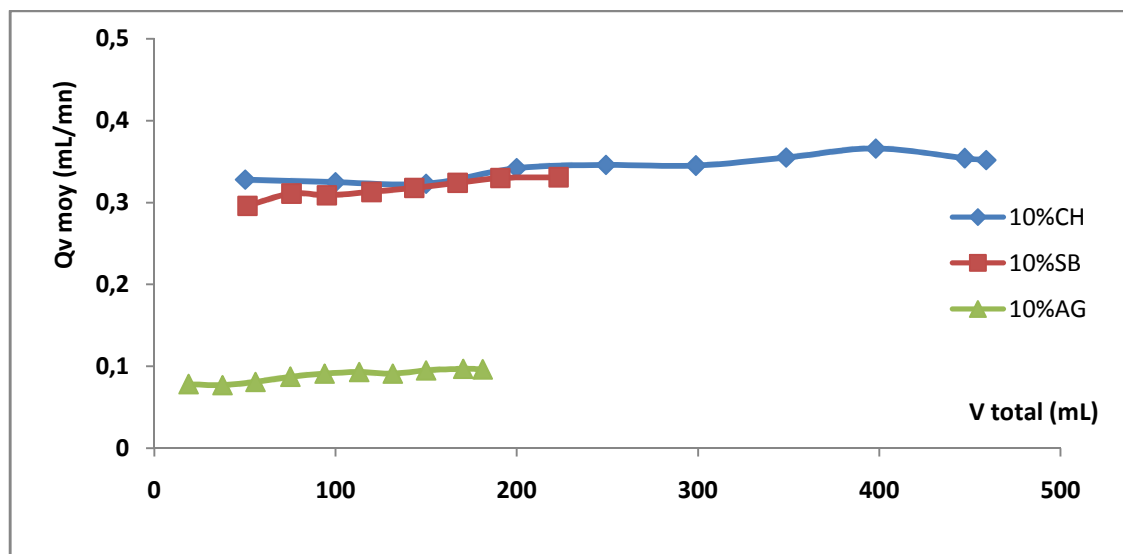


Figure IV.9 : Evolution du débit volumique, de la solution de PNA, en fonction de la nature et du pourcentage d'additif (10%).

Le suivi des débits volumiques des solutions de PNA ayant traversé les colonnes de composites permet de noter quelques différences notables à savoir :

- Les débits volumiques sont plus importants dans le cas des composites faits à base de plâtre et de charbon, mais restent supérieurs à ceux enregistrés dans le cas des composites plâtre-sciure de bois ou plâtre-argile,

Chapitre IV : résultats et discussions

- Les débits volumiques sont relativement stables concernant les composites plâtre-charbon et une augmentation légère est enregistrée dans le cas des composites plâtre-argile,
- Dans le cas de l'argile, les débits volumiques sont les plus faibles.
- Dans le cas des composites plâtre-charbon le débit volumique moyen baisse considérablement lorsque le taux de charbon passe de 5 à 10%. La même remarque est valable pour les composites plâtre-argile.
- ses constatations prouve la perméabilité de la barrière.

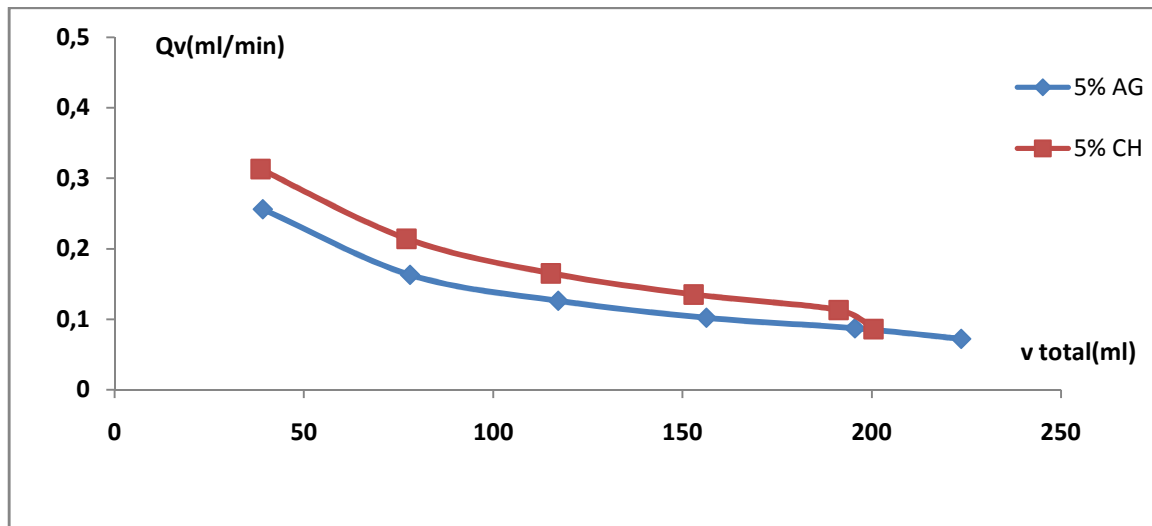


Figure IV.10 : Evolution du débit volumique, de la solution d'APNB, en fonction de la nature et du pourcentage d'additif dans la barrière.

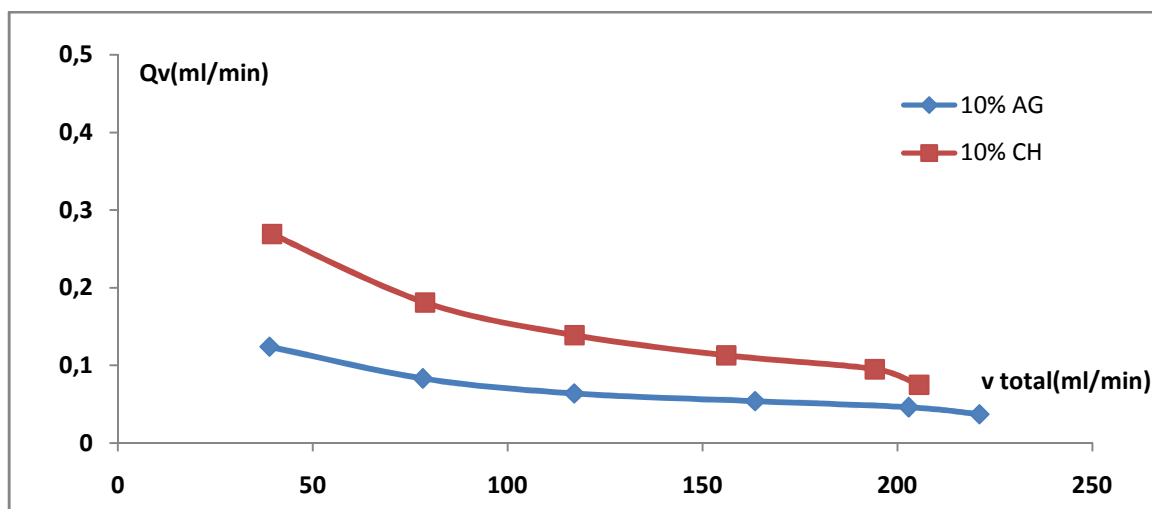


Figure IV.11 : Evolution du débit volumique, de la solution d'acide paranitrobenzoïque, en fonction de la nature et du pourcentage d'additif dans la barrière.

L'allure des courbes de débits volumiques en fonction des volumes de solutions d'acide p-nitrobenzoïque ayant traversé les composites diffèrent beaucoup de celles obtenues dans le cas des solutions de p-nitroaniline. L'étude de ces courbes nous permet de relever les observations suivantes :

- L'allure des courbes est identique indépendamment de la nature de l'additif et des taux utilisés pour élaborer les composites,
- Les débits volumiques dans le cas des composites obtenus dans le cas des composites à base de platre-charbon sont supérieurs à ceux obtenus dans le cas des composites platre-argile,
- Les débits volumiques baissent lorsque les taux d'additifs passent de 5 à 10%,
- La baisse des débits volumiques pourrait suggérer un colmatage graduel des pores des composites traversés par des solutions synthétiques d'acide p-nitrobenzoïque. Le colmatage des pores initialement présents pourrait dans les composites peut s'expliquer par des phénomènes de précipitation, de complexation,...etc.

IV.4. Evolution du pH

Le potentiel hydrogène est un élément important pour définir le caractère agressif ou incrustant d'une eau. De plus certaines réactions d'oxydoréductions se déroulent en milieu acide tandis que d'autres en milieu alcalin. La réaction de réduction de Bechamp se déroule en milieu acide.

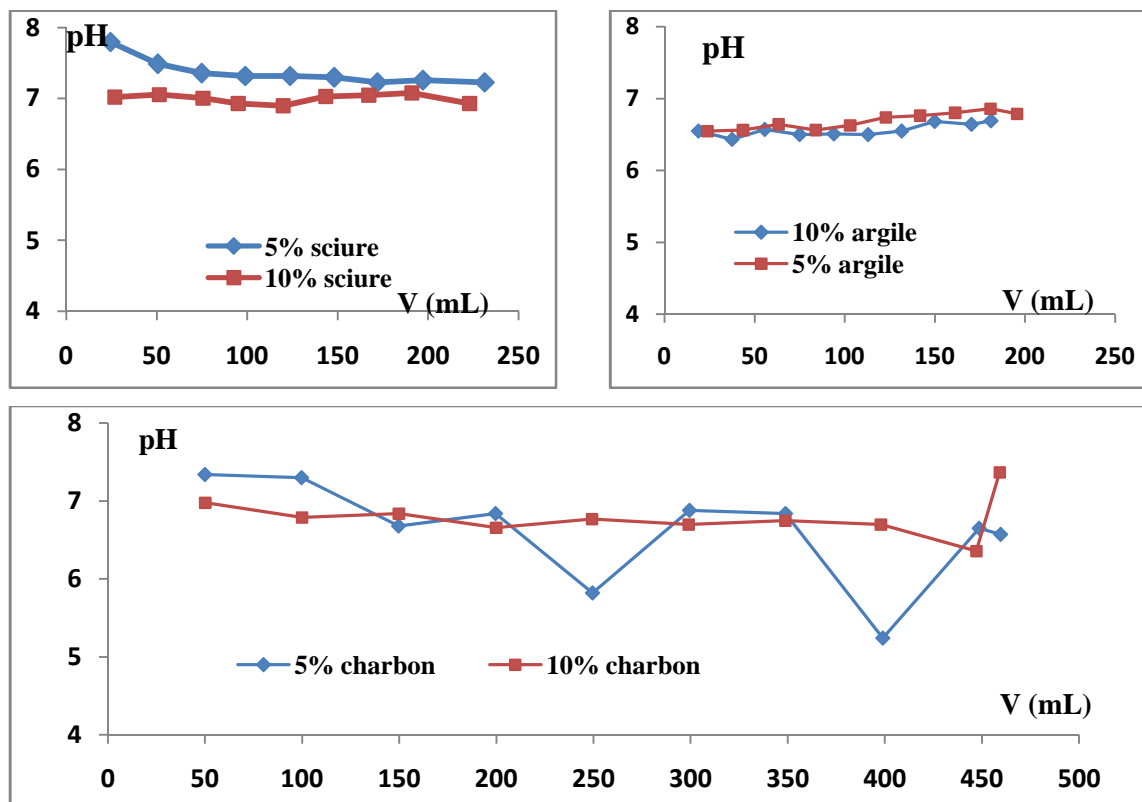


Figure IV.12: Evolution du pH de la solution effluente qui a traversée la colonne du composite.

La mesure du pH des solutions de PNA traitées après passage à travers les BPR fait ressortir quelques observations qui peuvent être résumées comme suit :

- Plus le taux de sciure de bois dans la BPR est élevé plus la solution devient acide
- Plus le taux d'argile dans la BPR est élevé plus la solution devient moins acide
- Il n'y a pas de relation évidente de cause à effet entre le taux de charbon et l'acidité de solution traitée
- Les valeurs de pH des solutions traitées demeurent conformes aux normes de rejet (5,5-8,5) prévues par la réglementation algérienne [décret exécutif n°06-141 du 19 avril 2006].

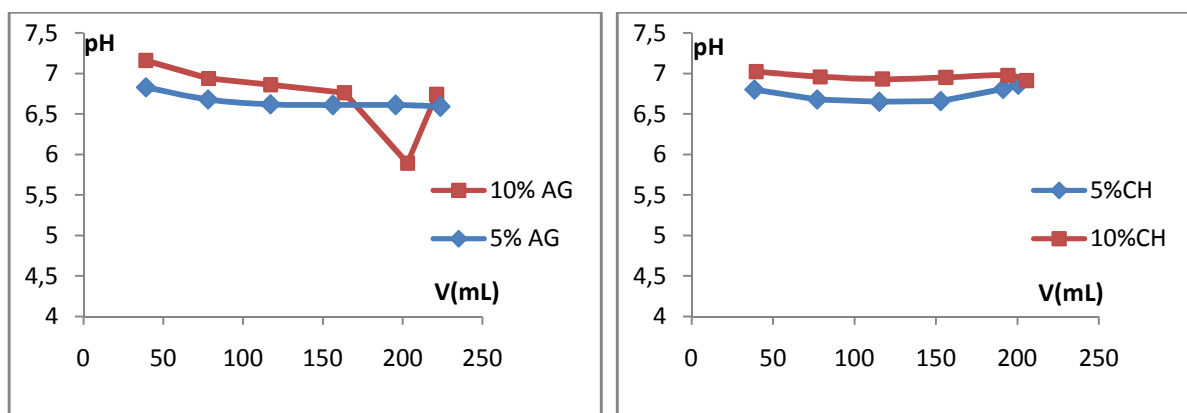


Figure IV.13: Evolution du pH de la solution d'acide paranitrobenzoïque après passage à travers la barrière perméable.

Le suivi du pH de la solution d'acide APNB après passage à travers la barrière montre que les valeurs de pH sont proches de 7. Dans le cas des composites à 10% d'additif, les valeurs de pH sont relativement plus élevées mais elles restent conformes aux normes des rejets liquides (entre 6,5 et 7,2).

IV.5. Essais de rétention/dégradation

✓ Tests de rétention

Dans la figure IV.14 sont présentés les spectres uv-visible des solutions de PNA et de l'APNB à différents temps de contact. On constate la diminution de l'intensité des pics d'absorption caractéristiques des deux molécules après contact avec les matériaux additifs utilisés. Cela confirme la baisse de la concentration molaire de la solution dans les deux cas. On peut conclure que nous sommes en présence d'un phénomène de sorption. Les conditions opératoires dans lesquelles se sont opérés les tests préliminaires de rétention sont les suivants : Volume de la solution de PNA ou d'APNB 150 ml, Concentration initiale 40ppm,

masse d'additif 0,2 g, température ambiante, vitesse d'agitation 120 rpm et temps de contact 2H. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau IV.7. D'après les résultats expérimentaux présentés dans le tableau IV.7, l'argile seule est l'adsorbant le moins performant pour retenir les composés aromatiques étudiés.

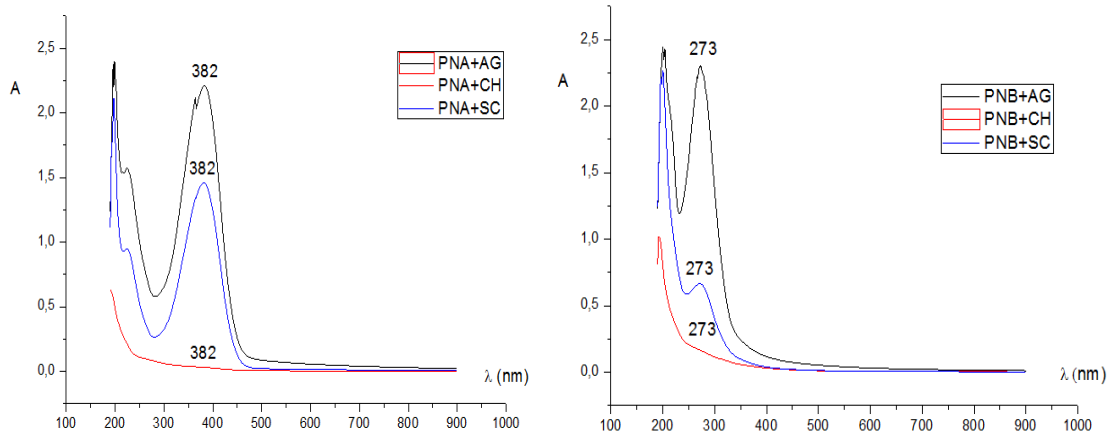


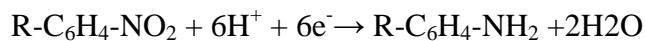
Figure IV.14 : Spectres UV-VIS des solutions de PNA et d'APNB après contact avec les matériaux additifs (charbon, sciure de bois et argile)

Tableau IV.1 : Réduction de la concentration de l'APNB et de la PNA en solution lors des tests préliminaires.

	Taux de rétention (PNA)	Taux de rétention APNB
Argile	36.62%	34.11%
Sciure de bois	66.22%	67.65%
Charbon	99.30%	95.99%

✓ Test de réduction

La réduction de la p-nitroaniline en paradiamine benzène avec des particules de Fer zéro. Le Fer a été utilisé comme agent réducteur. Le spectre UV-VIS a été utilisé pour étudier la réduction de p-nitroaniline en paradiamine benzène. Lors de la réduction, la couleur de la solution passe du jaune à l'incolore.



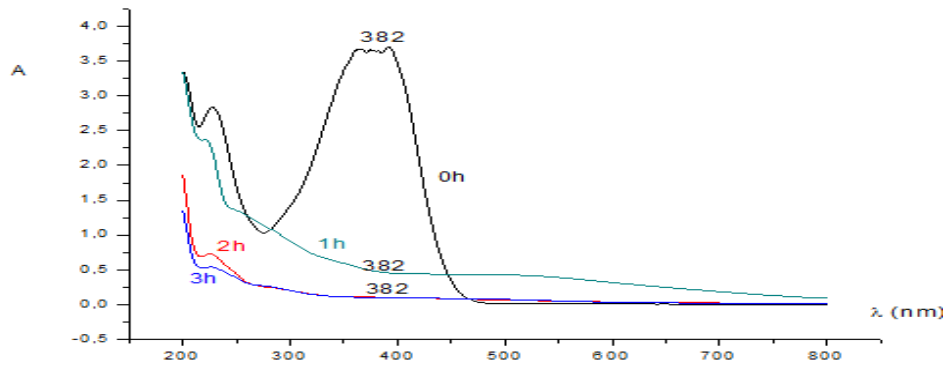


Figure IV.15: Suivi par spectroscopie uv-visible de la réduction de PNA en présence du fer zéro.

La figure I.15 montre la diminution du pic d'absorbance à 382 nm caractéristique de la p-nitroaniline et sa disparition après 02 heures de réaction.

Tableau IV.2: Taux de réduction de la paranitroaniline en fonction du temps.

Temps (H)	0	1	2	3
Taux de réduction	0	88.58	98.14	98.37

La modélisation de cinétique de réduction montre que la réaction de réduction de la p-nitroaniline et d'acide nitro benzoïque peuvent être décrites par le modèle de pseudo-premier ordre.

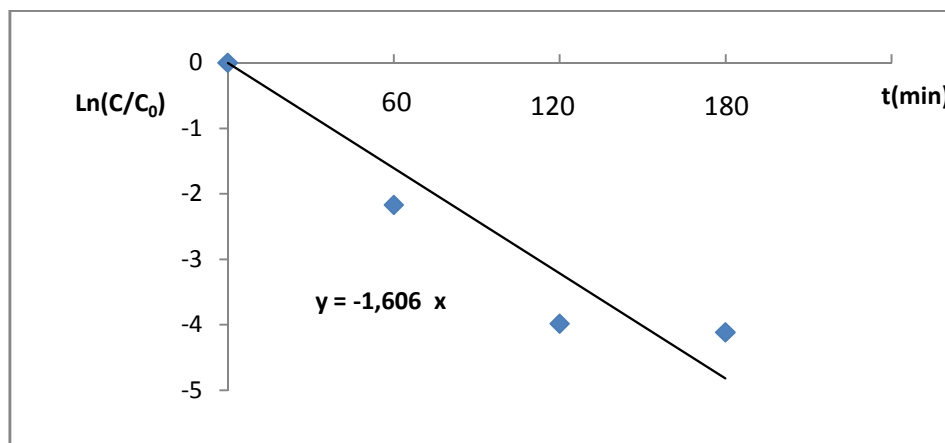


Figure IV.16 : Modélisation de la cinétique de la réaction de réduction de PNA avec le fer zéro.

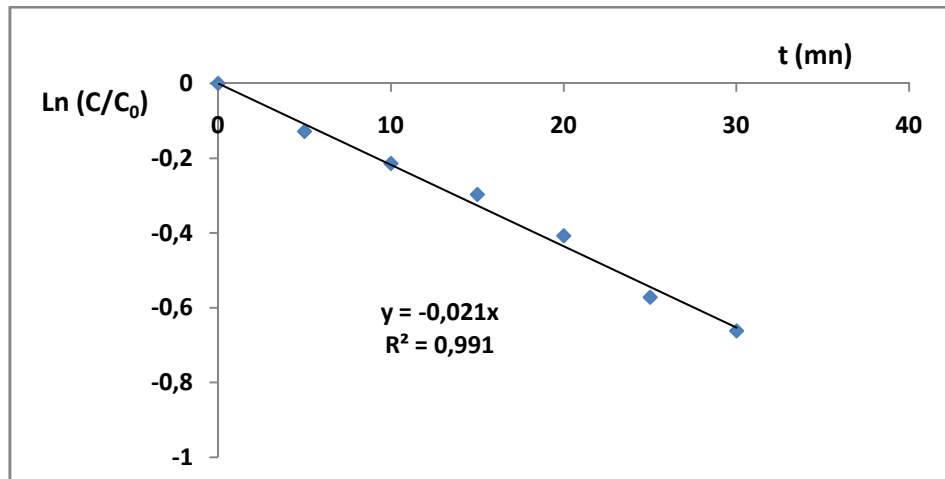


Figure IV.17 : Modélisation de la cinétique de la réaction de réduction de l'APNB avec le fer zéro.

La pente de la courbe $\ln C/C_0 = f(t) = -kt$ permet de déterminer la constante de vitesse apparente (k) de la réaction de réduction des molécules étudiées.

$$k_{\text{PNA}} = 1,606 \text{ h}^{-1} = 0,026 \text{ mn}^{-1}$$

$$k_{\text{APNB}} = 0,021 \text{ mn}^{-1}$$

on constate que les constantes de vitesses sont de même ordre de grandeur.

La performance du fer zero valent (FZV) dépend de facteurs intrinsèques liés à sa granulométrie, sa pureté ou à fait qu'il soit couvert de film d'oxyde Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO(OH) . Mais aussi de la composition chimique de la solution (cation et anion) et du pH ou de l'oxygène dissout qui favorisent ou inhibent sa corrosion.

✓ Essais de rétention/réduction

Les courbes IV.18, IV.19, IV.20, IV.21 présentent les résultats expérimentaux des essais réalisés sur les différentes barrières perméables. Tout d'abord, nous remarquons que les taux d'élimination des deux composés nitroaromatiques par les composites, faits à base de plâtre et de charbon, sont supérieurs à 99% et ce pour les deux taux expérimentés. Ce résultat était attendu connaissant l'affinité du charbon actif pour les composés organiques.

Les taux globaux d'élimination enregistrés dans le cas des composites à base de plâtre-sciure de bois traversés par des solutions synthétiques de p-nitroaniline sont proportionnels aux taux de sciure de bois utilisés pour élaborer ces composites. Un effet analogue est également constaté dans le cas des composites à base de plâtre et d'argile. Toutefois l'augmentation du taux d'élimination n'évolue pas de la même façon dans les deux cas ; en effet l'évolution des rendements d'élimination sont plus net dans le cas de la sciure de

bois. L'allure des courbes représentant la masse de PNA éliminée, dans le cas de composites plâtre-scierie de bois, laisse apparaître un palier ; ceci pourrait suggérer la saturation de la BPR.

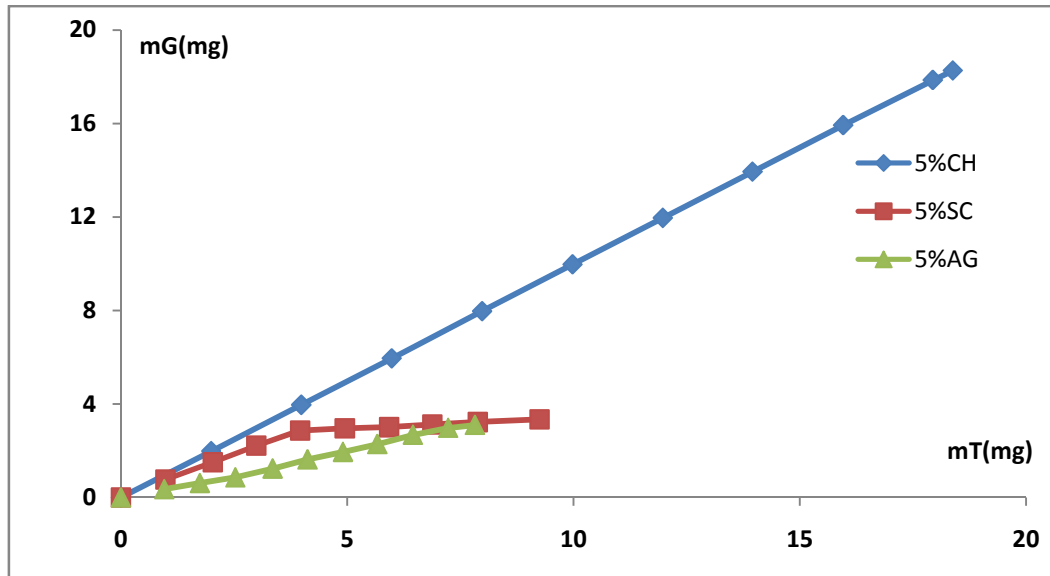


Figure IV.18: Evolution de la masse globale éliminée (m_G) de p-nitroaniline en fonction de la masse totale traitée (m_T) (5% d'additif).

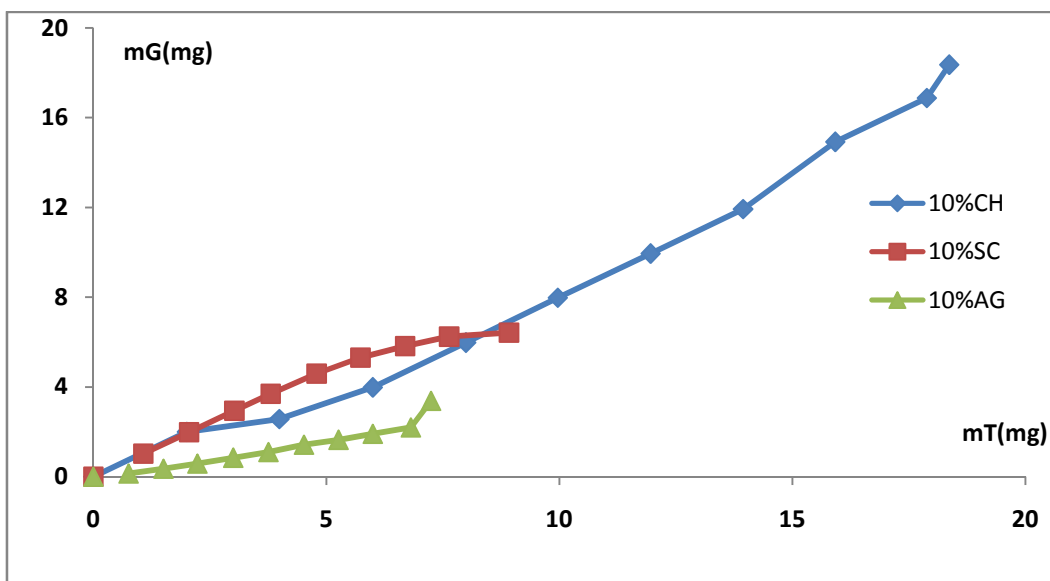


Figure IV.19 : Evolution de la masse globale éliminée (m_G) de p-nitroaniline en fonction de la masse totale traitée (m_T) (10% d'additif).

Dans le cas de l'acide p-nitrobenzoïque, nous présentons seulement les résultats de rétention/dégradation des composites faits à base de plâtre-charbon et ceux à base de plâtre-argile. Hormis les résultats toujours performants du charbon, on constate que les composites

contenant l'argile sont très efficaces. En effet, les rendements d'élimination obtenus sont très appréciables d'autant plus qu'il s'agit d'une argile qui n'a subi aucun traitement préalable (voir tableau I.1). Dans les conditions opératoires utilisées (volume traité, débits, concentration initiale, $\text{pH} = 3.8$), aucun effet de saturation n'a été enregistré.

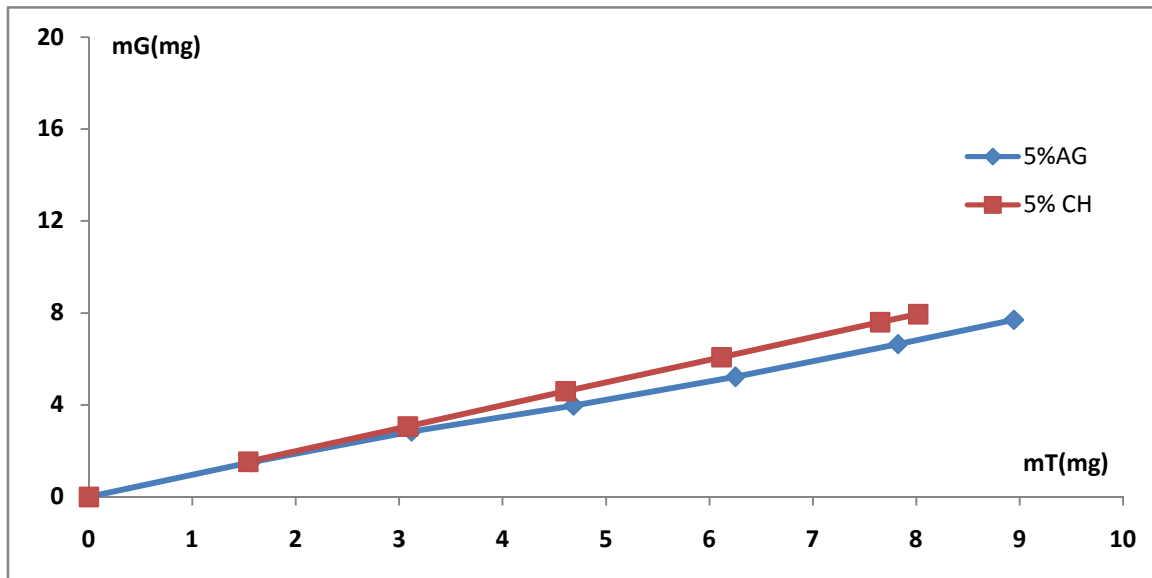


Figure IV.20 : Evolution de la masse globale éliminée (m_G) d'acide p-nitrobenzoïque en fonction de la masse totale traitée (m_T) (5% d'additif).

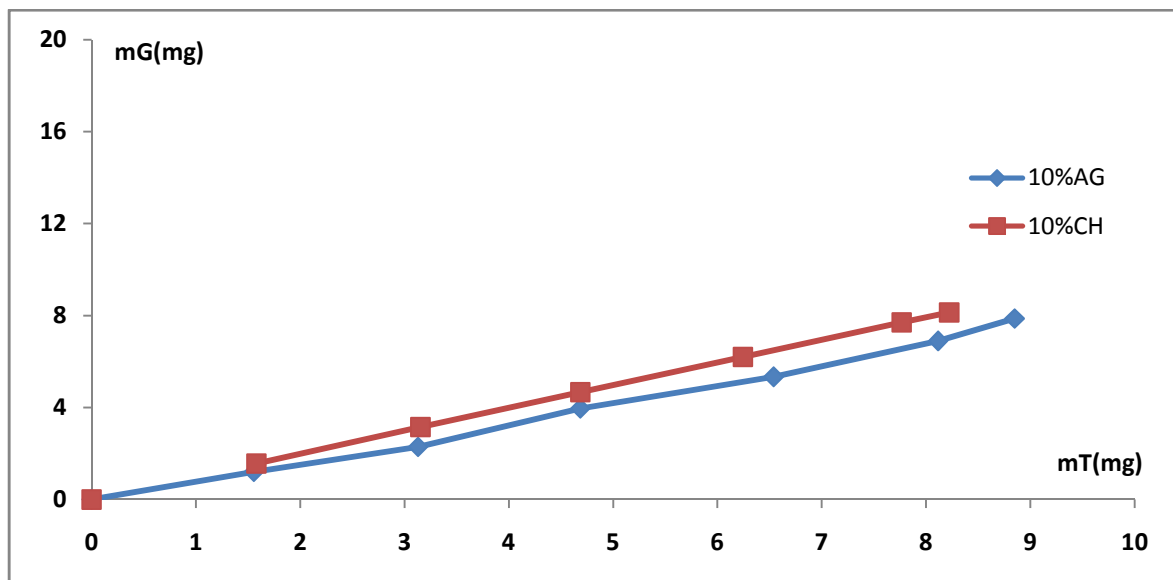


Figure IV.21 : Evolution de la masse globale éliminée (m_G) d'acide p-nitrobenzoïque en fonction de la masse totale traitée (m_T) (10% d'additif).

Tableau IV.3: Taux d'élimination de la PNA et de l'APNB en fonction de la nature et du taux de l'additif.

	5% d'additif		10% d'additif	
	PNA	APNB	PNA	APB
charbon	99,37%	99,51%	99,94%	99,57%
Sciure de bois	36,29%		72%	
Argile	39,64%	87,94%	46,67%	90,44%

La réaction de réduction au cours de laquelle le groupement nitro est réduit en groupement amine est catalysée par les ions H^+ . L'acidité des solutions traitées étant plus forte dans le cas des solutions d'acide p-nitrobenzoïque, cela explique en partie les taux d'élimination de l'APNB obtenus comparativement à ceux de de la p-nitroaniline.

IV.6. Caractérisation

IV.6.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse fondée sur l'interaction des rayons X et la matière. Elle permet la caractérisation fine des matériaux cristallisés massifs ou sous forme de poudre. Les diagrammes de diffraction ont été traités à l'aide du logiciel High score plus. Le diffractogramme de la matrice utilisée est présenté par la figure IV.22 et 23. Le diffractogramme montre que le plâtre utilisé est bien cristallisé. La formule globale est $CaSO_4, 1/2H_2O$ qui cristallise dans un système hexagonal compact.

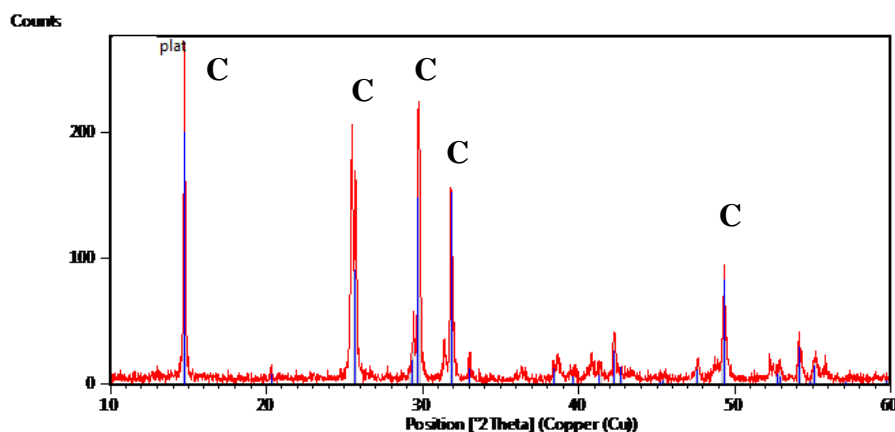


Figure IV.22: Diffractogramme du plâtre(C : $CaSO_4, 1/2H_2O$).

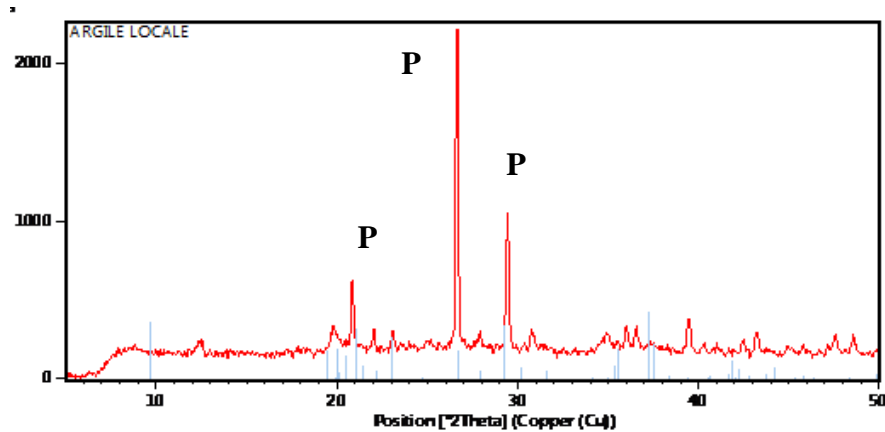


Figure IV.23 : Diagramme de diffraction de l'argile(P : prophyllite).

Le diffractogramme de l'argile locale utilisée montre qu'elle est constituée d'une phase majoritaire, la prophyllite. Sa formule globale est $Al_8O_{48}Si_{16}H_8$ qui cristallise dans un système monoclinique. La raie caractéristique de la silice est également présente.

IV.6.2. Spectroscopie infrarouge

L'analyse infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) de l'argile, de molécule PNA et APNB adsorbée sur l'argile, ce dernier nous a permis de mettre en évidence les principaux groupements présents. Leurs caractéristiques sont représentées dans les figures et le tableau indique les positions des bandes.

L'analyse infrarouge par transformée de Fourier de la paranitroaniline adsorbée sur la sciure de bois. Ce dernier nous a permis de mettre en évidence les principaux groupements présents. Leurs caractéristiques sont représentées dans les figures et le tableau indique les positions des bandes.

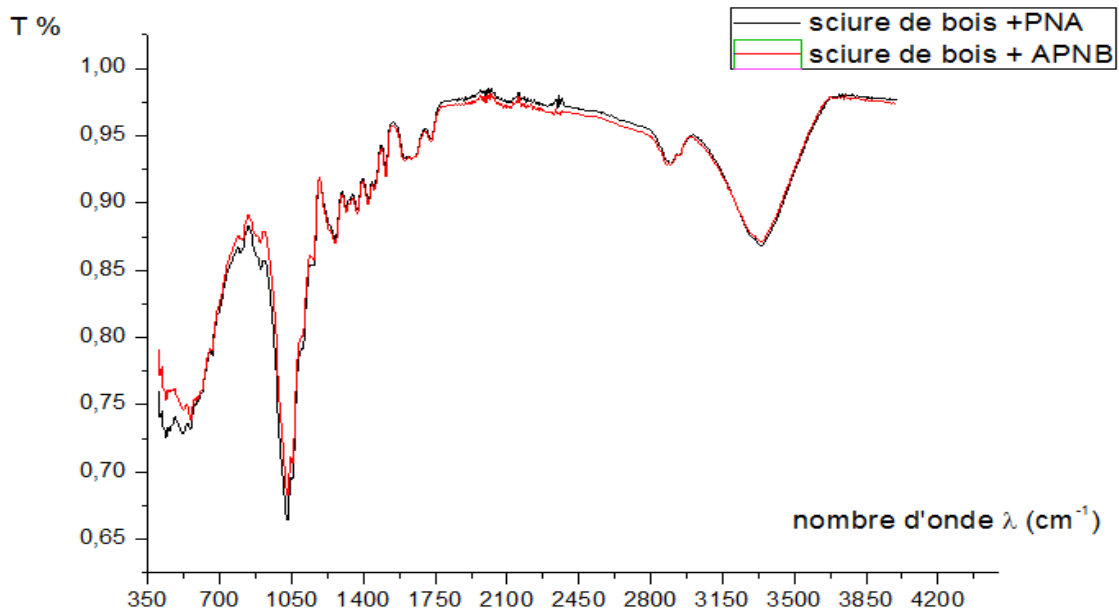


Figure IV.24: Spectre infrarouge de la sciure de bois après rétention de la PNA et de l'APNB.

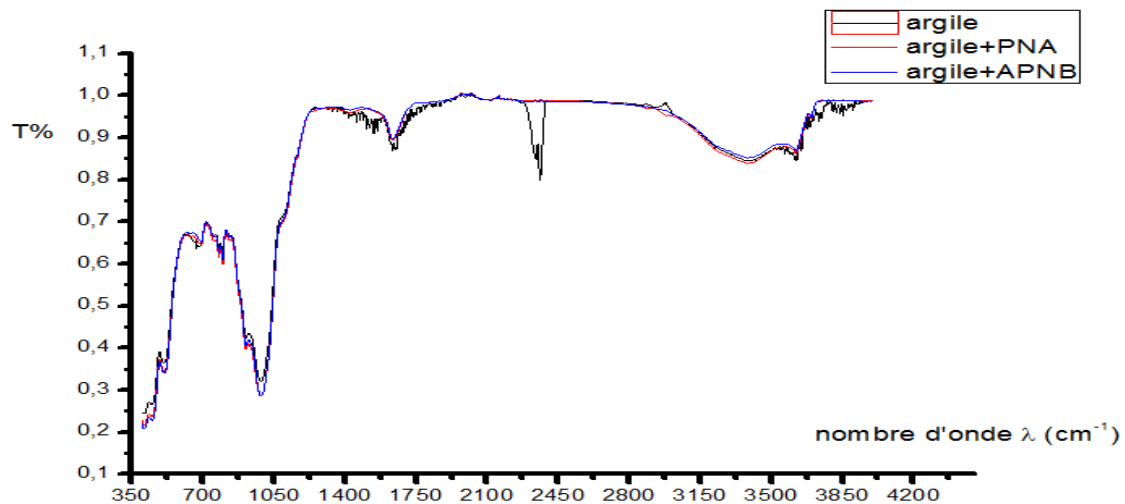


Figure IV.25: Spectre infrarouge de l'argile après rétention de la PNA et de l'APNB.

Tableau VI.4: Attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF de PNA.

Bande (cm-1)	Attribution
750-700	élongation =C-H
1380-1280	élongation O-H
1370-1300	Elongation C-NO ₂
1470-1500	élongation C=C
1685-1665	élongation C=O

Tableau VI.5 : Attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF de APNB.

Bande (cm-1)	Attribution
3500-3047	élongation N-H
750-700	élongation =C-H
1370-1300	élongation C-NO ₂
1350-1280	élongation, amine aromatique C-N
1500- 1470	élongation C=C

IV.6.3. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Généralement utilisée pour étudier la morphologie en 3D d'une surface ou d'un objet et également sa composition chimique. La morphologie externe des matériaux a été étudiée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les figures suivantes présentent respectivement les images MEB des matériaux ayant servi à l'élaboration des composites avant et après contacte avec les solution synthétique de PNA et APNB .

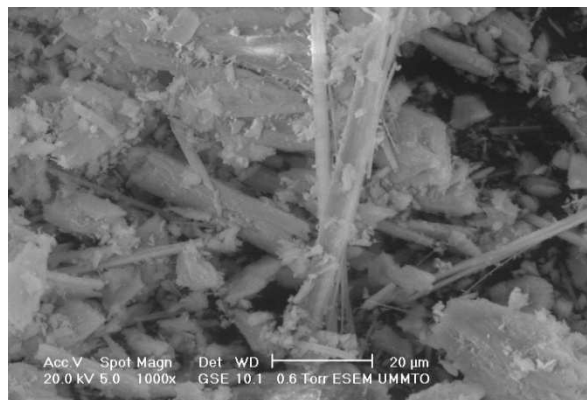


Figure IV.26: Morphologie du plâtre utilisé.

On observe la présence de particules hétérogènes en taille et en forme. On note de nombreuses fibres cassées, une grande déformation de la matrice en structure d'aiguilles de gypse enchevêtrées en amas.

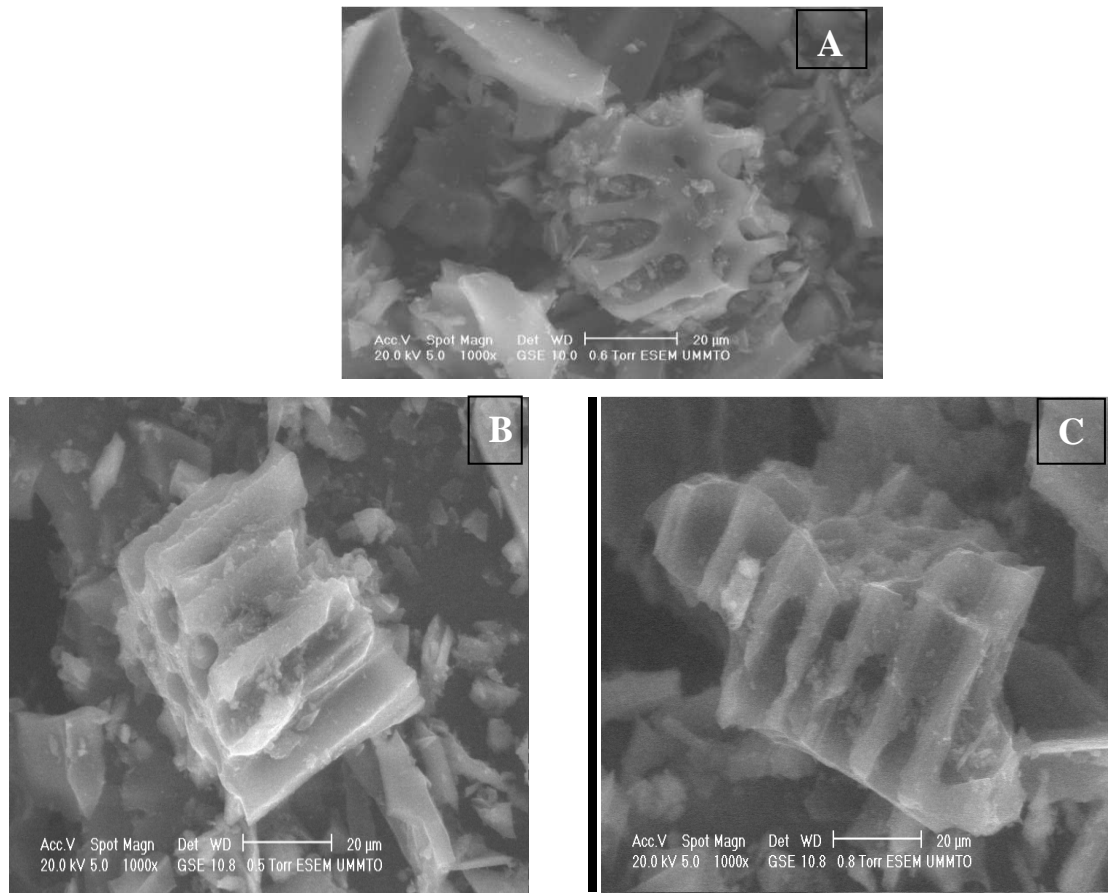


Figure IV.27 : Morphologie du charbon (A), du charbon après rétention de la PNA (B) et du charbon après rétention de l'APNB (C).

Cette figure montre la morphologie du charbon, on remarque différente forme cristalline. Les dimensions de certaines particules sont supérieures à 10 μm.

La figure représentent des images MEB pour le charbon qui a adsorbée les molécules de p-nitroaniline et d'acide paranitrobenzoïque, on observe des petits cristaux dispersées et des pores de diamètre 5μm. ce qui démontre le phénomène d'adsorption.

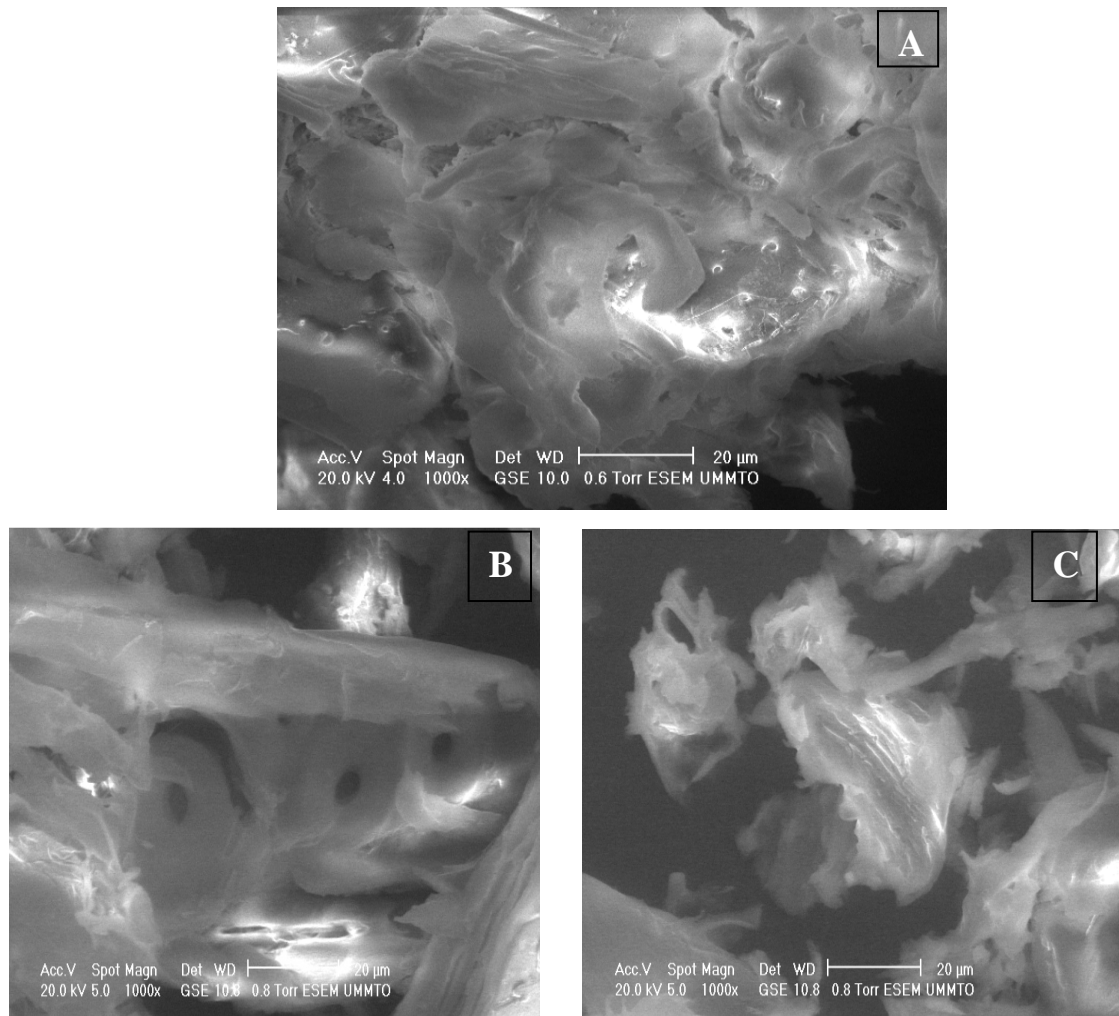


Figure IV.28: Morphologie de la sciure de bois (A), de la sciure de bois après rétention de la PNA (B) et de la sciure de bois après rétention de l'APNB (C).

Sur les images présentées par IV.28 , montrent des microcavités sur la surface de l'adsorbant (sciure de bois), qui semblent indiquer une structure irrégulière très poreuse favorable pour une diffusion des molécules PNA et APNB . En comparant les trois photos présentées par les figures IV.28.on remarque une différence de forme. Il été aggloméré (polymère) après ils se sont dispersé et changé de forme. Pour la figure PNA les particules sont regroupées et se présentent sous l'aspect de sphère.

Au microscope MEB apparait sous forme d'allure amorphe se montre quelques particules très fines agglomérats sphériques équidimensionnelles .observé dans la figure.28.

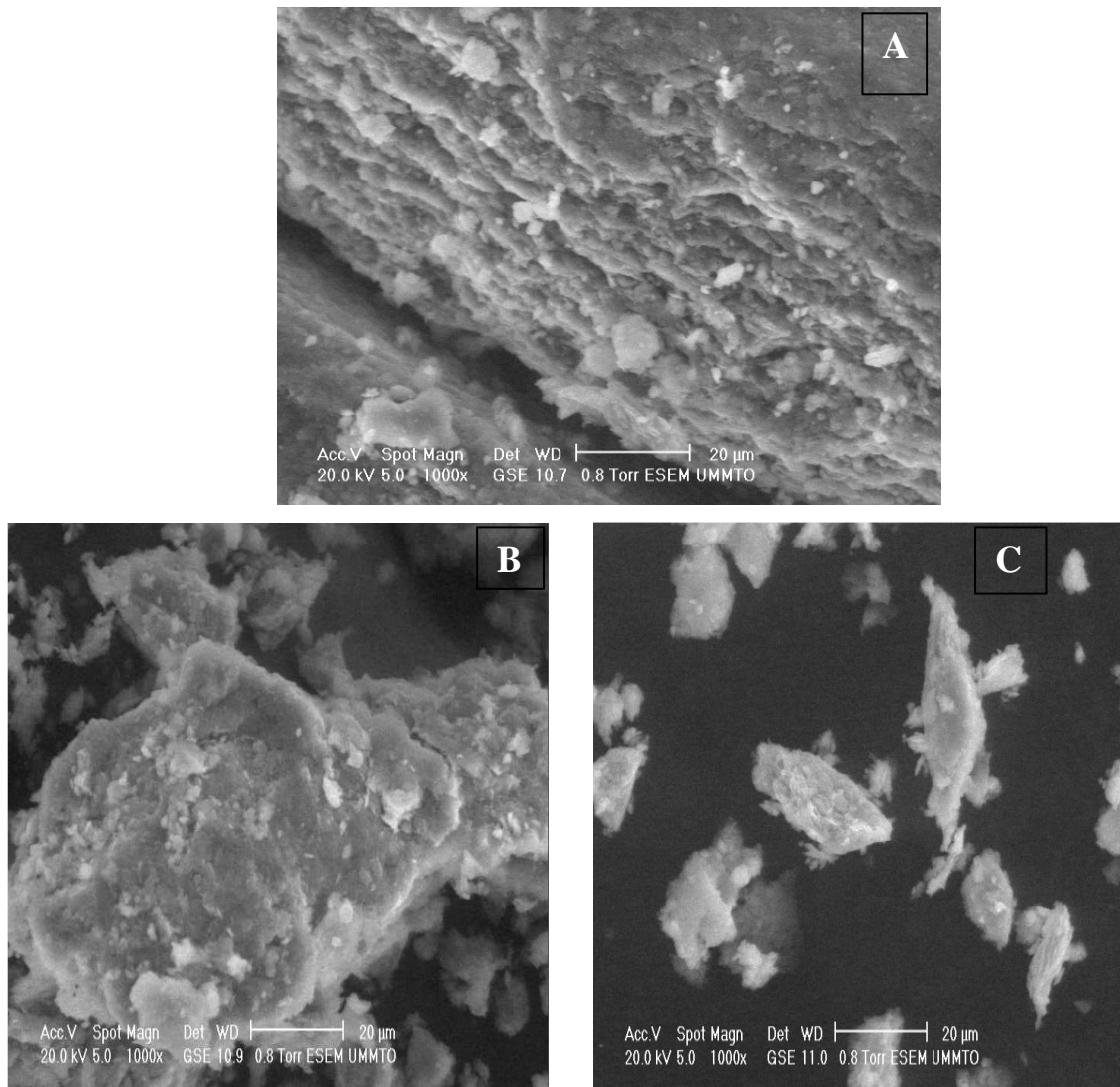
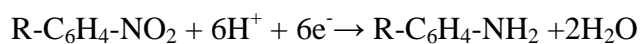


Figure IV.29 : Morphologie de l'argile (A), de l'argile après rétention de la PNA (B) et de l'argile après rétention de l'APNB (C).

Les images MEB, montre la formation de cristaux de formes variées (figure IV.29) Nous remarquons que la surface de ces particules de l'adsorbant sont divisées en deux catégories celle de PNB est dispersé d'une façon aléatoirement par rapport à celle de PNA. Et ça est du à l'adsorption des ses molécules sur l'argile.

IV.7. Simulation théorique

Un des objectifs de notre travail est d'apporter une meilleure compréhension, à l'échelle moléculaire, de la dégradation des molécules étudiées en présence de fer zéro. L'hypothèse de départ serait la réduction du groupement nitro en groupement amine selon la réaction suivante :



Pour atteindre cet objectif, une méthode de simulation à la base de chimie théorique et informatique a été utilisée. Pour chaque structure, un calcul d'optimisation et de fréquence a été effectué dans la base B3LYP/LanL2DZ.

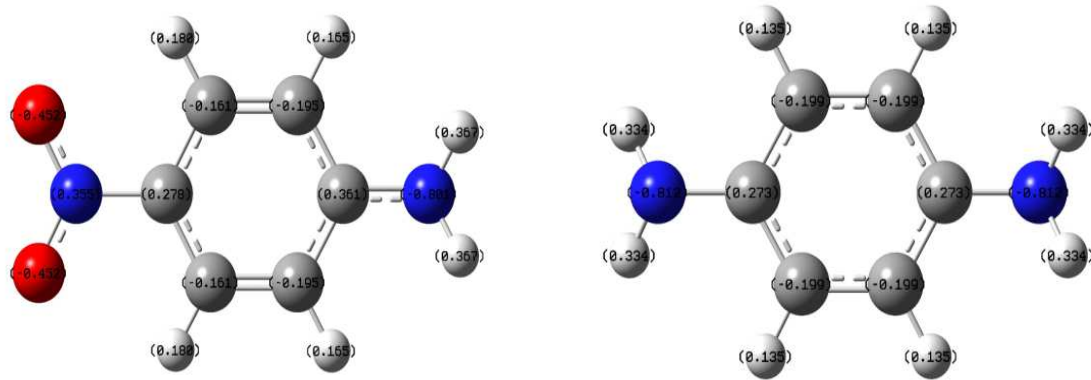


Figure IV.30 : Structures optimisées planes de la p-nitroaniline et du paradiaminebenzene. Méthode utilisée : B3LYP/LanL2DZ.

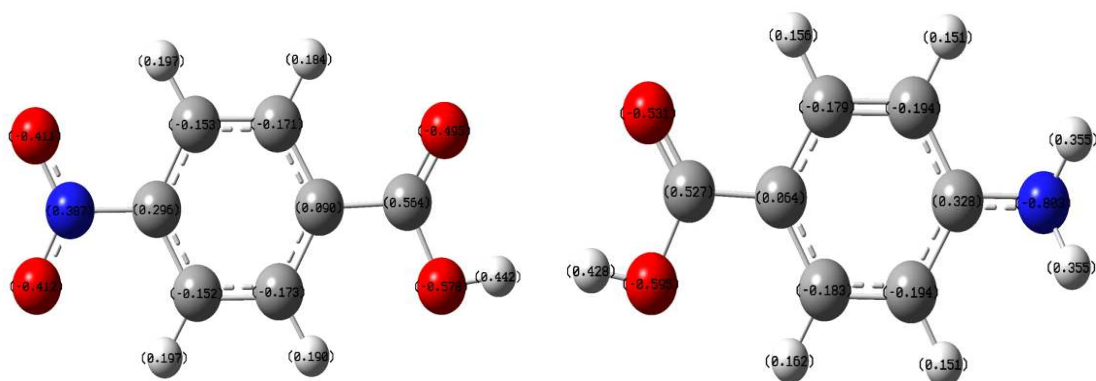


Figure IV.31 : Structures optimisées planes de l'acide p-nitrobenzoïque et de l'acide paraminobenzoïque. Méthode utilisée : B3LYP/LanL2DZ.

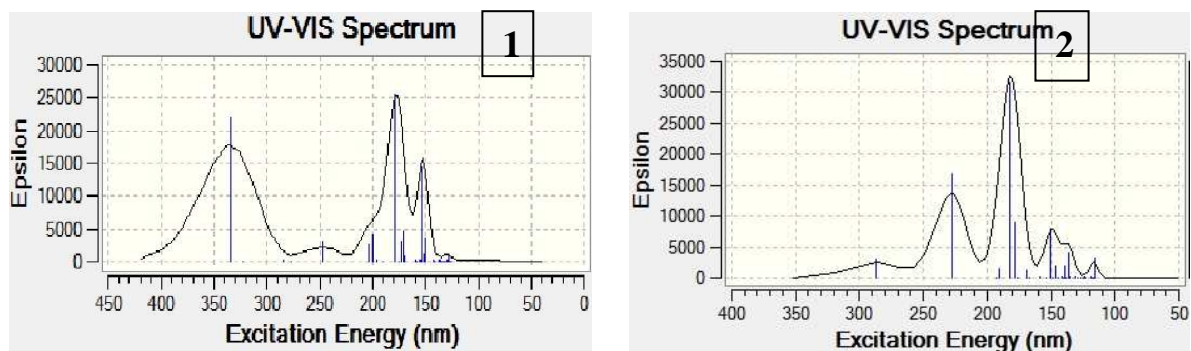


Figure IV.32 : Spectres ultraviolets théoriques de la p-nitroaniline (1) et du paradiaminebenzene (2).

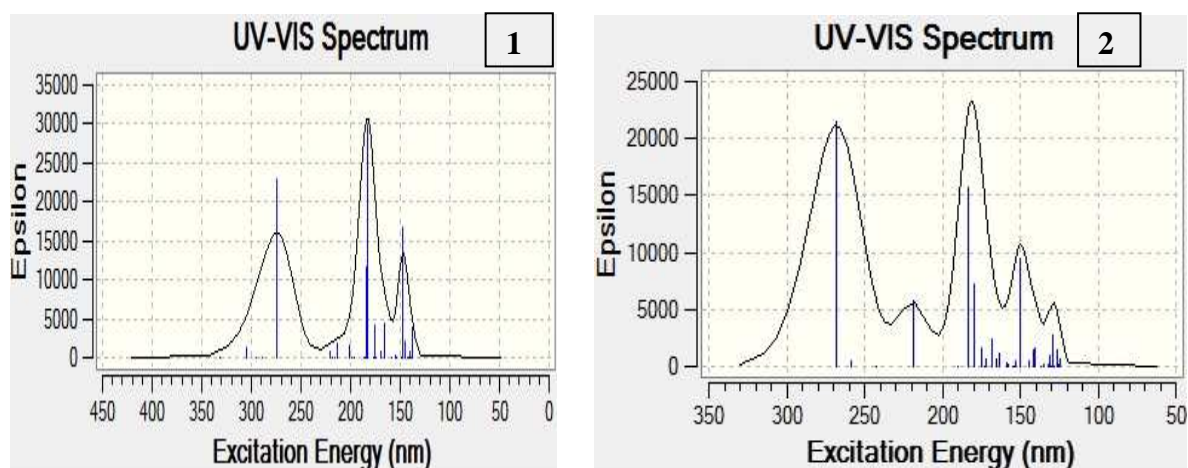


Figure IV.33 : Spectres ultraviolets théoriques de l'acide p-nitrobenzoïque (1) et de l'acide paradiaminobenzoïque (2).

La comparaison des spectres ultraviolets, des solutions aqueuses contenant les formes oxydées et réduites des deux molécules étudiées, montre que la réduction du groupement nitro en groupement amine s'accompagne d'un déplacement du pic d'absorption maximum vers les longueurs d'onde les plus faibles ou les plus énergétiques. L'effet hypsochrome est plus prononcé dans le cas de la p-nitroaniline, $\Delta\lambda_{\max}=50$ nm, que dans le cas de l'acide p-nitrobenzoïque, $\Delta\lambda_{\max}=7$ nm. Cet effet était prévisible vu la disparition de l'effet mésomère du à la présence du groupement nitro.

IV.8. Conclusion

En raison de manque de données de la littérature sur l'élimination des composés nitro-aromatiques que nous avons utilisés dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas pu comparer nos résultats expérimentaux. En effet, les BPR ont été surtout utilisés pour réduire/éliminer les composés chlorés et les métaux lourds. De plus ces barrières n'ont pas été déjà réalisées à base de plâtre ou d'argile [33]. La quasi-majorité des études ont été menées en mode batch en présence du fer zérovalent [34].

Enfin, parce que nous n'avons pas pu nous procurer des étalons de p-diaminebenzene ni d'acide p-aminobenzoïque, nous nous sommes contentés d'évaluer uniquement la quantité de p-nitroaniline et d'acide p-nitrobenzoïque éliminée. Ceci explique pourquoi nous avons essayé de compléter notre travail par une étude théorique.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était d'abord l'élaboration d'une barrière perméable et réactive à base de matériaux disponibles, biocompatibles et à moindre coût. Ces barrières ont toutes une matrice commune, le plâtre. Trois additifs ont été rajoutés à cette matrice : le charbon actif, la sciure de bois et une argile extraite localement de la région de Tizi n tleta à Tizi Ouzou. Autrement dit, il s'agissait d'abord de maîtriser les conditions opératoires optimales d'élaboration de ces barrières. L'effet du taux des additifs présent dans la barrière a également été exploré. Toutes les barrières élaborées ont été dopées par ajout de fer à valence zéro en poudre. Dans ces barrières, deux phénomènes chimiques sont mis en jeu à savoir la réduction et la rétention. L'autre objectif était de vérifier si le fer pouvait être utilisé pour réduire des composés aromatiques nitrés en milieu aqueux. En effet, le suivi de la réactivité de la barrière par spectroscopie ultraviolet-visible prouve que le fer zéro réduit les molécules étudiées en p-aminoaniline et acide p-aminobenzoïque.

Différentes techniques d'analyse et de mesure ont été utilisées lors de ce travail. Les matériaux utilisés ont été caractérisés avant et après contact avec les solutions synthétiques utilisées. Les résultats des différentes techniques caractérisations prouvent l'efficacité des barrières réactives à retenir et à réduire avec efficacité la concentration des polluants étudiés en milieu aqueux et par conséquent peuvent être considérées comme une alternative prometteuse à la protection des nappes phréatiques.

Un autre paramètre important est le comportement hydrodynamique et la résistance à la compression des barrières élaborées. Les résultats des mesures du module de Young ainsi que du débit volumique ont montré que les barrières réalisées avaient des propriétés hydrodynamique et mécanique considérables.

L'efficacité des barrières perméable et réactives augmente proportionnellement au taux de l'additif. Parmi les additifs choisis le charbon actif est celui qui a prouvé le meilleur rendement dans la réduction de la concentration des molécules choisies. Toutefois, il faut signaler que les taux d'élimination obtenus avec les barrières plâtre-argile sont très appréciables surtout que l'argile n'a subi aucun traitement préalable.

Cette étude étant réalisée à l'échelle laboratoire, il serait judicieux de la réaliser à l'échelle pilote pour cerner davantage la problématique en suivant d'autres paramètres de pollution, tels que la DCO, la DBO, les MES, les ions Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , ..., après passage d'une solution synthétique ou d'un effluent réel à travers la barrière réactive et perméable.

Références bibliographique

- [1] : Gillham, R.; Vogan, J.; Gui, L.; Duchene M.; Son J. (2010). Iron barrier walls for chlorinated solvent remediation. In: Stroo, H. F.; Ward, C. H. (eds.), *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes*. Springer Science Business Media, New York, NY, p. 537.
- [2]: Bayer P., Burger C, Finkel M. et al (2002) - Technical and economic comparison between funnel-and-gate and pump-and-treat systems: an example for contaminant removal Through sorption. In: Simon F.G., Meggyes T... McDonald C. (2002) - *Advanced groundwater remediation. Active and passive technologies*. Thomas Telford Publishing. London. UK
- [3]: Sutherson, S. S. (1997). 'In situ' reactive walls. In: Sutherson, S. S. (ed.), *Remediation Engineering: Design Concepts*. CRC Press, Newtown, PA, pp. 187-213.
- [4]: Tratnyek, P. G.; M. M. Scherer; T. J. Johnson; Matheson, L.J. (2003). Permeable reactive barriers of iron and other zero-valent metals. In: Tarr M. A. (ed.), *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants; Environmental and Industrial Applications*. Environmental Science and Pollution Control, Marcel Dekker, New York, pp 371-421.
- [5]: Scherer, M. M.; Richter, S.; Valentine, R. L.; Alvarez P. J. J. (2000). "Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for *in situ* groundwater clean up." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 30(3) 363-411.
- [6]: Jun Feng Wang, « Permeability Prediction of Fibrous Porous Media in a Bi-Periodic Domain », *Journal of Composite Materials*, SAGE Publications, vol. 42, 2008 ,p. 909
- [7] : Henry Lossier, *Les progrès des théories de la résistance des matériaux et leur application à la construction des ponts*, p. 183-189, *Le Génie civil*, Numéro spécial du Cinquantenaire 1880-1930, Novembre 1930
- [8] : https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9action_chimique
- [9]: M. Auta, B.H. Hameed .Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 352–361.
- [10]: B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mater.* 161 (2009) 387-395.
- [11]: B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162 (2010) 939-994.
- [12] : <http://keepschool.com/fiches-de-cours/lycee/chimie/couples-oxydo-reduction.html>
- [13]: M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi, F. Shojaipour, M. Soylak, M.K. Purkait, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination* 281 (2011) 226–233.

- [14]: United States of America. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste and Emergency Response. A Citizen's Guide to Permeable Reactive Barriers. Environmental Protection Agency, Apr. 2001.
- [15]: Fox, T. C.; Gupta, Neeraj. (1999). Hydro geological modeling for permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*. 68(1-2): 19-39.
- [16]: Gavaskar A., Gupta N., Sass B. et al. (2000) - Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation. BATTELLE pour l'U.S. Air Force.
- [17]: Barton, C.S., Stewart, D.I., Morris, K., Bryant, D.E., 2004. Performance of three resin-based materials for treating uranium contaminated groundwater within a PRB. *J. Hazard. Mater.* 116, 191–204.
- [18]: Demond, A. H.; Henderson, A. D. (2007). Long-term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: a critical review. *Environnemental Engineering Science*. 24(4): 401-423.
- [19]: National Research Council. 1994. Committee on Groundwater Cleanup Alternatives. In: *Alternatives for Groundwater Cleanup*. National Academy Press, Washington, DC.
- [20]: Desjardins, R (1997) *Le traitement des eaux*. Édition de l'École Polytechnique de Montréal.
- [21]: Monette, F., F. G. Brière, M. Létourneau, M. Duchesne et Hausler R. (2000). Traitement des eaux usées par coagulation floculation avec recirculation des boues chimiques : Performance générale et stabilité du procédé. *Can. J. Civ. Eng.* 27: 702–718.
- [22]: C. Galus, *Les techniques de dessalement de l'eau de mer prennent de l'essor*, extrait du *Monde*, 12 Janvier 2000, p.24.
- [23]: http://www.lemieuxetre.ch/eau/frame_eau_solution_eauriginelle.htm
- [24]: Degrémont Mémento, (1972), « technique de l'eau ». Paris: Dégriement
- [25]: Asano T., (1998). *wastewater reclamation and reuse*. Water management library, 911-923.
- [26]: Pearson H., (2005). *Microbiology of waste stabilisation ponds*. In: A. SHILTON (Ed.) : pp.14-48. *Pond Treatment Technology*. London: IWA Publishing.

[27] : Valiron F., (1983). La réutilisation des eaux usées. Edition Technique et Documentation Lavoisier, 207p.

[28] : <http://www.ville-rochefort.fr/accueil>.

[29] : Rodart et al, (1989). « Modélisation statistique d'une usine de traitement de l'eau potable ». Rencontres Internationales Eau et Technologies Avancées. Montpellier.

[30] : Bouras Omar ,2003. Propriétés d'adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat de l'université de limoges.

[31]: Médard Thiry, Noelia Carrillo, Christine Franke, Nelly Martineau. Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes. 2013.

[32] : charbon de marque Rield-deHan 18003.

[33]: United States Environmental Protection Agency. Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Permeable Reactive Barriers. January 2002.

[34]: Yuankui Sun, Jinxiang Li, Tinglin Huang, Xiaohong Guan. The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zerovalent iron: A review. Water Research 100 (2016) 277-295.

Annexes

1- Spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions (s) électronique (s). Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

L'appareil utilisé est UV mini-1240 (SHIMADZU).

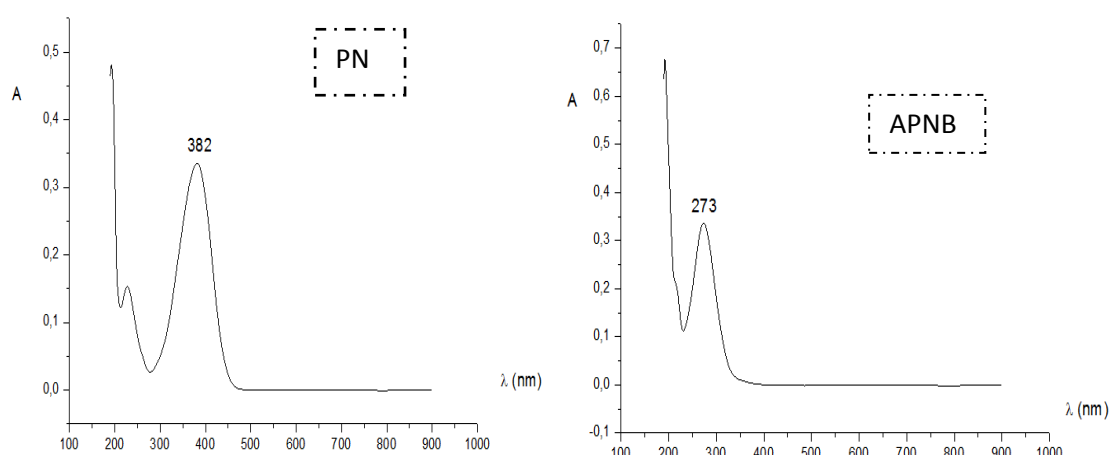


Figure A1 : spectres ultraviolet-visible des solutions utilisées.

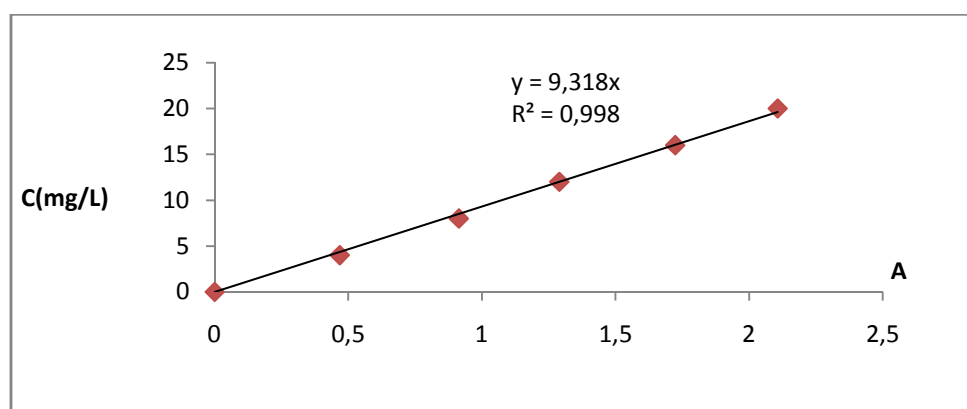


Figure A.2: courbe d'étalonnage de la p-nitroaniline.

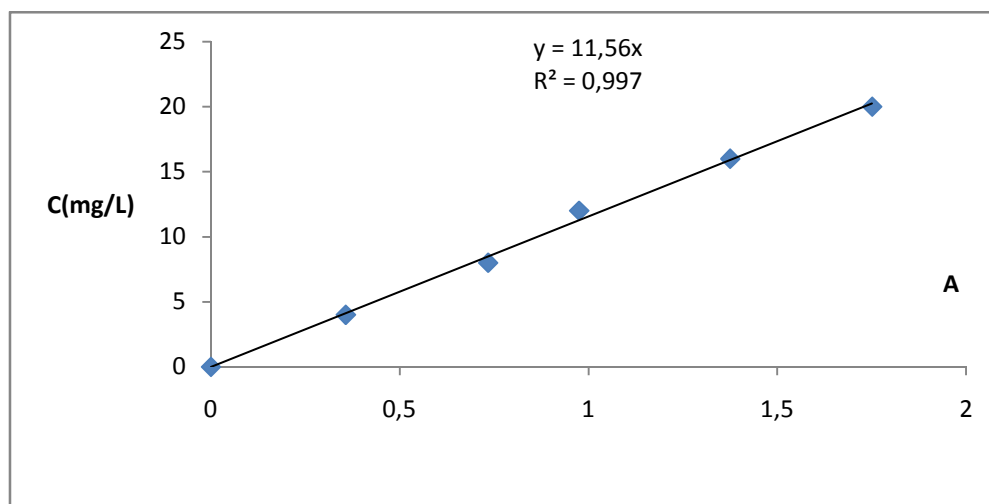


Figure A.3: courbe d'étalonnage de la p-nitroaniline.

2- Spectroscopie Infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes.

La spectroscopie infrarouge est une des méthodes utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles (en complément d'autres méthodes, la RMN et la spectrométrie de masse). En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

L'appareil utilisé est TENSOR 27.

2- Diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle permet de caractériser des matériaux suffisamment cristallisés tels que les minéraux, les métaux, les céramiques, les polymères semi-cristallins et les produits organiques cristallisés.

3- Essais mécaniques

La résistance des matériaux, aussi appelée RDM, est une discipline particulière de la mécanique des milieux continus permettant le calcul des contraintes et déformations dans les structures des différents matériaux (machines, génie mécanique, bâtiment et génie civil).

L'appareil utilisé est Ibertest (G M/MTR02/2004).

4- Les ultrasons

L'ultrason est une onde mécanique et élastique, qui se propage au travers de supports fluides ou solides. La gamme de fréquences des ultrasons se situe entre 20 000 et 10 000 000 Hertz, trop élevées pour être perçues par l'oreille humaine. L'appareil utilisée est Wiseclean.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'élaboration de nouveaux matériaux pour décontaminer des solutions aqueuses chargées en composés nitro-aromatiques. Ces matériaux, résistants à la compression et perméables, contiennent un réactif, le fer à valence zéro, capable de dégrader des composés nitro-aromatiques en amines correspondants.

La concentration des composés aromatiques en solution a été suivie par spectroscopie uv-visible. Des taux de réduction élevés (supérieurs à 90%)ont été atteints.

Mots clés : fer à valence zéro, composés nitro-aromatiques, décontamination.

Abstract

The objective of this work is the development of new materials to decontaminate aqueous solutions loaded with nitro-aromatic compounds. These materials, resistant to compression and porous, contain a reagent, the zero-valent iron, able to degrade aromatic nitro compounds to the corresponding amines.

The concentration of aromatic compounds in solution was followed by uv-visible spectroscopy. High reduction rates (above 90%) were achieved.

Keywords: zero valent iron, nitro-aromatic compounds decontamination.