

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de L'enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou



Faculté des sciences
Département de Chimie

Mémoire de fin d'étude

En vue d'obtention d'un master 2 en Chimie de l'environnement
Système LMD

Thème

**Elaboration des matériaux composites poreux base
de plâtre
et d'argile locale**

Réalisé par :

M^{elle} TOUBAL Lynda

M^{elle} AOURDACHE Hanane

Dirigé par :

Mr LATEB

Soutenu le 20/07/2016, devant le jury composé de :

Mme F. FERNANE

Mr S. KADOUCHE

Mme D. Meziane

Pr UMMTO

MCB UMMTO

MCA UMMTO

Présidente

Examineur

Examinatrice

PROMOTION 2016/2017

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie de l'environnement de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

*Nous tenons tout d'abord à exprimer nos reconnaissances à notre promoteur Mr **Y. LATEB** d'avoir dirigé ce travail. Il s'y est grandement impliqué par ses directives, ses remarques, ses orientations et par ses encouragements dans les moments clés de son élaboration.*

Nos remerciements s'adressent également à Mr S.TAREKRATT, de nous avoir accepté dans son laboratoire (LCAGC) et pour son aide.

Nous ne manquerons pas non plus de dire un grand merci à M^{me} F.FARENANE pour nous avoir fait l'honneur de présider nous jury, nous remercions également M^{me} D.MEZIANE et Mr S.KADOUCHE d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Nos vifs remerciements vont à Mme Sophia-MOUAS-BOUREBIA et ces deux étudiants Mr Toufik et Mr Abdou pour leurs gentillesse, leurs disponibilités mais surtout leurs patiences de nous avoir expliqué les différentes étapes de préparation de l'argile.

Nous remercions également chaleureusement tous les personnels du laboratoire de chimie de l'environnement, particulièrement Mme Kamilia, Mme Rabiaa et nous ne pourrions terminer cette page de remerciement sans y associer à nos chers parents qui nous ont toujours apportés leurs soutiens.



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

- ❖ *Ma chère mère et mon père*
- ❖ *A mes chers frères, sœurs et ma belle sœur thassa*
- ❖ *A ma chère binôme Lynda et sa famille*
- ❖ *A mes amis (Tina, Massi, Salma, Akila, Assia, Kahina et Sissi)*
- ❖ *A mes camarades de chimie de l'environnement*
- ❖ *Et à tous ceux qui ont m'aider de près ou de loin.*

AOURDACHE HANANE . . . 



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

- ❖ *Ma chère mère et mon père*
- ❖ *A mon cher frère, sa femme et ma sœur*
- ❖ *A ma chère binôme Hanane et sa famille*
- ❖ *A mes amis (Nora, Katia, Safia, Assia, Tina et youcef)*
- ❖ *A mes camarades de chimie de l'environnement*
- ❖ *Et à tous ceux qui ont m'aider de près ou de loin.*

TOUBAL LYNDA . . . 

Liste des abréviations

IRTF : Infrarouge à transformée de fourrier

MEB : Microscopie électronique à balayage

DRX : diffraction des rayons X

ppm : partie par millions

PNA : para nitro aniline

PNB : para nitro benzoïque

pH : potentiel d'hydrogène

V: volume de la solution d'adsorbat (mL)

A : Absorbance

C : concentration (mg/L)

t : Temps (mn)

m : masse (mg)

ρ : masse volumique (g/L)

T : température °C

Qv :débit volumique (ml/mn)

D : diamètre (cm)

C.O : coquille d'œuf

Ar : argile

Ch : charbon actif

Sc : sciure de bois

P : plâtre

E : module de Young en (N/m²),en Pascal ou en Méga pascal

ϵ : déformation relative du matériau

σ : contrainte exprimée en N par unité de surface.

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I.1 : Représentation schématique d'une structure argileuse..... | 6 |
| Figure I.2 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 :1..... | 6 |
| Figure I.3 : Schéma de la structure poreuse du charbon..... | 10 |
| Figure I.4 : Schéma des constituants des composites..... | 12 |
| Figure III.1 : Elimination des impuretés..... | 24 |
| Figure III.2 : Séchage de sol | 24 |
| Figure III.3 : Tamisage de sol | 24 |
| Figure III.4 : Agitation du mélange eau/sol avant traitement par les ultrasons | 24 |
| Figure III. 5 : Décantation des particules fines et récupération de l'argile après traitement par les ultrasons..... | 24 |
| Figure III. 6 : photos de différentes étapes de préparation des colonnes | 27 |
| Figure III.7 : protocole des différentes étapes suivis lors de l'élaboration des colonnes..... | 27 |
| Figure III.8 : La masse des colonnes de charbon actif évalué avant et après séchage..... | 28 |
| Figure III.9 : La masse des colonnes de la sciure de bois évalué avant et après séchage.... | 29 |
| Figure III.10 : La masse des colonnes de l'argile locale évaluée avant et après séchage.... | 29 |
| Figure III. 11 : Diapositive de la synthèse d'adsorption charbon +4-nitroaniline au début d'agitation | 30 |
| Figure III. 12 : Diapositive de la synthèse d'adsorption charbon+4-nitroaniline après 1h d'agitation. | 30 |
| Figure III.13 : Filtration..... | 30 |
| Figure III.14 : photos de différentes étapes de préparation des cubes charbon..... | 31 |
| Figure IV.1 : la machine utilisée dans les essais de compression..... | 32 |
| Figure IV.2 : exemple de tracé de la contrainte en fonction du pourcentage de déformation | 33 |

| | |
|--|----|
| Figure IV.3 : évolution du module de Young du composite en fonction du taux de l'additif | |
| | 34 |
| Figure IV.4 : Evolution du module de Young et de masse volumique en fonction du pourcentage de charbon dans le composite..... | 35 |
| Figure IV.5 : Evolution du module de Young et de la masse volumique en fonction du pourcentage d'argile locale dans le composite..... | 35 |
| Figure IV.6 : Evolution du module de Young et de masse volumique en fonction du pourcentage de sciure de bois dans le composite..... | 36 |
| Figure IV.7 : Dispositif utilisé lors des essais chimiques : ici plâtre seul et solution de paranitroaniline..... | 36 |
| Figure IV.8 : évolution du débit d'écoulement en fonction de la composition du composite | |
| | 37 |
| Figure VI.9 : Evolution de masse de PNA retenue par la colonne à 5% d'additif en fonction de volume total de la solution traitée..... | 38 |
| Figure VI.10 : Evolution de masse de PNA retenue par la colonne à 10% d'additif en fonction de volume total de la solution traitée..... | 39 |
| Figure IV.11 : Variation de pH de 5% Ch/Ar/Sc en fonction de volume total..... | 40 |
| Figure IV.12 : Variation de pH de 10% Ch/Sc/Ar en fonction de volume total (pH initial=4,93 ; Température=23,1C°)..... | 40 |
| Figure IV.13 : images MEB, grossies1000x, du Charbon avant et après sorption de la PNA et l'APNB..... | 42 |
| Figure IV.14 : images MEB, grossies1000x, de l'argile avant et après sorption de la PNA et l'APNB..... | 42 |
| Figure IV. 15 : images MEB, grossies1000x, de la sciure de bois avant et après sorption de la PNA et l'APNB..... | 43 |
| Figure IV.16 : image MEB, grossie1000x, du plâtre avant sorption de la PNA et l'APNB... | |
| | 43 |

| | |
|---|----|
| Figure IV.17 : image MEB, grossie1000x, de la coquille d'œuf avant sorption de la PNA et l'APNB..... | 44 |
| Figure IV.18 : Spectre IRTF de la PNA..... | 45 |
| Figure IV.19 : Spectre IRTF de la PNB..... | 46 |
| Figure IV.20 : Spectre IRTF de l'argile locale (A) avant et après adsorption Argile-PNA (B) et Argile-PNB (C)..... | 47 |
| Figure IV.21 : Spectre IRTF de charbon (A) avant et après adsorption Charbon-PNA (B) et Charbon-PNB (C)..... | 48 |
| Figure IV.22 : Spectre infrarouge d'adsorption de Sciure-PNA (A) et de Sciure-PNB (B)... | 49 |
| Figure IV.23 : Spectre infrarouge de plâtre..... | 50 |
| Figure IV.24 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'argile locale..... | 51 |
| Figure IV.25 : Diagramme de diffraction des rayons X du plâtre..... | 51 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I.1 : Les différentes composantes d'argile..... | 4 |
| Tableau I.2 : Capacité d'échange ionique de quelques minéraux argileux | 4 |
| Tableau I.3 : Exemple de composition de plâtre..... | 8 |
| Tableau I.4 : Les différents constituants de la sciure de bois..... | 11 |
| Tableau I.5 : Les différentes utilisations des composites..... | 14 |
| Tableau I.6 : Quelques exemples des composites..... | 14 |
| Tableau III.1 : Les résultats des analyses granulométriques de l'argile locale étudié..... | 22 |
| Tableau III.2 : Propriétés physico-chimique des polluants organique PNA et PNB..... | 25 |
| Tableau III.3 : les masses de plâtre et de l'argile pour différent pourcentages..... | 28 |
| Tableau III.4 : Les masses de plâtre et charbon/sciure pour différent pourcentages. | 28 |
| Tableau IV.1 : Débits moyens des écoulements en fonction de la composition du composite | 37 |
| Tableau IV.2 : taux de rétention de la p-nitroaniline par les différents composites..... | 39 |
| Tableau IV.3 : attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF de PNA..... | 45 |
| Tableau IV.4 : attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF de PNB | 46 |
| Tableau IV.5 : attribution des bandes et pics caractéristiques du de l'argile locale avant et après adsorption (Argile-PNA et Argile-PNB)..... | 47 |
| Tableau IV.6 : attribution des bandes et pics caractéristiques du Sciure-PNA et Sciure-PNB | 49 |
| Tableau IV.7 : attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF de Plâtre. | 50 |

Sommaire

| | |
|--|----|
| Introduction générale..... | 01 |
| Première partie : Synthèse bibliographique | |
| Chapitre I : les matériaux composites | |
| Introduction..... | 02 |
| I.1.Définition de matériau composite..... | 02 |
| I.2. Identification des composites..... | 03 |
| I.3. Les éléments constitutifs..... | 03 |
| I.3.1. Le renfort | 03 |
| I.3.2. La matrice..... | 03 |
| I.3.3. Charges et additifs : (Les matières premières)..... | 03 |
| I.3.3.1.L'argile..... | 03 |
| I.3.3.1.1.Généralité..... | 03 |
| I.3.3.1.2. Les propriétés de l'argile..... | 04 |
| I.3.3.1.3. Structure des minéraux argileux..... | 06 |
| I.3.3.1.4. Classification des argiles..... | 07 |
| I.3.3.1.5. Application des argiles..... | 07 |
| I.3.3.2. Le plâtre..... | 08 |
| I.3.3.2.1. Généralité..... | 08 |
| I.3.3.2.2. Structure de plâtre..... | 08 |
| I.3.3.2.3. Propriétés de plâtre..... | 08 |
| I.3.3.2.4. Applications de plâtre..... | 09 |
| I.3.3.3. Charbon actif..... | 09 |
| I.3.3.3.1 Définition..... | 09 |
| I.3.3.3.2. Propriété de charbon actif..... | 10 |
| I.3.3.3.3. Application de charbon actif..... | 11 |
| I.3.3.4. Sciure de bois..... | 11 |
| I.3.3.4.1. Généralité..... | 11 |
| I.3.3.4.2. Définition de sciure de bois..... | 11 |
| I.3.3.4.3. Propriétés de la sciure de bois..... | 12 |
| I.3.3.4.4. Application de la sciure de bois..... | 12 |
| I.4. Classification des Matériaux Composites..... | 13 |

Sommaire

| | |
|--|----|
| I.5. Qualités générales des composites..... | 13 |
| I.6. Les raisons de l'utilisation des composites..... | 13 |
| I.7. Exemples des composites..... | 14 |
| I.8.La porosité..... | 14 |
| I.8.1. Définition..... | 14 |
| I.8.2.La classification des porosités..... | 15 |
| Chapitre II : Pollution organiques | |
| Introduction..... | 16 |
| II.1.Définitions..... | 16 |
| II.2. Pollution..... | 16 |
| II.3. Pollution organique..... | 16 |
| II.3.1. Les polluants organiques persistants (POP)..... | 16 |
| II.3.2. Les carbamates..... | 17 |
| II.4. Les eaux usées..... | 17 |
| II.5. Les sources de pollution..... | 17 |
| II.5.1. La pollution domestique..... | 17 |
| II.5.2. La pollution industrielle..... | 17 |
| II.5.3. La pollution pluviale..... | 17 |
| II.5.4. La pollution agricole..... | 17 |
| II.6. Les suivis de la pollution organique..... | 17 |
| II .6.1. La demande chimique en oxygène (DCO)..... | 17 |
| II.6.2. La demande biochimique en oxygène à 5 jours (DBO5)..... | 18 |
| II.6.3. Le rapport DCO / DBO..... | 18 |
| II.7. Les secteurs industriels émetteurs de matières organiques..... | 18 |
| II.8. Dépollution..... | 18 |
| II.8.1. Procédés de dégradation des polluants organiques..... | 19 |
| II.8.1.1. Procédés biologiques | 19 |
| II.8.1.2. Procédés physiques | 19 |
| II.8.1.3. Procédés physico-chimiques : coagulation-floculation..... | 20 |
| II.8.1.4. Procédés chimiques..... | 20 |
| Conclusion..... | 20 |

Sommaire

Deuxième partie : Etude expérimentale

Chapitre III : Matériels et méthodes

| | |
|--|----|
| Introduction | 21 |
| III.1. Solutions et réactifs utilisés..... | 21 |
| III.2. Petit matériel..... | 21 |
| III.3. Appareillage..... | 22 |
| III.4. Matériaux utilisées..... | 22 |
| III.4.1. Origine des matériaux bruts..... | 22 |
| III.4.2. Méthode de préparation des argiles..... | 23 |
| III.5. Test chimique..... | 26 |
| III.5.1. La méthode de préparation des colonnes..... | 26 |
| III.5.2. Test d'adsorption | 29 |
| III.6. Test mécanique..... | 30 |
| III.6.1. Préparation des cubes..... | 31 |

Chapitre IV : Résultats et discussions

| | |
|---|-----------|
| Introduction..... | 32 |
| IV.1 : Teste mécanique..... | 32 |
| IV.2 : Procédure de dosage..... | 36 |
| IV.2.1 : Ecoulement hydraulique | 37 |
| IV.2.2 : Tests de sorption..... | 38 |
| Conclusion..... | 41 |
| IV.3 : Résultats des méthodes d'analyse des matériaux étudiés | 41 |
| IV.3.1 : Analyse au Microscopique a Balayage (MEB)..... | 41 |
| IV.3.2 : Spectroscopie infrarouge (IRTF)..... | 44 |
| IV.3.3 : Analyse par diffraction des rayons X (DRX)..... | 50 |
| Conclusion générales..... | 52 |

Annexes

Références bibliographiques

Résumé

Introduction générale

L'eau douce constitue 2.5 % de l'eau dans le globe, et 95% de l'eau douce utilisable est dans le sous sol. Ces chiffres montrent l'importance de cette source d'eau. Elle est d'autant plus importante si l'on considère la pénurie d'eau potable à laquelle le monde devra faire face dans le futur.

La pollution de cette source rare prend, de plus en plus, des proportions alarmantes. L'être humain, du fait de ses activités, ne cesse de porter atteinte à son environnement.

De nombreux travaux de recherche ont prouvé la toxicité des composés aromatiques. Ces composés sont présents dans les rejets des industries pharmaceutiques, polymères, insecticides,...etc. Plusieurs techniques de décontamination des eaux sont possibles. Le choix d'une technique donnée **dépend** de la nature du polluant à traiter, de sa concentration et même de son cout.

Dans le cadre de notre travail, nous avons essayé de contribuer à la mise au point d'un procédé d'adsorption pour dépolluer les eaux en utilisant des matériaux **composites** élaborés à partir d'aluminosilicates, de sulfate de calcium, **de charbon et de sciure de bois**. Nous avons élaboré des matériaux composites à base de ces matériaux car ils présentent d'excellentes capacités d'adsorption des molécules organiques p-nitroaniline et acide p-nitrobenzoïque

Ce manuscrit comporte deux grandes parties :

✓ Une synthèse bibliographique répartie en deux chapitres. Le premier chapitre traite des matériaux composites, leurs propriétés et leurs applications. Le second chapitre résume quelques méthodes de traitement de la pollution organique.

✓ Dans la partie expérimentale est aussi subdivisée en deux chapitres. Dans un premier chapitre nous abordons les matériaux utilisés, l'ensemble des techniques de caractérisations utilisées ainsi que les méthodes **et les** protocoles opératoires suivis. Dans le second chapitre, les résultats obtenus nous avons exposé les principaux résultats obtenus et nous les avons commentés.

Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale et des perspectives.

Introduction

Les matériaux composites sont employés depuis des millénaires (briques en argile et paille, arcs et arbalètes en bois), grâce à leur faible coût, leurs biodégradabilités et surtout leurs disponibilités qui facilitent leurs mises en œuvre. Les argiles sont considérées aujourd'hui comme étant des matériaux adsorbants intéressants. En raison de leur abondance sur tous les continents, leurs propriétés d'échange d'ions et leur surface spécifique élevée, la capacité de minéraux argileux (bentonite, montmorillonite, kaolinite...) à adsorber les molécules organiques et/ou minérales est un sujet qui a suscité un vif intérêt depuis de nombreuses années.

I.1. Définition de matériau composite

Un matériau composite est défini comme étant un assemblage d'au moins deux constituants non miscibles, mais ayant une forte capacité d'adaptation. Les qualités respectives de constituants associés se complètent pour former un matériau aux performances mécaniques, thermiques, électriques et/ou physico-chimiques améliorées. Le développement des matériaux composites ayant une ou plusieurs de ces propriétés particulières répond généralement à un besoin spécifié. Il est ainsi possible de créer des matériaux hétérogènes permettant par exemple, de réduire la masse d'une pièce, tout en améliorant ses propriétés mécaniques, grâce à l'association d'un renfort fibreux et d'une résine organique. L'adaptabilité de ce matériau en fait un atout incontestable qui explique son utilisation de plus en plus répandue, notamment dans l'industrie du transport (aérien, maritime et ferroviaire), des sports et loisirs, et depuis peu dans l'industrie du bâtiment [1].

I.2. Identification des composites

Il existe aujourd'hui un grand nombre des matériaux composites qui peuvent être classés suivant différents critères. La nature de la matrice est un de ces critères qui permet de répartir les composites en trois grandes familles :

- Les Composites à Matrices Organiques (CMO), telles que les polymères organiques (résine thermodurcissable ou thermoplastique) ;
- Les Composites à Matrices Céramiques (CMC) réservés aux applications à haute température ;
- Les Composites à Matrice Métallique (CMM).

Ces matériaux peuvent aussi être classés selon la nature du renfort, détaillée ci après ou selon l'objectif recherché via leurs utilisations. Si l'optimisation des coûts est le principal

objectif, on parlera de composite ‘grande diffusion’. En revanche, pour une utilisation dans le but d’optimiser les performances mécaniques, thermiques, réactives, on parlera de composite ‘haute performance’ [2].

I.3. Les éléments constitutifs

I.3.1. Le renfort

Le renfort du matériau composite est le constituant qui va supporter la plus grosse partie des efforts mécaniques. Il peut se présenter sous différentes formes :

- Particulaire, charges sous forme de microbilles, de fibres broyées, d’écailles ou de poudre micro ou nano particulaire,
- Fibres courtes, pour les renforts surfaciques non texturés tel que le mat,
- Fibres continues pour les renforts texturés tels que les tissus (taffetas, sergé, satin,...), ou les renforts unidirectionnels tels que les nappes.

I.3.2. La matrice

La matrice a pour principal objectif de transmettre les efforts mécaniques au renfort. Elle doit aussi assurer la protection du renfort vis à vis des diverses conditions environnementales (corrosion, oxydation, vieillissement humide...). Dans le cas des CMO, un très grand nombre de polymères peuvent être utilisés comme matrices. Ces résines synthétiques résultent des composés chimiques obtenus par réticulation d’une macromolécule (association des molécules appelées monomères), sous l’action de la chaleur et/ou d’un catalyseur. Trois catégories de ces matières plastiques peuvent cependant être distinguées :

- Les polymères thermoplastiques (cristallins, semi-cristallins ou amorphes) ;
- Les polymères thermodurcissables (amorphes) ;
- Les élastomères (amorphes) [3].

I.4. Charges et additifs : (Les matières premières)

I.4.1.L’argile

I.4.1.1. Généralité

Une argile est le produit de la décomposition de roche riche en feldspath, minéral à base de silicate double, d’aluminium, de potassium, de sodium ou de calcium. Le mot argile vient du grec « Argilos » qui signifie blanc. L’argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètre (2 μ m). L’argile contient en outre des impuretés telles que des grains de quartz et d’autres minéraux, et surtout des oxydes métalliques qui lui donnent des couleurs variées [4].

Tableau I.1: Les différentes composantes de l'argile [4].

| Les composants de l'argile | Pourcentage (%) |
|----------------------------|-----------------|
| Oxyde d'alumine | 40 |
| Oxyde de silice | 46 |
| L'eau | 14 |

I.4.1.2. Les propriétés de l'argile

▪ Plasticité des argiles

Sa structure faite de feuillets, confère à l'argile une propriété particulière qui est la plasticité. C'est l'eau qui permet à ces feuillets de glisser les uns sur les autres.

La plasticité des argiles dépend :

- De la forme lamellaire des particules d'argile qui peuvent glisser les unes sur les autres sans se séparer.
- La plasticité de l'argile est souvent supposée être inversement proportionnelle à la taille des grains [5].

▪ Capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles ont la propriété de fixer d'une façon réversible des cations contenue dans les solutions environnantes.

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer les cations de cette manière. Elle s'exprime en centi-moles par Kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100g de produit (meq/100g). L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone inter-foliaires) des cristaux [6].

Tableau I.2 : Capacité d'échange ionique de quelques minéraux argileux [7]

| Minerai | Capacité d'échange cationique (meq/100g) |
|-----------------|--|
| Kaolinite | 3-15 |
| Montmorillonite | 80-150 |
| Illite | 10-40 |
| Vermiculite | 100-150 |
| Chlorite | 10-40 |

▪ **Gonflement**

L'argile peut fixer une quantité notable de l'eau ce qui a pour effet d'écartier les uns des autres on traduit ainsi un gonflement [8].

▪ **Porosité des argiles**

L'argile est composée pour presque moitié de vides, donc la caractérisation de ces vides se révèle importante lorsque ce matériau peut subir des contraintes [9].

▪ **Impuretés dans les argiles**

Les argiles sont rarement pures. Elles sont souillées, soit en cours de la sédimentation, soit au contact avec certaines couches telles que celles de lignite.

Ces impuretés sont :

- 1- La silice à l'état de quartz,
- 2- Les fondants, sels de fer, de chaux, de magnésie et des alcalis,
- 3- Les matières organiques,
- 4- Des corps à l'état colloïdal,
- 5- Des hydrates, généralement d'alumine,
- 6- De très faibles quantités de corps qui peuvent avoir une grande influence sur certaines caractéristiques de l'argile : des sulfures et sulfates, des chlorures... [10]

▪ **Humidité**

Dans le cas des argiles de type kaolinite, l'eau existe sous deux formes différentes : [11]

- **Eau d'absorption (eau hygroscopique)** : c'est l'eau qui est retenue physiquement par adhérence aux particules argileuses. Elle ne rentre pas dans la formule du kaolin. Durant le chauffage, elle s'évapore sans aucune modification de sa forme cristalline. L'argile desséchée reprendra de l'eau très facilement. Cette teneur en eau est appelée « humidité de l'argile ».
- **Eau de constitution** : Quand on chauffe l'argile au dessus de 400°C, le réseau cristallin sera modifié et l'argile devient amorphe.

▪ **Influence de la température**

Lorsqu'on chauffe une argile kaolinitique à environ 110°C, il y a l'évaporation de l'eau adsorbée, ce qui provoque un resserrement des particules, et cause un rétrécissement dit retrait de séchage. Ensuite l'argile se dilate régulièrement jusqu'à une température comprise entre 450 et 600°C, correspondant au départ de l'eau de constitution. Un départ brusque de l'eau engendre un retrait rapide avec une réaction endothermique [12].

I.4.1.3. Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres $Al(OH)_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 reliées par les atomes (O) et (OH) mis en commun. La distance inter-réticulaire (d) sépare deux feuillets successifs. Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets. D'autre part, il y a des déséquilibres au niveau des charges. Ce déséquilibre est compensé par adsorption de cations dans l'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter-foliaire (capacité d'échange des argiles) : plus elle est élevée, plus le sol peut absorber et désorber des cations [13]. D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique pour 1 couche octaédrique) et les argiles 2/1 (2 couches tétraédriques pour 1 couche octaédrique).

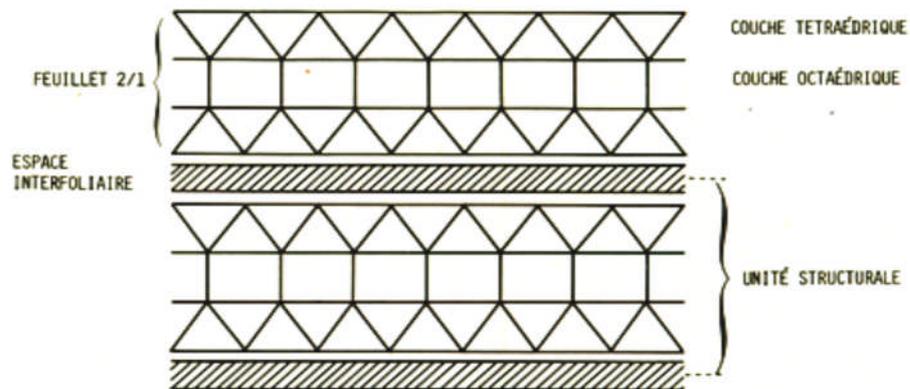


Figure I.1: Représentation schématique d'une structure argileuse [13].

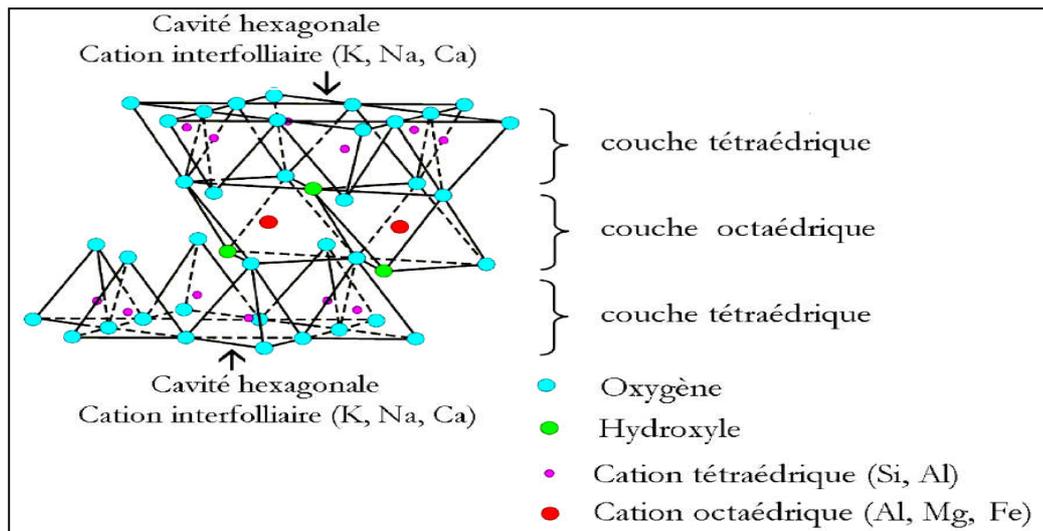


Figure I.2: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 : 1 [14].

Les minéraux argileux se répartissent en plusieurs grandes familles :

- **Les minéraux argileux dits 1:1** ou T-O : le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Ils présentent typiquement une taille de 7 Å, à ce type correspond le groupe de la kaolinite.
- **Les minéraux argileux dits 2:1** ou T-O-T : le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Ils présentent en fonction de l'espèce une taille allant de 10 Å à 18 Å. Comme pour les argiles TO, à ce type correspond le groupe de talc, des vermiculites, des smectites et des micas.
- **Les minéraux argileux dits 2:1:1** ou T-O-T-O : le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T-O-T et d'une couche octaédrique inter foliaire est rempli par un feuillet octaédrique. Ils présentent typiquement une taille de 14 Å, à ce type correspond le groupe du chlorite [15].

I.4.1.4. Classification des argiles

En géologie on distingue les argiles sédimentaires et les argiles résiduelles [16].

1. Argiles sédimentaires : Proviennent des boues qui se sont déposées dans des bassins marins, ou plus rarement lacustres. Elles peuvent être associées à des gypses, du sel, du calcaire... L'argile issue de la sédimentation après avoir été transportée loin de son lieu d'origine est dite secondaire. Elle est plus fine et renferme souvent des minéraux (fer, manganèse...) ou autre matière organique qui en change la couleur.

2. Argiles résiduelles : Formées sans déplacement par la décomposition de certaines roches et en particulier par leur dissolution sous l'effet d'eau chargée de gaz carbonique.

I.4.1.5. Application des argiles : les argiles sont utilisées dans divers domaines parmi lesquels on peut citer :

- Le traitement des eaux contaminées.
- L'argile est également utilisée comme masque capillaire afin de réguler la sécrétion de sébum des cheveux à tendance grasse et aussi pour le soin des peaux normales et peaux sèches et sensibles.
- L'argile est utilisée pour lutter contre les différentes maladies (diarrhée, anémie, ulcères, rhumes, angines, cholestérol, circulation du sang, brûlure, varice ...).
- L'élimination des produits pharmaceutiques, du bisphénol A et du triclosan dans les solutions aqueuses acides et neutres [17].

I.4.2. Le plâtre

I.4.2.1. Généralité

Le plâtre désigne principalement un matériau de construction à propriétés isolantes ou ignifuges, il s'obtient par cuisson et broyage de gypse, une roche minérale (sulfate de calcium hydraté – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) qui s'est formée en couches épaisses par évaporation de l'eau de mer il y a 40 millions [18].

I.4.2.2. Structure de plâtre

Les corps chimiques ioniques qui constituent ordinairement la poudre sèche de plâtre sont en réalité diverses formes complexes produites par la déshydratation thermique du gypse, à base d'hémihydrate de sulfate de calcium de formule $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, et/ou sulfate de calcium anhydre CaSO_4 . Après gâchage à l'eau, cette poudre incolore à blanche, parfois jaune-pâle ou brune, permet l'obtention d'un matériau blanchâtre relativement durci après séchage. De nombreux adjuvants ou additifs, y compris des charges, pigments et colorants, peuvent aussi entrer dans la composition du plâtre.

Tableau I.3 : Exemple de la composition de plâtre [18].

| | | | | | |
|---|------|-----------------|-----|------------------|-------|
| $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ | 72 % | CaCO_3 | 7 % | Argile et silice | 2 % |
| CaSO_4 | 17 % | MgCO_3 | 1 % | Adjuvants | < 1 % |

I.4.2.3. Propriétés de plâtre

▪ Résistance au feu

Lors du séchage du plâtre, naturel ou en usine, le départ de l'eau s'accompagne de l'apparition d'une porosité qui confère au plâtre des qualités d'isolation thermique et phonique. Par ailleurs, la présence de cette porosité permet de réguler l'hygrométrie des locaux.

C'est un matériau résistant au feu. Il est classé A1, c'est-à-dire incombustible [19].

▪ Résistance thermique

D'autre part, du fait de sa porosité, il est mauvais conducteur de la chaleur et surtout lors d'un incendie, il libère de l'eau (l'eau de constitution du gypse), en se déshydratant par une réaction de plus endothermique (qui absorbe de la chaleur). Par kilogramme de plâtre, la consommation d'énergie est de 711 kJ pour déshydrater et 544 kJ pour vaporiser l'eau libérée. Tant qu'il reste de l'eau à vaporiser, la température du matériau reste constante à 100°C. Enfin, les transformations subies ne génèrent aucun gaz toxique ni combustible.

▪ Une qualité de l'air améliorée

De nature minérale et inerte, le plâtre ne favorise pas le développement de micro-organismes lors de son application, et limite ainsi le risque d'apparition de maladies respiratoires (allergiques ou infectieuses).

▪ Dureté

La dureté du plâtre varie d'environ 55 à 80 sur l'échelle de dureté Shore. Elle dépend de la proportion d'eau utilisée lors du gâchage, de la qualité de cette eau et du plâtre et de la température et vitesse de séchage.

▪ Recyclabilité , recyclage

Le plâtre est un matériau totalement et indéfiniment recyclable ; une fois nettoyé et sec, il retrouve les caractéristiques du gypse, la roche originelle ; il peut alors être recuit pour être refabriqué , à condition que les déchets de plâtre soient correctement triés et ne contiennent pas trop d'additifs. De plus, ce matériau très absorbant a pu retenir et fixer des produits issus des colles, peintures, solvants, liquides..., avec lesquels il aurait été en contact , certains de ces produits pouvant être des inhibiteurs chimiques [20].

I.4.2.3. Applications de plâtre

- Le plâtre utilisé pour élaborer des produits préfabriqués (carreaux, plaques...).
- Une autre utilisation importante est la fabrication de moules dans l'industrie céramique par exemple pour élaborer des pièces en série : faïences, porcelaines, grès, céramiques sanitaires...
- Des mortiers à base de plâtre (sous forme d'anhydrite) et de sable sont utilisés pour réaliser des sols intérieurs de locaux.
- Usages médicaux spécifiques : moulage de maintien des os fracturés, consolidation de bandage... [21]

I.4.3. Charbon actif

I.4.3.1 Définition

Le charbon est un matériau poreux à haute capacité d'adsorption. Il est produit à partir de matières carbonées d'origine végétale ayant subi un traitement thermique appelé activation. Il existe sous 3 formes courantes : extrudé, en poudre et sous forme de grains; Cette dernière est utilisée pour des applications de traitement de l'eau [22]. Pour obtenir du charbon actif, deux procédés sont utilisés :

- **Physique** : carbonisation, puis activation (à 800 / 1.000 °C sous atmosphère contrôlée, en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau) avec un rendement de 10 à 15 %.

- **Chimique** : déshydratation par un agent chimique, carbonisation et activation (à 400 / 600 °C) simultanées avec un rendement de 40 % [23].

I.4.3.2. Propriété de charbon actif

- La surface spécifique ($> 950 \text{ m}^2/\text{g}$) : c'est un paramètre essentiel pour appréhender la capacité d'adsorption du charbon actif. Elle détermine son degré d'activation. La surface développée par le charbon actif est énorme : un gramme de charbon actif a une surface spécifique comprise entre 400 et 2 500 m^2/g . Il est hydrophobe.
- L'indice d'iode ($> 950 \text{ mg}$) : il indique également le degré d'activation d'un charbon actif et sert essentiellement à mesurer les micropores ($0-20 \text{ \AA}$) présents dans la surface interne du charbon.
- L'humidité ($< 3 \%$) : une basse teneur en eau indique une qualité supérieure et favorise ainsi l'adsorption.
- La dureté ($> 90 \%$) : C'est un indicateur important pour étudier la résistance du charbon aux manipulations, lavages et cycles de désorption éventuels de ce dernier.
- Taux de cendre ($< 12 \%$) : un taux de cendre trop élevé ($> 20 \%$) réduit l'activité du charbon, son potentiel de réactivation et peut générer des fuites d'impuretés (sels minéraux).
- La porosité : le diamètre des pores varie en fonction du matériau de base et de la durée du processus d'activation. Plus la porosité augmente, plus la densité diminue. L'adsorption des gaz nécessite des pores de 1 à 2 nm, alors que des pores de 2 à 10 nm suffisent pour l'adsorption des liquides.

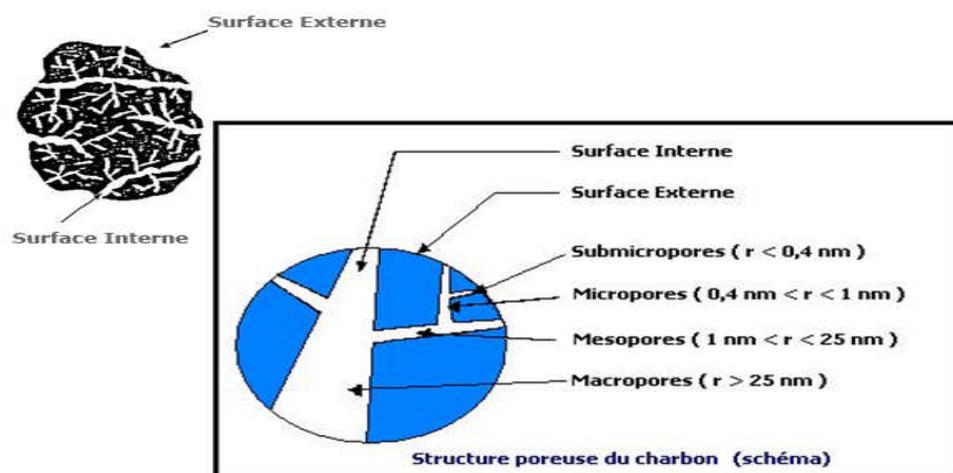


Figure I.3 : Schéma de la structure poreuse du charbon [24].

- Ses impuretés : il peut contenir des impuretés qu'il est possible d'éliminer : cendres humidité, matières volatiles [24].

I.4.3.3. Application de charbon actif

- Le charbon actif est l'un des moyens les plus efficaces pour éliminer une vaste gamme de contaminants. Efficace sur les eaux usées provenant des industries, des collectivités locales, il est largement utilisé pour le traitement des Lixiviats de décharge ou des sols pollués.
- Traitement contre les micropolluants, adsorption des traces de certains métaux lourds.
- Rétention de chlore.
- Filtration finale pour le rejet d'effluents et épuration digestive en médecine.
- Utilisé dans agroalimentaire pour décoloration des édulcorants (glucose, saccharose, et dérivés de l'industrie de l'amidon), des acides organiques issus de procédés fermentaires, des acides aminés et des vitamines.
- extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif) [25] [26].

I.4.4. Sciure de bois

I.4.4.1. Généralité

A l'échelle microscopique, le bois est constitué de micro fibrilles de cellulose liées entre elles par des hémicelluloses et de la lignine. Cette dernière donnant la résistance mécanique de l'ensemble, pour former des fibrilles qui elles-mêmes forment les fibres du bois. Des composés extractibles de natures très diverses sont aussi plus ou moins liés à ces composants [27], on trouve également du soufre, du chlore, du silicium, du phosphore, et d'autres éléments en faible quantité. Il contient également une part d'humidité variable.

Tableau I.4 : Les différents constituants de la sciure de bois [27]

| Constituants de sciure de bois | Pourcentage(%) |
|----------------------------------|----------------|
| Carbone | 50 |
| Oxygène | 42 |
| Hydrogène | 6 |
| Azote | 1 |
| Minéraux (Ca, K, Na, Mg, Fe, Mn) | 1 |

I.4.4.2. Définition de sciure de bois

La sciure de bois aussi appelée bran de scie au Québec, constituée de fines particules de bois, la sciure est un produit naturel désignant l'ensemble des résidus produits lors du sciage du bois en forêt, en scierie ou en menuiserie [28].

I.4.4.3. Propriétés de la sciure de bois

- **L'hygroscopicité** : C'est le taux d'humidité que le bois absorbe dans l'air. Elle dépend de l'espèce et de l'environnement de croissance (lieu, température, altitude). Le taux d'humidité d'un bois est de 8 à 12%.
- **Combustibilité** : Elle dépend du taux d'humidité, de la densité et des dimensions de l'arbre. Le bois brûle lentement : 0,3 à 0,7 mm/minute.
- **Densité** : C'est le rapport entre la masse volumique du bois et celle de l'eau. Il est généralement inférieure à 1 (le bois flotte) en raison des vides dans sa structure.
- **Durabilité** : bien qu'il s'agisse d'un matériau biodégradable, le bois peut durer dans certaines conditions plusieurs siècles. Les bois les plus denses sont les plus durs et les bois les plus légers sont les plus tendres. Les paramètres favorables à la durabilité du bois sont le maintien en atmosphère sèche, la densité élevée et la composition chimique [29].

I.4.4.4. Application de la sciure de bois

- la sciure de bois avec son fort pouvoir absorbant peut être utilisée comme agent de nettoyage en industrie.
- La sciure peut également avoir une valorisation agronomique dans le compostage, le paillage ou pour la fabrication de litières animales.
- l'élimination des colorants industriels.
- Elimination du plomb en solution.
- Utiliser comme isolant [30].

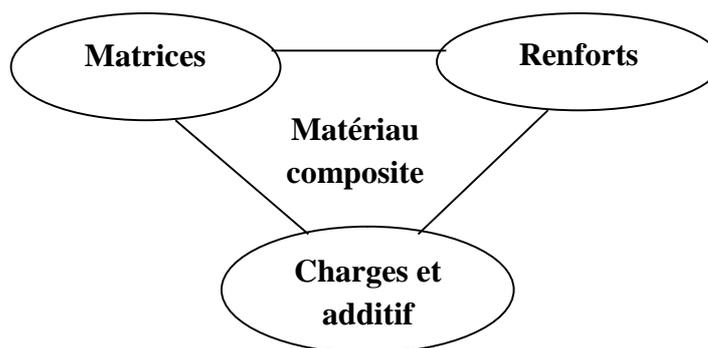


Figure I.4: Schéma des constituants des composites [3].

I.5. Classification des Matériaux Composites

Homogène : Mêmes propriétés en tout point.

Hétérogène : Propriétés différentes d'un point à un autre.

Isotrope : Mêmes propriétés dans toutes les directions.

Orthotrope : Propriétés symétriques par rapport à 2 plans de symétrie.

Anisotrope : Propriétés différentes selon les directions.

Un matériau composite est la plupart du temps hétérogène et anisotrope on distinguera :

- les matériaux composites dits “grandes diffusions GD” dont les propriétés mécaniques sont plutôt faibles mais d'un coût compatible avec une production en grande série.
- les matériaux composites dits “hautes performances HP”, présentant des propriétés mécaniques spécifiques élevées et un coût unitaire important. Ce sont les plus employés en aéronautique et dans le spatial [31].

I.6. Qualités générales des composites

Les charges et additifs sont incorporés dans un matériau composite pour :

- Modifier la couleur ;
- Modifier sensiblement les propriétés mécanique, électrique ou thermique ;
- Réduire le coût ;
- Résister au feu ;
- Faciliter le démoulage ;
- Modifier la densité du matériau ;
- Rendre un matériau inerte de point de vue chimique.

Ils a aussi quelques défauts sont :

- sensibilité aux agents atmosphériques (rayons UV, humidité, température).
- pas de plasticité [32].

I.7. L'intérêt d'utilisation des composites

Le développement des composites modernes est dû essentiellement aux besoins de plus en plus poussés de l'industrie, surtout dans les secteurs : Travaux maritimes, défense, biomécanique...

Chapitre I : Les matériaux composites

Tableau I.5: Les différentes utilisations des composites [33].

| Utilisations des composites | Exemples |
|-----------------------------|---|
| Aérospatial | avions de tourisme |
| Navale | vedettes rapides, bateaux de course, multicoques et transports rapides de passagers |
| Transport routier | Camion isotherme, Caravane |
| Aéronautique | Avions de tourisme, Satellites |
| Sport | ski ,tennis |

I.8. Exemples des composites

Tableau I.6 : Quelques exemples des composites [34].

| Classe | Exemple | Composantes | Applications |
|---------------------------------|--|---|---|
| Composites à matrice organique | Carton pneus stratifiés plastiques renforcés | Cellulose, caoutchouc, acier, résines organiques, fibres de verre, carbone, bore, etc. résines, fibres courtes | emballages etc. transports structures légères diverses |
| Composites à matrice minérale | Béton composites céramiques | ciment, sable, additifs , fibres de céramiques | génie civil aérospatial, aviation, sport biomécanique composantes thermomécaniques |
| Composites à matrice métallique | | Al/fibres de B Al/fibres de C | aérospatial |
| Alliages | Aciers alliages d'Al cuivres | C, Fe, Mn, Cr, Al, Cu, Sn etc. | diverses |

I.9. Définition de la porosité

Selon le glossaire international d'hydrologie, la porosité peut être définie comme étant la propriété d'un milieu, d'un sol ou d'une roche de comporter des pores, c'est à dire des vides interstitiels interconnectés ou non. Elle peut être exprimée comme étant le rapport du volume de ces vides au volume total du milieu.

La porosité est donc définie à la fois comme une propriété caractéristique d'un milieu poreux et comme un paramètre qui l'exprime quantitativement (rapport de volumes, sans dimension).

D'après cette définition, il est possible de se représenter le défaut de porosité dans un matériau composite comme étant de très petites cavités emprisonnant à priori de la matière gazeuse [35].

I.9.1. La classification des porosités

Les nombreuses applications des matériaux poreux font appel à des tailles de pores qui peuvent varier de l'échelle atomique à l'échelle millimétrique. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a recommandé la nomenclature relative à la taille des pores. En se référant à la gamme des tailles moyennes des interstices d'un milieu poreux et aux états physiques de l'eau contenue en leur sein, une seconde classification des porosités avait préalablement été proposée [36]. Celle-ci définit un micropore (ou pore matricielle) comme une cavité de diamètre inférieur à $0,1 \mu\text{m}$ et un macropore (ou porosité structurale) comme une cavité de diamètre supérieur à $2,5 \text{ mm}$. Les mésoporosités (ou porosité texturale ou capillaire) sont donc les interstices de diamètre intermédiaire compris entre $0,1 \mu\text{m}$ et $2,5 \text{ mm}$.

La porosité est donc un concept indépendant de la forme et des connexions entre les pores. Seuls les volumes sont considérés. Néanmoins, il est important de signaler que pour les matériaux composites, le concept de porosité correspond à des interstices de petites tailles (ordre millimétrique et inférieur) par rapport aux fissures, diaclases ou délaminages.

Très recherchée dans la fabrication des mousses ou des membranes filtrantes, la porosité est en revanche néfaste au matériau composite « hautes performances ». L'impact de ce défaut a fait l'objet de beaucoup d'attention, comme en atteste le nombre important d'études sur ce sujet. Tous les auteurs sont d'accord pour affirmer qu'en dessous d'un certain pourcentage volumique, compris entre 0.5% et 1% suivant le matériau étudié, la porosité n'a pas d'influence sur le comportement de la pièce si elle est iso répartie.

En revanche, pour des taux de porosité plus élevés, les propriétés mécaniques du composite sont affectées de manière significative.

Chapitre II: Pollution organiques

La pollution des eaux représente un problème sérieux pour l'environnement à cause des rejets déversés dans les rivières et les cours d'eau. Les eaux usées domestiques non épurées représentent la principale source de pollution organique des eaux. Elles engendrent une dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines [37].

II.1.Définitions

II.1.2. Pollution

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous produit de l'action humaine, et qui désigne la présence d'une substance au-delà d'un seuil pour lequel des effets négatifs sont susceptibles de se produire [38].

II.1.3. Pollution organique

La pollution organique est un type de pollution chimique provoquée par les polluants carbonés, comme la matière organique (lisier, boues d'épuration, etc.), les organochlorés ou encore les polychlorobiphényles. Dans le cas de la matière organique, les polluants peuvent augmenter la turbidité des eaux et créer un phénomène d'eutrophisation avec une diminution de la quantité d'oxygène dissous. Les effets des autres polluants organiques sont très variables suivant leur nature, certains étant très biodégradables (carbammates), d'autres persistants (dioxines) [39].

II.1.3.1. Les polluants organiques persistants (POP) constituent un groupe de polluants qui sont regroupés non pas en fonction de leurs propriétés chimiques mais plutôt par ce qu'ils vérifient les quatre grandes propriétés suivantes :

- **toxicité** : elles présentent un ou plusieurs impacts nuisibles prouvés sur la santé humaine et l'environnement ;
- **persistance dans l'environnement** : ce sont des molécules qui résistent aux dégradations biologiques naturelles ;
- **bioaccumulation** : les POPs ont tendance à s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire.
- **transport longue distance** : de par leurs propriétés de persistance et de bioaccumulation, ces molécules ont tendance à se déplacer sur de très longues distances et se déposer loin des lieux d'émission, typiquement des milieux chauds (à forte activité humaine) vers les milieux froids [40].

Chapitre II: Pollution organiques

II.1.3.2. Les carbamates : la famille des carbamates regroupe les dérivés acides carbamiques, habituellement des esters. Ils sont utilisés dans le monde entier pour combattre les insectes, les champignons, les mauvaises herbes et en tant que régulateurs de croissance. Leur mode d'action se base sur le blocage de la transmission de l'influx nerveux en inhibant l'enzyme acétylcholinestérase [41].

II.1.4. Les eaux usées

Les eaux résiduaires urbaines (ERU), ou eaux usées est généralement un mélange de matières polluantes dispersées ou dissoutes dans l'eau. D'origines agricoles, domestique, et industrielles, ces eaux sont chargées de substances toxiques, matières organiques et graisses qui parviennent dans les canalisations d'assainissement et qui engendrent une modification défavorable et nocive des propriétés physico-chimiques et biologiques, produite directement ou indirectement des activités humaines, les rendent impropres à l'utilisation normale établie [42].

II.1.5. Les sources de pollution

Suivant l'origine et la nature des substances polluantes, on distingue quatre catégories de pollution :

II.1.5.1. La pollution domestique

Elle provient des utilisations de l'eau par les habitants. On distingue les eaux vannes (eau des toilettes) et les eaux ménagères (eau de lavages). La pollution domestique est surtout organique (graisses, déchets organiques,...) ; elle peut aussi être chimique (poudres à laver, détergents,...) [43].

II.1.5.2. La pollution industrielle : qui est les rejets des procédés industriels, leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre.

II.1.5.3. La pollution pluviale : qui proviennent de l'écoulement de la pluie qui ruissellent dans les rues ou sont accumulées polluants atmosphériques, poussières, suies de combustion et hydrocarbures rejetés par les véhicules [44].

II.1.5.4. La pollution agricole : l'agriculture est une source des eaux usées non négligeable car elle apporte des pesticides et les engrais. Elles sont issues de terres cultivées chargées d'engrais nitrates phosphatés [45].

II.6. Les suivis de la pollution organique

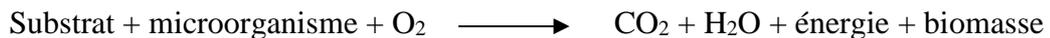
On distingue :

II.6.1. La demande chimique en oxygène (DCO) qui représente la quantité d'oxygène consommée par une substance chimique oxydante, de toute la matière

Chapitre II: Pollution organiques

organique biodégradable ou non contenue dans les eaux a l'aide du bichromate de potassium a 150 °C .elle est exprimée en mg O₂/l. Ce paramètre est facile et rapide à obtenir, même si certains composés peuvent ne pas être oxydés ou perturber la mesure.

II.6.2. La demande biochimique en oxygène à 5 jours (DBO₅) : qui est la quantité d'oxygène dissous consommée en 5 jours par les micro-organismes a 20°C, présents dans le milieu pour réaliser une autoépuration, simulés par des bactéries. Contrairement à la DCO, la DBO₅ ne mesure que les composés biodégradables. Elle se résume à la réaction chimique suivante :



II.6.3. Le rapport DCO / DBO : il donne une indication sur le caractère biodégradable des effluents. Les mesures sont réalisées selon des méthodes normatives, après décantation des matières en suspension.

DCO = 1.5 à 2 fois DBO pour les eaux usées urbaines ;

DCO = 1 à 10 fois DBO pour tout l'ensemble des eaux résiduaires ;

DCO > 2.5 fois DBO pour les eaux usées industrielles.

La relation empirique de la matière organique (MO) en fonction de la DBO₅ et la DCO est donnée par l'équation suivante : [46]

$$\text{MO} = (2 \text{ DBO}_5 + \text{DCO}) / 3$$

II.7. Les secteurs industriels émetteurs de matières organiques

Tous les secteurs industriels sont générateurs de pollution organique :

L'industrie agroalimentaire, dont les effluents, pour l'essentiel organiques, sont facilement biodégradables. Les industries animales et laitières sont les plus gros contributeurs. L'industrie chimique et parachimique, ainsi que l'industrie papetière dont les effluents sont plus difficilement biodégradables. Les stations d'épuration classées sont également génératrices de pollutions organiques [47].

II.8. Dépollution

Elimination des polluants par étapes successive, la première étape consiste a éliminée la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, deshuillage .) et/ou traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide.

II.8.1. Procédés de dégradation des polluants organiques

II.8.1.1. Procédés biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, des polluants organiques ont toujours existés. Leur élimination par les microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitement en aérobie (ils sont effectués en présence de l'oxygène) et traitement anaérobie (dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène) [48].

II.8.1.2. Procédés physiques

- **Adsorption sur charbon actif et d'autres matériaux**

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans les effluents aussi bien liquide ou gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire le mécanisme de ces phénomènes. Le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'un des adsorbants les plus efficaces. Ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants du fait de la cherté de charbon actif [49].

- **Filtration sur membrane**

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. la nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme filtre moléculaire tandis que microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [50] [51].

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec coagulation/floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dans le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés et leur mise en œuvre [52].

Chapitre II: Pollution organiques

II.8.1.3. Procédés physico-chimiques : coagulation-floculation

Sous le terme coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels les particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Par ailleurs, la coagulation-floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau [53].

II.8.1.4. Procédés chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge de polluants, pour le traitement d'eaux usées chargées de polluants résistants aux méthodes de biodégradation, en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [54]. Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont l'eau oxygénée H_2O_2 et le chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorants [55].

Conclusion : Au cours de ce chapitre un aperçu sur les sources de pollution et les diverses techniques et procédés de dépollution ont été présentés. Et actuellement il est devenu nécessaire de mettre en œuvre des procédés simples et peu coûteux, capables de répondre à ces exigences. Il existe une propriété particulière qui caractérise les solides poreux en général et les argiles en particulier pour l'adsorption de composés organiques et les métaux contenus dans des solutions aqueuses. Elle serait due essentiellement à leur acidité naturelle et à leurs surfaces spécifiques élevées. Son importance reste toutefois soumise à l'influence de plusieurs paramètres : température, pH, nature de l'élément adsorbé, ... L'argile actuellement utilisée dans l'industrie des céramiques, et dans la lutte antipollution, peut également être envisagée en raison de sa non toxicité [56].

Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les matériaux utilisés pour étudier leur efficacité à adsorber les composés aromatiques. Ces matériaux ont été utilisés pour élaborer des matériaux composites. Ces matériaux sont au nombre de quatre : le plâtre, l'argile, le charbon et la sciure du bois. Les expériences de rétention des composés aromatiques par les composites seront aussi décrites.

III.1. Solutions et réactifs utilisés

- solution d'acide phosphorique H_3PO_4 6.875 M.
- Solution de 4-nitroaniline et solution d'acide 4-nitrobenzoïque

III.2. Petit matériel

Verrerie de laboratoire : burette, béchers, entonnoirs, tubes à essai, fioles jaugées, creusets...

- Mortier en verre,
- Papier filtre,
- Un tamis de diamètre 2mm,
- Des pipettes,
- Un cristalliseur,
- Une spatule,
- Des fioles de 1000ml,
- Des éprouvettes de 1000ml et de 50ml,
- Des entonnoirs,
- Des verres de montre,
- Des pissettes,
- Pied à coulisse,
- Des plaques d'agitation,

III.3. Appareillage

- Spectrophotomètre Infrarouge de marque FTIR TENSOR 27 ;
- Spectrophotomètre UV-Visible de marque UV mini-1240 SHIMADZU ;
- Microscope électronique à balayage de marque PHILIPS ESEM XL 30 ;
- Balance de précision, de marque SCOTPRO, de précision 0.01g ;
- Agitateur magnétique de marque Heidolph MR 3001 K type WNB 14 ;

- pH mètre, de marque HANNA instrument (type : HI.8314).
- marque de la machine à ultrasons WiseClean
- marque de la machine pour les essais mécaniques ibertest ;
- marque de la machine à DRX D8ADVANCE ;
- Une balance de marque Scout Pro ;
- Une étuve de marque memmert .

III.4. Matériaux utilisées

III.4.1. Origine des matériaux

➤ Le plâtre

Le plâtre utilisé dans le cadre de ce travail a été acheté dans le commerce.

➤ La sciure de bois

La sciure de bois utilisée dans le cadre de ce travail a été fournie par un menuisier de la région de Thafoughalt. Il s'agit de bois rouge.

➤ Le charbon

Le charbon utilisé dans le cadre de ce travail a de marque Rield-deHaen 18003.

➤ Argile

L'argile locale que nous avons utilisée dans ce travail est de couleur marron foncé, prélevée du gisement de la commune de Tizi N'tlatha.

Masse de sol : 2400 g

Tableau III.1 : Les résultats des analyses granulométriques de l'argile locale étudié.

| Profondeur (cm) | Argiles (%) | Limons fins (%) | Sables fins (%) | Sables grossiers(%) | Limons grossiers(%) |
|--------------------|-------------|--------------------|--------------------|------------------------|------------------------|
| 0-20 | 24 | 42.5 | 6.02 | 3.4 | 24.08 |
| 20-60 | 23 | 51.5 | 8.24 | 5.01 | 12.25 |

III.4.2. Méthode de préparation des argiles

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 sont utilisées, la méthode physique et la méthode chimique.

Pour la préparation des argiles nous avons prélevé 2400 g de sol argileux, nous l'avons traité par des opérations unitaires préliminaires suivantes :

Concassage des roches d'argiles en morceaux par un mortier, après nous avons débarrassé manuellement les fragments de racines présents dans le sol, ensuite le sécher à l'étuve à 80°C durant un weekend. Le sol a été broyé pour obtenir une poudre qui été tamisée avec un tamis de granulométrie de 2mm puis conservés dans un endroit sec à la température ambiante.

La masse de sol obtenue est de 1082g et nous avons utilisé 480g qui va subir un traitement physique à température 22.3°C. Cette méthode consiste à utiliser une procédure de séparation physique des agrégats du sol par les ultrasons, 120g de terre sont agités dans 600ml d'eau distillée à 200 rpm durant 16 heures (l'opération est répétée 4fois) qui sont ensuite répartie sur huit béchers de capacité de 100 mL La suspension est alors soumise à un traitement avec un rendement de 80% durant 15 minutes, le contenu de chaque béchers est versé dans des éprouvettes de 1000mL et le volume a été ajuster avec de l'eau distillé. 24 fraction argileuse sont obtenue par une série de siphonage selon la loi de stockes, la fraction fine est prélevée à 10cm de profondeur après décantation de 8 heures, correspondant à la chute des particules supérieure à 2 μ m. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que le surnageant soit clair (absence d'argiles dans l'éprouvette).

La masse de poudre de l'argile obtenue est 80g ce qui signifie que le sol utilisé a 7.39% des impuretés, l'opération a duré 3 semaines.



Figure III.1 : Elimination des impuretés



Figure III.2: Séchage de sol



Figure III.3 : Tamisage de sol



Figure III.4 : Agitation du mélange eau/sol avant traitement par les ultrasons

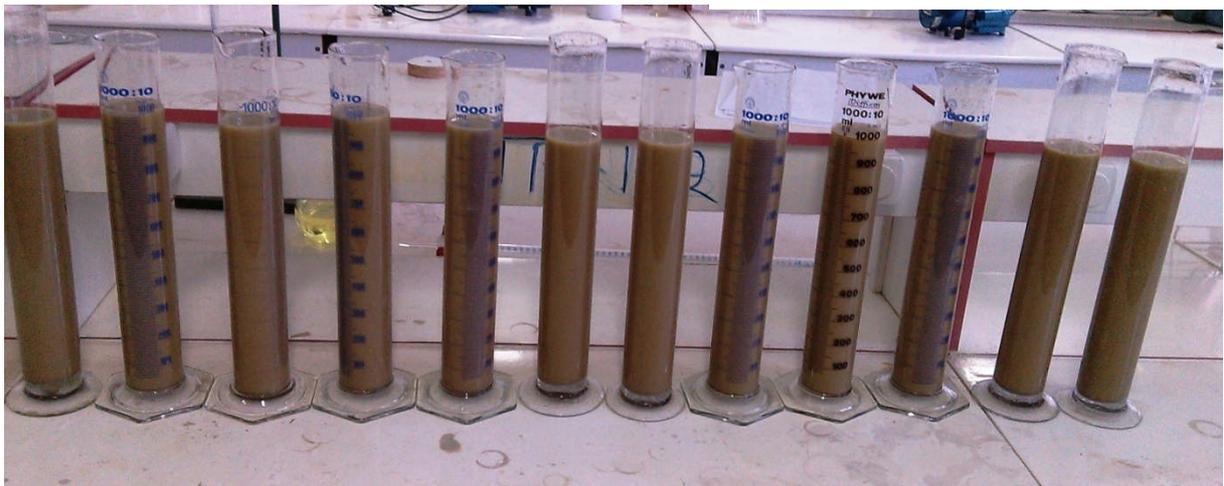
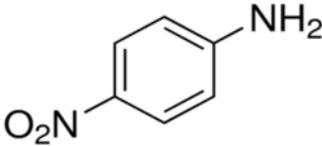
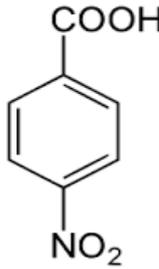


Figure III.5 : Décantation des particules fines et récupération de l'argile après traitement par les ultrasons

Chapitre III : matériels et méthodes

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimique des polluants organiques PNA et PNB [57].

| | 4-nitroaniline | Acide 4-nitrobenzoïque |
|-----------------------------|--|--|
| |  |  |
| Propriétés chimiques | <p>Formule brute $C_6H_4NH_2NO_2$</p> <p>Masse molaire $138,124 \pm 0,0062 \text{ g/mol}$ C 52,17 %, H 4,38 %, N 20,28 %, O 23,17 %</p> | <p>Synonymes acide p-nitrobenzoïque</p> <p>Formule brute $C_7H_5NO_4$</p> <p>Masse molaire : $167,1189 \pm 0,0074 \text{ g/mol}$ C 50,31%, H 3,02%, N 8,38%, O 38,29% pKa 3,44-3,55</p> |
| Propriétés physiques | <ul style="list-style-type: none"> - Apparence : poudre jaune orangé cristallisée. - quasiment inodore. - combustible et très soluble dans l'eau. - très toxique pour les organismes aquatiques. - Densité : $1,44 \text{ g/cm}^3$ - T° ébullition 336 °C - T° fusion 147 °C - Solubilité $0,568 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25 °C - Masse volumique $1,44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | <ul style="list-style-type: none"> - Apparence : poudre cristalline jaunâtre -Point de fusion : 237 °C - Densité : $1,58 \text{ g/cm}^3$ - Solubilité $0,42 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20 °C - Masse volumique $1,61 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ - Pression de vapeur saturante $2,53 \times 10^{-6} \text{ mm Hg}$ à 25 °C |

III.5. Test chimique

III.5.1. La méthode de préparation des colonnes

Pour la préparation des composites, nous avons utilisé différents matériaux : le plâtre comme matrice (matériau de base) et la poudre de charbon ou la sciure de bois ou une 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 %. Le pourcentage est calculé comme suit : $X \% = \frac{\text{masse de l'additif}}{\text{masse totale(additif+platre)}} 100 \%$ éq (1)

On utilise un volume de solution suffisant au mouillage du mélange solide pour assurer une prise rapide. Après plusieurs essais, nous avons utilisé des colonnes en polyéthylène de diamètre de 4.5cm pour l'argile avec un volume fixé de la solution acide à 30 mL pour une masse solide totale de 38 g, et 5.5 cm pour la sciure de bois/charbon avec un volume de 56.71 mL pour une masse solide totale de 71.82g.

Afin de créer la porosité nécessaire à l'écoulement nous avons ajouté au mélange solide une quantité de coquilles d'œufs finement broyées de masse 0.044g pour le diamètre de 4.5cm et 0.08g pour 5.5cm déterminé expérimentalement et en accord avec des calculs. 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 à 94% de carbonate de calcium, nous avons calculé la masse de coquille d'œuf nécessaire correspondant aux volume 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.

Le mélange solide, contenant la matrice, l'additif, la coquille d'œuf ainsi le réactif, d'abord bien mixés dans un cristallisateur puis versé dans un autre cristallisateur contenant la solution acide phosphorique H_3PO_4 . Le tout est alors versé dans un moule de forme parallélépipédique ou cylindrique. Le temps de préparation est approximativement 15min, les colonnes sont ensuite sécher dans une étuve régler à 80°C durant 1heur. la hauteur de la colonne obtenue varie selon la valeur de l'additif.

Hauteur Ch > Hauteur Sc > Hauteur Ar

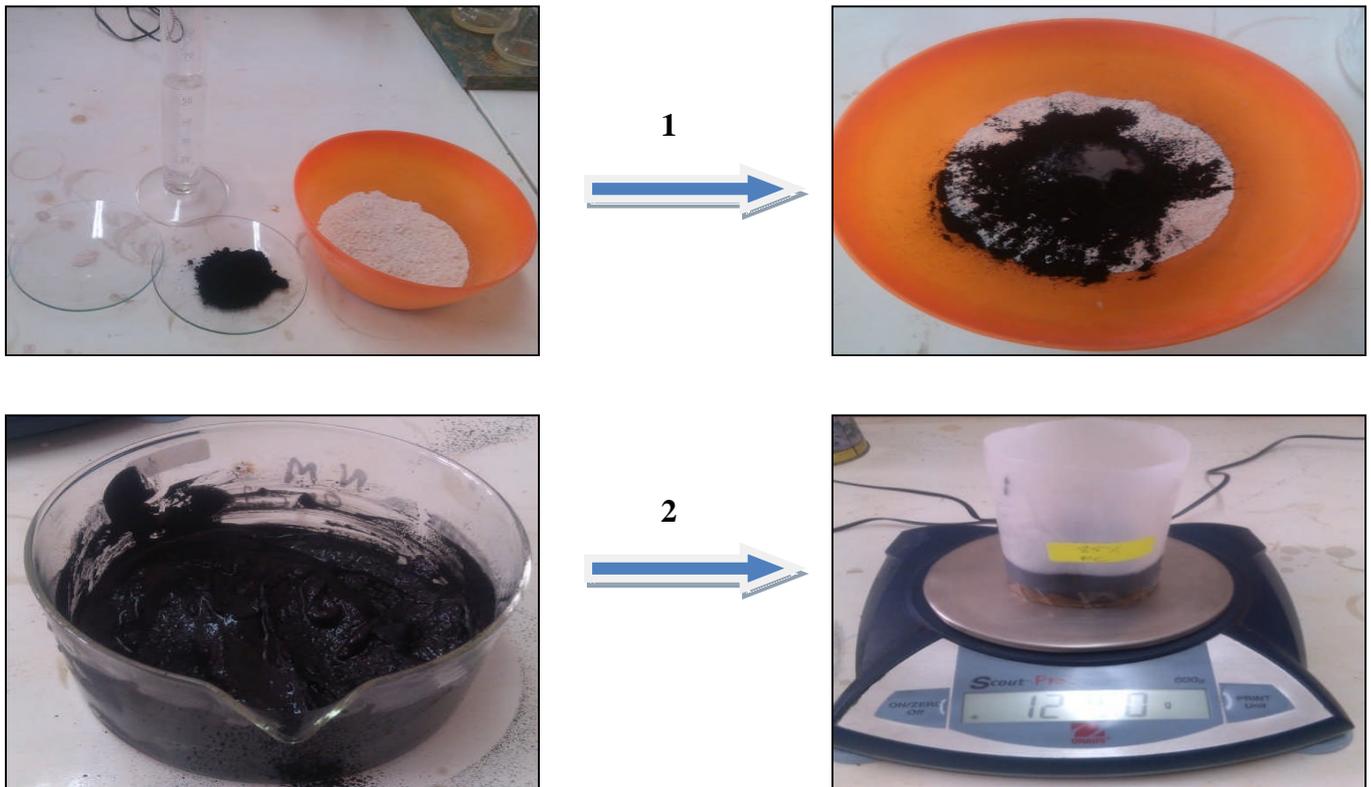


Figure III.6 : photos de différentes étapes de préparation des colonnes

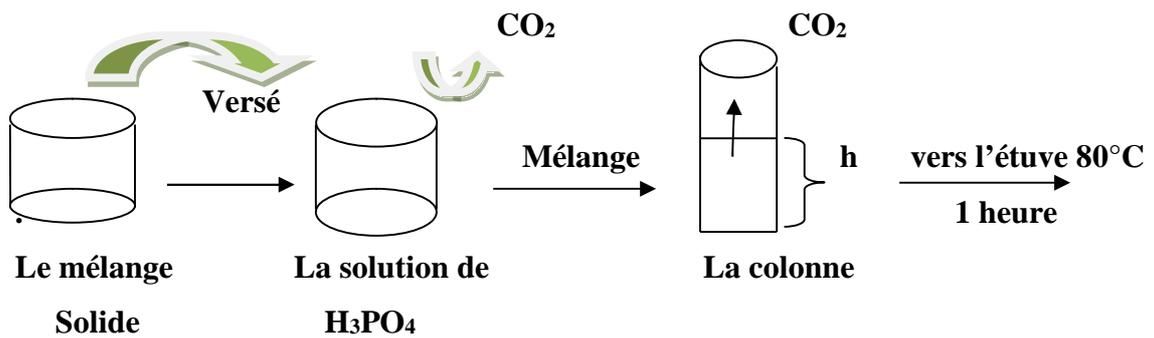


Figure III.7: protocole des différentes étapes suivies lors de l'élaboration des colonnes

Chapitre III : matériels et méthodes

Tableau III.3 : les masses de plâtre et de l'argile pour différent pourcentages.

Diamètre = 4,5cm. V (solutions acides) = 30 mL.

| X % additif | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|---------------------|----|------|------|------|------|------|
| Masse de la matrice | 38 | 36,1 | 34,2 | 32,3 | 30,4 | 28,5 |
| Masse de l'additif | 0 | 1,9 | 3,8 | 5,7 | 7,6 | 9,5 |

Tableau III.4 : les masses de plâtre et charbon/sciure pour différent pourcentages.

Dimension de la colonne : Diamètre = 5,5cm V (solution acide) = 56.71 mL.

| % additif | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Masse de la matrice | 71.82 | 68,22 | 64,64 | 61,05 | 57,46 | 53,87 |
| Masse de l'additif | 0 | 3,6 | 7,18 | 10,77 | 14,36 | 17,95 |

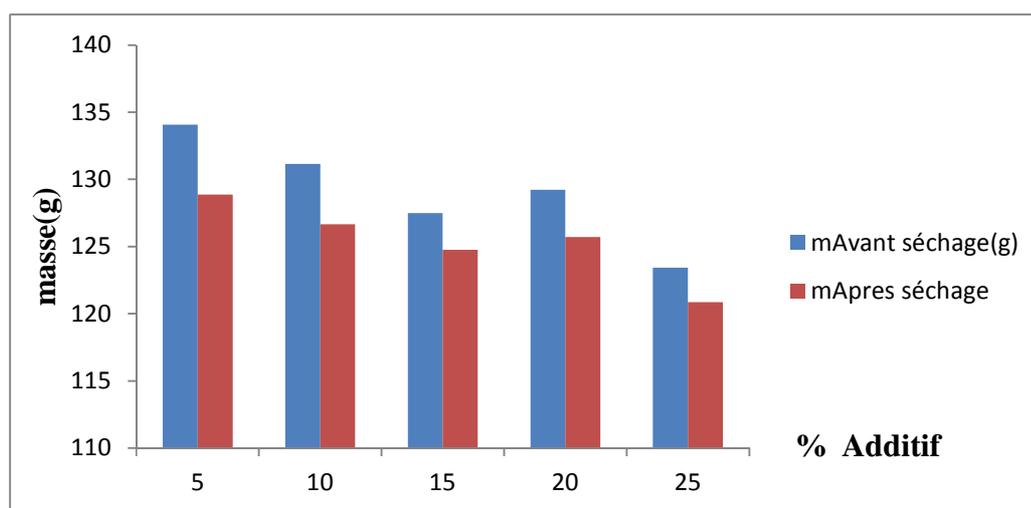


Figure III.8 : La masse des colonnes de charbon actif évalué avant et après séchage

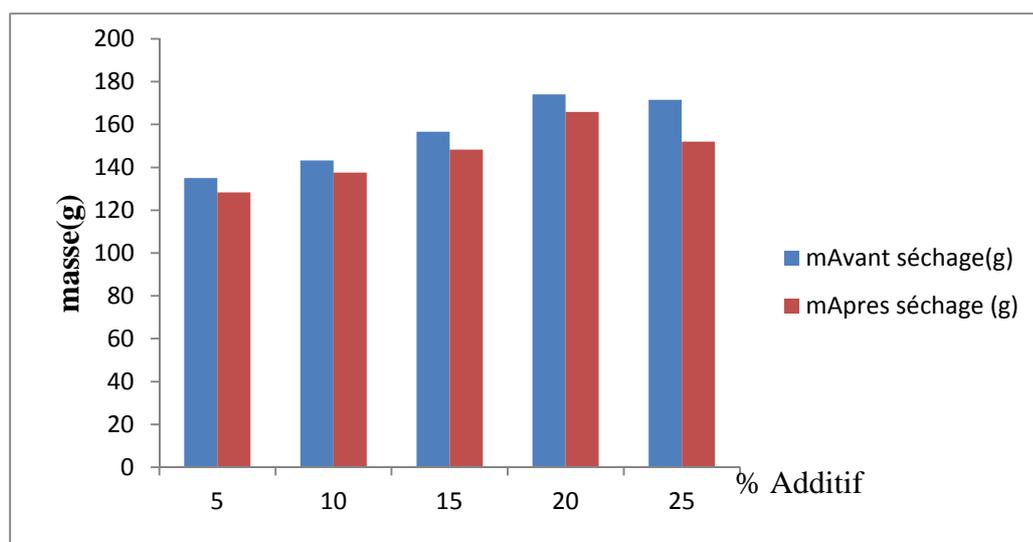


Figure III.9 : La masse des colonnes de la sciure de bois évalué avant et après séchage

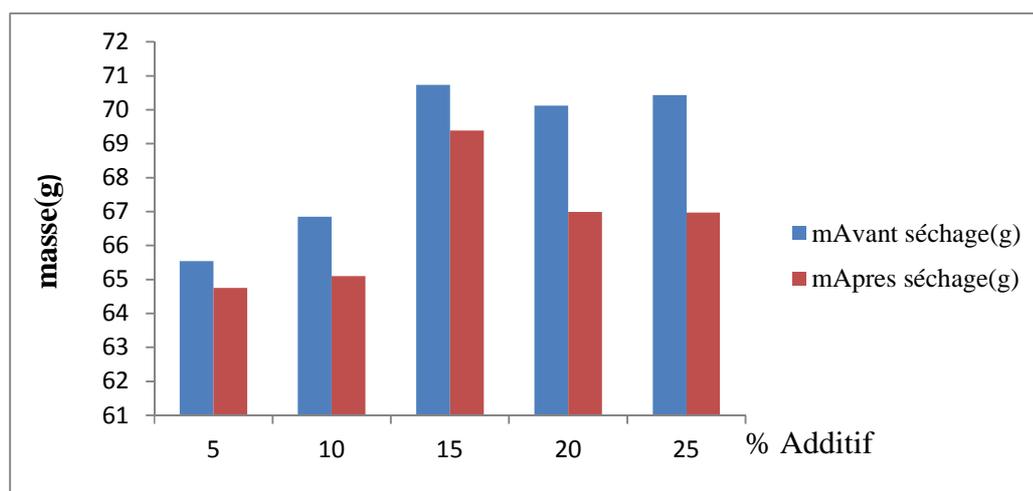


Figure III.10 : La masse des colonnes de l'argile locale évaluée avant et après séchage

III.5.2. Test d'adsorption

Ce test a pour but d'estimer la capacité d'adsorption des matériaux utilisés dans la préparation des matériaux composites ou des colonnes.

Dans 150 ml de solution de 4.nitroaniline ou acide 4.nitrobenzoïque dans un erlenmeyer concentration connue, on ajoute une masse $m(g)$ d'additif. Après une heure, on sépare la phase solide par filtration. On analyse la solution filtrée par spectroscopie UV et le filtrat par spectroscopie infrarouge.



Figure III.11 : Diapositive de procédé d'adsorption charbon +4-nitroaniline au début d'agitation



Figure III.12 : Diapositive de procédé d'adsorption charbon+4-nitroaniline après 1h d'agitation



Figure III.13 : Filtration

III.6. Essais mécaniques

La méthode de préparation des blocs ayant servi aux essais mécaniques a été décrite précédemment. Après séchage on a mesuré les dimensions des blocs à l'aide d'un pied à coulisse. La résistance à la compression a été mesurée. Pour chaque pourcentage, nous avons préparé deux blocs et nous avons considéré la valeur moyenne.



Figure III.14 : photos de différentes étapes de préparation des cubes du charbon

Chapitre IV : Résultats et discussion

Dans ce dernier chapitre, l'étude expérimentale est réalisée sur les différents échantillons des composites. Nous avons abordés l'étude de l'efficacité de ces derniers et les résultats sont donnés sous formes graphiques et tableaux.

IV.1. Test mécanique

La **résistance des matériaux RDM**, est une discipline particulière de la mécanique des milieux continus permettant le calcul des déformations des différents matériaux, machines, génie mécanique, bâtiments et génie civil, sous l'effet de contraintes diverses. 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 donc la relation entre contraintes et déformations. 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). Cette première étape est suivie parfois, en fonction de la ductilité du matériau, d'une déformation plastique où le matériau ne reprend pas sa forme initiale lorsque la sollicitation disparaît et il subsiste une déformation résiduelle. Enfin la rupture intervient lorsque la sollicitation dépasse la résistance intrinsèque du matériau.

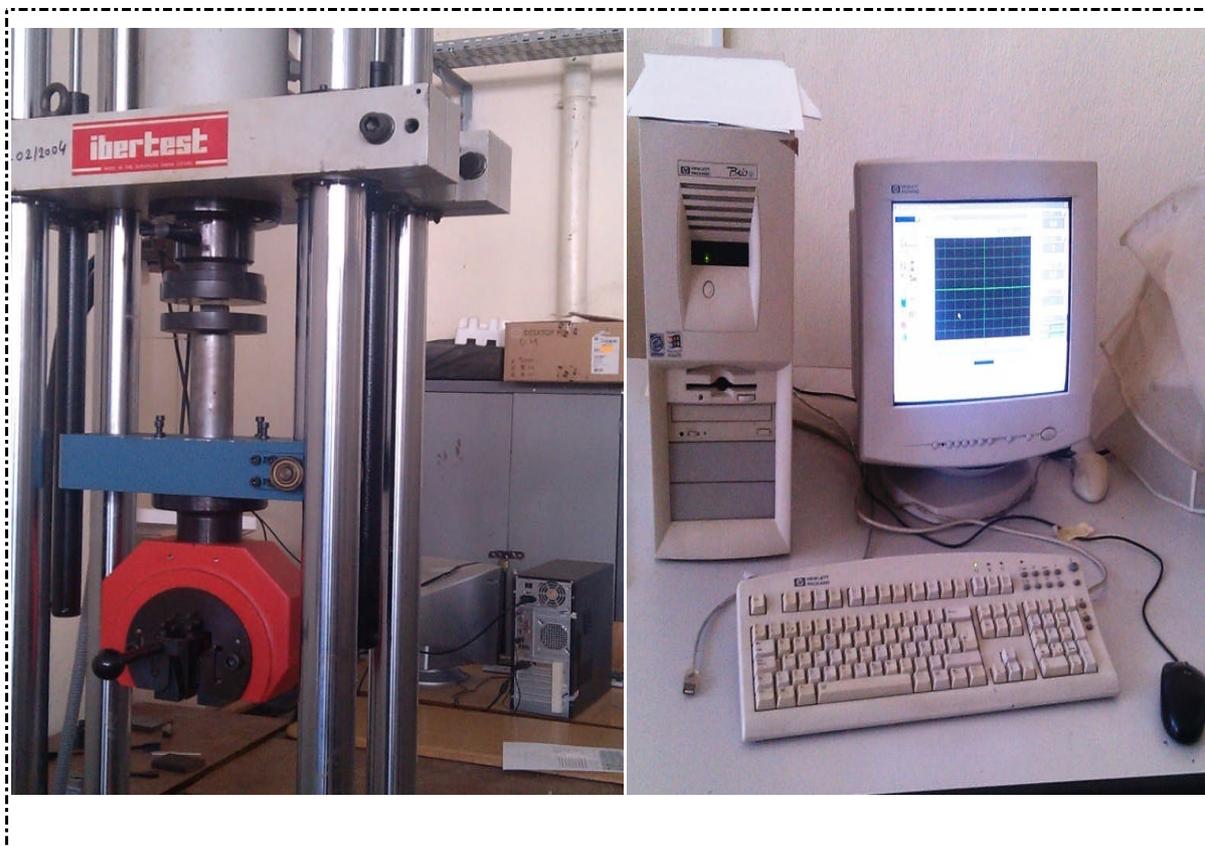


Figure IV.1 : la machine utilisée dans les essais de compression.

Chapitre IV : Résultats et discussion

Les essais de compression statique ont été réalisés sur une machine électromécanique uniaxiale à enregistrement électronique de marque IDERTEST:

- Le déplacement de la traverse se déroule à vitesse constante (20 mm/mn dans notre cas)
- La force appliquée est mesurée à l'aide d'un capteur à jauges extensométriques

L_0 : longueur utile initiale de l'éprouvette

S_0 : section initiale de l'éprouvette S_0 (mm²)

L : longueur utile de l'éprouvette (fonction de l'effort exercé)

F : force appliquée à l'extrémité de l'éprouvette

Le module de Young est une constante qui relie la contrainte à la déformation lors de la phase d'élasticité. Cette relation est donnée par la loi de Hooke suivante :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{Équation n° 2}$$

Où : E est le module de Young exprimé en N/m², en Pascal (Pa) ou en Méga Pascal (MPa), $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$ est la déformation relative du matériau et $\sigma = \frac{F}{S}$ la contrainte exprimée en N par unité de surface.

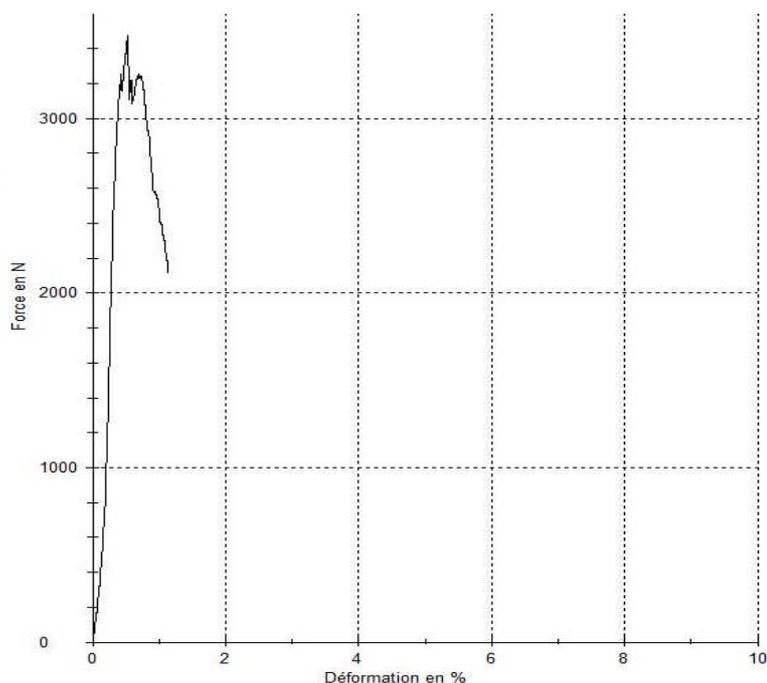


Figure IV.2 : exemple de tracé de la contrainte en fonction du pourcentage de déformation

Chapitre IV : Résultats et discussion

La figure IV.3 suivante, présente les valeurs moyennes du module de Young en fonction du taux des trois additifs testés. En effet pour chaque taux, trois essais ont été réalisés. Les résultats montrent que la résistance des composites diminue lorsque le taux de l'additif augmente mais elle resté très appréciable si l'on considère l'usage auquel est destiné notre matériau. La décroissance est accentuée dans le cas de la sciure mais les valeurs sont supérieures relativement aux deux autres additifs.

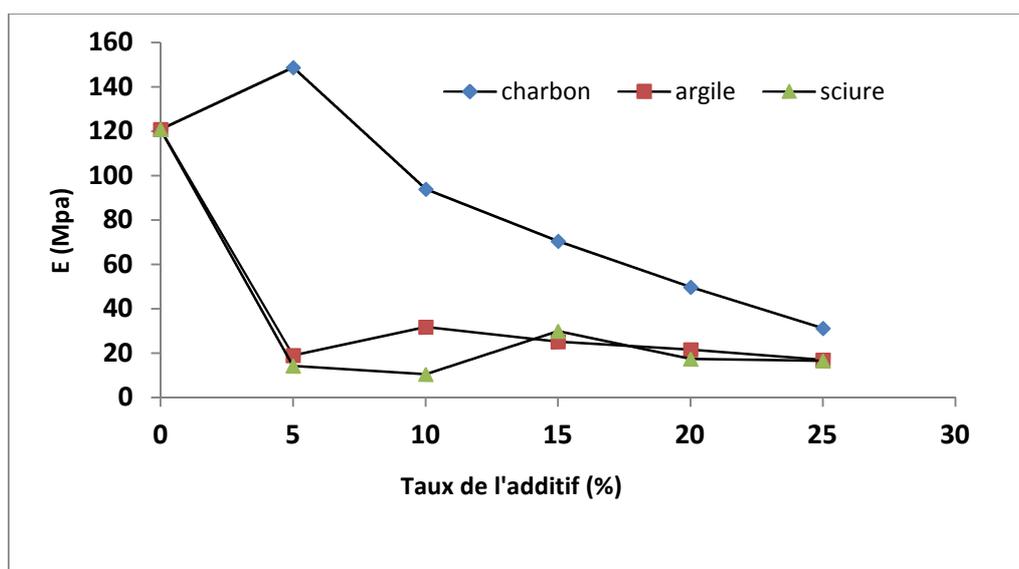


Figure IV.3 : évolution du module de Young du composite en fonction du taux de l'additif. (Conditions opératoires : Veau acidulé ≈ 56.5 mL, pH =3, T=22°C, m coquille d'œuf=40mg, m totale ≈ 71 g)

Les figures IV4, IV5, IV6, ont été tracées pour comprendre s'il y avait une relation entre les paramètres densité et résistance du composite. Il ressort des résultats obtenus que dans le cas du charbon plus le taux est inversement proportionnel à la densité et au module de Young ; le composite devient plus léger et moins résistant. Dans le cas de la sciure ou de l'argile il n'y a pas de cause à effet. La densité est plutôt constante dans le cas d'argile et diminue légèrement dans le cas de la sciure de bois.

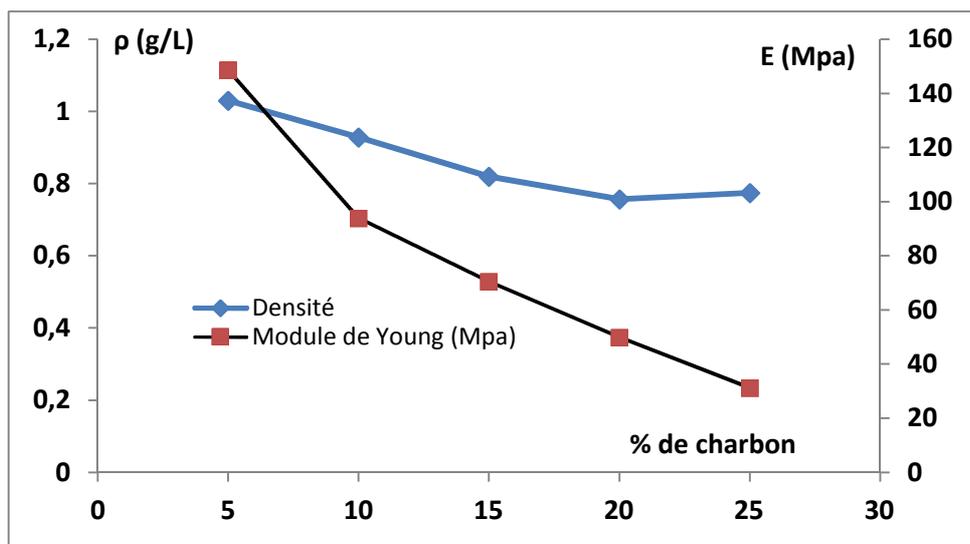


Figure IV.4 : Evolution du module de Young et de masse volumique en fonction du pourcentage de charbon dans le composite.

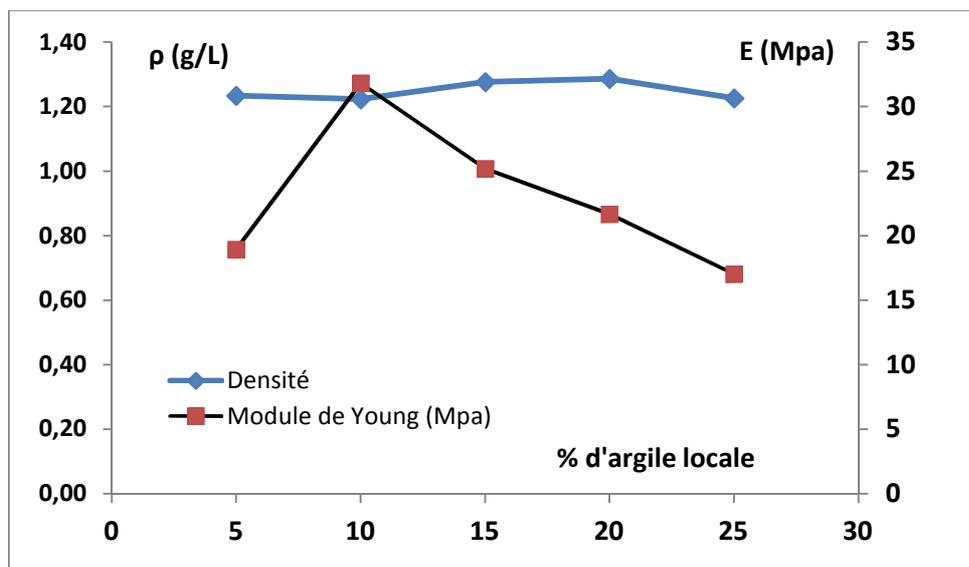


Figure IV.5 : Evolution du module de Young et de la masse volumique en fonction du pourcentage d'argile locale dans le composite.

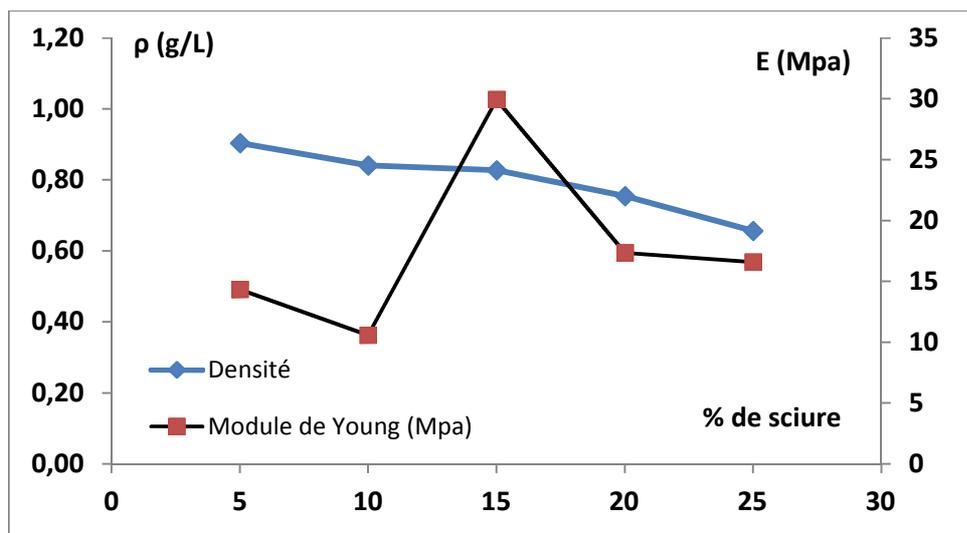


Figure IV.6 : Evolution du module de Young et de masse volumique en fonction du pourcentage de sciure de la bois dans le composite.

IV.2. Procédure de dosage

Les solutions de PNA sont dosées par spectroscopie UV-Visible à la longueur d'absorption maximale $\lambda = 382$ nm. Le spectrophotomètre utilisé est de type SHIMADZU UV mini -1240. Les volumes des solutions à doser sont déterminés par pesée.



Figure IV.7 : Dispositif utilisé lors de rétention chimiques : ici plâtre seul et solution de paranitroaniline

IV.2.1.Écoulement hydraulique :

La loi expérimentale de Darcy (ou loi de Darcy) est une loi physique qui exprime le débit d'un fluide incompressible filtrant au travers d'un milieu poreux supposé isotrope à l'échelle de travail. La circulation de ce fluide entre deux points est déterminée par la conductivité hydraulique du substrat et par le gradient de pression du fluide.

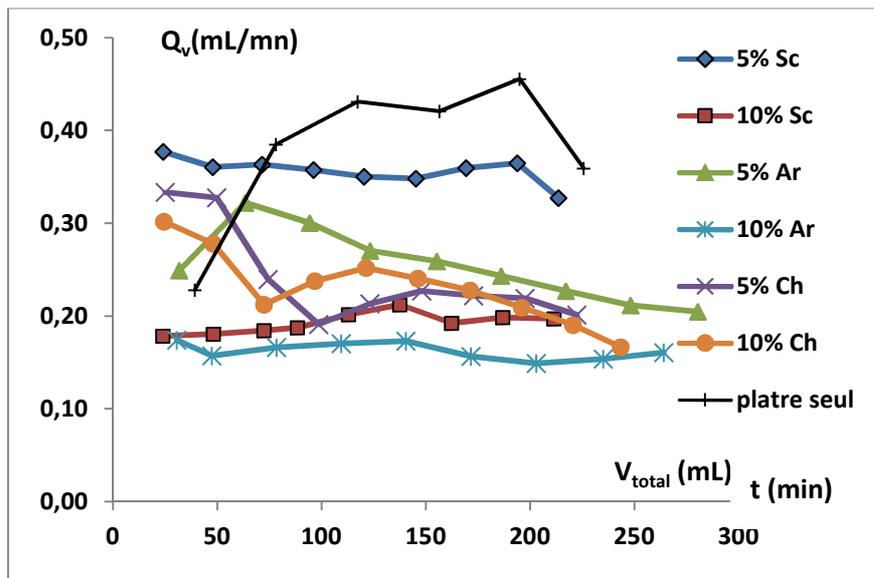


Figure IV.8 : évolution du débit d'écoulement en fonction de la composition du composite.

Tableau IV.1 : Débits moyens des écoulements en fonction de la composition du composite.

| Débit (mL.mn ⁻¹) | Sciure | Argile | Charbon | plâtre |
|------------------------------|--------|--------|---------|--------|
| 5% | 0,356 | 0,254 | 0,242 | 0,38 |
| 10% | 0,193 | 0,162 | 0,232 | |

D'après les figures IV.8 et tableau IV.1, on constate que dans le cas des composites faits à base de la sciure de bois et de l'argile, le débit volumique moyen diminue lorsque le taux d'additif dans le composite augmente. Cette tendance est plus accentuée dans le cas du composite plâtre-sciure. L'ajout de l'argile ne semble pas avoir d'effet notable sur l'écoulement de la solution à travers la colonne.

IV.2.2. Tests de sorption

- Les résultats de la variation de la masse des matériaux Ch/Sc/Ar sont regroupés dans la (Figure IV.9 et IV.10)

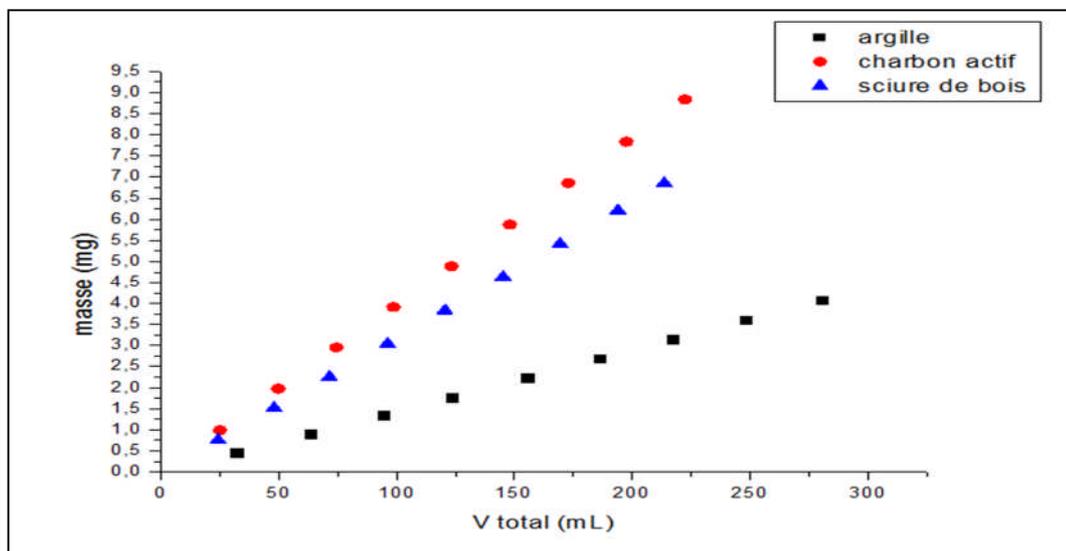


Figure VI.9 : Evolution de masse de PNA retenue par la colonne à 5% d'additif en fonction de volume total de la solution traitée. Conditions opératoires: (D=5,5 cm, Veau acidulé ≈ 56.5 mL, pH =3, T=22°C, m coquille d'œuf=80mg, m plâtre=68,22g, m additif=3,6g)

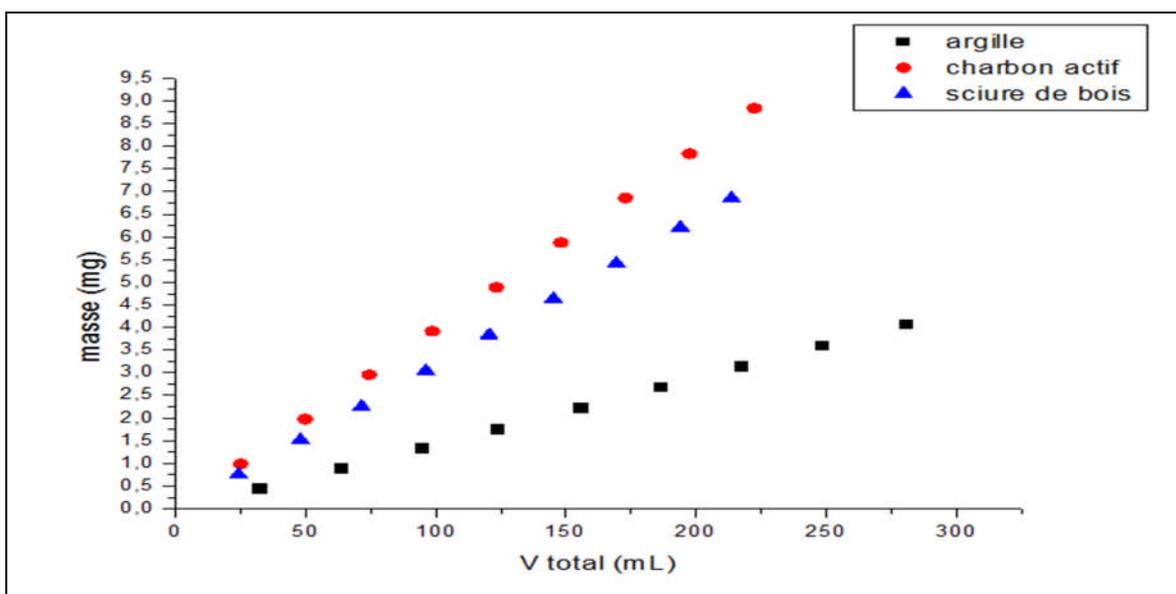


Figure VI.10 : Evolution de masse de PNA retenue par la colonne à 10% d'additif en fonction de volume total de la solution traitée. Conditions opératoires: (D=5,5 cm, Veau acidulé ≈ 56.5 mL, pH =3, T=22°C, m coquille d'œuf=80mg, m plâtre=64,63g, m additif=7,19g)

Tableau IV.2 : taux de rétention de la p-nitroaniline par les différents composites.

| Taux | Sciure | Argile | Charbon |
|------|--------|--------|---------|
| 5% | 80.18 | 36.43 | 99.22 |
| 10% | 84.97 | 37.49 | 99.09 |

Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure IV.9 et IV.10 et le tableau IV.2**, nous avons constaté que :

- L'accumulation de la concentration croit avec la quantité d'adsorbant, ce résultat s'explique par l'augmentation de la surface de contact offerte par l'adsorbant.
- On remarque que l'adsorption de charbon actif est meilleur, suivis de sciure de bois puis l'argile, tandis que l'efficacité d'adsorption de ce dernier dépend de la concentration.

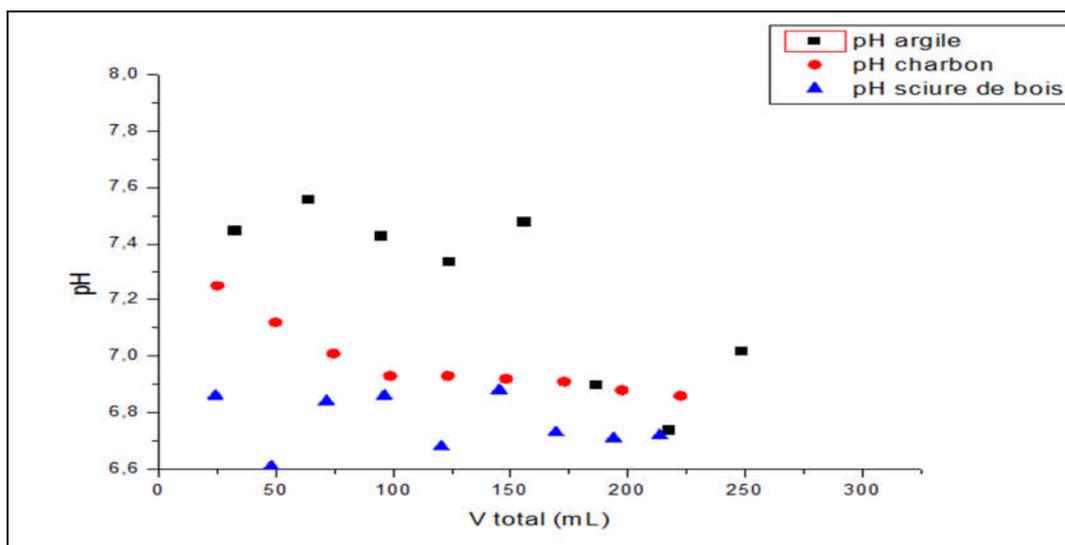


Figure IV.11 : Variation de pH de 5% Ch/Ar/Sc en fonction de volume total.

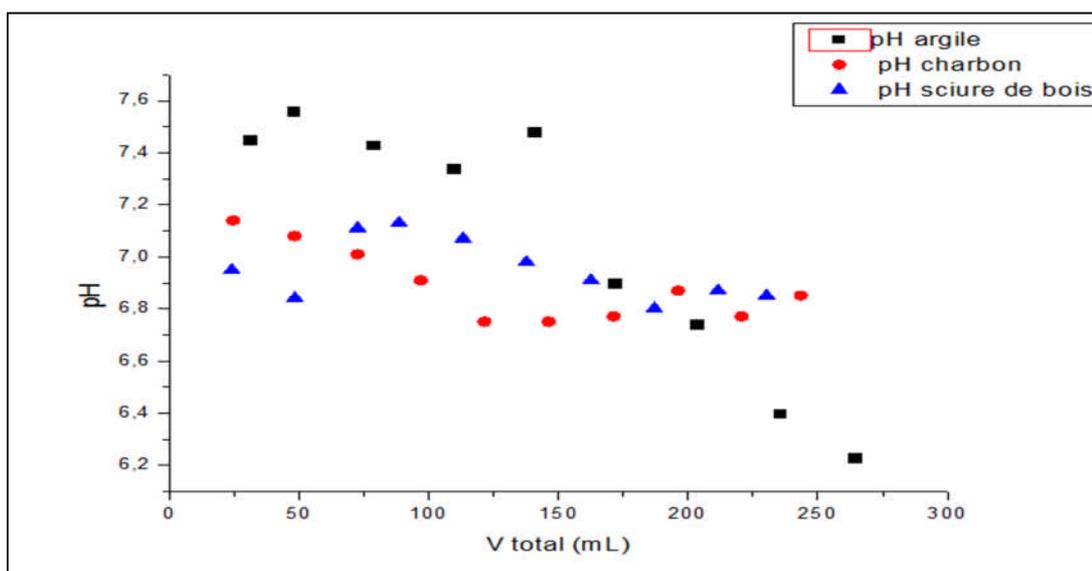


Figure IV.12: Variation de pH de 10% Ch/Sc/Ar en fonction de volume total
(Température=23,1C°)

Les deux **Figures IV.11** et **IV.12**, montre une augmentation dans la valeur du pH initial dès les premiers volumes récupérés. Puis varie en fonction de volume total.

Conclusion :

- Nous avons remarqué que PNA de nature organique il ne retient pas le plâtre qui est inorganique c'est pour cela le point zéro PNA-plâtre est très concentré (jaune).
- Nous avons constaté que le fait d'ajouter un additif (Ch/Sc/Ar) améliore l'écoulement d'adsorption et la dureté diminue.
- Ces expériences confirment que les matériaux utilisés ont une bonne affinité pour le polluant utilisé, tandis que les valeurs des quantités adsorbées montrent que le charbon actif en poudre présente une meilleure capacité d'adsorption des molécules organiques, du fait qu'il renferme des sites oxygénés très actifs, c'est pour cette raison il est recommandé dans toute opération de la purification des eaux usées.

IV.3. Résultats des méthodes d'analyse des matériaux étudiés

IV.3.1 : Analyse au Microscopique a Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse qui permet de voir la topographie de l'échantillon donc son relief. La synchronisation du balayage du faisceau d'électrons avec le détecteur permet de donner une image de la surface de l'échantillon. Les matériaux utilisés lors de ce travail sont de nature organique pour certains et inorganiques pour d'autres. L'étude morphologique des surfaces de ces matériaux a permis de mettre en évidence leurs différences texturales. De plus ces différences sont accentuées après contact entre ces matériaux et les solutions synthétiques contenant les deux molécules étudiées.

L'observation des grains du charbon au MEB a confirmé la présence d'une structure poreuse irrégulière et hétérogène. La porosité des grains diffère et la surface est relativement hétérogène. On constate la présence de cavités allongées dont la largeur est d'environ 5 μm . On remarque l'apparition de pores de taille beaucoup plus importante après la présence de la PNA et l'A PNB mais il n'y a pas de différence notable concernant la taille et la forme des pores du fait contact avec l'une ou l'autre molécule.

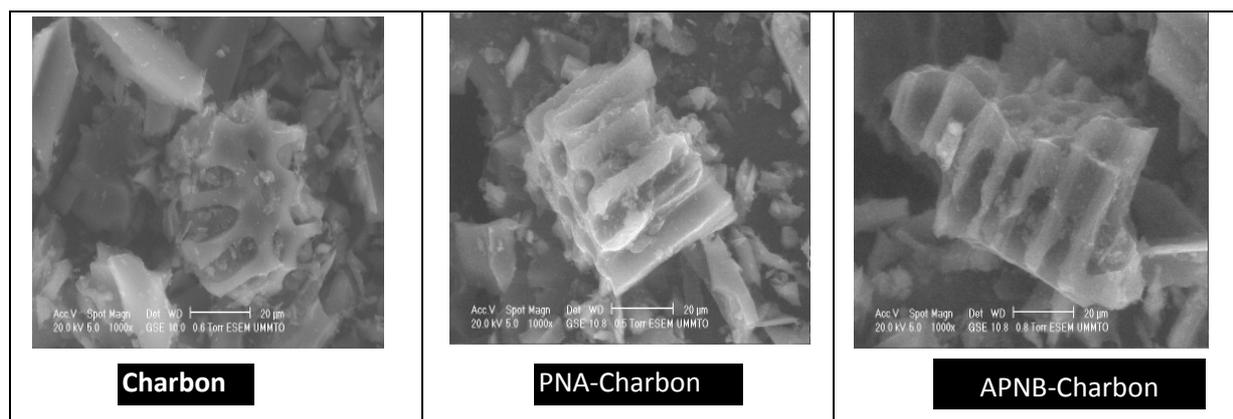


Figure IV.13 : images MEB, grossies 1000x, du Charbon avant et après sorption de la PNA et l'APNB.

La microscopie de l'argile avant et après contact avec les polluants organiques a révélé la présence d'une structure uniforme à aspect fripé qui est distribuée au long de la surface. Les deux poudres d'adsorption ont un aspect morphologique totalement différent, en parlant de PNA-Argile avec une allure allongée tendant vers la forme arrondies dont le diamètre peut atteindre 15 µm, et pour APNB-Argile les particules sont regroupées et se présentent sous l'aspect de sphère non agglomérées dont les diamètres varient entre 2 et 5 µm.

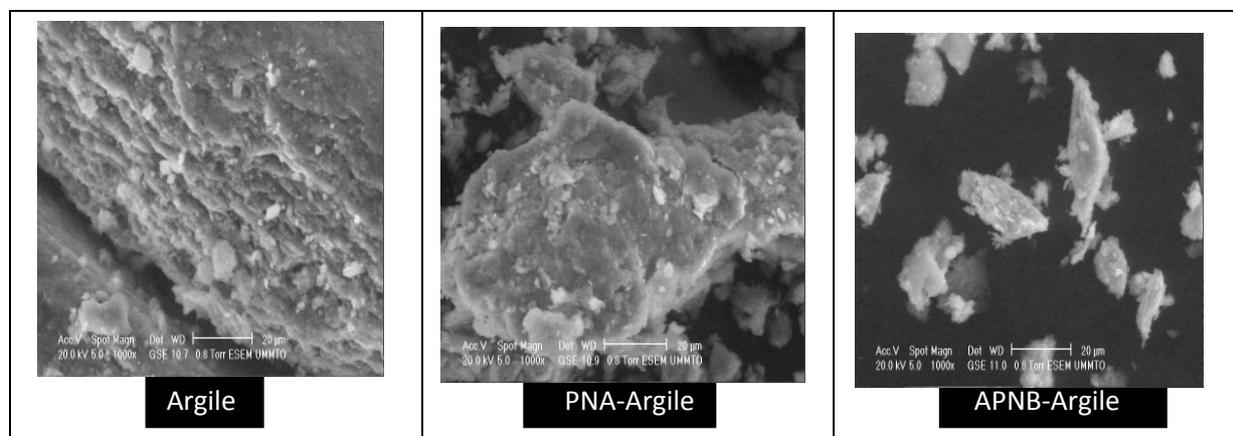


Figure IV.14 : images MEB, grossies 1000x, de l'argile avant et après sorption de la PNA et l'APNB.

Les images MEB de la surface de la sciure de bois montrent bien sa structure continue. En effet, la sciure de bois est un polymère. L'imagerie MEB montre une structure ondulée. On constate la présence d'une porosité de l'ordre du micron. Les pores se présentent sous forme de trous dans la structure. Après contact avec la PNA et l'APNB, les deux poudres présentent des aspects morphologiques totalement différents. Avec la PNA, on

Chapitre IV : Résultats et discussion

observe l'apparition de trous de diamètre d'environ 4 μm , tandis qu'après contact avec l'APNB, la sciure de bois paraît émettée, sa structure est irrégulière et la taille des pores est beaucoup plus petite.

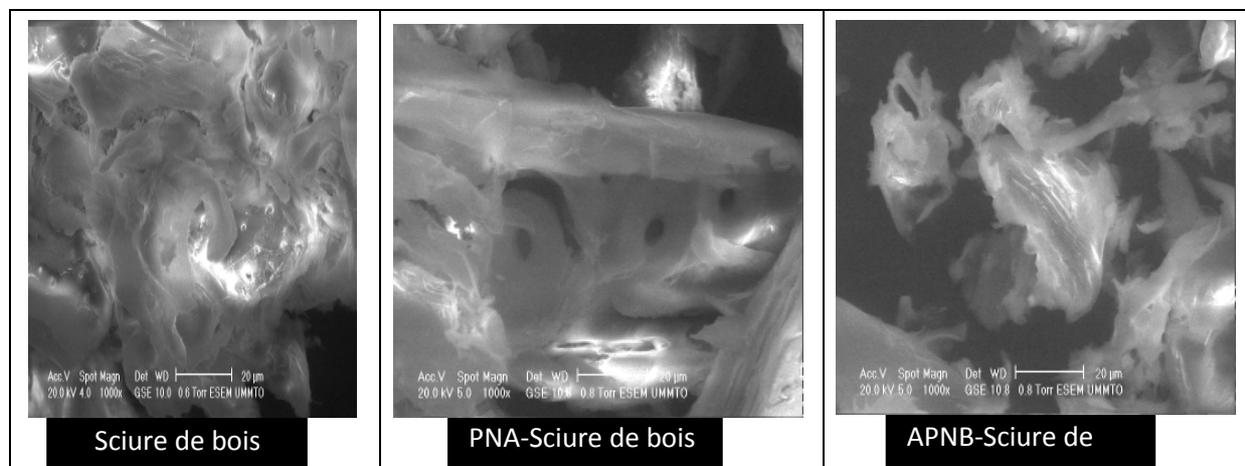


Figure IV. 15 : images MEB, grossies1000x, de la sciure de bois avant et après sorption de la PNA et l'APNB.

Dans le cas du plâtre, l'observation au microscope révèle une structure en forme d'aiguilles ou entrecroisées des petit de dimensions variées mais aussi contient des cristallites de formes et de dimensions tout aussi variées. En revanche, la taille des pores n'est pas bien visible avec cet agrandissement ; cela suggère une porosité dont la taille est ne dépasse guère 1000 \AA .

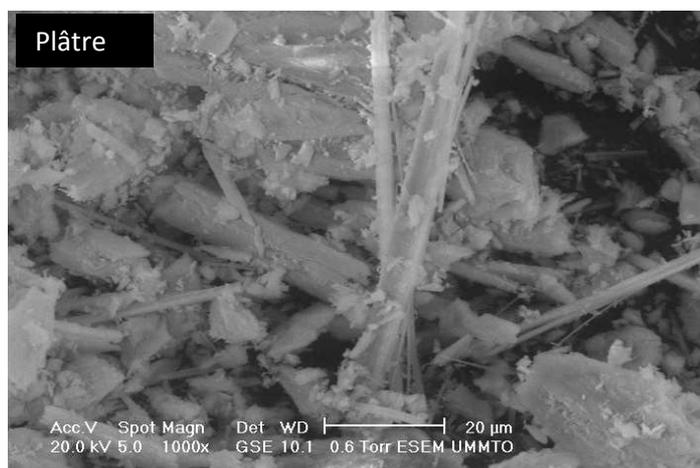


Figure IV.16 : image MEB, grossie1000x, du plâtre avant sorption de la PNA et l'APNB.

La figure présente une image de la poudre de coquille d'œuf. Les particules apparaissent assez hétérogène ya présence de grosses et petites particules avec un diamètre inférieure à 10 μm

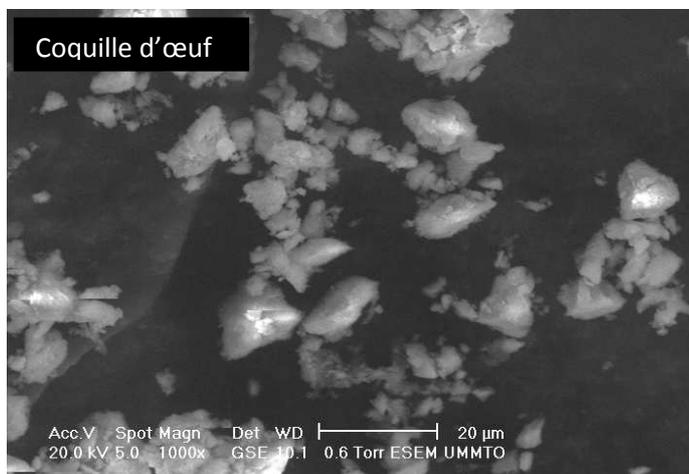


Figure IV.17 : image MEB, grossie1000x, de la coquille d'œuf avant sorption de la PNA et l'APNB.

IV.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée au Laboratoire de physique de l'Université de Mouloud Mammeri. Cette technique permet d'identifier les principales fonctions chimiques présentes dans les matériaux utilisés avant et après contact avec les tests chimiques. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type Tansor 27. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400–4000 cm^{-1} .

Les spectres infrarouges des deux molécules organiques étudiées sont représentés sur les **Figures IV.18** et **IV.19** et les **Tableaux IV.3** et **IV.4** suivants :

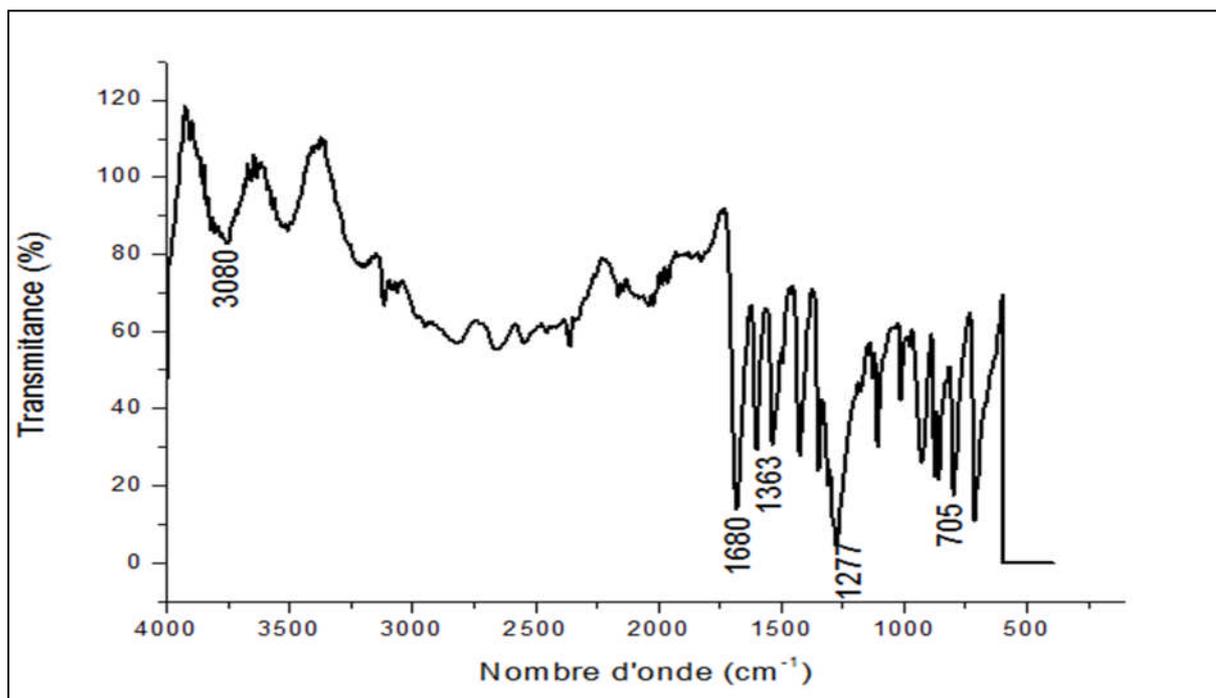


Figure IV.18 : Spectre FTIR de la PNA

Tableau IV.3 : attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre FTIR de la PNA[58]. <http://lmspn.uqam.ca/fichiers/tablesir.pdf>

| Nombre d'onde cm^{-1} | Attribution |
|--------------------------------|---|
| Pic à 750-700 | déformation C-H aromatique |
| Pic à 1370-1300 | élongation nitro aromatique C-NO ₂ |
| Pic à 1500-1470 | élongation 2 bandes C=C aromatique |
| Bonde 1620 | déformation amine N-H |
| Pic à 3500-3470 | élongation bande amine N-H |
| Pic à 3030-3080 | élongation C-H aromatique |

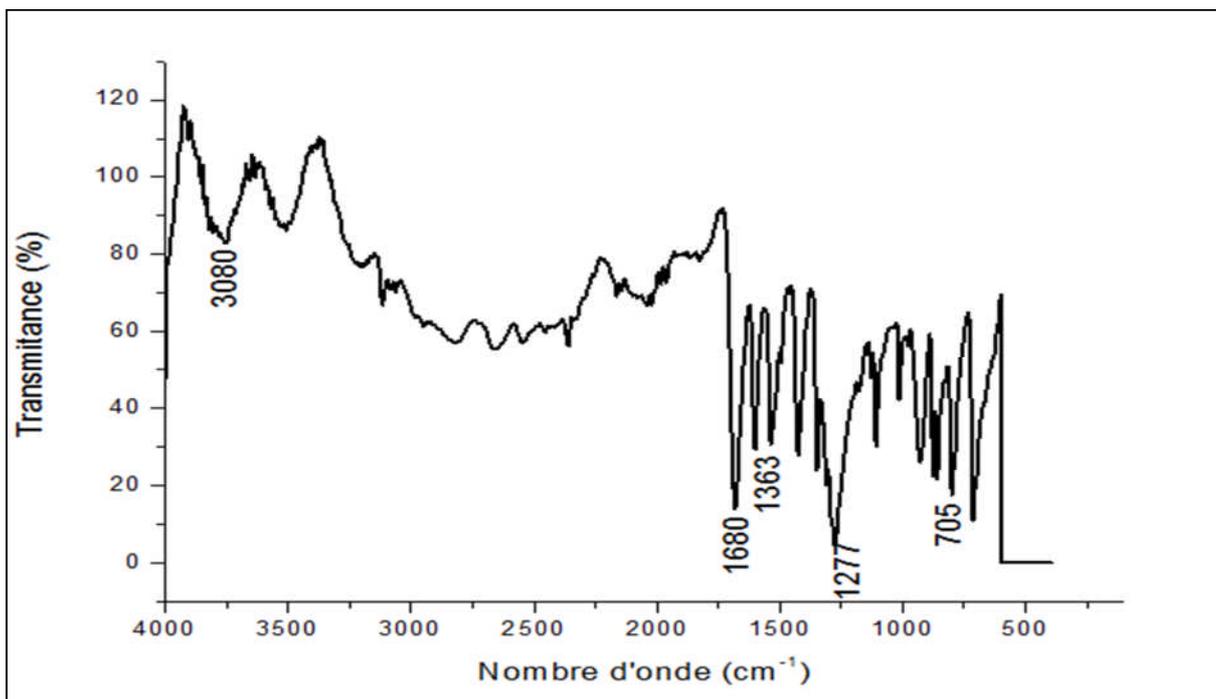
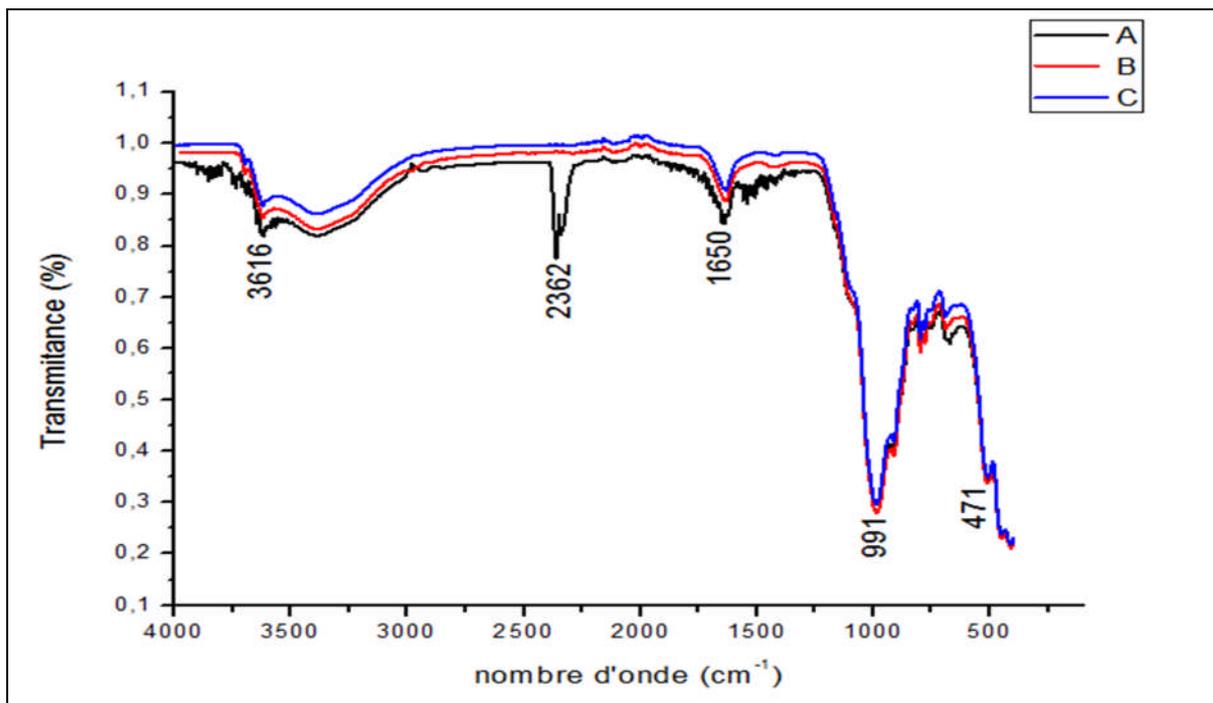


Figure IV.19 : Spectre IRTF de l'APNB

Tableau IV.4 : attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF de PNB

| Nombre d'onde cm^{-1} | Attribution |
|--------------------------------|--|
| Pic à 750-700 | déformation C-H aromatique |
| Pic à 1370-1300 | Composé nitro aromatique C-NO ₂ élongation |
| Pic à 1680-1710 | Valence C=O acide |
| Pic à 3030-3080 | élongation C-H aromatique |

La **Figure IV.20** présente le spectre infrarouge de l'argile locale étudiée. Les bandes les plus intenses sont reportées dans le **Tableau IV.5** La bande d'absorption comprise entre 995-985 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation hors du plan de C-H. Un pic à 1650 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation C=O, une bande large comprise entre 3650-3360 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation O-H. L'analyse des spectres obtenus après contact PNA-Ar est révélatrice confirme l'adsorption du PNA (**Figure IV.20**).



**Figure IV.20 : Spectre FTIR de l'argile locale (A) avant et après adsorption
Argile-PNA (B) et Argile-APNB (C)**

Tableau IV.5 : attribution des bandes et pics caractéristiques du de l'argile locale avant et après adsorption (Argile-PNA et Argile-APNB)

| Nombre d'onde cm^{-1} | Attribution |
|--------------------------------|----------------------------------|
| Pic à 995-985 | déformation hors du plan de C-H. |
| Pic 1650 | élongation C=O |
| Large bande à 3650-3360 | élongation O-H. |
| Pic 2362 | CO ₂ |
| Pic 471 | déformation de Si-O-Mg |

La **Figure IV.21** présente le spectre infrarouge du charbon. La bande la plus intense dans le charbon actif en poudre est la vibration d'élongation 2361 cm^{-1} correspondant à la vibration CO₂ de l'air ambiant.

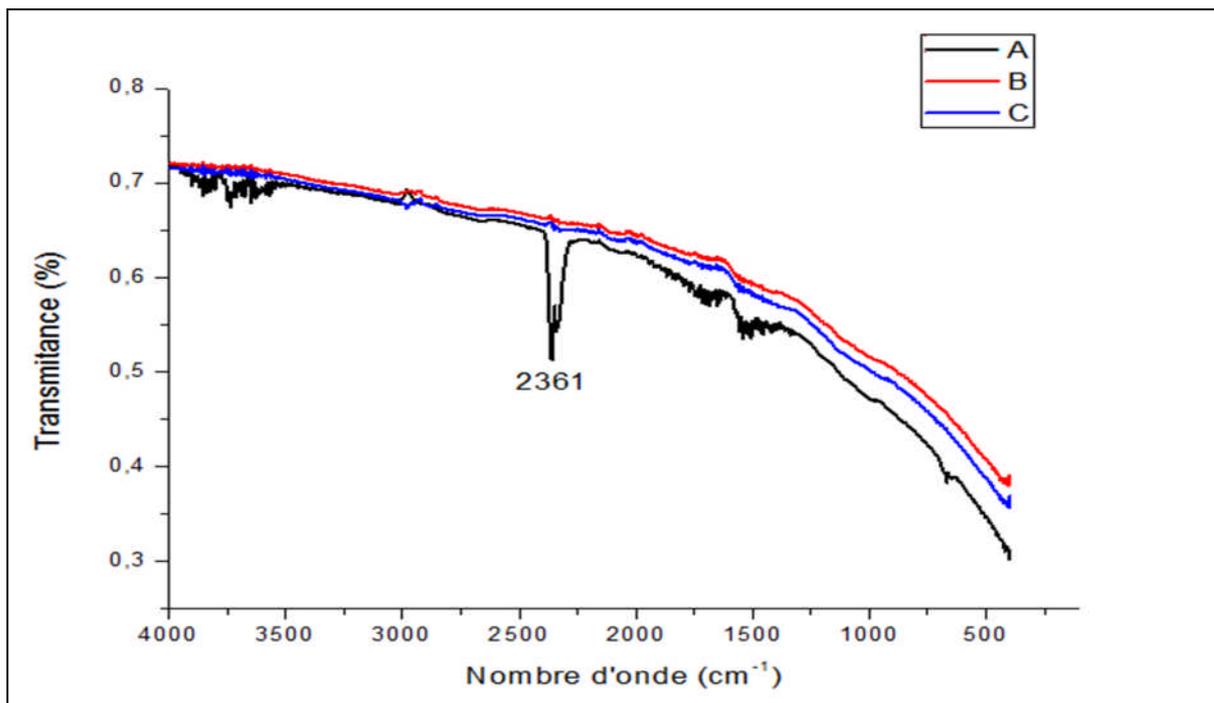


Figure IV.21: Spectre IRTF de charbon (A) avant et après adsorption

Charbon-PNA (B) et Charbon-APNB (C)

La **Figure IV.22** présente le spectre infrarouge de la sciure de bois utilisée avant sorption de la PNA et de l'APNB. Les bandes les plus intenses sont reportées dans le **Tableau IV.6**. On observe une large bande à $3400-3330\text{ cm}^{-1}$, qui est due principalement aux vibrations d'élongation de N-H caractéristiques de PNA une forte bande à 1025 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons C-O et C-O-C, de la cellulose. Les bandes observées à 1317 cm^{-1} et à 1262 cm^{-1} attribuées à la vibration d'élongation (C-O) des groupements méthoxy de la lignine, les bandes qui apparaissent à la fréquence entre $720 - 400\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques du groupement C-H dans la cellulose. Voir (**Figure IV.22**).

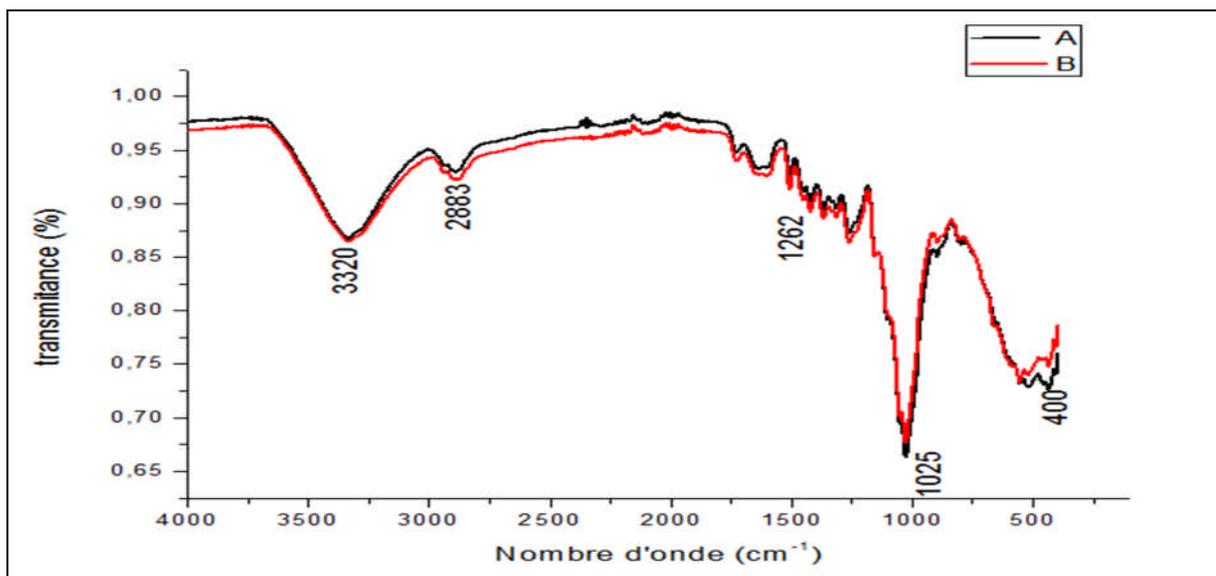


Figure IV.22 : Spectre infrarouge d'adsorption de Sciure-PNA (A) et de Sciure-APNB (B)

Tableau IV.6 : attribution des bandes et pics caractéristiques du Sciure-PNA et Sciure-PNB

| Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Attribution |
|-----------------------------------|--|
| Large bande à 3400-3320 | élongation de N-H |
| Pic à 720-400 | déformation C-H des cycles aromatiques |
| Pic à 1025 | Valence des liaisons C-O et C-O-C |

Les bandes de plâtre les plus intenses sont reportées dans le **Tableau IV.23** La large bande d'absorption est 1118 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation antisymétrique des ions (SO₄²⁻).

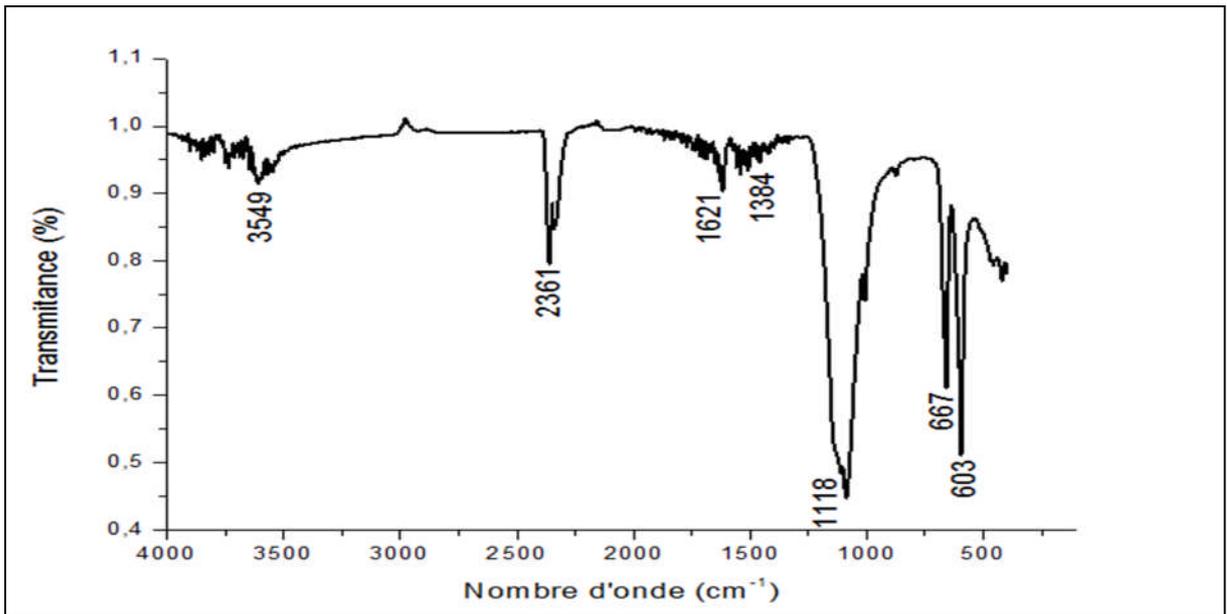


Figure IV.23 : Spectre infrarouge de plâtre

Tableau IV.7 : attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF de Plâtre

| Nombre d'onde cm^{-1} | Attribution |
|--------------------------------|---|
| Pic à 667-601 | déformation antisymétrique des ions (SO_4^{2-}) |
| Pic à 1118 | élongation antisymétrique des ions (SO_4^{2-}) |
| Pic à 1384 | déformation des ions (CO_3^{2-}) |
| Pic à 1621 | déformation des molécules d'eau |
| Pic à 2361 | CO_2 |
| Pic à 3549 | élongation symétrique et antisymétrique des molécules d'eau |

IV.3.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La **crystallographie aux rayons X** ou **diffractométrie de rayons X** est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction des rayons X est une technique d'analyse qui permet d'identifier la nature des phases cristallisées présentes dans un solide. Les diagrammes de diffraction des matériaux bruts utilisés dans l'élaboration des matériaux composites sont représentés dans les figures suivantes **IV.24** et **IV.25** Les diffractogrammes obtenus ont été analysés par le logiciel High score plus.

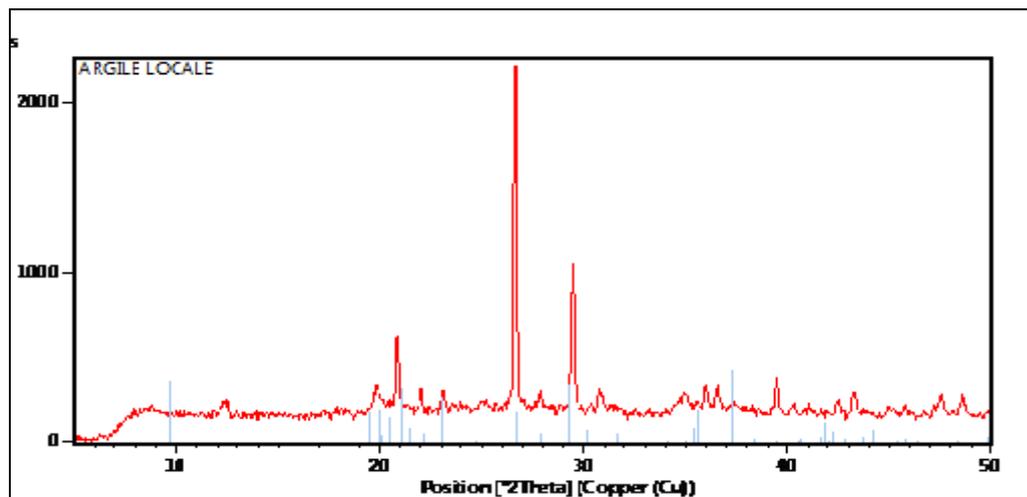


Figure IV.24 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'argile locale.

Le diffractogramme de l'argile locale montre qu'elle est cristallisée. Elle est de plusieurs phases. La phase dominante est la pyrophyllite 2M1 de formule chimique $\text{Al}_8\text{O}_{48}\text{Si}_{16}\text{H}$ qui cristallise dans un système monoclinic de paramètres $a=5,1400$, $b=8,9000$, $c=18,3758$ $\alpha=90,0000$, $\beta=96,0740$ et $\gamma=90,0000$ (**Figure IV.24**)

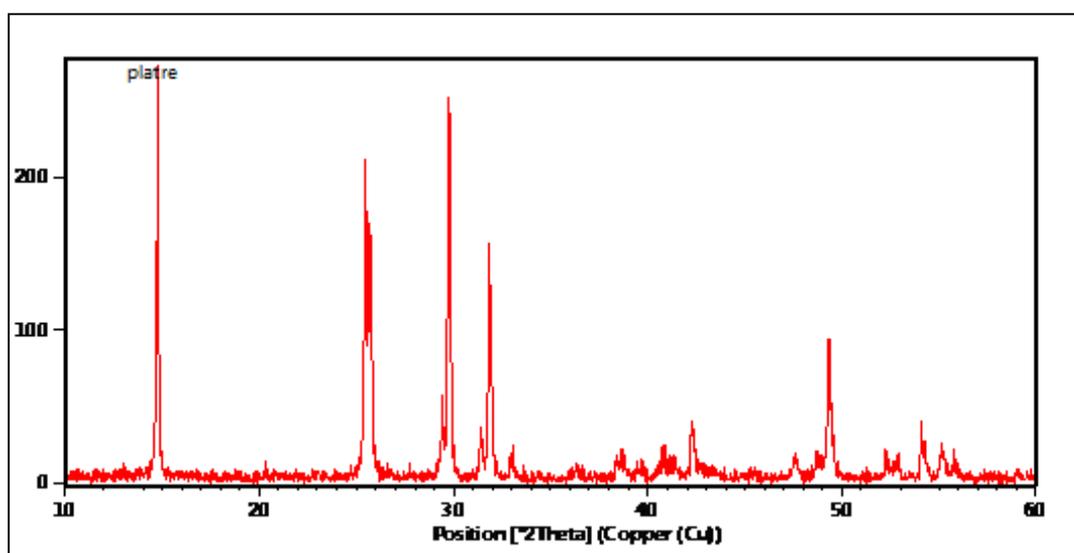


Figure IV.25 : Diagramme de diffraction des rayons X du plâtre.

Le diffractogramme du plâtre montre qu'il est bien cristallisé. Le plâtre utilisé est constitué d'une seule phase, Sulfate de calcium hydraté de formule chimique $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui cristallise dans un système hexagonal de paramètres $a=6,9470$, $b=6,947$, $c=6,342$ $\alpha=90,000$, $\beta=90,0000$ et $\gamma=120,0000$ (**Figure IV.25**).

Conclusion générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre générale d'élaboration des composites poreux à base des matériaux inorganiques. La matrice utilisée a été le plâtre vendu dans le commerce pour usage courant. Lors de cette étude, une argile locale a été extraite avec des méthodes physiques. Deux autres additifs ont également été utilisés à savoir du charbon actif pris au laboratoire et une sciure de bois rouge. Des essais préliminaires ont permis de fixer le mode opératoire suivi pour élaborer ces matériaux composites. Deux molécules organiques ont été testées (paranitroaniline et acide paranitrobenzoïque).

Les matériaux utilisés ont été caractérisés par différentes techniques (IRTF, MEB et DRX).

a été abordée sur des mélanges de plâtre et charbon actif /ou argile locale/ ou sciure de bois en explorant les conditions d'application du procédé d'adsorption avec l'objectif d'étudier, de comparer les performances des trois matériaux brutes élaborés et de trouver des conditions meilleurs pour l'élimination des polluants organiques. La rétention des molécules étudiées a été suivie par absorption uv-visible.

Les échantillons obtenues ont été analysés ensuite par les méthodes d'analyses suivantes : afin de montrer l'efficacité d'adsorption des matériaux étudiée , leurs abondance naturelle avec des prix négligeables diminue les coûts du processus d'élimination et offre l'avantage à ce matériau d'être testé à l'échelle industrielle pour le traitement de polluants organiques.

Nous retiendrons de cette étude :

- Le plâtre dihydraté seul ne retient pas les molécules organiques étudiées probablement à cause de sa nature inorganique qui n'a pas d'affinité avec les molécules organiques.
- La présence du charbon actif, de la sciure de bois et de l'argile dans le composite améliore l'écoulement en l'abaissant de la solution au travers car le matériau ne doit pas être trop perméable.
- La présence de l'additif influe négativement sur la résistance du matériau composite
- La présence du charbon actif, de la sciure de bois et de l'argile dans le composite améliore permet de retenir avec efficacité la paranitroaniline.
- le charbon actif en poudre présente une meilleure capacité d'adsorption des molécules organiques du fait de sa très grande surface spécifique.

Conclusion générale

En conclusion notre travail a permis d'élaborer des matériaux composites poreux. Les additifs améliorent l'efficacité de ces composites dans la rétention de la pollution organique en milieu aqueux.

Annexe 1 :

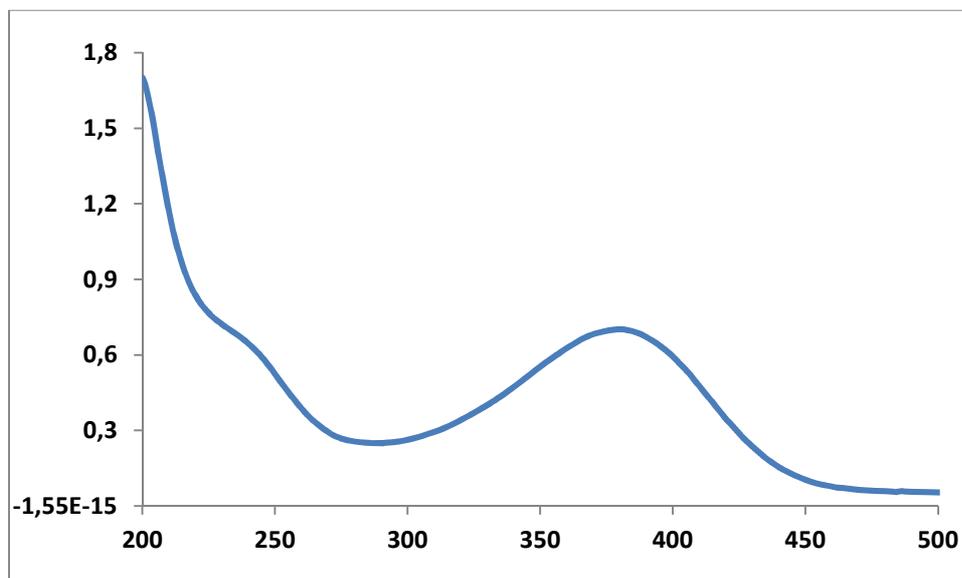


Figure A.1 : Spectre ultraviolet –visible de la para-nitroaniline. $\lambda_{\text{max}} = 380\text{nm}$.

Annexe 2 : Préparation des solutions mères (40ppm)

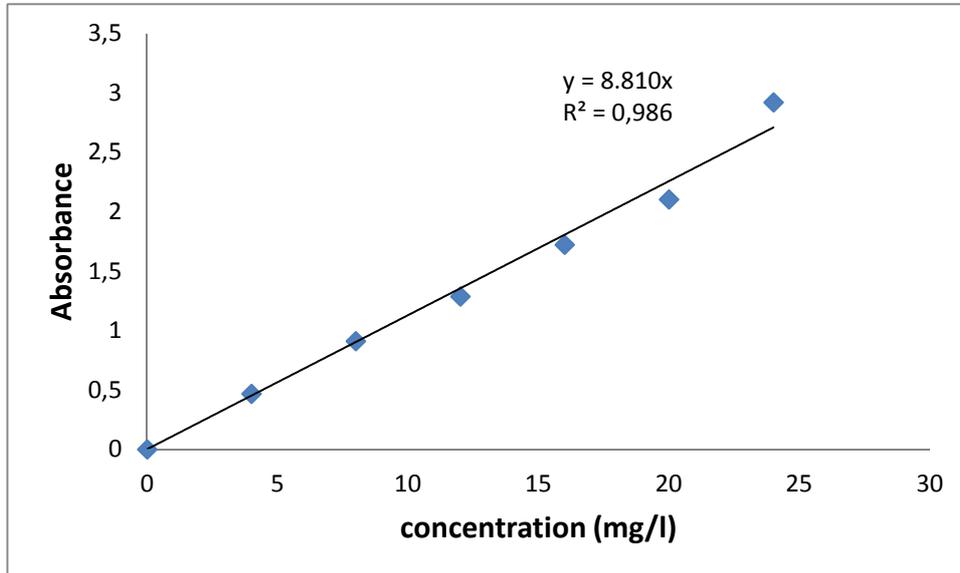
Les solutions de 4-nitroaniline ont été préparées comme suite : Nous avons pesé une masse de 0,04g de solide. Ce dernier est versé dans une fiole jaugée de capacité de 1000 mL, le volume est complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.



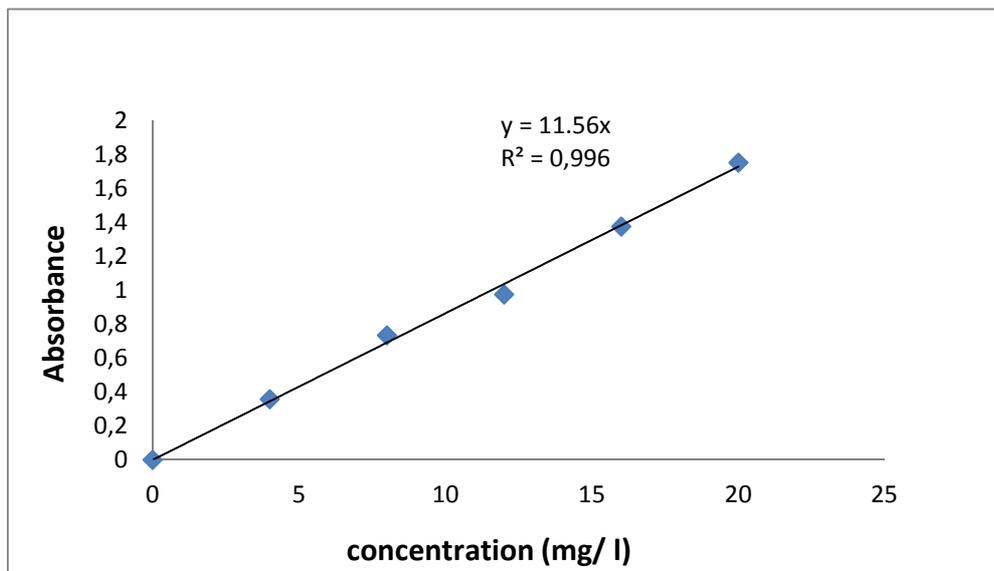
Figure A.2 : photos de différentes étapes de préparation des solutions.

Annexe 3 : Courbes d'étalonnages

• Courbe d'étalonnage du PNA

Figure A.3.1 : Courbe d'étalonnage $A = f([PNA])$

• Courbe d'étalonnage du PNB

Figure A.3.2 : Courbe d'étalonnage $A = f([PNB])$

Annexe 4 : Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites. On analyse les échantillons par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \theta \text{ Où :}$$

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$)

d : La distance interréticulaire entre les plans diffractant.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 10° et 80° .

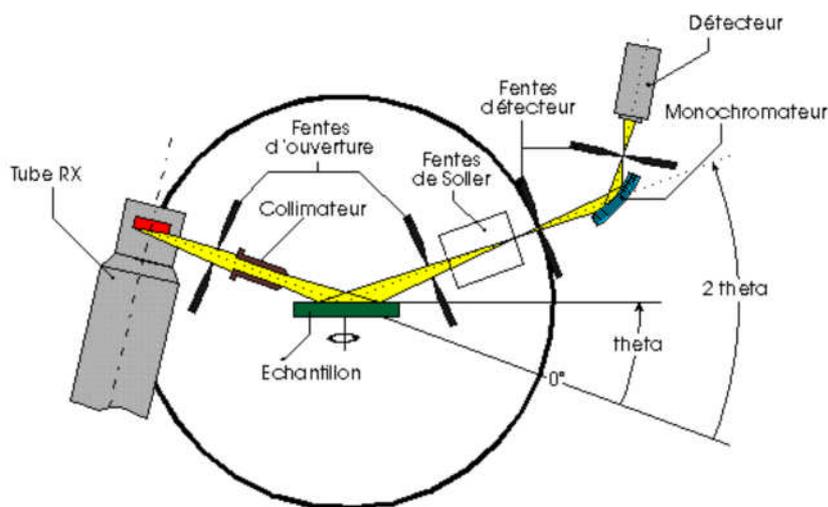


Figure A.4 : Schéma du principe de diffraction de RX

Annexe 5: La microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètre² et 20 nanomètre.

Annexe 6: Spectrométrie infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infrarouge (IR) a été longtemps utilisée uniquement pour l'élucidation de structure des molécules. Depuis près de vingt ans grâce à l'avènement des spectrophotomètres à interféromètre de Michelson et à transformée de Fourier (TF) l'utilisation de la spectroscopie IR s'est généralisée aussi en analyse quantitative. Cette méthode est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5$ nm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm⁻¹)
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à 25 nm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm⁻¹)
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 nm (ou $\nu = 10$ à 400 cm⁻¹).

Dans notre étude, nous avons utilisé la spectrométrie IR de marque Tensor 27 (**Figure A.6.1**)



Figure A.6.1 : Spectromètre infrarouge FTIR utilisé.

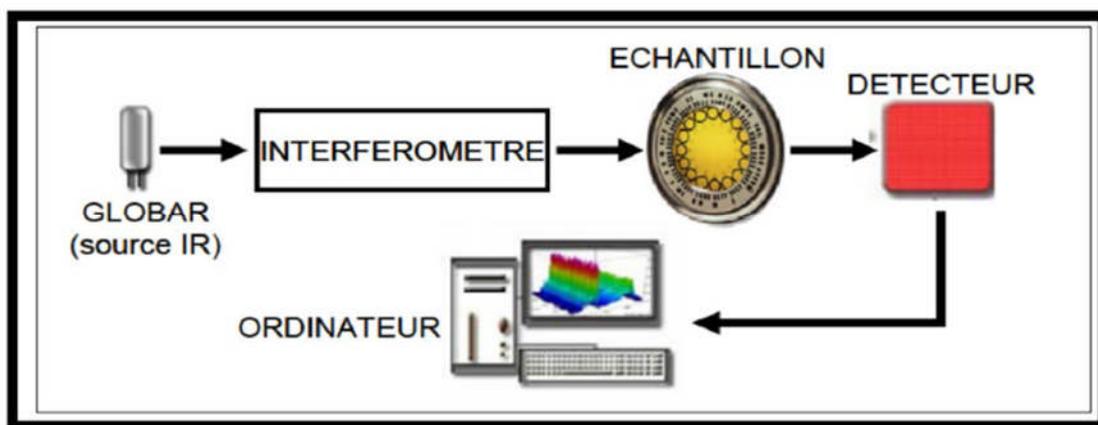


Figure A.6.2: Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Annexe 7 : La spectroscopie UV- visible

Le principe de la spectroscopie UV - visible repose sur des transitions électroniques, le passage d'un électron d'une orbitale stable vers une orbitale instable, engendrées par l'absorption de radiations électromagnétiques dans les régions UV (200 - 400 nm) et visible (400 - 800 nm). Dans le cas des composés organiques, ces transitions électroniques correspondent à des changements d'orbitales moléculaires de groupes fonctionnels spécifiques (chromophores). Ainsi, les spectres d'absorption d'un composé peuvent être utilisés pour sa caractérisation. Dans notre étude on a utilisé un spectrophotomètre UV/visible de type SHIMADZU (**Figure A.7**)



Figure A.7: Spectrophotomètre UV/visible utilisé.

Références

- [1] J.L. Billoët, 'Introduction aux matériaux composites à hautes performances', *Edition Broché*, 1993.
- [2] Hull, D. and T.W. Clyne, *An Introduction to Composites Materials*, Cambridge University Press, 1996.
- [3] Harris, B., *Engineering Composite Materials*, The Institute of Metals, London, 1986.
- [4] Boch, Philippe (sous la direction de), *matériaux et processus céramiques*, Paris, Hermès Science Publications, 2001
- [5] [http//www.on the plasticity of the clays pdf](http://www.on the plasticity of the clays pdf).
- [6] Alain meunier. *Edition scientifique GB* (2002).
- [7] J.M Adams and S. Evans, Determination of cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry. Edward Davies chemical laboratories, university college of Wales, Aberystwyth, Dyfel, SY23NE, U.K. (24 April (1978).
- [8] B.Frédéric, Paris en compte de gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels. Thèse de doctorat, Ecole National des ponts et Chaussées, Paris (2001).
- [9] <http://www.pentestunnels.eu/autres/Traitement%20d%20Image/Porositdesargiles.html>
- [10] <http://eric.hamberger.pagesperso-orange.fr/seism2/rochprop/argile.html>
- [11] A.Jourdain., *La technologie des produits céramiques réfractaire, produits silico –argileux*.
- [12] *Dictionnaire encyclopédique quillet*. Édition 1981.
- [13] Beauchamp J. *Pédologie. Propriété des sols*. Masson, Paris, (2003).
- [14] Adelbenchabane, 2006. *Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles polymère. Effet de l'ajout de polymères*. Thèse de doctorat de l'Université Luis Pasteur – Strasbourg I.
- [15] *Dictionnaire encyclopédique quillet*. Édition 1981.
- [16] http://www.naturalessentiel.com/fr/recherche?orderby=position&controller=search&orderby=desc&search_query=argile.
- [17] A Rat α -Fetoprotein Binding Activity Prediction Model to Facilitate Assessment of the Endocrine Disruption Potential of Environmental Chemicals Huixiao Hong, Jie Shen, Hui

Wen Ng, Sugunadevi Sakkiah, Hao Ye, Weigong Ge, Ping Gong, Wenming Xiao, Weida Tong

[18] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Pl%C3%A2tre>.

[19] Robert Perrin, Jean-Pierre Scharff, Chimie industrielle, Masson, Paris, 1993, 1136 p. en deux tomes avec bibliographie et index

[20] "Le plâtre, physico-chimie, fabrication et emploi " publié par le Syndicat National des Industries du Plâtre."Classement Réaction au feu " CECMI , Documents CSTB

[21] Une vie de plâtre, bulletin de l'union des physiciens n°790 [archive]

[22] J-L. Vignes, H. Essaddam, D. Daligand, "Une vie de plâtre", BUP, n°790-91, janvier-février 1997.

[23] https://fr.wikipedia.org/wiki/Charbon_actif

[24] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management, 27 (2007) 1129-1138.

[25] N. Syna, M. Valix. Modelling of gold(I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse. Minerals Engineering, 16 (2003) 421-427.

[26] F.A. DiGiano, A.S. Natter. Disperse dye-carrier interactions on activated carbon. J. Water Pollut. Control Fed. 49 (1977) 235–244.

[27] C. Hazard, J.-P. Barette et J. Mayer, *Mémotech Bois et Matériaux Associés*, Paris, Éditions Casteilla, 1996 (ISBN 27135-1645-5)

[28] Morita M., Higuchi M., et Sakata I., *J. Appl. Polymer. Sci.* 34 (1987) 1013-1023.

[29] Panshin A. J., De Zeeuw C., *4th ed. McGraw-Hill*. New York. (1980).

[30] <http://www.Boa> – Recyclage et transformation de bois. Le HAVRE –Honfleur- Saint Viad-Midi Pyrénées.

[31] Vasiliev V. V., Morozov E. V., **2001**: Mechanics and analysis of composite materials. Elsevier.

[32] Barbero E. J., **1998**: Introduction to composite materials design. Taylor & Francis.

[33] Tsai, S. W., **1985**: Composite design guide. Technomic

[34] Berthelot J.M., **1999**: Matériaux composites. Comportement mécanique et analyse des structures. Ed. Technique et documentation

- [35] C.C. Manole. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables(par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse (2007).
- [36] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010).
- [37] Salghi R ,Differentes filieres de traitements des eaux,ed Univ IZ Rabat,p.22,(2001)
- [38] François R.2000.Dictionnaire encyclopédique de la pollution. Edition internationale. Paris.755p
- [39] <http://www.futurasciences.com/magazines/environnement/infos/dico/d/developpement-durable-pollution-organique-6709/>
- [40] UNEP : Final act of the conference of plenipotentiaries on the Stockholm convention on persistent organic pollutants, 44., UNEP/POPS/CONF/4UNEP Stockholm, Sweden/Geneva, Switzerland, 2001.
- [41] Himel C.M.Loats H.,Bailey G.W.1990.Pesticide sources.
- [42] Dugniolle H ,(1980).les eaux residuaires domestiques,CSTC-revue n°3- Septembre, pp.44-52
- [43] GLANIC R et BENNETON J-P ,(1989) caractérisation d'effluents d'assainissement individuel et essais de matériels d'assainissement autonome –TSM- L'eau -84 année- N11- pp.573-584
- [44] Gilli E., Mangan C., Mudry J.2004.Hydrogéologie : objets ; méthodes et applications. Editions DUNOD.Paris.352 pages.
- [45] Edeline F , (1988) L'épuration biologique des eaux résiduaires : Théorie et Technologie. 3^{ème} édition , Technique et Documentation Paris, France.
- [46] FAO, (1992).Wastewater treatment and use in agriculture.FAO Irrigation and Drainage paper 47, FAO, Rome.
- [47] SUSCHKA J, FERREIRAE Activated Sludge respirametric measurements Water Research, 20, 20, 2,137-144, (1986)
- [48] Calvet R.,Barriuso E.,Bedos C.,Benoit P.,Charnay M.P.,Coquet Y.les pesticides dans le sol, conséquences agronomiques et environnementales ;2005,Edition France AGRICOLE .637 pages

- [49] R.K.Sami, U.c.Banerjee, Enzyme and microbial Technol. 24 (1999) 433-437
- [50] C.Raghvacharya, Chem. Eng. World 32 (1997) 53-54
- [51] J.S.Taylor, E.P.Jacobs Water treatment membrane processes, MC Graw-Hill, New York, (1996) p.9.1-9.70
- [52] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, c. Vandecasteele, Environ. Sci. Technol. 37 (17) (2003)
- [53] C. Anselme, E.P.Jacobs, Water treatment processes, Mc Graw Hill, New York, (1996) p.401-1087
- [54] P.C.Vendevivere, R.Bianchi, W.Verstraete, J.Chem.Technol.Biotechnol. 72 (1998) 289-302
- [55] E.Neyens, J.Baeyen, M.Weemaes, B.De Henyder, J.Hazard.Mat. 98 (2003) 91-106
- [56] Bouazza, F., 2012, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées Mémoire de Magister, Université de Tlemcen
- [57] <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/62-23-7>
- [58]. <http://lmspn.uqam.ca/fichiers/tablesir.pdf>