

---

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
**Université Akli MOHAND OULHADJ-Bouira**

Faculté des Sciences & des Sciences Appliquées  
Département de Génie des Procédés



**Mémoire**

Présenté par

**SALMI Ishak**

Pour l'obtention du diplôme de

**MASTER**

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie de l'Environnement

**Valorisation des boues de  
décantation générées lors du  
traitement de l'eau de barrage  
destinée à la consommation  
humaine comme adsorbant pour  
l'élimination des polluants**

Soutenue le 28/06/ 2025 devant le jury composé de :

M.AOUDJIT F.                      MCB, Univ. Bouira    Président du jury  
Mme.HADIOUCHE D.    MCB, Univ. Bouira    Encadreur  
Mme.EL HANAFI N.    MCA, Univ. Bouira    Examineur

**Année universitaire 2024/2025**

---

## *Dédicaces*

*À mes chers parents, pour leur amour,  
leur soutien indéfectible et tous les  
sacrifices consentis tout au long de mes  
études.*

*À mes frères et soeurs,*

*À mes amis,*

*Je vous dédie ce mémoire avec toute  
ma reconnaissance.*

*Ishak*

---

# *Remerciement*

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Mes sincères remerciements s'adressent tout particulièrement aux membres du jury :

- **M. AOUDJIT F.**, Maître de Conférences B à l'Université de Bouira, Président du jury, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ma soutenance ;
- **Mme HADIOUCHE D.**, Maître de Conférences B à l'Université de Bouira, Encadreur du travail, pour son suivi rigoureux, son soutien constant ainsi que ses précieux conseils tout au long de ce travail de recherche ;
- **Mme EL HANAFI N.**, Maître de Conférences A à l'Université de Bouira, Examineur du jury, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail ainsi que pour ses observations pertinentes.

Enfin, je remercie du fond du cIJur ma famille ainsi que mes amis, pour leur soutien, leur patience et leur encouragement tout au long de ce parcours.

Ce travail n'aurait jamais été possible sans vous.

# Table des matières

<b>List of Figures</b>	<b>vii</b>
<b>List of Tables</b>	<b>ix</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I Etude bibliographique</b>	<b>3</b>
<b>1 Présentation du contexte et de la problématique</b>	<b>4</b>
1.1 Importance de la gestion des boues de traitement de l'eau . . . . .	4
1.1.1 Enjeux environnementaux . . . . .	5
1.1.1.1 Impacts sanitaires . . . . .	5
1.1.1.2 Aspects économiques . . . . .	5
1.1.1.3 Opportunités de valorisation . . . . .	5
1.1.1.4 Stratégies de gestion durable . . . . .	6
<b>2 Les matériaux adsorbants à base d'argile</b>	<b>7</b>
2.1 Les matériaux adsorbants . . . . .	7
2.2 Types de matériaux adsorbants . . . . .	7
2.2.1 Les adsorbants à base de carbone . . . . .	7
2.2.2 Les biopolymères . . . . .	8
2.2.3 les adsorbants à base de composés inorganiques . . . . .	8
2.2.3.1 Avantages des adsorbants inorganiques . . . . .	9
2.2.3.2 Types d'adsorbants inorganiques . . . . .	10
2.3 Représentation visuelle des processus d'adsorption . . . . .	10
2.4 Diagramme des types de processus d'adsorption . . . . .	11
2.5 Facteurs influençant l'adsorption . . . . .	11
2.5.1 Influence du pH sur l'adsorption . . . . .	12
2.5.2 Influence de la dose d'adsorbant sur l'adsorption . . . . .	12
2.5.3 Influence du temps de contact sur l'adsorption . . . . .	13
2.5.4 Influence de la température sur l'adsorption . . . . .	13
2.5.5 Effets synergiques et optimisation . . . . .	14
2.6 Applications des matériaux adsorbants . . . . .	14
2.6.1 Purification de l'air . . . . .	14

2.6.2	Applications énergétiques . . . . .	14
2.6.3	Captage du CO <sub>2</sub> . . . . .	15
2.7	Application de l'adsorption dans le traitement de l'eau et des eaux usées . . . . .	15
2.7.1	Élimination des métaux lourds . . . . .	15
2.7.2	Élimination des colorants . . . . .	16
2.8	Les matériaux adsorbants à base d'argile . . . . .	16
2.8.1	Synthèse et modification des adsorbants à base d'argile . . . . .	17
2.8.1.1	Montmorillonite pilierisée . . . . .	17
2.8.1.2	Synthèse hydrothermale . . . . .	18
2.8.1.3	Granulation avec des biopolymères . . . . .	18
2.8.2	Modification des adsorbants à base d'argile . . . . .	18
2.8.2.1	Activation acide des minéraux argileux . . . . .	18
2.8.2.2	Mécanismes chimiques de l'activation acide . . . . .	19
2.8.2.3	Facteurs influant sur l'activation acide . . . . .	20
2.8.2.4	Autres méthodes de modification des argiles; activation thermique . . . . .	21
2.8.2.5	Mécanisme de l'activation thermique . . . . .	21
2.8.2.6	Plages de température optimales . . . . .	21
2.8.2.7	Effets sur les propriétés des argiles . . . . .	22
2.8.2.8	Activation mécanique . . . . .	22
2.8.2.9	Techniques de caractérisation . . . . .	22
2.8.3	Caractérisation des argiles et des argiles activées par diffraction des rayons X (DRX) . . . . .	22
2.8.3.1	Principes de la DRX pour la caractérisation des argiles . . . . .	23
2.8.3.2	Identification des minéraux argileux . . . . .	23
2.9	Isotherme d'adsorptions . . . . .	24
2.9.1	Isotherme de Langmuir . . . . .	25
2.9.2	Isotherme de Freundlich . . . . .	26
2.9.3	Comparaison et applications . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Matériels &amp; Méthodes</b> . . . . .	<b>27</b>
3.1	Station de traitement des eaux potable TILES-DIT . . . . .	27
3.2	Les étapes du traitement de l'eau à la station de Tilesdit . . . . .	29
3.3	Collecte et préparation de la boue argileuse . . . . .	29
3.4	Activation de la boue . . . . .	31
3.4.1	Activation thermique . . . . .	31
3.4.2	Activation chimique . . . . .	31
3.4.3	Activation chimique avec ZnCl <sub>2</sub> . . . . .	31
3.5	Caractérisation de la boue (brute et activée) . . . . .	31
3.5.1	Application en adsorption : élimination du bleu de méthylène . . . . .	32
<b>II</b>	<b>Résultats &amp; Discussion</b> . . . . .	<b>34</b>
<b>4</b>	<b>Résultats et Discussion</b> . . . . .	<b>35</b>
4.1	Caractérisation et identification des phases de la boue par diffraction des rayons X (DRX) . . . . .	35
4.1.1	Analyse DRX de la boue non traitée (raw unprocessed slurry) . . . . .	35

4.1.2	Analyse DRX de la boue séchée (dried slurry) . . . . .	37
4.1.3	Analyse DRX de la boue activée à l'acide sulfurique . . . . .	39
4.1.3.1	Apparition de nouvelles phases sulfurées ou modifiées . . .	39
4.1.3.2	Altération de la composition élémentaire de surface . . .	40
4.1.3.3	Disparition ou atténuation des phases initiales . . . . .	40
4.1.4	Analyse DRX de la boue imprégnée avec du chlorure de zinc (ZnCl <sub>2</sub> ) et calcinée à 600 °C . . . . .	41
4.1.5	Comparaison et effet de méthodes de traitement sur la structure de la boue . . . . .	42
4.2	Application en adsorption : élimination du bleu de méthylène . . . . .	43
4.2.1	Étude cinétique de l'adsorption de bleu de méthylène . . . . .	44
4.3	Isothermes d'adsorption du bleu de Méthylène par la boue séchée à 105°C . . . . .	46
4.3.1	Application du modèle de Langmuir : Capacité maximale ( $Q_{max}$ ) et constante d'affinité ( $K_a$ ) . . . . .	47
4.3.2	Vérification de l'isotherme de Freundlich . . . . .	50
4.4	Application en adsorption : élimination chrome . . . . .	51
4.4.1	Isotherme de Langmuir-linéarisation . . . . .	53
4.4.2	Vérification de l'isotherme de Freundlich . . . . .	54
4.4.3	Étude cinétique de l'adsorption de chrome . . . . .	56

# Table des figures

2.1	Distributions des pores de charbon actif . . . . .	8
2.2	Principaux caractéristiques des bio polymères . . . . .	9
2.3	Processus d'adsorption . . . . .	11
2.4	Types de processus d'adsorption . . . . .	11
2.5	pH et potentiel zêta . . . . .	12
2.6	temps de contact vs capacité d'adsorption . . . . .	13
2.7	processus d'élimination des métaux lourds des eaux usées à l'aide d'adsorbants . . . . .	16
2.8	Comportement d'adsorption de l'argile brute et de deux matériaux composites . . . . .	17
2.9	Activation acide des Minéraux Argileux . . . . .	19
2.10	diffraction des rayons X (DRX) . . . . .	23
2.11	isothermes d'adsorption de PANI-argile [1] . . . . .	25
3.1	Photo de barrage de Tilesdit BOUIRA . . . . .	27
3.2	Station de traitement de l'eau de Tilesdit Bouira . . . . .	28
3.3	Photo de la boue argileuse . . . . .	30
3.4	Séchage de l'échantillon a l'aire libre . . . . .	30
3.5	photo de la boue après broyage . . . . .	30
3.6	Courbe de calibration du Cr(VI) utilisée pour la quantification du BM . . . . .	33
3.7	Courbe de calibration du Cr(VI) utilisée pour la quantification du chrome hexavalent . . . . .	33
4.1	Analyse de diffraction - raw (unprocessed) slurry . . . . .	36
4.2	XRD pattern = Diagramme de diffraction des rayons X - raw (unprocessed) slurry . . . . .	36
4.3	Analyse de diffraction - dried slurry . . . . .	38
4.4	XRD pattern = Diagramme de diffraction des rayons X - dried slurry . . . . .	38
4.5	Analyse de diffraction - activée à l'acide sulfurique . . . . .	39
4.6	XRD pattern = Diagramme de diffraction des rayons X - activée à l'acide sulfurique . . . . .	40
4.7	Analyse de diffraction - imprégnée avec du chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ) et calcinée à 600 °C . . . . .	41
4.8	Evolution de la quantité de Bleu de Méthylène adsorbée par la boue séchée à 105°C en fonction du temps . . . . .	44

4.9	Représentation du modèle cinétique "pseudo-second-ordre" pour l'adsorption de bleu de méthylène à différentes concentrations ( $mg.L^{-1}$ ) sur la boue séchée à $105^{\circ}C$ . . . . .	45
4.10	Isotherme de l'adsorption de bleu de Méthylène par la boue séchée à $105^{\circ}C$ . Masse d'adsorbant = 0,2 g ; Volume de solution = 50 mL ; Temps = 1 h ; Vitesse d'agitation = $150 \text{ tr.min}^{-1}$ ; pH = 6,5 ; Température = $25^{\circ}C$ . . . . .	47
4.11	Tracé de $\frac{1}{Q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ dans la gamme de concentration en colorant allant de 10 à $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . . . . .	48
4.12	Dépendance de facteur de séparation $K_R$ vis-à-vis de $C_0$ . . . . .	49
4.13	Tracé de $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ . . . . .	51
4.14	Isotherme de l'adsorption de chrome par la boue séchée à $105^{\circ}C$ . Masse d'adsorbant = 0,2 g ; Volume de solution = 50 mL ; Temps = 1 h ; Vitesse d'agitation = $150 \text{ tr.min}^{-1}$ ; pH = 2 ; Température = $25^{\circ}C$ . . . . .	52
4.15	Tracé de $\frac{C_e}{Q_e}$ en fonction de $C_e$ dans la gamme de concentration en colorant allant de 5 à $200 \text{ mg.L}^{-1}$ . . . . .	54
4.16	Tracé de $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ . . . . .	55
4.17	Représentation du modèle cinétique "pseudo-second-ordre" pour l'adsorption chrome à différentes concentrations ( $mg.L^{-1}$ ) sur la boue séchée à $105^{\circ}C$ . . . . .	56

# Liste des tableaux

4.1	Paramètres cinétiques d'adsorption du Bleu de Méthylène selon le modèle du pseudo-deuxième ordre. . . . .	45
4.2	Paramètres cinétiques d'adsorption du Cr à différentes concentrations initiales. . . . .	57

# Introduction

La valorisation des boues de décantation issues du traitement de l'eau des barrages en tant qu'adsorbant fin à base d'argile pour l'élimination des polluants représente une stratégie prometteuse pour conjuguer gestion environnementale et économie circulaire. Les boues de traitement de l'eau (WTS), un sous-produit abondant des procédés de potabilisation, posent un défi environnemental significatif en raison de leur volume croissant et de leur composition complexe [2]. Ces boues contiennent souvent des métaux, des nutriments et d'autres éléments qui, s'ils ne sont pas gérés correctement, peuvent contaminer les sols et les eaux [3]. Simultanément, la demande croissante en matériaux adsorbants performants pour l'élimination des polluants dans les eaux usées et les eaux potables offre une opportunité de transformer ces déchets en ressources [4].

L'utilisation de matériaux à base d'argile comme adsorbants est bien documentée, en raison de leurs propriétés physico-chimiques uniques, de leur faible coût et de leur abondance naturelle [4, 5]. La transformation des boues de décantation en adsorbants à base d'argile permet non seulement de réduire le volume des déchets à éliminer, mais aussi de créer un matériau capable d'éliminer efficacement divers polluants [6]. Ce processus de valorisation peut impliquer des traitements thermiques, chimiques ou mécaniques pour améliorer les propriétés d'adsorption des boues, telles que la surface spécifique, la porosité et la capacité d'échange ionique [3].

Diverses études ont exploré l'utilisation de boues activées, de boues de chaux et d'autres types de boues comme adsorbants pour l'élimination de polluants organiques et inorganiques [7, 8]. Par exemple, il a été démontré que la calcination des boues de chaux améliore l'élimination du phosphore des solutions aqueuses [8]. De même, le traitement

thermique des boues de coagulation-floculation peut produire un adsorbant à faible coût pour l'élimination du fluorure [9]. L'objectif de cette étude est d'examiner le potentiel de valorisation des boues de décantation des barrages en tant qu'adsorbants à base d'argile, en mettant l'accent sur les méthodes de préparation, les performances d'adsorption et les perspectives futures de cette approche. La transformation de ces déchets en une ressource précieuse s'inscrit dans une logique d'économie circulaire et contribue à la protection de l'environnement [10].

---

Première partie

Etude bibliographique

# Chapitre 1

## Présentation du contexte et de la problématique

La gestion durable de l'eau est un défi crucial en raison de la croissance démographique, de l'urbanisation rapide et de l'augmentation de la pollution [11]. Les bassins de retenue d'eau, notamment les barrages, sont essentiels pour le stockage, la régulation et la distribution de l'eau, ainsi que pour la production d'énergie hydroélectrique [12, 13]. Cependant, leur fonctionnement entraîne la formation de boues de décantation, constituées de minéraux argileux, de matières organiques et de sels. Ces boues posent des problèmes environnementaux et économiques, notamment des coûts d'élimination élevés et des risques de pollution [14]. La transformation de ces boues en adsorbants naturels offre une alternative écologique pour la dépollution de l'eau [15, 16]

### 1.1 Importance de la gestion des boues de traitement de l'eau

La gestion des boues issues du traitement de l'eau est un enjeu majeur en raison de leur impact environnemental, sanitaire et économique, mais elle offre également des opportunités de valorisation. Voici une analyse approfondie des enjeux et des opportunités liés à ces boues, en s'appuyant sur la littérature scientifique.

### **1.1.1 Enjeux environnementaux**

Une gestion inadéquate des boues peut entraîner une contamination des sols, des eaux souterraines et des écosystèmes [17]. Les boues contiennent des matières organiques qui, en se décomposant, libèrent des gaz à effet de serre tels que le méthane et le dioxyde de carbone, contribuant ainsi au réchauffement climatique [18]. De plus, les substances toxiques présentes dans les boues, si elles ne sont pas correctement traitées, peuvent polluer les sols et les eaux, affectant la biodiversité et la qualité des ressources naturelles [19].

#### **1.1.1.1 Impacts sanitaires**

Les boues peuvent contenir des agents pathogènes (bactéries, virus, parasites) et des métaux lourds (plomb, cadmium, mercure) qui représentent un risque direct pour la santé humaine [20]. L'exposition à ces contaminants peut se produire par ingestion d'eau contaminée, contact direct avec les boues ou consommation de produits agricoles cultivés sur des sols amendés avec des boues contaminées. Il est donc crucial de mettre en place des mesures de sécurité strictes lors de la manipulation et du stockage des boues pour minimiser ces risques [21].

#### **1.1.1.2 Aspects économiques**

La gestion des boues représente une part significative des coûts d'exploitation des stations de traitement de l'eau [22]. Les coûts incluent la déshydratation, le transport et l'élimination des boues. Les méthodes traditionnelles d'élimination, comme la mise en décharge ou l'incinération, peuvent être coûteuses et de moins en moins acceptables en raison des réglementations environnementales de plus en plus strictes qui promeuvent des solutions de valorisation [23].

#### **1.1.1.3 Opportunités de valorisation**

La valorisation des boues est une approche durable qui permet de transformer un déchet en ressource [24]. Plusieurs options de valorisation sont possibles :

- **Agriculture** : Les boues peuvent être utilisées comme amendement agricole en raison de leur richesse en nutriments tels que l’azote et le phosphore [25] . Cependant, il est impératif de contrôler la présence de polluants (métaux lourds, agents pathogènes) pour éviter la contamination des sols et des cultures [26].
- **Matériaux de construction** : Les boues peuvent être intégrées dans la fabrication de matériaux de construction tels que les briques, les tuiles ou le ciment [27]. Cette approche permet de réduire l’impact environnemental des boues tout en offrant une alternative aux matières premières traditionnelles.
- **Production d’énergie** : Les boues peuvent être utilisées pour produire de l’énergie par différents procédés [27]. La digestion anaérobie permet de produire du biogaz, une source d’énergie renouvelable, tout en réduisant le volume des boues. L’incinération, avec récupération d’énergie, est une autre option, mais elle nécessite un contrôle strict des émissions atmosphériques. La co-incinération avec d’autres combustibles peut également être envisagée [28].
- **Adsorption** : Les boues argileuses peuvent être utilisées pour leur capacité adsorbante dans le traitement des eaux usées. Elles peuvent être modifiées ou combinées avec d’autres matériaux pour améliorer leur efficacité dans l’élimination des polluants.

#### 1.1.1.4 Stratégies de gestion durable

Une gestion durable des boues doit intégrer les principes de réduction à la source, de réutilisation et de recyclage. Cela implique ; La mise en place de technologies de traitement de l’eau qui minimisent la production de boues. L’optimisation des procédés de déshydratation pour réduire le volume des boues à transporter et à traiter. La valorisation des boues en fonction de leur composition et de leurs caractéristiques, en privilégiant les applications les plus appropriées (agriculture, matériaux de construction, énergie).

# Chapitre 2

## Les matériaux adsorbants à base d'argile

### 2.1 Les matériaux adsorbants

Les matériaux adsorbants sont utilisés dans une variété d'applications, en particulier pour la dépollution de l'environnement et les procédés de séparation. Ces matériaux offrent une méthode rentable et efficace pour éliminer les polluants de l'eau, de l'air et d'autres milieux [29]. Le développement et l'amélioration des matériaux adsorbants constituent un sujet de recherche essentiel, notamment pour le traitement de l'eau et des eaux usées [30]

### 2.2 Types de matériaux adsorbants

Une large gamme de matériaux adsorbants est disponible, chacun possédant des propriétés uniques qui les rendent adaptés à des applications spécifiques.

#### 2.2.1 Les adsorbants à base de carbone

Le charbon actif (CA) est un matériau adsorbant largement utilisé, apprécié pour sa grande surface spécifique, sa structure poreuse et son faible coût, ce qui le rend adapté à diverses applications, notamment le traitement des gaz et des eaux [31, 32] mais les possibilités de modification pour améliorer les performances sont limitées. Cependant, le CA brut présente certaines limitations que les chercheurs tentent de surmonter à travers

différentes techniques de modification visant à améliorer ses performances d'adsorption [33]. Ces modifications ont pour objectif d'accroître la sélectivité, la capacité et l'efficacité globale vis-à-vis d'adsorbats cibles spécifiques tels que le CO<sub>2</sub>, les métaux lourds et les polluants organiques [34]

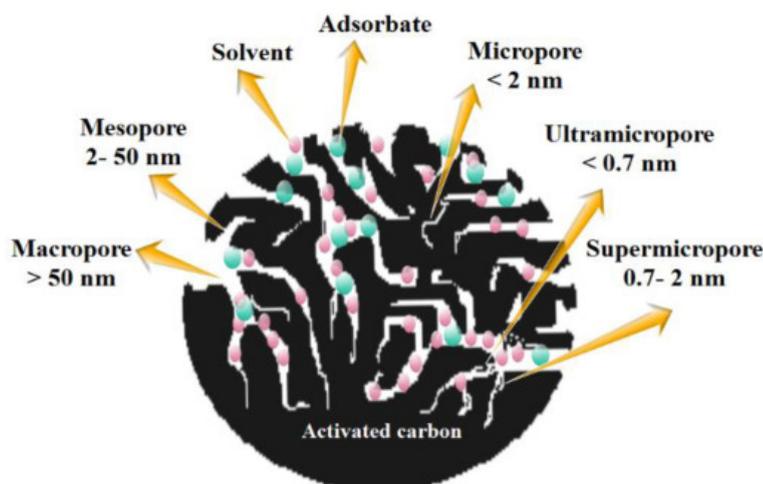


FIGURE 2.1: Distributions des pores de charbon actif

### 2.2.2 Les biopolymères

La gélatine et la nanocellulose sont des biopolymères prometteurs pour les applications en adsorption en raison de leurs propriétés uniques et de leurs avantages environnementaux. La gélatine, dérivée du collagène, possède une abondance de groupes actifs, une solubilité dans l'eau, une non-toxicité et une biodégradabilité, ce qui en fait un matériau adapté à la création d'adsorbants composites. La nanocellulose, issue du biopolymère organique le plus abondant sur Terre, représente également une alternative respectueuse de l'environnement pour diverses applications, y compris l'adsorption [35]

### 2.2.3 les adsorbants à base de composés inorganiques

Les adsorbants à base de composés inorganiques représentent une solution intéressante pour la dépollution de l'environnement en raison de leur faible coût, de leur faible consommation d'énergie et de leur simplicité. L'adsorption, en tant que technologie de dépollution, a suscité un vif intérêt pour son efficacité économique et sa facilité de mise en œuvre, notamment dans les pays en développement [36]. Cette approche est particulièrement pertinente car les métaux lourds et les métalloïdes, contaminants fréquents de

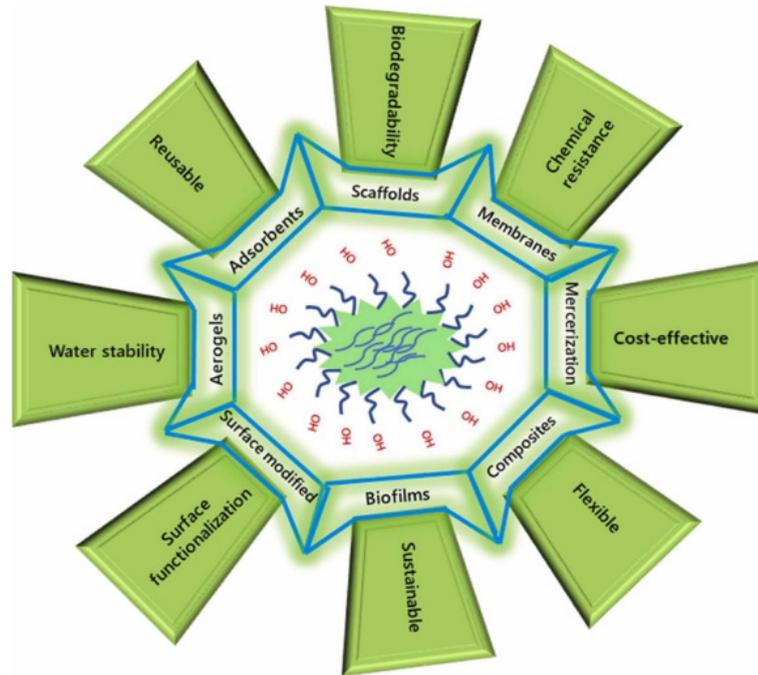


FIGURE 2.2: Principaux caractéristiques des bio polymères

l'eau, sont non dégradables, rendant leur élimination essentielle pour la santé humaine et environnementale [37]

### 2.2.3.1 Avantages des adsorbants inorganiques

- **Faible coût** : L'utilisation de matériaux de déchets et de sous-produits industriels comme adsorbants réduit considérablement le coût des opérations de dépollution. Parmi les exemples, on peut citer les boues acides issues du drainage minier (AMDS) et les cendres volantes de charbon (CFA), qui ont été évaluées pour la stabilisation des métaux dans les sédiments marins contaminés [38].
- **Faible consommation d'énergie** : L'adsorption nécessite généralement moins d'énergie comparée à d'autres techniques de dépollution comme l'incinération ou le traitement chimique. Cet aspect est particulièrement important dans le cadre d'approches durables et respectueuses de l'environnement [39].
- **Simplicité** : Le procédé d'adsorption est relativement simple à mettre en œuvre et à exploiter, ce qui le rend accessible à un large éventail d'applications et de contextes

géographiques [39]. Il ne nécessite pas d'équipements complexes ni de personnel hautement qualifié, ce qui réduit encore les coûts globaux.

### 2.2.3.2 Types d'adsorbants inorganiques

Plusieurs types de matériaux inorganiques sont utilisés comme adsorbants, chacun possédant des propriétés et des applications uniques.

- **Zéolithes** Ce sont des minéraux aluminosilicatés naturels ou synthétiques dotés d'une structure poreuse. Les zéolithes sont bien connues pour leur grande surface spécifique et leurs capacités d'échange d'ions, ce qui les rend utiles pour l'adsorption de divers contaminants, y compris les métaux lourds et les composés organiques [40].
- **Les oxydes métalliques**, notamment l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), sont utilisés pour leur capacité à se lier aux métaux lourds et à d'autres polluants. Par exemple, les nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  peuvent être modifiées avec de la silice et de la chitine pour améliorer l'élimination du vanadium des milieux aqueux [41].
- **Géopolymères** Ces matériaux présentent une grande polyvalence structurelle, qui dépend principalement de la matière première, de sa composition et des techniques utilisées pour leur synthèse. Des géopolymères très poreux ont été synthétisés et appliqués comme adsorbants dans le traitement des effluents [42].

## 2.3 Représentation visuelle des processus d'adsorption

L'adsorption est le processus par lequel les molécules d'adsorbat se fixent à la surface de l'adsorbant, représenté par des flèches rouges pointant vers la surface de l'adsorbant. La désorption est le processus inverse de l'adsorption, au cours duquel les molécules adsorbées sont libérées de la surface de l'adsorbant, illustré par des flèches rouges s'éloignant de la surface de l'adsorbant. Une mono-couche désigne une seule couche de molécules d'adsorbat directement fixées à la surface de l'adsorbant, tandis qu'une multi-couche implique que d'autres molécules d'adsorbat s'empilent sur la mono-couche, formant ainsi plusieurs couches [43].

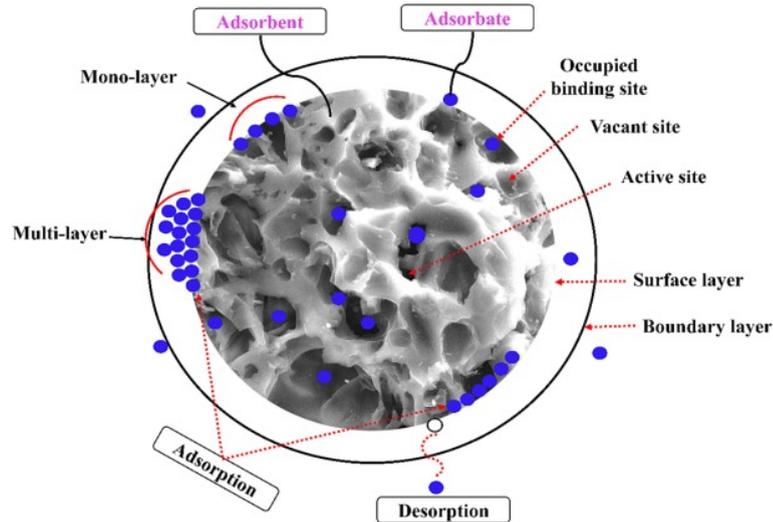


FIGURE 2.3: Processus d'adsorption

## 2.4 Diagramme des types de processus d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface au cours duquel des atomes, des ions ou des molécules adhèrent à une surface. Elle peut être classée de manière générale en deux catégories : la biosorption et l'adsorption sur d'autres matériaux. La biosorption fait appel à des matériaux biologiques, tandis que l'adsorption sur d'autres matériaux concerne des matériaux non biologiques tels que le charbon actif, les zéolithes et les minéraux argileux. La biosorption peut être subdivisée en plusieurs mécanismes distincts : physisorption, chimisorption, échange d'ions et microprécipitation, chacun ayant ses propres mécanismes et applications spécifiques. La chimisorption inclut des processus tels que la complexation (chélation, coordination) et la liaison covalente [43].

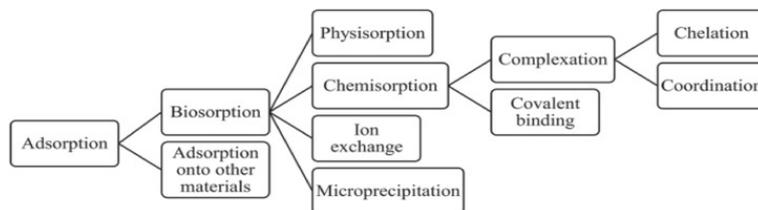


FIGURE 2.4: Types de processus d'adsorption

## 2.5 Facteurs influençant l'adsorption

Plusieurs facteurs peuvent influencer le processus d'adsorption, notamment le pH, la dose d'adsorbant, le temps de contact et la température [44, 45].

## 2.5.1 Influence du pH sur l'adsorption

Le pH joue un rôle déterminant dans le processus d'adsorption, car il affecte la charge de surface de l'adsorbant ainsi que la spéciation de l'adsorbat. Le point de charge nulle (PZC) est un paramètre essentiel pour comprendre les caractéristiques de la charge de surface de l'adsorbant et son interaction avec les adsorbats à différents niveaux de pH. Par exemple, l'adsorption du thorium (Th(IV)) sur l'illite augmente avec l'élévation du pH ( $\text{pH} < 4,5$ ). De même, l'adsorption du cuivre (Cu(II)) sur des nanotubes de carbone multi-parois magnétiques (MMWCNTs) dépend du pH, avec une vitesse d'adsorption qui augmente de manière significative dans la plage de pH 5,0 à 7,0 [46, 47].

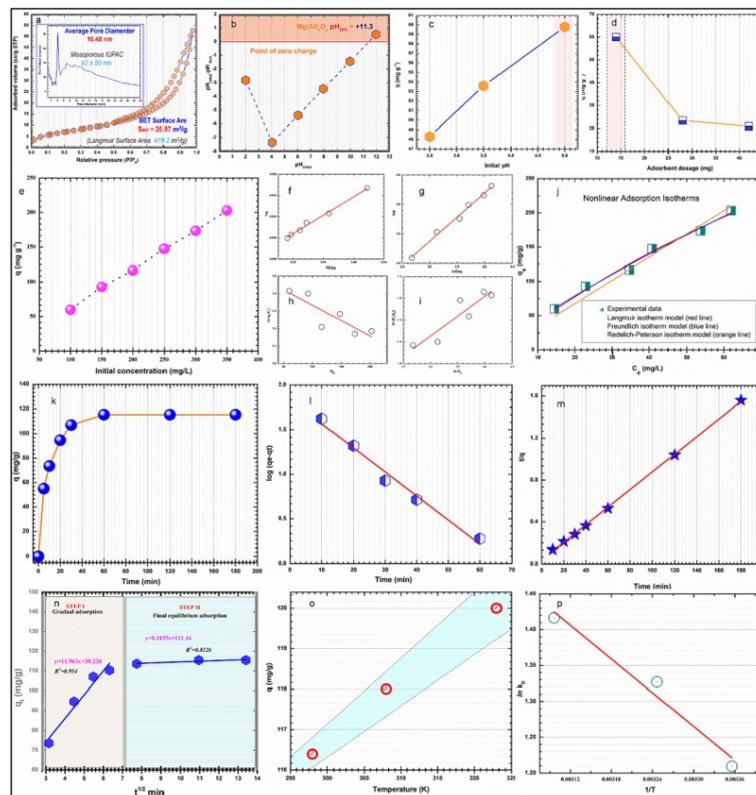


FIGURE 2.5: pH et potentiel zêta

La figure 2.5 montre la relation entre le pH et le potentiel zêta, avec le point de charge nulle (PZC) marqué à environ pH 11,3 [47].

## 2.5.2 Influence de la dose d'adsorbant sur l'adsorption

La dose d'adsorbant est un facteur clé qui détermine la disponibilité de la surface spécifique pour l'adsorption. Une augmentation de la dose d'adsorbant entraîne généralement

une augmentation de l'élimination de l'adsorbat, mais la capacité d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant peut diminuer. Par exemple, des études sur l'élimination du bleu de méthylène (MB) à l'aide de nanoparticules d'oxyde de calcium montrent qu'une augmentation de la dose d'adsorbant entraîne généralement une augmentation du pourcentage d'élimination du MB [48, 49].

### 2.5.3 Influence du temps de contact sur l'adsorption

Le temps de contact a un impact significatif sur l'efficacité du processus d'adsorption, car des durées plus longues permettent davantage d'interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'adsorption augmente généralement avec le temps de contact jusqu'à atteindre un point de saturation, au-delà duquel aucune adsorption significative supplémentaire n'est observée. Par exemple, l'adsorption du 4-nitrophénol (4-NP) sur la goethite atteint un équilibre quasi-stationnaire après 24 heures. De même, pour l'élimination du chrome hexavalent Cr(VI) à l'aide de boules de fibres uniformes chargées de polypyrrole, l'effet du temps de contact a été étudié afin d'optimiser le processus d'adsorption [50].

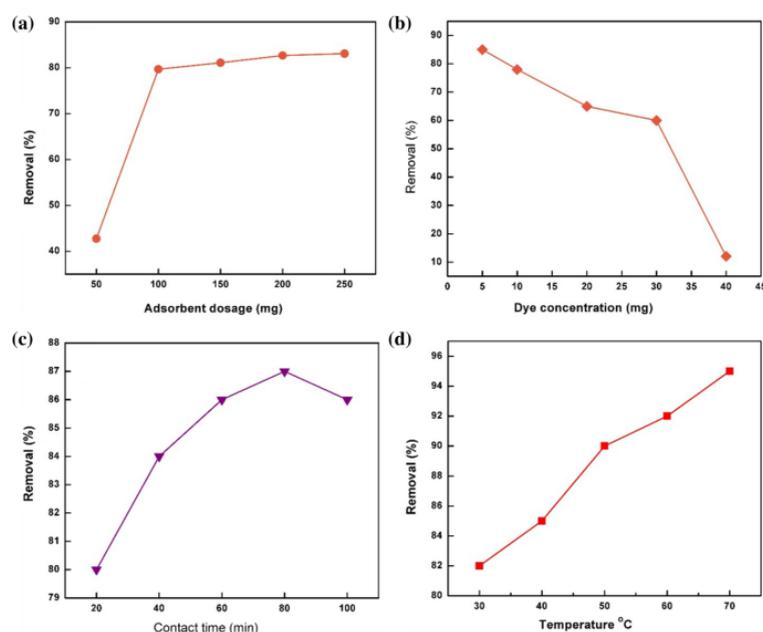


FIGURE 2.6: temps de contact vs capacité d'adsorption

### 2.5.4 Influence de la température sur l'adsorption

La température peut influencer les processus d'adsorption de manière différente selon que le processus est endothermique ou exothermique. Dans certains cas, une augmentation

de la température améliore l'adsorption, tandis que dans d'autres, elle peut la diminuer. Par exemple, l'adsorption du thorium (Th(IV)) sur l'illite augmente avec la température, ce qui indique un processus endothermique. De même, l'adsorption de colorants à l'aide d'écorce de *Mangifera indica* montre également une augmentation de l'adsorption avec la température, suggérant une réaction endothermique [51].

### **2.5.5 Effets synergiques et optimisation**

L'interaction entre les différents facteurs (pH, dose d'adsorbant, temps de contact, température, etc.) détermine souvent l'efficacité globale du processus d'adsorption. Pour optimiser ces paramètres, on utilise fréquemment la méthodologie de surface de réponse (RSM). Par exemple, lors de l'élimination du phénol à l'aide de charbon actif dérivé du bois d'*Acacia mangium*, la RSM a été utilisée pour optimiser la température d'activation, la concentration de l'agent activateur et le temps d'activation. De même, l'optimisation des conditions d'élimination du vert malachite à l'aide de nanofibres de carbone incorporées de nanoparticules de titane a été réalisée à l'aide d'une analyse par plan factoriel [51].

## **2.6 Applications des matériaux adsorbants**

Les matériaux adsorbants trouvent des applications dans divers domaines, notamment :

### **2.6.1 Purification de l'air**

Les adsorbants sont utilisés pour éliminer les polluants gazeux de l'air, tels que les composés organiques volatils (COV) [52] et le formaldéhyde [53].

### **2.6.2 Applications énergétiques**

Les matériaux adsorbants sont utilisés dans les systèmes de transformation thermique par adsorption (AHT) pour le refroidissement et le chauffage. Ils sont également étudiés pour le stockage de l'hydrogène et du méthane dans des applications automobiles [53].

### 2.6.3 Captage du CO<sub>2</sub>

Les adsorbants jouent un rôle essentiel dans le captage du CO<sub>2</sub> issu des procédés industriels. Les systèmes d'adsorption à balancement de pression-température assistés par l'énergie solaire (SOL-PTSA) utilisent l'énergie thermique solaire de faible intensité pour la régénération [53].

## 2.7 Application de l'adsorption dans le traitement de l'eau et des eaux usées

L'adsorption est un procédé largement utilisé pour éliminer les contaminants organiques et inorganiques de l'eau et des eaux usées. Cette méthode est efficace contre divers polluants, notamment les ions de métaux lourds, les colorants organiques, les produits pharmaceutiques, ainsi que les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS). La polyvalence et l'efficacité de l'adsorption en font une technique essentielle pour garantir l'accès à une eau potable sûre et pour lutter contre la pollution de l'eau [54, 55].

L'adsorption implique l'adhésion des polluants à la surface d'un matériau adsorbant. Il s'agit d'un processus basé sur la surface, où les contaminants se fixent à l'adsorbant, permettant ainsi leur élimination de l'eau [56]. L'adsorption est efficace pour éliminer une large gamme de polluants, y compris les métaux lourds, les colorants et les composés organiques [54]. Comparée à d'autres méthodes, l'adsorption peut être relativement peu coûteuse, notamment lorsqu'on utilise des matériaux alternatifs à faible coût comme adsorbants [57].

### 2.7.1 Élimination des métaux lourds

Les métaux lourds présents dans les eaux usées industrielles représentent un risque environnemental et sanitaire important. L'adsorption constitue une méthode efficace pour réduire les concentrations de métaux lourds jusqu'à des niveaux admissibles. Plusieurs mécanismes d'interaction, notamment les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène, l'échange ionique, la complexation, les interactions électrostatiques et la précipitation,

facilitent la fixation des métaux lourds sur les adsorbants [58]. Le schéma 2.7 illustre le processus d'élimination des métaux lourds des eaux usées à l'aide d'adsorbants.

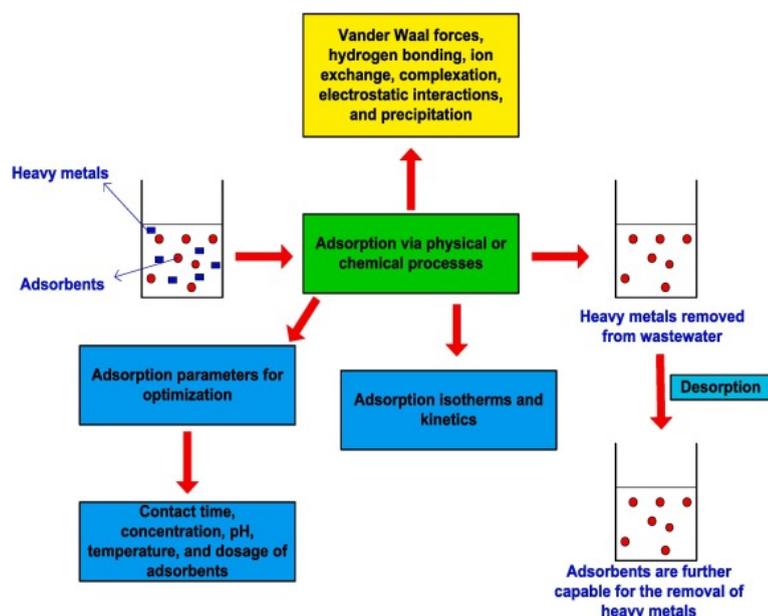


FIGURE 2.7: processus d'élimination des métaux lourds des eaux usées à l'aide d'adsorbants

## 2.7.2 Élimination des colorants

L'élimination des colorants par adsorption est une technique largement étudiée pour le traitement des rejets industriels telles que le textile, la cosmétique ou l'imprimerie, en raison de son efficacité et de sa viabilité économique. Cette méthode consiste à utiliser divers matériaux adsorbants pour éliminer les colorants des solutions aqueuses, répondant ainsi aux risques environnementaux et aux préoccupations sanitaires associés aux eaux usées contenant des colorants. [59]

## 2.8 Les matériaux adsorbants à base d'argile

Les matériaux à base d'argile gagnent en importance en tant qu'adsorbants pour la remédiation environnementale, en raison de leur faible coût, de leur respect de l'environnement et de leur grande surface spécifique. Ces matériaux sont utilisés pour éliminer des polluants tels que les métaux lourds, les colorants et les composés organiques présents

dans l'eau et les sols. Cette étude examine la synthèse, la modification et les applications des adsorbants à base d'argile, en mettant en évidence leur performance et les mécanismes impliqués dans l'élimination des polluants [60].

## 2.8.1 Synthèse et modification des adsorbants à base d'argile

### 2.8.1.1 Montmorillonite pilierisée

Les composites de montmorillonite pilierisée sont synthétisés par incorporation de pré-curseurs dans les nanoespaces interfoliaires de l'argile, suivie d'une carbonisation confinée. Par exemple, un nouveau catalyseur composite à base de montmorillonite pilierisée, renfermant un carbone activé poreux dopé à l'azote dérivé de la chitine et supportant des nanoparticules de palladium (Pd-Al, Fe-Mt/N-C), a été synthétisé, présentant des structures mésoporeuses abondantes et un bon encapsulage des espèces de Pd [61].

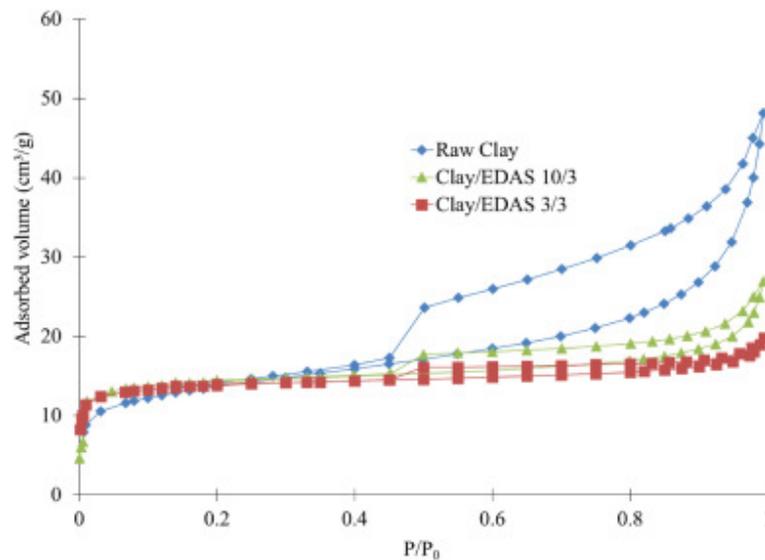


FIGURE 2.8: Comportement d'adsorption de l'argile brute et de deux matériaux composites

le graphique 2.8 compare le comportement d'adsorption de l'argile brute et de deux matériaux composites argile-EDAS en fonction de la pression relative, illustrant l'effet de l'additif sur les propriétés adsorbantes de l'argile. L'argile brute, Clay/EDAS 10/3 et Clay/EDAS 3/3 présentent des capacités d'adsorption variées, l'argile brute affichant le plus grand volume adsorbé aux pressions relatives élevées [62].

### **2.8.1.2 Synthèse hydrothermale**

Cette méthode est utilisée pour préparer des adsorbants silicatés mésoporeux à partir d'argile attapulgite de basse qualité. Le procédé implique la réaction des matériaux argileux avec du silicate de sodium et du chlorure de calcium dans des conditions hydrothermales. Le rapport initial Si/Ca influence de manière significative la structure et la morphologie de l'adsorbant obtenu [63].

### **2.8.1.3 Granulation avec des biopolymères**

Les minéraux argileux naturels sont granules à l'aide de biopolymères comme les alginates de sodium afin d'améliorer leur maniabilité. Cette méthode associe la capacité d'adsorption des argiles aux propriétés de manipulation améliorées des biopolymères, facilitant ainsi l'utilisation pratique des adsorbants [63].

## **2.8.2 Modification des adsorbants à base d'argile**

La modification des adsorbants à base d'argile est essentielle pour améliorer leurs performances dans l'élimination des polluants. Diverses modifications chimiques et physiques peuvent altérer les propriétés de surface, la structure poreuse et la réactivité chimique des argiles.

### **2.8.2.1 Activation acide des minéraux argileux**

L'activation acide des minéraux argileux est un traitement chimique utilisé pour améliorer leurs propriétés de surface, les rendant adaptés à diverses applications. Ce processus consiste généralement à traiter des argiles, notamment les bentonites, avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique. Ce traitement entraîne la dissolution partielle de la matière, augmentant la surface spécifique et l'acidité [64].

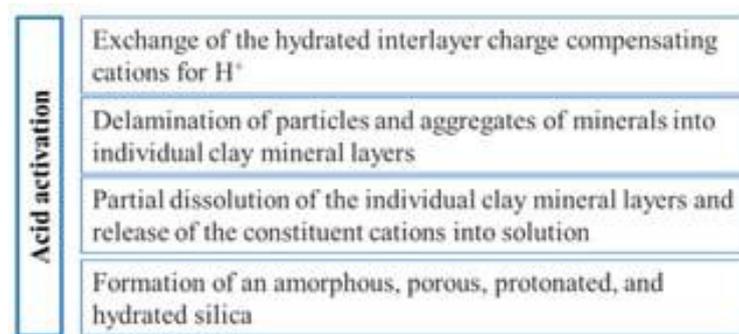


FIGURE 2.9: Activation acide des Minéraux Argileux

### 2.8.2.2 Mécanismes chimiques de l'activation acide

Le processus d'activation acide induit plusieurs modifications structurales et chimiques des minéraux argileux [64] :

- Lessivage des cations : Le traitement acide entraîne le lessivage de cations (ex. : Al, Mg, Fe, Na) de la structure minérale de l'argile, affaiblissant les forces interfoliaires et augmentant la distance inter-couche. Par exemple, une étude sur une argile locale saoudienne a montré une diminution des teneurs en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>O après activation acide [64].
- Augmentation de la surface spécifique et de la porosité : L'élimination des cations et la dissolution partielle de la structure argileuse entraînent une augmentation de la surface spécifique et de la porosité, créant des structures poreuses plus accessibles pour l'adsorption et la catalyse [64].
- Formation de silice amorphe : L'activation acide peut conduire à la formation d'une phase siliceuse amorphe, poreuse, protonée et hydratée, qui contribue à la réactivité et à la surface accrue de l'argile modifiée [64].
- Augmentation de l'acidité : L'activation acide augmente le nombre de sites acides de surface sur le minéral argileux, essentiels pour les applications catalytiques [64].
- Échange des cations interfoliaires : Les cations hydratés interfoliaires, responsables de la compensation de charge, sont remplacés par des ions hydrogène (H<sup>+</sup>), ce qui

modifie les propriétés de surface et des intercalaires [64].

- Délamination des particules : Les agrégats minéraux se désagrègent en couches individuelles de minéraux argileux, ce qui augmente la surface spécifique [64].
- Dissolution partielle : Les couches individuelles des minéraux argileux subissent une dissolution partielle dans le milieu acide, libérant ainsi les cations constitutifs [64].
- Formation de silice amorphe : Une phase siliceuse amorphe, poreuse, protonée et hydratée se forme, caractérisée par une surface spécifique élevée et une grande réactivité [64].

### 2.8.2.3 Facteurs influant sur l'activation acide

Plusieurs facteurs influencent l'efficacité de l'activation acide [65]

- Type de minéral argileux : La composition minéralogique affecte fortement la réponse au traitement acide. Les smectites, en particulier la montmorillonite, sont souvent utilisées en raison de leur capacité d'échange cationique élevée et de leur pouvoir de gonflement. D'autres minéraux comme la kaolinite et l'illite réagissent différemment selon leur composition chimique et leur taille initiale [65].
- Concentration et type d'acide : La concentration et le type d'acide (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) influencent le degré d'activation. Des concentrations plus élevées entraînent généralement un lessivage accru des cations et une porosité plus importante [65].
- Température et durée : La température et la durée du traitement sont également cruciales. Des températures plus élevées accélèrent le lessivage, tandis que la durée détermine l'ampleur de la modification structurale. Par exemple, l'argile blanche de Truc Thon a été activée avec différents acides à 110°C pendant 6 à 18 heures pour observer les changements de composition chimique et de structure [65].

- Rapport acide/argile : Le rapport acide/argile est un paramètre critique. Des rapports variés conduisent à des degrés d'activation différents et influencent les propriétés finales du matériau [65].

#### **2.8.2.4 Autres méthodes de modification des argiles ; activation thermique**

L'activation acide n'est qu'une des méthodes de modification des argiles. Comme le montre la figure, d'autres méthodes comprennent l'activation mécano-chimique, l'activation alcaline, ainsi que les activations assistées par micro-ondes ou ultrasons. L'activation thermique de l'argile consiste à la chauffer pour induire des modifications physiques et chimiques, améliorant ainsi ses propriétés pour diverses applications. Ce procédé est essentiel pour transformer les minéraux argileux, tels que la kaolinite, en formes plus réactives comme la métakaolinite

#### **2.8.2.5 Mécanisme de l'activation thermique**

Le chauffage des minéraux argileux, en particulier la kaolinite, entraîne l'élimination des groupes hydroxyles structuraux, convertissant la structure cristalline en une phase amorphe. Par exemple, la kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) se transforme en métakaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) lorsqu'elle est chauffée. Le traitement thermique modifie aussi la région interlaminaire ainsi que la structure globale, influençant les propriétés physiques de l'argile. L'intensité des pics de diffraction des rayons X (DRX) diminue avec l'augmentation de la température, ce qui indique une altération de la structure cristalline de l'argile

#### **2.8.2.6 Plages de température optimales**

Des températures de calcination comprises entre 600°C et 900°C sont couramment utilisées dans le cas des argiles kaoliniques pour activer les argiles kaoliniques et maximiser leur réactivité pouzzolanique. Par exemple, l'argile de Nsu nécessite un chauffage entre 500°C et 900°C pour améliorer la lixiviation de l'alumine. Pour les argiles bentonitiques peuvent être traitées thermiquement à environ 700°C pour être utilisées dans les formulations de carreaux céramiques

### **2.8.2.7 Effets sur les propriétés des argiles**

L'activation thermique augmente la surface spécifique des argiles, ce qui est bénéfique pour des applications telles que l'adsorption et la catalyse. La transformation de l'argile cristalline en une forme amorphe améliore sa réactivité, la rendant adaptée comme matériau cimentaire complémentaire (SCM). L'activation thermique rend également l'alumine contenue dans l'argile soluble dans l'acide, ce qui est important pour son extraction.

### **2.8.2.8 Activation mécanique**

Il s'agit du broyage ou du fraisage de l'argile afin d'augmenter sa surface spécifique et sa réactivité. Par exemple, le minerai de pyrophyllite peut être activé mécaniquement pour améliorer l'extraction de l'aluminium.

### **2.8.2.9 Techniques de caractérisation**

Plusieurs techniques permettent de caractériser les argiles traitées à l'acide ; Diffraction des rayons X (XRD) : Pour identifier les modifications de la structure minérale et de l'espacement interfoliaire [66], la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Pour surveiller les modifications des vibrations des groupes OH et Si-O, révélant des changements structuraux [67], isothermes d'adsorption d'azote, Pour mesurer la surface spécifique et la porosité [68] et la microscopie électronique à balayage (MEB/SEM), Pour observer les changements microstructuraux et la texture poreuse [69]

## **2.8.3 Caractérisation des argiles et des argiles activées par diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique essentielle pour la caractérisation des minéraux argileux et des argiles activées. Elle fournit des informations précieuses sur leur composition minéralogique, les modifications structurales et d'autres propriétés fondamentales [66]

### 2.8.3.1 Principes de la DRX pour la caractérisation des argiles

La DRX repose sur la diffraction des rayons X par des matériaux cristallins. Lorsque les rayons X interagissent avec une substance cristalline, ils sont diffractés à des angles spécifiques, déterminés par l'agencement et l'espacement des atomes dans le réseau cristallin. Le motif de diffraction obtenu, qui est un tracé de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction ( $2\theta$ ), constitue une empreinte digitale unique de la composition minérale [70]

### 2.8.3.2 Identification des minéraux argileux

La DRX est particulièrement efficace pour identifier les minéraux argileux en raison de leur nature cristalline. Les minéraux argileux sont généralement composés de structures en feuillets, et les motifs de diffraction révèlent les types et proportions des différents minéraux présents dans un échantillon. Parmi les minéraux d'argile couramment identifiés par DRX figurent la kaolinite, l'illite, la chlorite et la montmorillonite. Chaque minéral possède un motif de diffraction caractéristique, issu de sa structure cristalline unique [70].

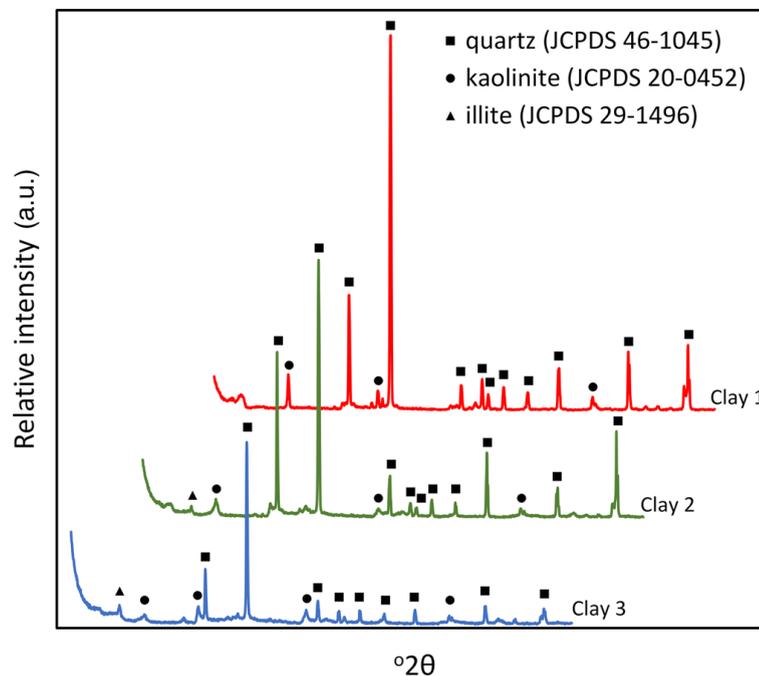


FIGURE 2.10: diffraction des rayons X (DRX)

Par exemple, le graphique 2.10 de diffraction des rayons X (DRX) permet d'analyser la composition minérale de différents échantillons d'argile, en identifiant le quartz, la

kaolinite et l'illite avec leurs numéros JCPDS correspondants (c'est-à-dire les numéros d'identification attribués par la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), aujourd'hui connue sous le nom de PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data); exemple : JCPDS 00-014-0164 ou PDF 14-164 et JCPDS 00-026-0911 ou PDF 26-911 sont les numéros JCPDS les plus couramment cités pour la Kaolinite et l'illite respectivement [70].

Outre l'identification qualitative, la diffraction des rayons X (DRX) peut être utilisée pour l'analyse quantitative afin de déterminer les proportions relatives des différents minéraux présents dans un échantillon. Plusieurs méthodes d'analyse quantitative par DRX existent, notamment la méthode du rapport d'intensité de référence (RIR), la méthode de Rietveld et les méthodes de sommation de motifs complets (FPS). Ces approches reposent sur la comparaison des intensités de pics de diffraction spécifiques avec celles d'un étalon connu ou avec des motifs calculés. Par exemple, des chercheurs ont déterminé la teneur en minéraux principaux dans des mélanges minéraux artificiels et dans des sols agricoles en utilisant des méthodes chimiques humides (WCMS) ainsi que deux méthodes quantitatives basées sur la DRX : la méthode du facteur d'intensité minérale (MIF) et la méthode de sommation du motif complet (FPS)[71].

La DRX est aussi essentielle pour évaluer les changements structuraux des argiles suite à leur activation, notamment l'activation acide. L'activation acide améliore des propriétés telles que la surface spécifique et la capacité d'adsorption, rendant les argiles plus efficaces dans diverses applications. La DRX permet également de suivre les transformations de phase et les modifications structurales des argiles soumises à un traitement thermique. Par exemple, la formation de l' $\alpha$ -cristobalite dans les matrices argileuses pendant la cuisson peut être détectée et quantifiée par DRX [71].

## 2.9 Isotherme d'adsorptions

Les modèles d'isothermes d'adsorption, tels que les isothermes de Langmuir et de Freundlich, sont des outils fondamentaux pour décrire les mécanismes d'interaction entre les adsorbants et les adsorbats, en particulier dans le contexte de l'adsorption de polluants sur des matériaux à base d'argile. Ces modèles offrent une description quantitative des données à l'équilibre, ce qui est essentiel pour comprendre les processus d'adsorption

et concevoir des systèmes d'adsorption efficaces. Les isothermes d'adsorption de PANI-argile sont présentés dans la figure 2.11[1].

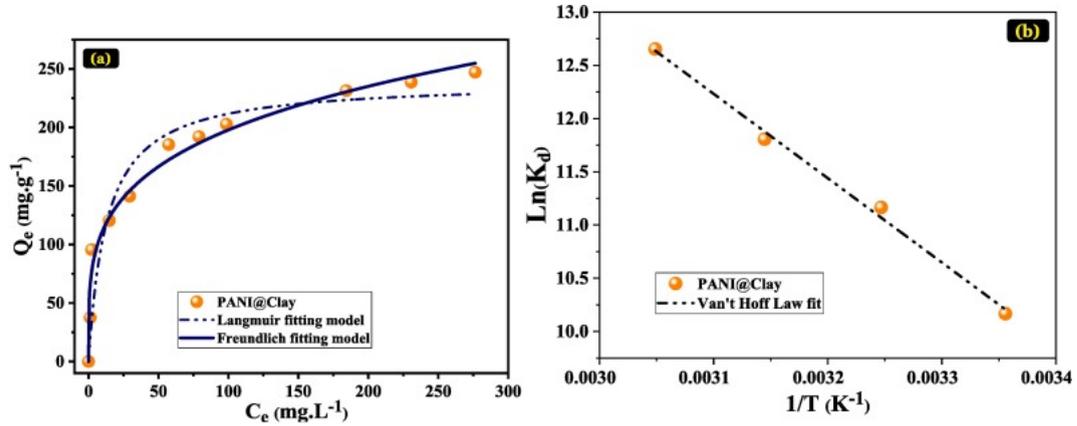


FIGURE 2.11: isothermes d'adsorption de PANI-argile [1]

### 2.9.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est basé sur plusieurs hypothèses clés : (1) la surface d'adsorption est homogène, ce qui signifie que tous les sites d'adsorption sont équivalents ; (2) l'adsorption est un processus en monocouche, où une seule couche de molécules d'adsorbant se forme à la surface ; (3) il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ; et (4) l'adsorption se produit à des sites spécifiques et localisés. L'isotherme de Langmuir est représenté mathématiquement comme suit [72] :

$$\theta = \frac{K_L c}{1 + K_L c} \quad (2.1)$$

où

- $\theta$  est la couverture surfacique fractionnaire,
- $c$  est la concentration de l'adsorbant, et
- $K_L$  est la constante de Langmuir, qui est liée à l'énergie d'adsorption

Une caractéristique clé du modèle de Langmuir est le concept de capacité d'adsorption à saturation, représentant la quantité maximale d'adsorbant pouvant être adsorbée à la surface [72].

### 2.9.2 Isotherme de Freundlich

Contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich suppose que la surface d'adsorption est hétérogène, avec une distribution des énergies d'adsorption. Il s'agit d'une équation empirique utilisée pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, et elle est exprimée comme suit [73] :

$$q_e = K_F c^{1/n} \quad (2.2)$$

où :

- $q_e$  est la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre,
- $c$  est la concentration de l'adsorbat,
- $K_F$  est la constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption,
- $n$  est le facteur d'hétérogénéité.

L'isotherme de Freundlich ne prévoit pas de point de saturation et convient mieux pour décrire l'adsorption à faibles concentrations [73].

### 2.9.3 Comparaison et applications

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été largement utilisés pour modéliser les processus d'adsorption, mais ils présentent certaines limitations. Le modèle de Langmuir convient mieux à l'adsorption en monocouche sur des surfaces homogènes, tandis que le modèle de Freundlich est plus adapté aux surfaces hétérogènes et aux faibles concentrations.

Plusieurs études ont comparé ces modèles dans divers systèmes d'adsorption. Par exemple, P.U et al. (2024) [74] ont étudié la capacité d'adsorption du phosphore (P) des sols de zones humides et de terres hautes en utilisant à la fois les modèles de Langmuir et de Freundlich, afin d'évaluer leur pertinence en fonction des propriétés physico-chimiques des sols.

## Matériels & Méthodes

### 3.1 Station de traitement des eaux potable TILES-DIT

Le barrage de Tilesdit se trouve à l'est de la wilaya de Bouira, à environ 25 km du chef-lieu. Il est implanté dans une cuvette qui relève administrativement de trois communes de la wilaya : Bechloul, El Esmam et Hizer. Ce barrage est alimenté en eau par l'oued Eddous.



FIGURE 3.1: Photo de barrage de Tilesdit BOUIRA

Le barrage de Tilesdit, selon les informations de la Direction de l'Hydraulique de la wilaya de Bouira, possède une capacité utile de 146 400 000 m<sup>3</sup> pour un volume total de retenue de 167 200 000 m<sup>3</sup>. D'une hauteur de 62 m, il est alimenté par le bassin versant de l'oued Eddous, d'une superficie de 843 km<sup>2</sup>. Le débit maximal de la prise d'eau est de 1 m<sup>3</sup>/s, acheminé par deux conduites de prise d'eau ainsi que par une conduite forcée en acier de 1400 mm de diamètre.

La station de traitement des eaux a été mise en service en 2008, suivie par la création de l'unité de production d'eau potable en 2009. Elle dispose d'une capacité de production de 989 litres par seconde, en fonctionnement 20 heures par jour, ce qui correspond à un volume journalier de 71 208 m<sup>3</sup>. En tenant compte des pertes estimées à environ 6% (purgés des décanteurs et nettoyage des filtres), le débit brut nécessaire pour alimenter la station est d'environ 72 600 m<sup>3</sup> par jour.



FIGURE 3.2: Station de traitement de l'eau de Tilesdit Bouira

## 3.2 Les étapes du traitement de l'eau à la station de Tilesdit

La chaîne de traitement de l'eau à la station de Tilesdit repose sur un enchaînement de procédés complémentaires visant à garantir la potabilisation de la ressource. Elle débute par l'aération, où l'introduction d'air permet d'oxyder l'ammoniaque, le fer, le manganèse, ainsi que d'éliminer les gaz dissous, les goûts et les odeurs indésirables. Viennent ensuite la coagulation-floculation, où le sulfate d'alumine neutralise les charges des colloïdes et permet la formation de floccs, puis la floculation elle-même, assurée par une agitation lente en présence de polyélectrolytes tels que la silice activée, afin d'optimiser l'agglomération des matières en suspension.

Après cela, la décantation permet à environ 90 % des matières en suspension de sédimenter, tandis que la filtration sur sable vient compléter l'épuration en retenant les 10% de MES restantes. Ce processus, illustré par des décanteurs lamellaires ainsi que des bassins de filtration, prépare l'eau à l'étape ultime de la chaîne de traitement.

La dernière étape est la désinfection, indispensable pour garantir la salubrité microbiologique de l'eau. Elle repose principalement sur l'utilisation d'agents tels que l'ozone, aux effets bactéricide et virucide, ainsi que le chlore, utilisé à la sortie de la station de traitement ou à des points spécifiques du réseau de distribution pour éviter tout risque de recontamination avant que l'eau ne parvienne aux consommateurs.

## 3.3 Collecte et préparation de la boue argileuse

La boue argileuse utilisée dans cette étude a été récupérée auprès d'une *station de traitement des eaux potables Tilesdit*. Cette boue est issue du processus de **coagulation-floculation** utilisé pour l'élimination des matières en suspension et des colloïdes dans l'eau brute du barrage. Immédiatement après la collecte, la boue a été transportée dans des contenants hermétiques au *laboratoire* afin d'éviter toute contamination ou perte d'humidité excessive.

Au laboratoire, la boue a été étalée sur des plateaux en inox et laissée à **séchage à l'air libre** pendant plusieurs jours à température ambiante (environ 25°C), jusqu'à obtention d'un échantillon sec et friable.



FIGURE 3.3: Photo de la boue argileuse



FIGURE 3.4: Séchage de l'échantillon a l'aire libre

Ce matériau séché a ensuite été broyé manuellement à l'aide d'un mortier en porcelaine, puis tamisé à  $250\ \mu\text{m}$  pour obtenir une granulométrie homogène.



FIGURE 3.5: photo de la boue après broyage

## 3.4 Activation de la boue

Deux types d'activation ont été appliqués à la boue brute afin d'améliorer ses propriétés d'adsorption :

### 3.4.1 Activation thermique

Une portion de la boue séchée a été soumise à une **calcination** dans un four à moufle à 600 °C pendant 2 heures, dans le but de modifier sa structure cristalline, d'éliminer la matière organique résiduelle et d'augmenter la surface spécifique.

### 3.4.2 Activation chimique

Une autre portion de la boue a été imprégnée avec une **solution acide** ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M) selon un rapport solide/liquide de 1 :10 (m/v). L'échantillon a été agité pendant 4 et 24 heures à température ambiante, puis filtré, lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité (pH  $\approx 7$ ), et séché à 105 °C pendant 24 heures.

### 3.4.3 Activation chimique avec $\text{ZnCl}_2$

Une autre portion de la boue a été activée par imprégnation avec une solution de **chlorure de zinc** ( $\text{ZnCl}_2$ ) à 1 M, selon le même rapport solide/liquide de 1 :1 (m/v). Le mélange a été agité pendant 24 heures à température ambiante. Après traitement, la boue a été filtrée, soigneusement lavée à l'eau distillée pour éliminer l'excès de  $\text{ZnCl}_2$ , puis séchée à 105 °C pendant 24 heures. Ce traitement vise à améliorer la porosité et la structure microporeuse du matériau, souvent recherchée dans les matériaux adsorbants.

## 3.5 Caractérisation de la boue (brute et activée)

L'analyse des phases cristallines des différents échantillons de boue (brute, séchée, activée à l' $\text{H}_2\text{SO}_4$ , imprégnée au  $\text{ZnCl}_2$  puis calcinée à 600 °C) a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX). Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de rayons X, sur des échantillons finement broyés d'environ 0,5 g chacun. Les résultats obtenus

ont été traités et analysés à l'aide du logiciel PANalytical HighScore Plus, en s'appuyant sur la base de données cristallographiques PDF2 (version 2013). Cette approche a permis l'identification qualitative des phases cristallines présentes et l'évaluation de leur évolution en fonction des différents traitements appliqués à la boue.

### 3.5.1 Application en adsorption : élimination du bleu de méthylène

L'efficacité de la boue activée, utilisée comme adsorbant, a été évaluée à travers des essais d'adsorption du *bleu de méthylène* (BM), employé comme polluant modèle, ainsi que du chrome, utilisé comme métal lourd modèle.

Les essais ont été réalisés en mode **batch** (discontinu). Une masse précise d'adsorbant (0,2 g) a été introduite dans des erlenmeyers contenant 50 mL de solution de BM à différentes concentrations initiales (5, 10, 15, 30, 50, 70 et 100 mg/L). Les mélanges ont été agités à 150 rpm pendant 1 h à température ambiante ( $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ). À l'issue de l'agitation, les suspensions ont été centrifugées ou filtrées, puis les concentrations résiduelles du BM ainsi que du chrome ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (à 664 nm pour le BM) et par spectrophotométrie appropriée pour le chrome. Les concentrations ont été déterminées à partir des courbes d'étalonnage établies respectivement pour le BM (Fig.3.6) et pour le chrome (Fig.3.7).

Les données expérimentales ont été modélisées à l'aide des isothermes de **Langmuir** et de **Freundlich** afin de décrire les mécanismes d'adsorption.

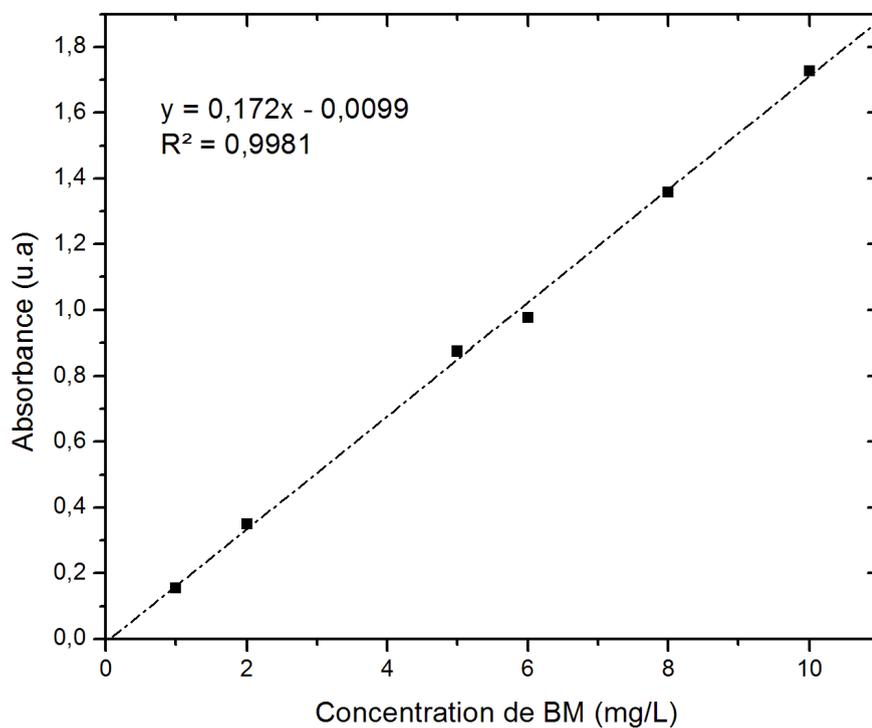


FIGURE 3.6: Courbe de calibration du Cr(VI) utilisée pour la quantification du BM

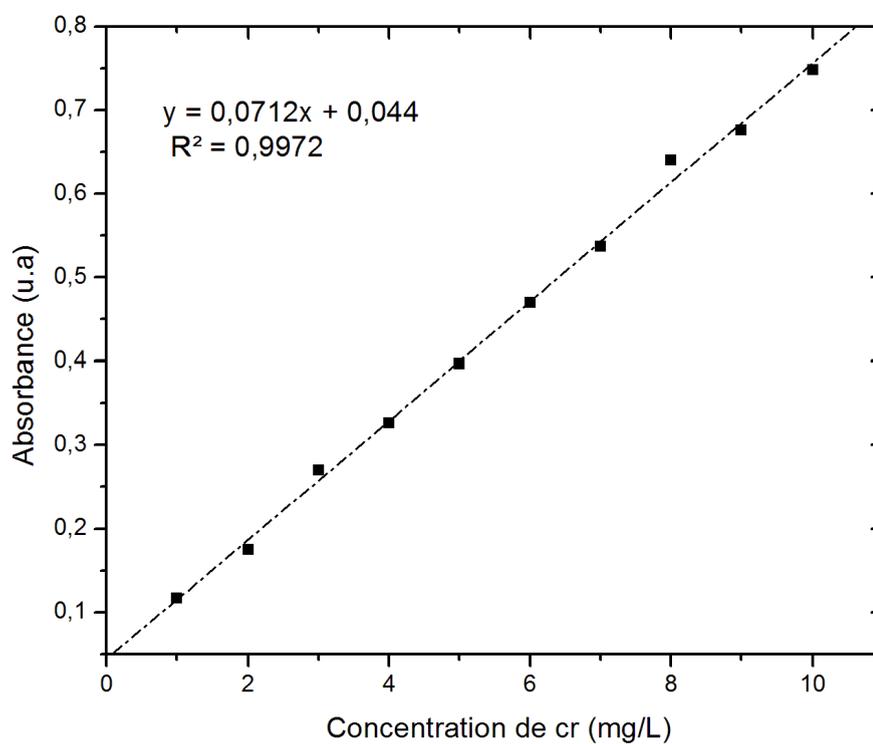


FIGURE 3.7: Courbe de calibration du Cr(VI) utilisée pour la quantification du chrome hexavalent

Deuxième partie

Résultats & Discussion

## Résultats et Discussion

### 4.1 Caractérisation et identification des phases de la boue par diffraction des rayons X (DRX)

#### 4.1.1 Analyse DRX de la boue non traitée (raw unprocessed slurry)

L'analyse DRX de la boue non traitée révèle un spectre caractérisé par une faible cristallinité globale (Figures 4.1 et figure 4.2), avec peu de pics intenses et bien définis. Cette faible cristallinité est typique des matrices complexes comme les boues résiduaires, riches en matière organique, en phases amorphes ou mal cristallisées, et en composants d'origine diverse (industrielle, urbaine ou naturelle). Les composés identifiés dans la Pattern List présentent des scores globalement faibles, ce qui indique que la majorité des phases sont soit en faible concentration.

Le fer (Fe) apparaît comme l'un des éléments principaux détectés (Ref. 96-901-4477), bien que son score soit faible (score 7, facteur d'échelle 0,046). Cela suggère que le fer est présent sous forme de phases peu cristallines, comme des oxydes hydratés (goethite, ferrihydrite) ou de complexes organométalliques, peu détectables en DRX. **Cette présence est néanmoins significative car le fer est associé aux processus de floculation et de sédimentation dans les stations d'épuration.**

Des phases magnésiennes (Ref. 96-901-3061) et sodiques (Ref. 96-901-1003) sont également identifiées. Leur faible score indique qu'elles sont probablement présentes sous

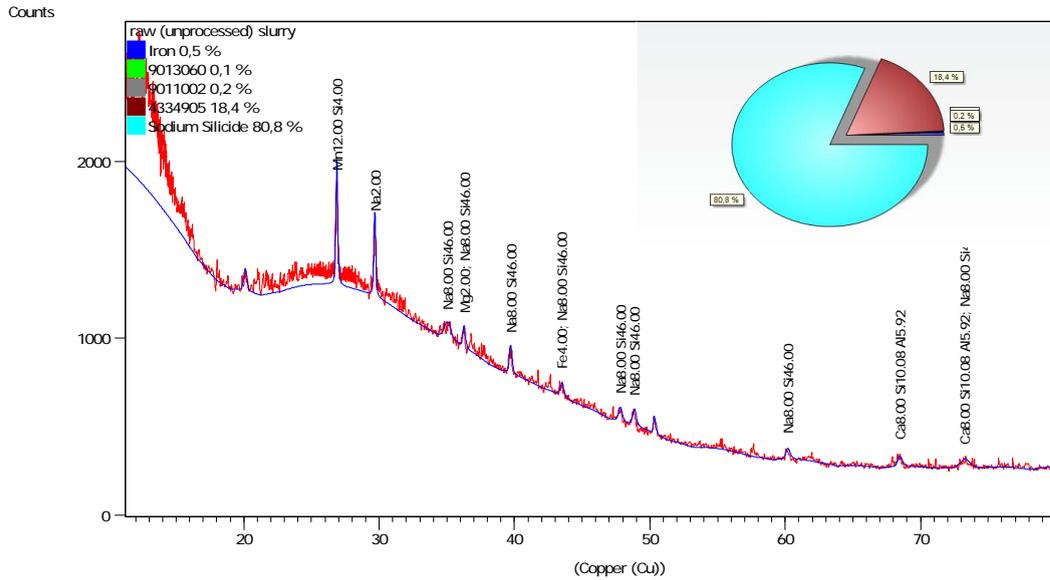


FIGURE 4.1: Analyse de diffraction - raw (unprocessed) slurry

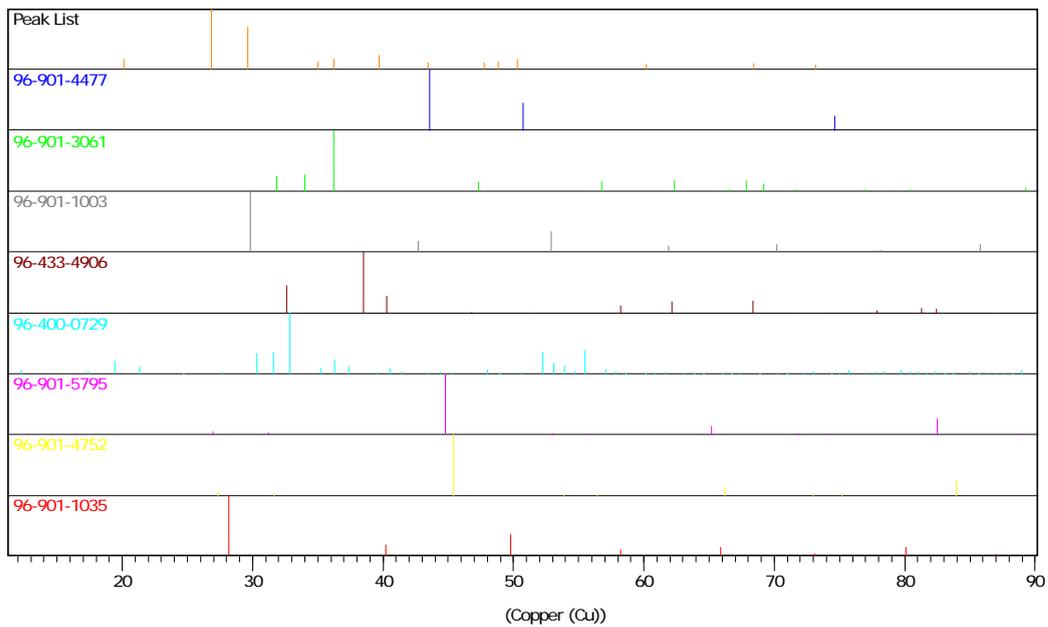


FIGURE 4.2: XRD pattern = Diagramme de diffraction des rayons X - raw (unprocessed) slurry

forme dispersée ou intégrées à des phases mixtes peu ordonnées. Le magnésium pourrait être lié à des carbonates ou silicates, tandis que le sodium pourrait provenir de résidus de lessiviels ou de sels dissous dans les effluents. La présence conjointe de ces éléments traduit la diversité des intrants ayant contribué à la formation de la boue.

Plusieurs composés non appariés (No Match) apparaissent, tels que des silicates complexes à base de calcium, de sodium et de manganèse (ex. : Ref. 96-433-4906, 96-400-0729,

96-901-5795). Ces phases, bien que présentes dans le spectre, ne correspondent à aucune référence cristallographique connue ou complète, suggérant soit la présence de phases amorphes, soit des matériaux complexes ou synthétiques, soit des erreurs d'ajustement liées au chevauchement de pics. Cela illustre la complexité de la matrice et la probable origine anthropique de certains composants.

La Candidate List annexe 1, comme pour la boue traitée, propose de nombreuses phases exotiques ou improbables, contenant des métaux rares (iridium, rhodium, platine, uranium, etc.) ou des complexes organométalliques massifs (C, H, N, O). Ces suggestions sont le fruit d'algorithmes de corrélation basés sur le motif de diffraction, mais elles doivent être interprétées avec extrême prudence. Il est peu probable que ces éléments soient effectivement présents dans la boue en l'absence de sources industrielles spécifiques ou de contamination majeure. Leur détection à de faibles scores pourrait refléter des artefacts d'analyse ou des chevauchements accidentels de pics.

En synthèse, l'analyse DRX de la boue non traitée met en évidence une faible cristallinité, avec la présence dominante de fer, magnésium, sodium et potentiellement de silicates complexes. Le faible nombre de phases identifiables avec confiance reflète la nature amorphe ou désordonnée de la boue, typique des résidus d'épuration. **Ces résultats justifient l'intérêt d'un traitement chimique (comme l'activation acide) pour améliorer la cristallisation ou la purification de la matrice, en vue d'une valorisation ultérieure (adsorption, récupération de métaux).**

#### 4.1.2 Analyse DRX de la boue séchée (dried slurry)

L'analyse DRX (Figures 4.3 et 4.4) de la boue après séchage révèle une matrice assez complexe. Les faibles scores obtenus dans la Pattern List (annexe 02) (score maximal de 4 pour le fer) ainsi que les nombreux composés non identifiés (unmatched ou avec score nul) indiquent une cristallinité extrêmement faible et une forte prédominance de phases amorphes ou mal cristallisées.

Le fer (Fe) (Ref. 96-901-2707), bien qu'identifié, présente un score extrêmement faible (4) avec un facteur d'échelle nul (0,000), indiquant soit une très faible concentration, soit la présence de phases ferreuses amorphes (oxydes mal définis, hydroxydes comme la ferrihydrite ou la lepidocrocite) qui ne génèrent pas de pics nets dans le spectre. Cela

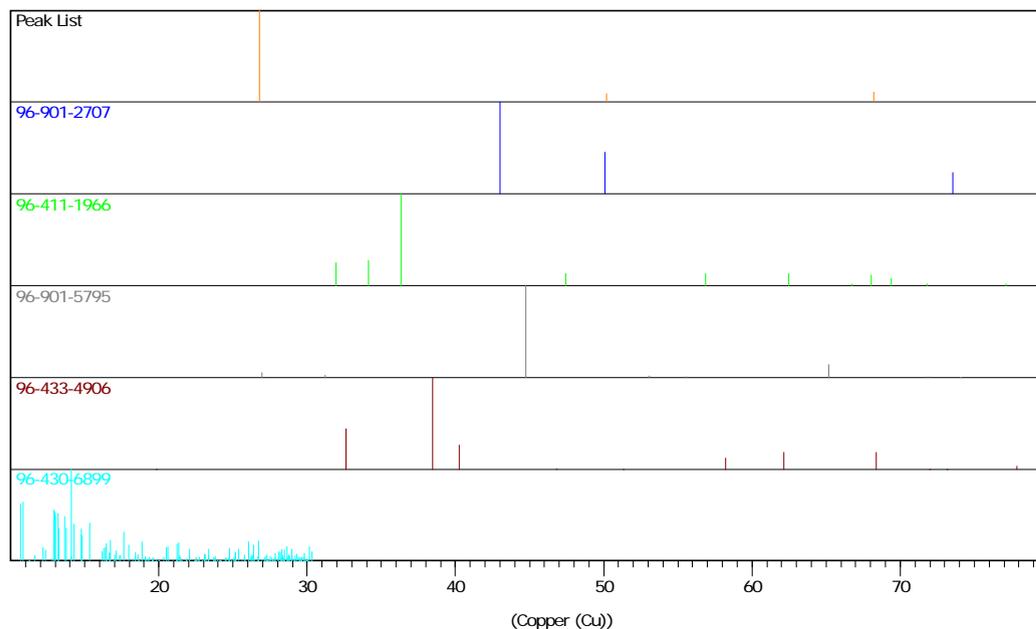


FIGURE 4.3: Analyse de diffraction - dried slurry

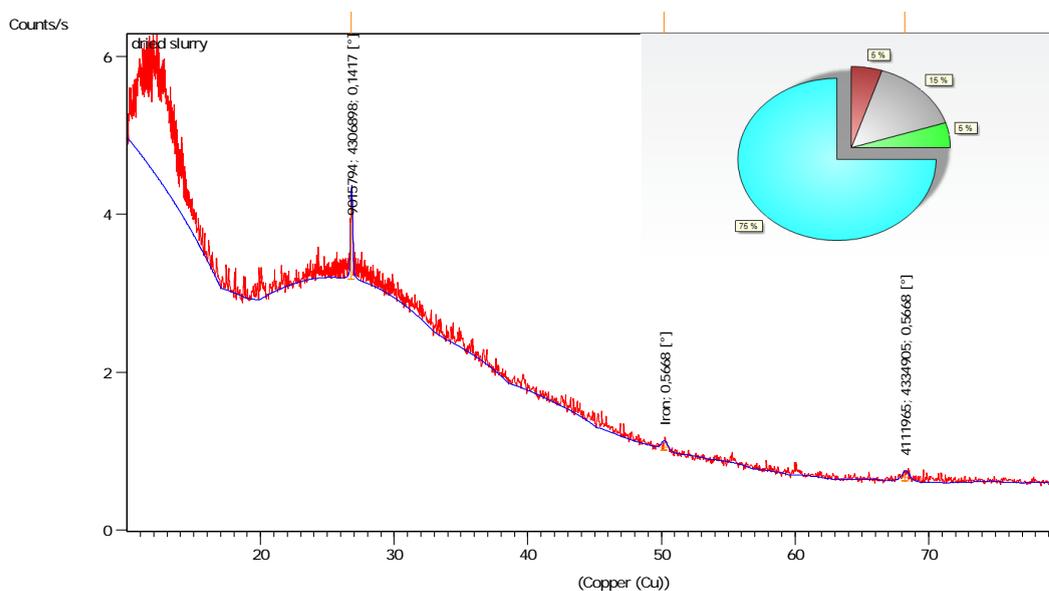


FIGURE 4.4: XRD pattern = Diagramme de diffraction des rayons X - dried slurry

peut aussi être lié à la désorganisation cristalline causée par le séchage, qui tend à piéger les métaux dans des matrices solides irrégulières.

D'autres composés comme le Mg, le Mn-silicate, et les silicates complexes de calcium et d'aluminium sont également présents mais avec score nul, ce qui confirme leur caractère partiellement amorphe ou leur faible abondance cristalline. Cela pourrait refléter une transformation partielle ou totale des phases hydratées en structures désordonnées sous l'effet de la perte d'eau lors du séchage.

Le séchage de la boue semble avoir eu un impact négatif sur la cristallinité. Il est probable que l'évaporation de l'eau ait conduit à une réorganisation désordonnée des phases hydratées et colloïdales (hydroxydes métalliques, silicates gels), ce qui rend leur identification par DRX encore plus difficile. Ce processus peut également concentrer les matières organiques résiduelles, qui absorbent les rayons X mais ne génèrent pas de diffraction, augmentant encore le bruit de fond du diffractogramme.

### 4.1.3 Analyse DRX de la boue activée à l'acide sulfurique

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) révèle que l'imprégnation acide de la boue a modifié sa structure minéralogique, mais avec un effet partiel sur la cristallinité générale du matériau ((Figures 4.5 et 4.6

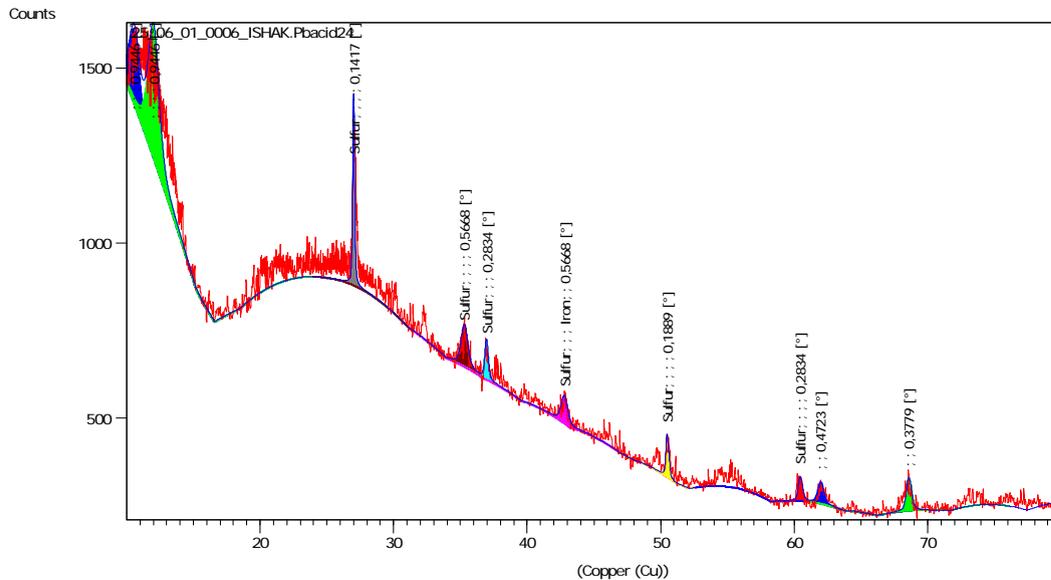


FIGURE 4.5: Analyse de diffraction - activée à l'acide sulfurique

#### 4.1.3.1 Apparition de nouvelles phases sulfurées ou modifiées

Le soufre (S128) apparaît dans la Pattern List (Ref. 96-101-1161) avec un score de 1 et un facteur d'échelle élevé (1,011). Bien que ce score soit faible, sa présence confirme l'introduction d'espèces soufrées suite au traitement à l'acide sulfurique. Cela pourrait correspondre à des résidus de sulfates, soufre élémentaire non cristallisé ou mal intégré dans la matrice.

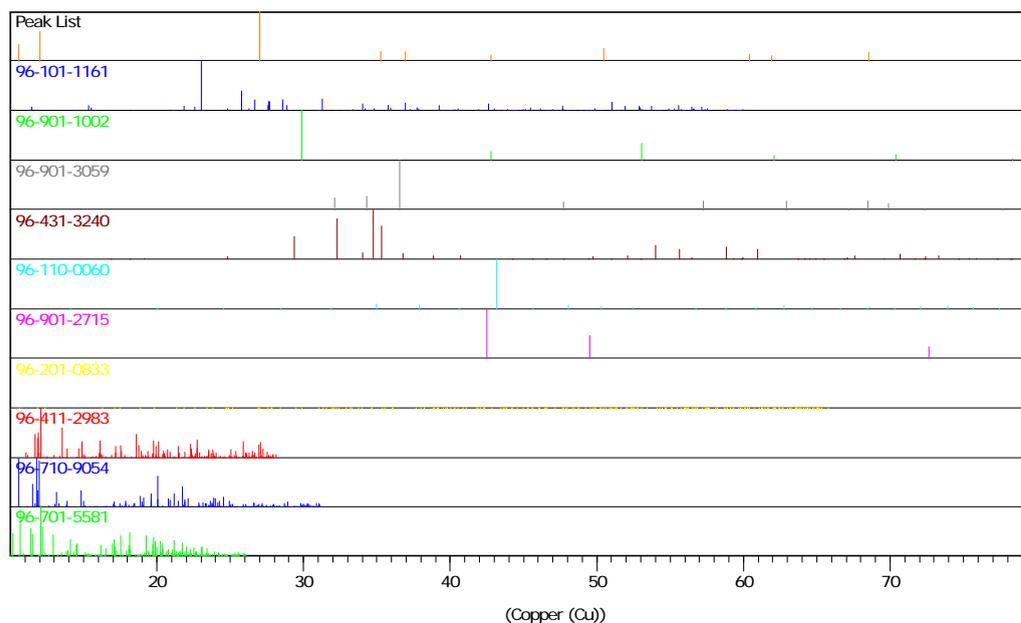


FIGURE 4.6: XRD pattern = Diagramme de diffraction des rayons X - activée à l'acide sulfurique

#### 4.1.3.2 Altération de la composition élémentaire de surface

L'identification de Na, Mg, Fe, et de traces de Zn-Cu (Ref. 96-110-0060), même avec de faibles scores, indique que ces éléments sont restés détectables après traitement. L'acide sulfurique, tout en étant un agent oxydant et destructurant, n'a pas complètement dissous ou éliminé ces phases métalliques, mais pourrait les avoir transformées en formes amorphes ou mal cristallisées, telles que des sulfates de fer ou de magnésium hydratés, peu visibles par DRX.

L'imprégnation acide peut conduire à des réactions telles que la dissolution partielle des carbonates ou hydroxydes métalliques, la libération d'ions métalliques, suivie d'une re-précipitation en phases sulfatiques amorphes ou submicroniques. Ces transformations ne produisent pas forcément des phases cristallines détectables par DRX.

#### 4.1.3.3 Disparition ou atténuation des phases initiales

Comparée à la boue brute et à la boue séchée, la version activée présente moins de phases cristallines identifiables. Les scores restent très bas (maximum de 5 pour le fer, avec un faible facteur d'échelle), et beaucoup de correspondances sont soit "Unmatch", soit totalement irréalistes (éléments nobles ou terres rares dans la Candidate List). Cela

témoigne d'un bruit de fond élevé et d'un taux élevé d'amorphisation, conséquence directe de l'agression chimique par l'acide.

#### 4.1.4 Analyse DRX de la boue imprégnée avec du chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) et calcinée à 600 °C

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la boue imprégnée avec du chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) et calcinée à 600 °C (Figures 4.7), révèle une structure majoritairement amorphe. En effet, les résultats montrent une absence notable de pics intenses et bien définis, ce qui indique que la calcination, en présence de  $\text{ZnCl}_2$ , a entraîné la destruction de la plupart des phases cristallines initiales, probablement d'origine argileuse ou organo-minérale. Le  $\text{ZnCl}_2$  joue ici un double rôle : d'une part, il agit comme un agent déshydratant chimique qui favorise la carbonisation de la matière organique contenue dans la boue, et d'autre part, il participe à la création d'un réseau microporeux amorphe typique des matériaux carbonés activés. À cette température (600°C), une grande partie du  $\text{ZnCl}_2$  peut également être partiellement volatilisé ou piégé dans une phase non cristallisée, expliquant l'absence de signaux nets correspondant au  $\text{ZnO}$  ou aux chlorures de zinc dans le diffractogramme.

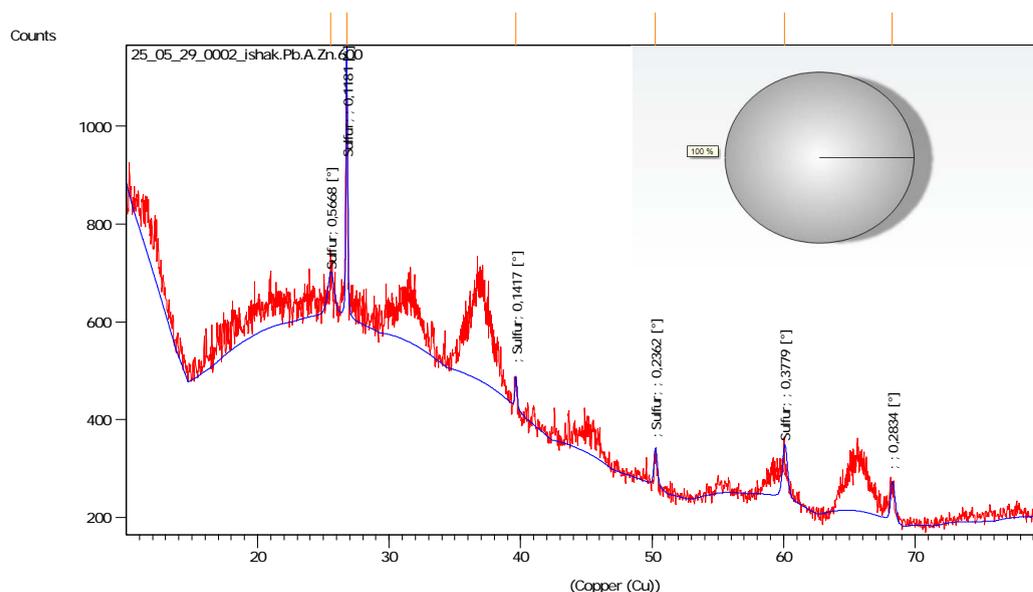


FIGURE 4.7: Analyse de diffraction - imprégnée avec du chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) et calcinée à 600 °C

Parmi les quelques phases identifiées par le logiciel avec un bon facteur d'échelle, le quartz ( $\text{SiO}_2$ ) est la seule phase minérale détectée de manière fiable, ce qui est cohérent

avec sa grande stabilité thermique et chimique. D'autres phases proposées comme des composés métalliques complexes (par exemple  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  ou  $\text{TiGaPO}$ ) ou organiques (par exemple 1,4-butanedioic acid) ne sont pas crédibles dans le contexte de l'expérience et relèvent vraisemblablement d'artefacts liés aux correspondances approximatives de la base de données. Enfin, l'absence de composés sulfurés cristallins, malgré la présence éventuelle de soufre dans l'échantillon initial, suggère que ces éléments ont été éliminés ou transformés lors de la calcination.

Ainsi, la boue activée avec  $\text{ZnCl}_2$  et soumise à une calcination thermique présente une structure amorphe typique des matériaux carbonés, avec des résidus silicatés (comme le quartz) comme seules phases cristallines détectables. Ce profil est caractéristique **des matériaux destinés à des applications d'adsorption ou de catalyse, où une porosité élevée et une surface spécifique importante sont recherchées.**

#### 4.1.5 Comparaison et effet de méthodes de traitement sur la structure de la boue

La boue non traitée présente un diffractogramme caractérisé par des pics associés à des phases cristallines minérales comme le fer (Fe), le magnésium (Mg), le calcium silico-alumineux (type kaolinite ou illite), ainsi que des composés complexes contenant du manganèse et du silicium. Ces signaux traduisent une matrice riche en éléments minéraux d'origine naturelle (argiles, oxydes, etc.). Après séchage, la boue conserve globalement ces mêmes phases cristallines, ce qui suggère que le séchage à température modérée (généralement  $<105^\circ\text{C}$ ) n'affecte pas la structure minérale, mais élimine simplement l'eau libre. En revanche, l'imprégnation à l'acide sulfurique modifie partiellement la structure : certaines phases sont dissoutes ou décomposées, conduisant à une diminution des pics cristallins et à l'apparition de phases amorphes. L'acide favorise la désagrégation des matrices silico-alumineuses et la libération des métaux sous forme de complexes ou d'oxydes amorphes.

D'autre part, la transformation la plus radicale est observée pour la boue imprégnée au  $\text{ZnCl}_2$  puis calcinée à  $600^\circ\text{C}$ . Le DRX montre alors une disparition quasi totale des pics cristallins, au profit d'un fond diffus caractéristique d'une structure amorphe. Cette perte de cristallinité est due à la carbonisation de la matière organique sous l'effet combiné de la chaleur et du  $\text{ZnCl}_2$ , qui agit comme un agent d'activation chimique et

de déshydratation. Ce traitement induit la formation de matériaux carbonés poreux et désordonnés, très différents de la structure initiale de la boue. En résumé, chaque traitement a un impact croissant sur la structure : le séchage conserve la structure, l'acide sulfurique altère partiellement les phases minérales, et l'imprégnation au  $\text{ZnCl}_2$  avec calcination conduit à une désorganisation complète, favorable à des applications telles que l'adsorption ou la catalyse.

## 4.2 Application en adsorption : élimination du bleu de méthylène

La figure 4.8 montre l'évolution de la quantité de Bleu de Méthylène adsorbée par la boue séchée à  $105^\circ\text{C}$  en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales du colorant. De manière générale, on observe une adsorption rapide du BM aux premières minutes du contact, suivie d'une phase plus lente où la capacité d'adsorption tend à atteindre un état d'équilibre. Ce comportement traduit l'existence de deux mécanismes : une adsorption de surface rapide sur les sites facilement accessibles (exposés à la surface des particules), suivie d'une diffusion plus lente du colorant vers des sites plus difficiles d'accès, tels que les pores internes de la boue.

Les analyses DRX effectuées précédemment sur la boue brute et séchée à  $105^\circ\text{C}$  avaient montré que celle-ci conserve une structure cristalline où dominent des phases silicatées (quartz) ainsi que des oxydes métalliques (Fe, Mg, Al), typiques des boues d'origine naturelle. Ces constituants présentent généralement des surfaces spécifiques modérément développées ainsi que des charges de surface hétérogènes, favorables à l'adsorption de molécules chargées positivement comme le Bleu de Méthylène. À faible concentration du colorant, la majeure partie des sites actifs est rapidement saturée, tandis qu'à des concentrations plus fortes, le processus devient limité par la diffusion interne du colorant à l'intérieur des pores ainsi que par l'accessibilité des sites de faible affinité.

Le séchage à  $105^\circ\text{C}$  entraîne la perte de l'humidité superficielle tout en préservant la structure cristalline de la boue (confirmée par DRX), ainsi que la majorité de ses caractéristiques texturales. Ce prétraitement favorise la stabilisation du matériau tout en gardant accessibles les sites adsorbants, assurant ainsi des performances d'adsorption

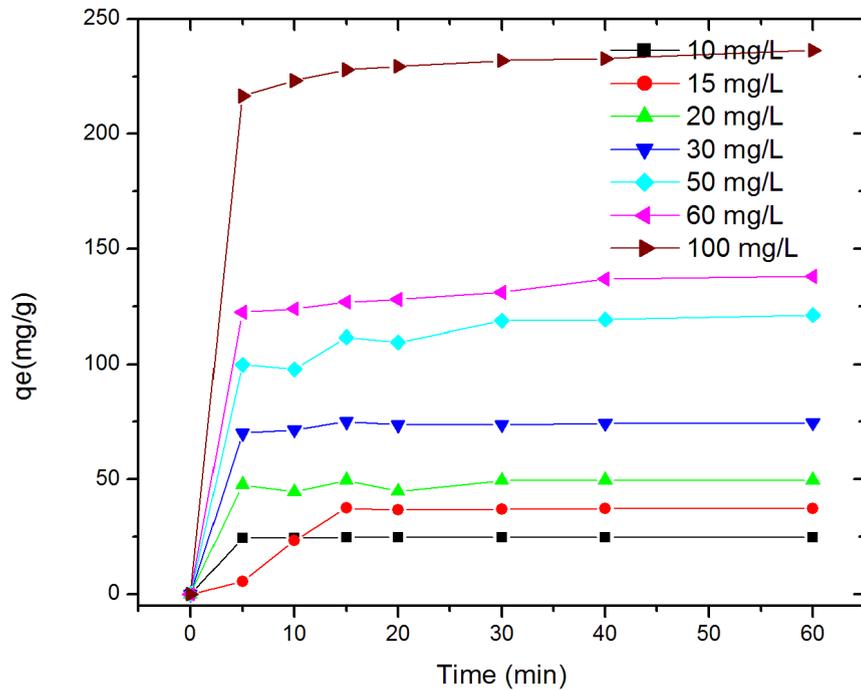


FIGURE 4.8: Evolution de la quantité de Bleu de Méthylène adsorbée par la boue séchée à 105°C en fonction du temps

comparables à celles d'une boue naturelle, tout en offrant une capacité légèrement améliorée du fait de l'assèchement des pores.

#### 4.2.1 Étude cinétique de l'adsorption de bleu de méthylène

La représentation du modèle cinétique "pseudo-second-ordre" pour l'adsorption de bleu de méthylène à différentes concentrations ( $mg.L^{-1}$ ) sur la boue séchée à 105°C est donnée par la Figure 4.9.

les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second-ordre (Tableau 4.1),

Les résultats des cinétiques d'adsorption du Bleu de Méthylène (BM), décrits par le modèle du pseudo-deuxième ordre, illustrent clairement que la boue possède une forte capacité à fixer le colorant, en lien direct avec la concentration initiale. À mesure que  $C_0$  augmente (de 10 à 100 mg/L), la capacité à l'équilibre  $q_e$  progresse de manière significative, passant de 24,8 mg/g à plus de 234,5 mg/g. Cette évolution traduit la

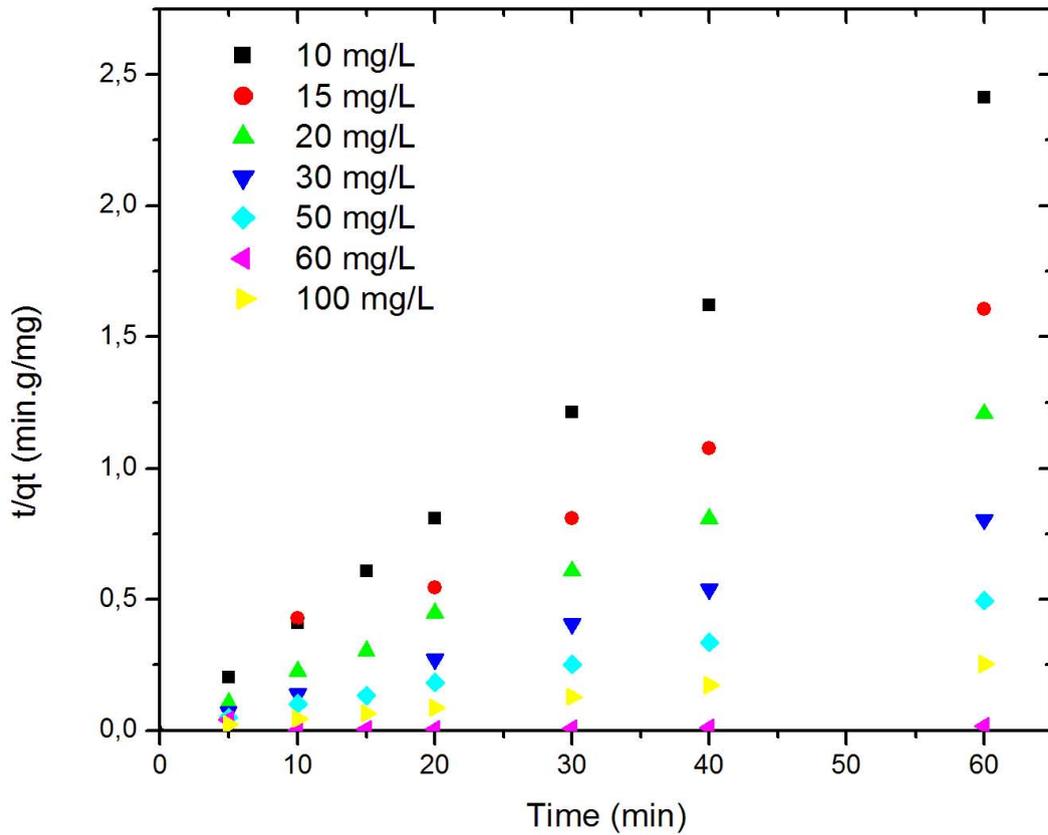


FIGURE 4.9: Représentation du modèle cinétique "pseudo-second-ordre" pour l'adsorption de bleu de méthylène à différentes concentrations ( $mg.L^{-1}$ ) sur la boue séchée à  $105^{\circ}C$

TABLE 4.1: Paramètres cinétiques d'adsorption du Bleu de Méthylène selon le modèle du pseudo-deuxième ordre.

$C_0$ (BM) [mg/L]	$k$	$R^2$	$q_e$ [mg/g]	$B$
10	0,17526846	1,0000	24,7688953	0,0093
15	0,00624855	0,9515	37,2398256	0,1154
20	0,01541386	0,9983	49,5726744	0,0264
30	0,02653419	1,0000	74,4462209	0,0068
50	0,00342862	0,9991	120,161337	0,0202
60	0,00398118	0,9993	137,425872	0,0133
100	0,00550823	0,9999	234,550872	0,0033

disponibilité du site adsorbant ainsi que la capacité du matériau à saturer davantage sa surface lorsqu'il est exposé à des concentrations plus fortes en colorant. Parallèlement, la constante cinétique  $k$  tend à diminuer globalement à mesure que la concentration du colorant augmente, ce qui suggère que le processus devient plus limité par la diffusion intra-particulaire à des concentrations plus élevées, où le taux d'adsorption initial est plus faible.

Les valeurs de  $R^2$  extrêmement élevées (toutes supérieures à 0,95) confirment la pertinence du modèle du pseudo-deuxième ordre pour décrire le mécanisme d'adsorption du Bleu de Méthylène par la boue. Ce modèle repose sur l'hypothèse d'une adsorption chimique où la vitesse est contrôlée par le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui est cohérent avec la nature du matériau (phases minérales de silicate, oxydes de fer, d'aluminium et de magnésium) révélée par DRX. Ainsi, la boue apparaît comme un adsorbant très performant vis-à-vis du Bleu de Méthylène, où la fixation repose principalement sur des mécanismes spécifiques à forte affinité, tout en offrant une capacité d'adsorption croissante à mesure que la charge en colorant augmente.

### **4.3 Isothermes d'adsorption du bleu de Méthylène par la boue séchée à 105°C**

Les résultats de l'expérience représentés sur la figure 4.10, montrent que la capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) augmente rapidement à faible concentration initiale. Ce phénomène traduit la forte affinité du matériau vis-à-vis du colorant, liée à la disponibilité immédiate des sites de surface facilement accessibles (groupes oxygénés des silicates, ainsi que des sites spécifiques liés aux oxydes de fer, de magnésium et d'aluminium révélés par DRX). À mesure que la concentration du colorant augmente, la capacité d'adsorption tend à atteindre un plateau, illustrant la saturation progressive des sites adsorbants.

Ce comportement est typique d'une adsorption en monocouche, où la surface du matériau possède un nombre fini de sites spécifiques pour fixer le colorant. Ainsi, l'évolution du taux d'adsorption du Bleu de Méthylène suggère que le mécanisme suit principalement le modèle de Langmuir, où la surface adsorbante devient saturée une fois que tous les sites actifs disponibles sont occupés. Ce résultat est en parfaite adéquation avec la nature minéralogique de la boue séchée à 105°C, ainsi qu'avec les mécanismes d'adsorption spécifiques tels que l'attraction électrostatique, la complexation de surface et l'ancrage du colorant sur des sites spécifiques révélés par la DRX.

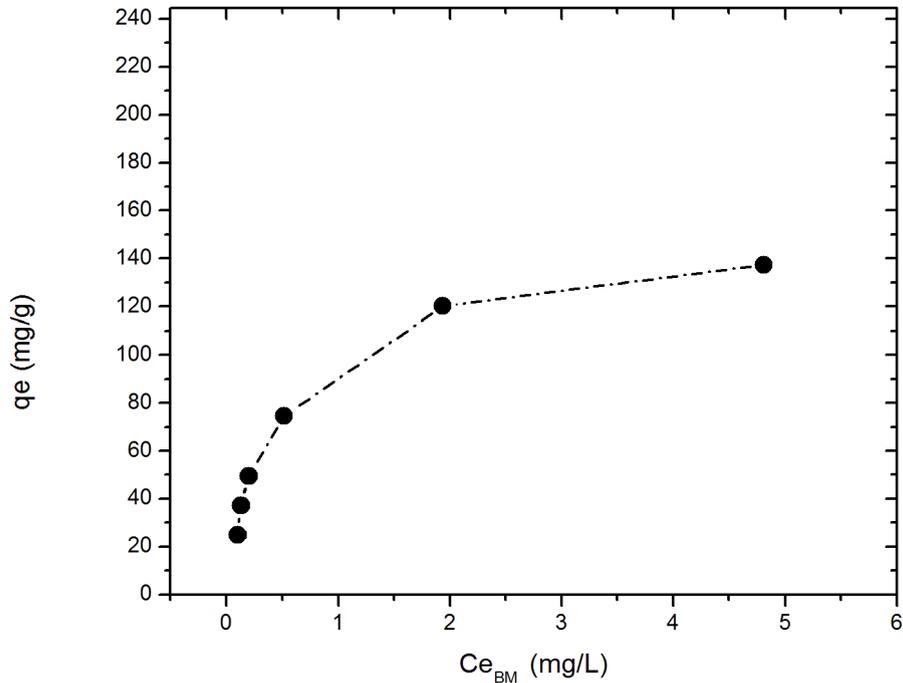


FIGURE 4.10: Isotherme de l'adsorption de bleu de Méthylène par la boue séchée à  $105^{\circ}\text{C}$ . Masse d'adsorbant = 0,2 g ; Volume de solution = 50 mL ; Temps = 1 h ; Vitesse d'agitation =  $150 \text{ tr.min}^{-1}$  ; pH = 6,5 ; Température =  $25^{\circ}\text{C}$

#### 4.3.1 Application du modèle de Langmuir : Capacité maximale ( $Q_{max}$ ) et constante d'affinité ( $K_a$ )

Pour la boue séchée à  $105^{\circ}\text{C}$ , la linéarisation du modèle de Langmuir à partir des points expérimentaux permet d'estimer une capacité maximale d'adsorption ( $Q_{max}$ ), illustrant le potentiel du matériau à fixer le l'adsorbat et une constante d'affinité ( $K_a$ ) révélant l'intensité de l'interaction entre l'adsorbat et les sites spécifiques du matériau. Une valeur de  $K_a$  élevée traduit une forte affinité du l'adsorbat vis-à-vis de la surface du matériau. La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir utilisée est :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{Q_{max}K_a} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (4.1)$$

où  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) est la concentration à l'équilibre,  $Q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) est la quantité adsorbée à l'équilibre,  $Q_{max}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) est la quantité maximale adsorbée et  $K_a$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) est la constante de Langmuir (constante d'affinité du colorant pour la surface adsorbante). Une

droite est obtenue 4.11 en traçant  $\frac{1}{Q_e}$  en fonction de  $\frac{1}{C_e}$  dans la gamme de concentration en colorant allant de 10 à 100  $mg.L^{-1}$  pour la boue séchée à 105°C.

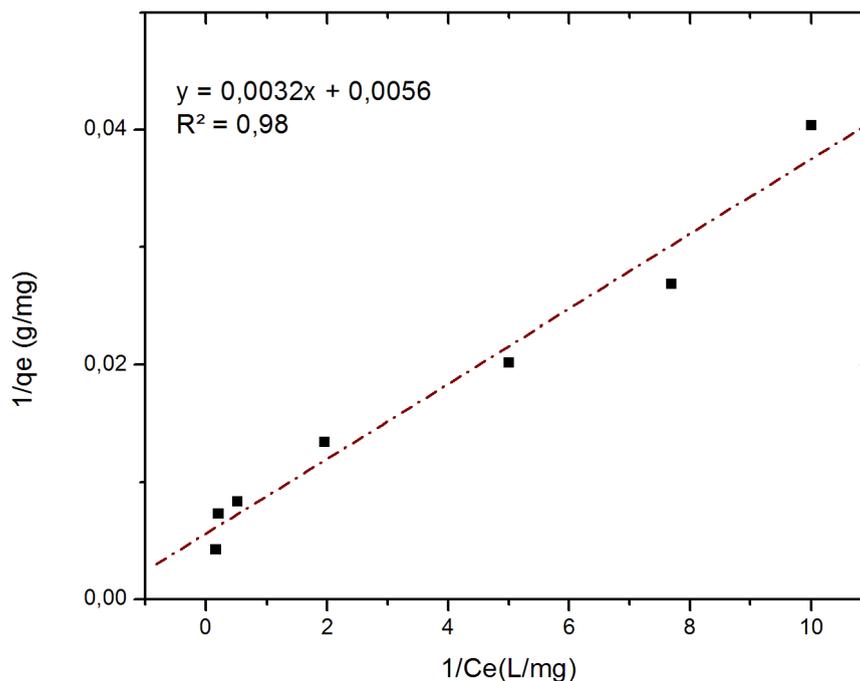


FIGURE 4.11: Tracé de  $\frac{1}{Q_e}$  en fonction de  $\frac{1}{C_e}$  dans la gamme de concentration en colorant allant de 10 à 100  $mg.L^{-1}$

Les résultats de l'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) par la boue séchée à 105°C ont été décrits par le modèle de Langmuir, révélant une adsorption en monocouche où tous les sites possèdent une affinité comparable vis-à-vis du colorant. L'ajustement des données à la forme linéaire de Langmuir permet d'obtenir une capacité maximale  $Q_{max} \approx 312,5 mg.g^{-1}$  ainsi qu'une constante d'affinité  $K_a \approx 0,57 L.mg^{-1}$ . Ces valeurs traduisent une surface adsorbante homogène, où le colorant occupe des sites spécifiques jusqu'à atteindre la saturation, illustrant la forte affinité du Bleu de Méthylène pour la boue. Ce comportement est en accord avec la composition minéralogique du matériau révélée par DRX, où la présence de silicates ainsi que d'oxydes de fer, de magnésium et d'aluminium favorise la fixation du colorant par des mécanismes d'attraction électrostatique et de complexation de surface.

Pour vérifier si l'adsorption est "favorable" ou "défavorable", on utilise une caractéristique de l'isotherme de Langmuir, à savoir la constante de séparation sans dimension (ou

paramètre d'équilibre),  $K_R$ , définie par la relation suivante [75, 76] :

$$K_R = \frac{1}{1 + K_a C_0}$$

où  $K_R$  est le facteur de séparation sans dimension,  $C_0$  est la concentration initiale ( $mg.L^{-1}$ ), et  $K_a$  est la constante de Langmuir ( $L.mg^{-1}$ ). Le paramètre  $K_R$  permet ainsi de définir la forme de l'isotherme de manière générale. Les valeurs de  $K_R$  définissent le type de l'isotherme ainsi [75, 76] :

- $K_R > 1$  : isotherme (adsorption) défavorable
- $K_R = 1$  : isotherme est linéaire
- $0 < K_R < 1$  : isotherme est favorable
- $K_R = 0$  : isotherme est irréversible

Les valeurs calculées représentées sur la figure 4.12, montrent que, pour toutes les concentrations initiales envisagées (de 10 à 100 mg/L),  $K_R$  est inférieur à 1, traduisant une adsorption favorable du Bleu de Méthylène par la boue séchée à 105°C. De plus, à mesure que la concentration  $C_0$  augmente,  $K_R$  diminue (de 0,15 à 0,017), suggérant que l'adsorption devient encore plus favorable à des concentrations initiales plus élevées. Ce résultat est en accord avec la capacité maximale élevée calculée (312,5 mg/g) ainsi que la forte affinité du site adsorbant révélée par la valeur de  $K_a$

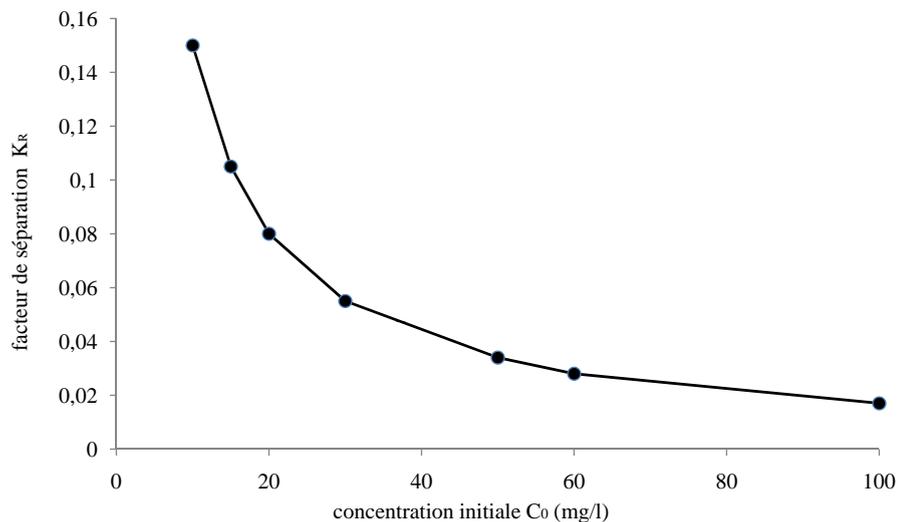


FIGURE 4.12: Dépendance de facteur de séparation  $K_R$  vis-à-vis de  $C_0$

### 4.3.2 Vérification de l'isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est empirique, utile pour des surfaces hétérogènes où l'adsorption se produit en multicouche. Il est généralement écrit ainsi :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Pour l'utiliser facilement, on le linéarise en prenant le logarithme des deux côtés :

$$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$$

où :

- $Q_e$  = quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
- $C_e$  = concentration à l'équilibre (mg/L)
- $K_F$  = constante de Freundlich (capacité)
- $1/n$  = intensité de l'adsorption (indique l'hétérogénéité)

$K_F$  est liée à l'énergie de liaison et peut être définie comme un coefficient d'adsorption ou de distribution, tandis que la pente  $1/n$ , comprise entre 0 et 1, traduit la distribution relative de l'énergie à la surface de l'adsorbant (ou son hétérogénéité) [77, 77]. La valeur de  $1/n > 1$  donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbat :

- Si ( $1/n < 1$ ) cela traduit une adsorption favorable, où l'énergie de liaison devient plus faible à mesure que la surface est saturée.
- Si ( $1/n = 1$ ), on est proche d'une adsorption linéaire (les sites adsorbent indépendamment les uns des autres).
- Si ( $1/n > 1$ ), cela traduit généralement une adsorption coopérative :
  - Plus le site est occupé, plus les autres molécules ont de facilité à s'adsorber.
  - Ce phénomène est rare mais peut arriver lorsque la fixation d'une molécule provoque une modification de la surface, la rendant plus favorable à d'autres molécules.

Le tracé le graphe  $\ln(Q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$  est donnée par la figure 4.13

Le modèle de Freundlich fournit un ( $K_F \approx 1,006$ ), révélant une affinité marquée du Bleu de Méthylène pour la surface adsorbante. Parallèlement, la valeur extrêmement faible de ( $1/n = 0,0032$ ) (très inférieure à 1) suggère que la surface de la boue est

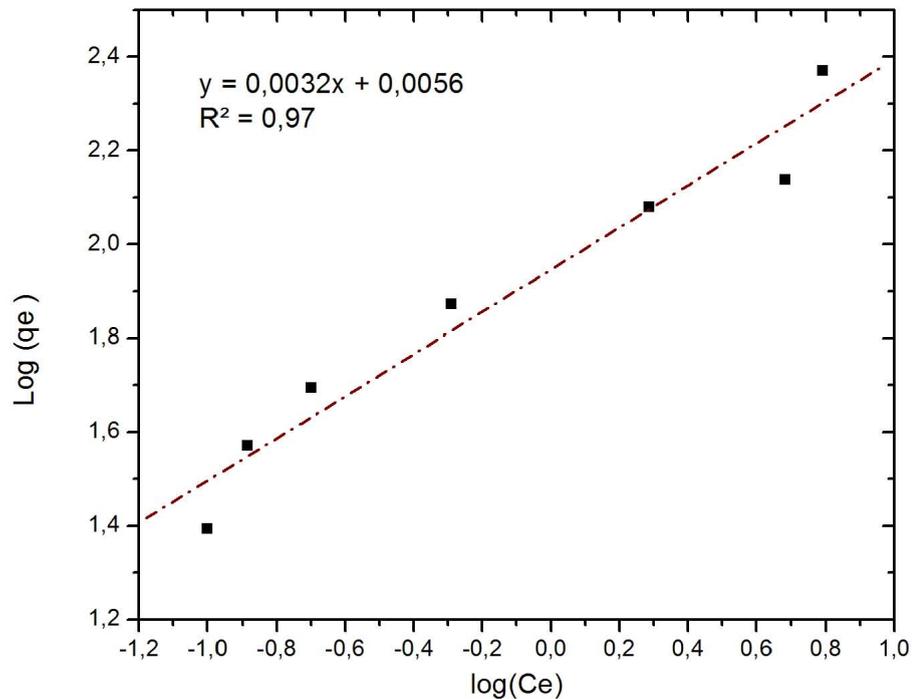


FIGURE 4.13: Tracé de  $\ln(Q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$

extrêmement homogène vis-à-vis du colorant, avec une distribution d'énergie de liaison quasi uniforme. Ce résultat, en accord avec Al-Ghouti *et al.* (2003)[78], confirme que le processus d'adsorption repose principalement sur des sites spécifiques à forte affinité, tandis qu'une adsorption coopérative (indiquée par  $1/n > 1$ ) est totalement exclue ici. Ainsi, la boue séchée apparaît comme un adsorbant à surface peu hétérogène où la fixation du colorant est dominée par des mécanismes spécifiques à forte intensité.

Comparée à l'ajustement du modèle de Langmuir ( $R^2 = 0,98$ ), l'isotherme de Freundlich ( $R^2 = 0,97$ ) fournit des résultats tout à fait similaires, renforçant ainsi l'hypothèse d'une adsorption en monocouche dominée par des interactions spécifiques. Ce comportement est en accord avec la composition minéralogique du matériau, où la présence de phases silicatées ainsi que d'oxydes métalliques favorise la fixation du Bleu de Méthylène par des mécanismes d'attraction électrostatique et de complexation de surface.

#### 4.4 Application en adsorption : élimination chrome

Les valeurs mesurées montrent que la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) augmente nettement avec la concentration résiduelle ( $C_e$ ), illustrant que la boue possède une capacité

significative à fixer le chrome à mesure que la solution devient plus concentrée. À faible concentration (de  $C_e = 0,07$  à  $0,26$  mg/L),  $q_e$  passe rapidement de  $2,45$  à  $14,9$  mg/g, suggérant une forte affinité initiale du matériau vis-à-vis du chrome, où la plupart des sites de surface disponibles sont facilement saturés par les ions métalliques. Cette portion de la courbe traduit généralement la fixation sur des sites spécifiques à forte affinité (liaisons chimiques, complexation de surface), où le phénomène est dominé par des mécanismes tels que la chélation ou l'adsorption ionique.

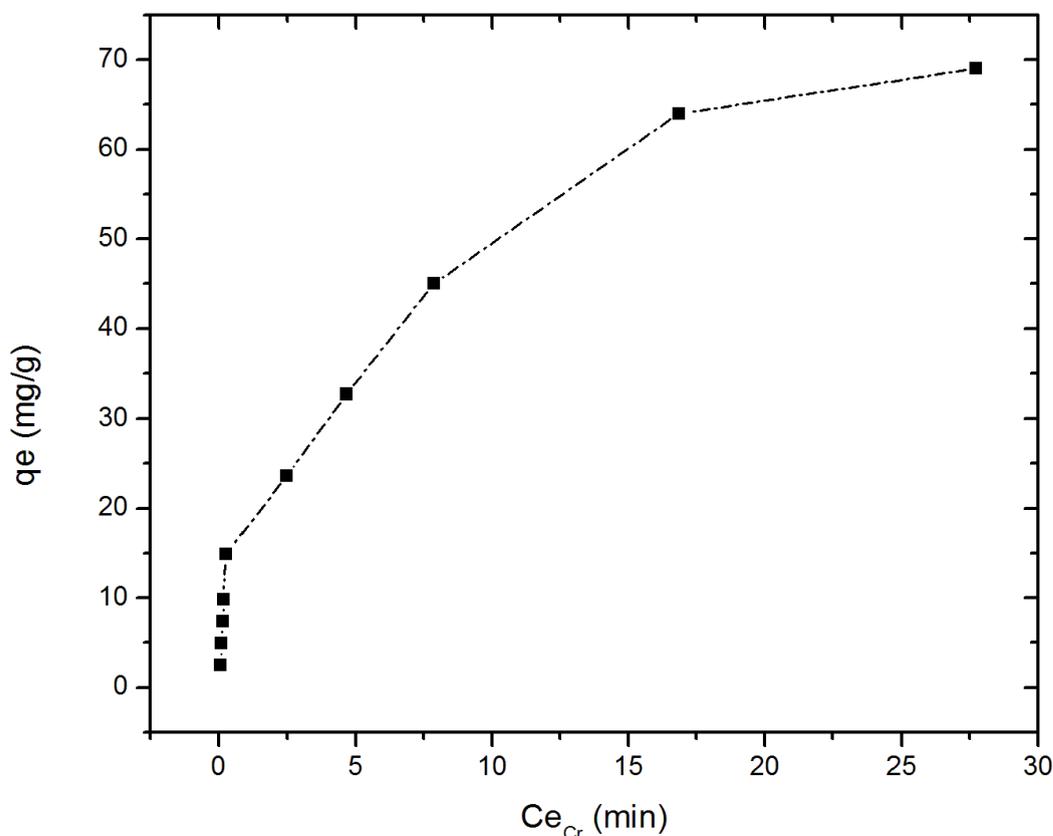


FIGURE 4.14: Isotherme de l'adsorption de chrome par la boue séchée à  $105^{\circ}\text{C}$ . Masse d'adsorbant =  $0,2$  g ; Volume de solution =  $50$  mL ; Temps =  $1$  h ; Vitesse d'agitation =  $150$  tr.min $^{-1}$  ; pH =  $2$  ; Température =  $25$  °C

Au-delà de  $C_e \approx 2,5$  mg/L, on observe une adsorption plus graduelle, avec  $q_e$  atteignant  $32,7$  mg/g à  $C_e = 4,65$ ,  $45$  mg/g à  $C_e = 7,86$ ,  $64$  mg/g à  $C_e = 16,9$  et  $69$  mg/g à  $C_e = 27,7$ . Ce ralentissement suggère que la surface de la boue tend vers la saturation, où la majorité des sites de forte affinité sont déjà occupés, tandis que la fixation résiduelle repose sur des mécanismes secondaires tels que des interactions électrostatiques plus faibles ou la diffusion intra-particulaire. Le plateau final de la courbe (de  $64$  à  $69$  mg/g) traduit ainsi la capacité maximale du matériau vis-à-vis du chrome, illustrant que la

boue possède une capacité d'adsorption notable, malgré la complexité des mécanismes impliqués.

L'isotherme obtenue 4.14 suggère un mécanisme en deux phases : une adsorption rapide, spécifique et à forte affinité à faible concentration, suivie d'une adsorption plus lente liée à la saturation progressive des sites disponibles à la surface de la boue. Ce comportement est typique du modèle de **Langmuir**, où la surface de l'adsorbant possède un nombre fini de sites spécifiques, révélant ainsi que la boue est un adsorbant performant pour la dépollution des eaux chargées en métaux lourds.

#### 4.4.1 Isotherme de Langmuir-linéarisation

Pour l'adsorption de chrome sur la boue séchée à 105°C, la forme linéaire de l'isotherme de Langmuir utilisée est :

$$\frac{1}{Q_{max}k_a} + C_e \frac{1}{Q_{max}} = \frac{C_e}{Q_e} \quad (4.2)$$

où  $C_e$  ( $mg.L^{-1}$ ) est la concentration à l'équilibre,  $Q_e$  ( $mg.g^{-1}$ ) est la quantité adsorbée à l'équilibre,  $Q_{max}$  ( $mg.g^{-1}$ ) est la quantité maximale adsorbée et  $K_a$  ( $L.mg^{-1}$ ) est la constante de Langmuir. Une droite est obtenue 4.11 en traçant  $\frac{C_e}{Q_e}$  en fonction de  $C_e$  dans la gamme de concentration en colorant allant de 5 à 200  $mg.L^{-1}$  pour la boue séchée à 105°C.

Pour l'adsorption du chrome sur la boue séchée à 105°C, la représentation des résultats selon le modèle de Langmuir fournit une droite décrite par l'équation  $y = 0,0137x + 0,0367$ , où  $y = \frac{C_e}{Q_e}$  et  $x = C_e$ . Cette linéarité confirme que l'adsorption du chrome suit un mécanisme de Langmuir, impliquant une surface adsorbante homogène où tous les sites possèdent la même affinité vis-à-vis du métal. Ce modèle repose sur l'hypothèse d'une adsorption en monocouche, sans interactions latérales significatives entre les molécules adsorbées.

À partir de la pente de la droite ( $1/Q_{max} = 0,0137$ ), la capacité maximale d'adsorption est estimée à environ 73,  $mg/g$ , révélant que la boue séchée à 105 °C possède une capacité substantielle pour fixer le chrome. L'ordonnée à l'origine ( $1/(Q_{max}K_a) = 0,0367$ ) permet de calculer la constante d'affinité de Langmuir,  $K_a \approx 0,373, L/mg$ , traduisant

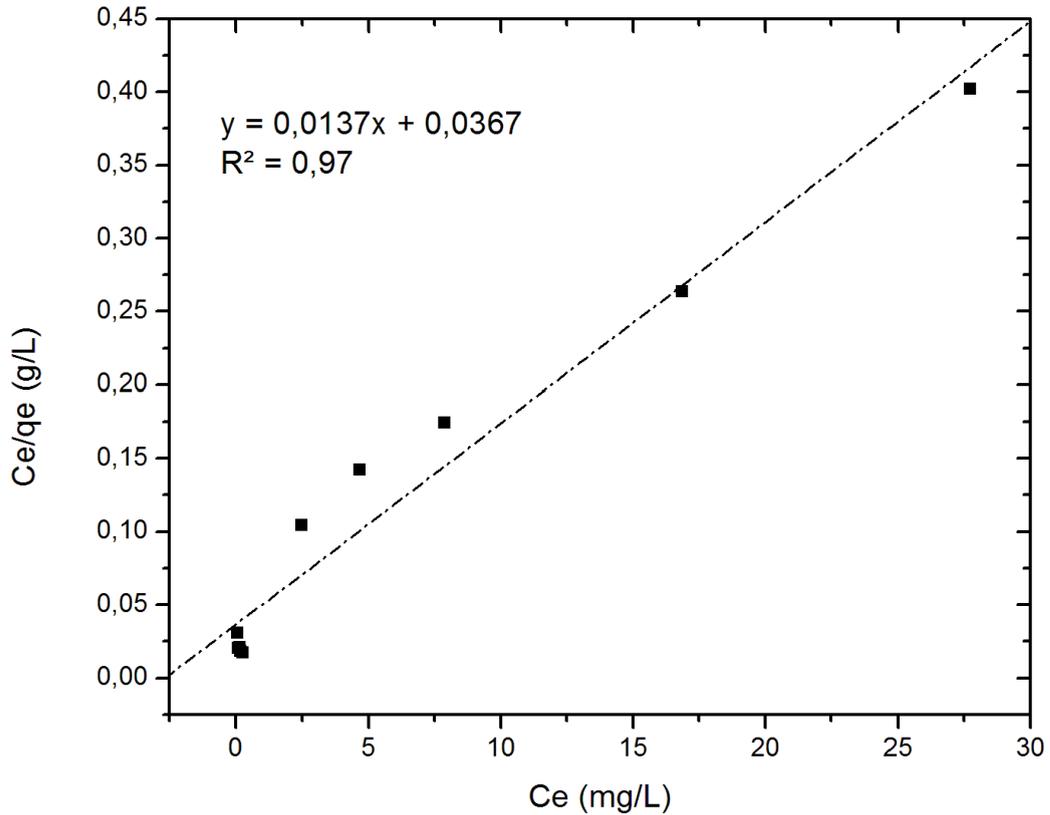


FIGURE 4.15: Tracé de  $\frac{C_e}{Q_e}$  en fonction de  $C_e$  dans la gamme de concentration en colorant allant de 5 à 200  $mg.L^{-1}$

une affinité modérée du matériau vis-à-vis du chrome. Ainsi, la boue séchée apparaît comme un adsorbant à la fois performant en termes de capacité de fixation et doté d'une affinité significative, suggérant un potentiel réel pour le traitement des eaux chargées en métaux lourds.

#### 4.4.2 Vérification de l'isotherme de Freundlich

Le tracé le graphe  $\ln(Q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$  est donnée par la figure 4.13

Les résultats obtenus pour l'adsorption du chrome selon le modèle de Freundlich reposent sur la linéarisation de l'équation :

$$\log(Q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e). \quad (4.3)$$

Les résultats de l'adsorption du chrome par la boue séchée à 105°C ont été modélisés selon l'équation de Freundlich 4.3. À partir du tracé de  $\log(Q_e)$  en fonction de  $\log(C_e)$

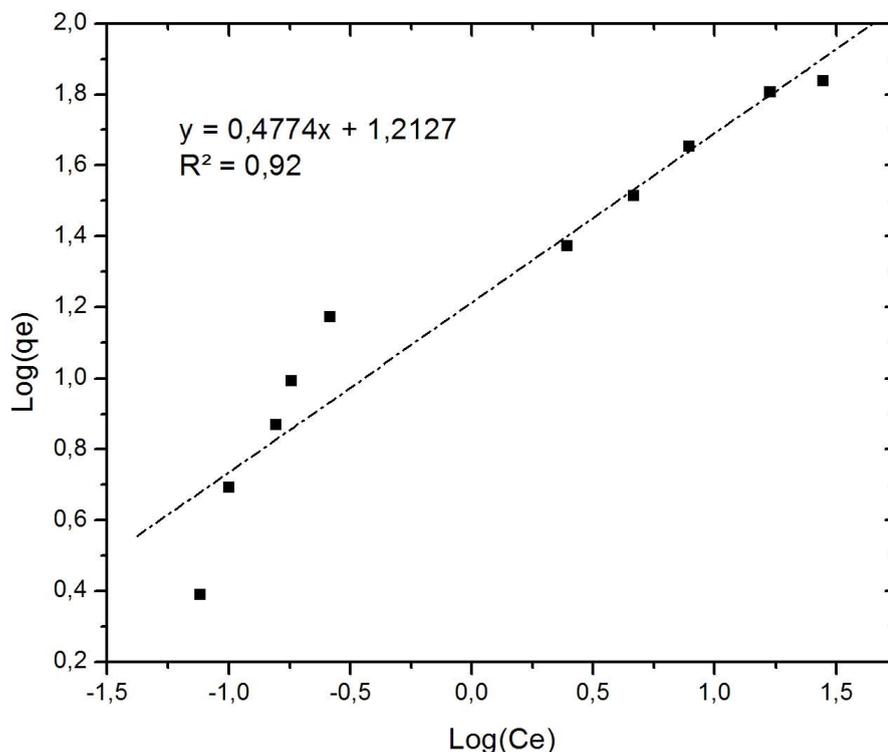


FIGURE 4.16: Tracé de  $\ln(Q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$

(Figure 4.16, la pente de la droite est estimée à  $1/n = 0,4771$  tandis que l'ordonnée à l'origine est  $\log(K_F) = 1,2127$ . Ce résultat permet de calculer la constante de Freundlich,  $K_F = 10^{1,2127} \approx 16,3$ .

Bien que le modèle de Freundlich ait été appliqué aux résultats d'adsorption du chrome, la valeur de  $1/n = 0,4771$  suggérant une surface légèrement hétérogène, il est important de rappeler que le modèle de Langmuir s'ajuste extrêmement bien à nos données expérimentales ( $R^2 \approx 0,98$ ). Ce dernier repose sur l'hypothèse d'une surface homogène où tous les sites possèdent une affinité similaire vis-à-vis du chrome. Compte tenu des analyses DRX, qui révèlent une composition dominée par des phases minérales spécifiques (silicates, oxydes de fer, de magnésium et d'aluminium), ainsi que de la forte corrélation obtenue avec le modèle de Langmuir, il apparaît plus plausible que le mécanisme dominant d'adsorption soit effectivement de type monocouche, sur des sites de surface relativement homogènes.

Le modèle de Freundlich fournit néanmoins une indication utile du comportement du matériau à des concentrations plus élevées, où des sites de plus faible affinité peuvent entrer en jeu. Ainsi, si le modèle de Langmuir demeure le plus représentatif du processus

global, la légère hétérogénéité suggérée par Freundlich traduit simplement l'existence de mécanismes secondaires, sans remettre en cause la validité du modèle de Langmuir comme description principale du phénomène d'adsorption.

#### 4.4.3 Étude cinétique de l'adsorption de chrome

La représentation du modèle cinétique "pseudo-second-ordre" pour l'adsorption de chrome à différentes concentrations ( $mg.L^{-1}$ ) sur la boue séchée à  $105^{\circ}C$  est donnée par la Figure ??.

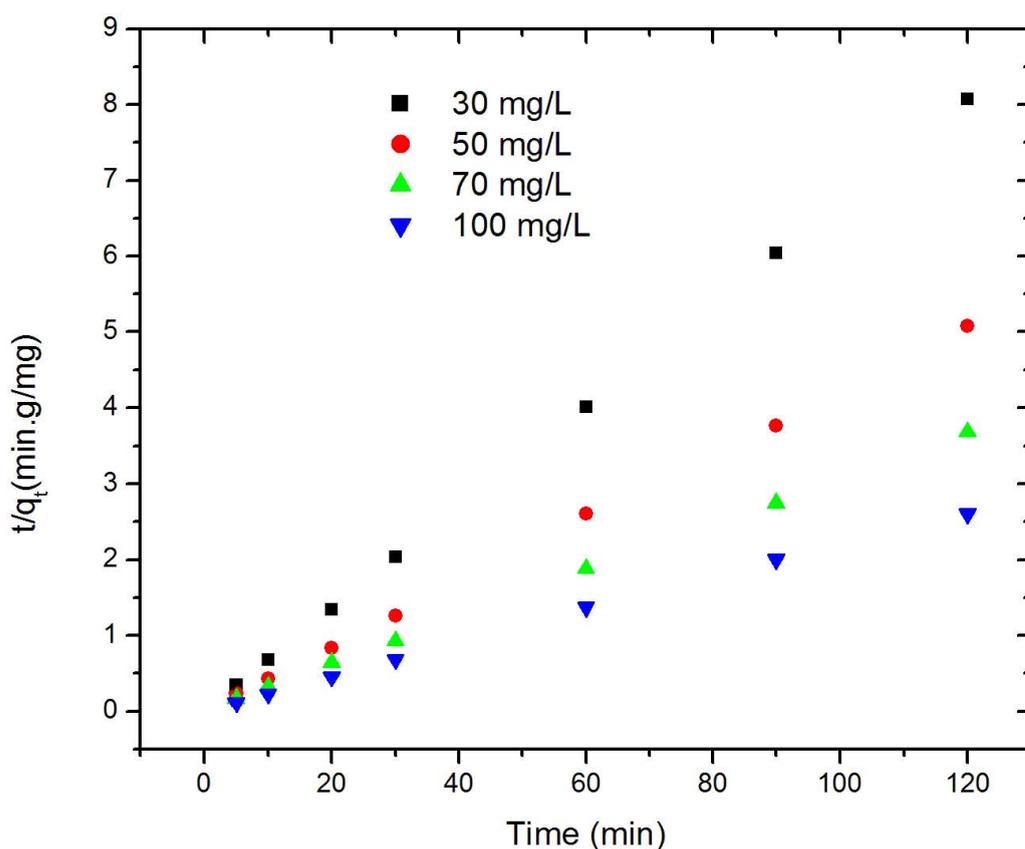


FIGURE 4.17: Représentation du modèle cinétique "pseudo-second-ordre" pour l'adsorption chrome à différentes concentrations ( $mg.L^{-1}$ ) sur la boue séchée à  $105^{\circ}C$

les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second-ordre (Tableau 4.2).

Les résultats de la cinétique d'adsorption du chrome par la boue montrent que le modèle du pseudo-second-ordre fournit un excellent ajustement des données expérimentales, avec des coefficients de corrélation extrêmement élevés ( $R_s = 0,999$ ). Ce modèle repose sur

TABLE 4.2: Paramètres cinétiques d'adsorption du Cr à différentes concentrations initiales.

$q_e$ (mg/g)	$C_0$ Cr (mg/L)	$b$	$R^2$	$K$
14,88	30	0,0116	1	0,34
23,64	50	0,015	0,9993	0,12
32,67	70	0,0217	0,9997	0,043
45,00	100	0,0081	0,9997	0,061

l'hypothèse que la vitesse du processus est contrôlée par la chimisorption, impliquant des interactions spécifiques entre les ions métalliques et les sites de surface de la boue.

À mesure que la concentration initiale du chrome passe de 30 à 100 mg/L, la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) augmente de manière significative, de 14,88 à 45 mg/g, illustrant la forte affinité du matériau vis-à-vis du chrome ainsi que la disponibilité de sites adsorbants adaptés à des charges croissantes en métal. Parallèlement, la constante de vitesse apparente ( $k$ ) suit une évolution non linéaire, atteignant un maximum à la concentration intermédiaire de 50 mg/L (0,1193) avant de diminuer légèrement à des concentrations plus élevées (100 mg/L), suggérant que la cinétique devient progressivement limitée par des effets de diffusion interne ou des interactions plus complexes à forte charge.

Ces observations démontrent que la boue possède un potentiel significatif pour l'adsorption du chrome, combinant à la fois une capacité élevée ainsi qu'une cinétique favorable dominée par des mécanismes de chimisorption, particulièrement efficaces à des concentrations initiales modérées. Ce comportement souligne l'intérêt du matériau pour des applications de dépollution des eaux chargées en métaux lourds.

# Conclusion

Ce travail s'inscrit dans une démarche de valorisation de boues résiduelles issues du traitement des eaux de barrage destinées à l'alimentation humaine, générées à la suite des procédés classiques de coagulation, floculation et décantation. Généralement considérées comme des déchets difficiles à éliminer, ces boues représentent un gisement potentiel de matériaux adsorbants naturels pour la dépollution des eaux chargées en métaux lourds et colorants.

La caractérisation DRX réalisée à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO (CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), ainsi que l'exploitation des résultats via le logiciel HighScore Plus (PDF2, 2013), ont permis d'identifier les phases minéralogiques dominantes dans la boue brute ainsi que les modifications induites par les traitements appliqués. Ainsi, la boue brute présente une matrice principalement constituée de silicates, d'oxydes de fer, de magnésium et d'aluminium, tandis que la boue activée à l'acide sulfurique ainsi que celle calcinée à  $600^\circ\text{C}$  en présence de  $\text{ZnCl}_2$  voient leur structure évoluée, révélant des changements significatifs du point de vue de la surface active, de la cristallinité ainsi que de la composition chimique.

Les études d'adsorption du Bleu de Méthylène ont montré que la boue brute possède déjà une capacité notable de fixation du colorant, décrite principalement par le modèle de Langmuir. Ce modèle suggère un mécanisme d'adsorption en monocouche où la surface adsorbante est constituée de sites spécifiques à forte affinité vis-à-vis du colorant. Ce résultat traduit le potentiel intrinsèque de la boue brute à fixer des molécules organiques chargées.

Parallèlement, les expériences de fixation du chrome à différentes concentrations initiales ont montré que la boue ainsi que ses formes activées présentent une forte affinité vis-à-vis du métal, avec des mécanismes d'adsorption dominés par la complexation de surface, la chélation ainsi que des interactions électrostatiques spécifiques à faible concentration, tandis qu'à des concentrations plus élevées, des mécanismes secondaires tels que la diffusion intra-particulaire deviennent plus significatifs. L'ajustement des isothermes de Langmuir et de Freundlich a permis de préciser que la surface adsorbante est à la fois spécifique (faible couverture) et hétérogène (couverte de sites à affinités variables), illustrant la complexité du processus ainsi que l'évolution du mécanisme selon la concentration du polluant.

Les modèles cinétiques du pseudo-second-ordre appliqués à l'adsorption du chrome et du Bleu de Méthylène corroborent que l'interaction repose principalement sur des mécanismes chimisorptifs spécifiques, où la capacité d'adsorption dépend du temps de résidence ainsi que du niveau de saturation des sites de surface.

En conclusion, ce travail démontre que la boue générée par le traitement des eaux de barrage pour l'alimentation humaine peut constituer une ressource adsorbante à forte valeur ajoutée pour la dépollution des eaux chargées en métaux lourds et en colorants. Par des procédés simples tels que le séchage, l'imprégnation acide ou la calcination, elle devient un adsorbant peu coûteux, capable de fixer efficacement des polluants variés. Ainsi, elle participe à la fois à la valorisation des déchets du traitement de l'eau, à la protection des ressources hydriques ainsi qu'au renforcement de la durabilité des procédés de traitement des eaux usées.

# Bibliographie

- [1] Asmaa Khattari, Jaouad Bensalah, Amar Habsaoui, Zaki Safi, Nuha Wazzan, Avni Berisha, Abdelghani Hsini, Mustapha Tahaikt, and Azzedine Elmidaoui. Use of a novel low-cost adsorbent pani@clay composite to effectively remove og dye from wastewater : Insights from isotherm kinetic and thermodynamic modeling, investigation using density functional theory dft/mc/md. *Materials Science and Engineering : B*, 302 :117201, 2024.
- [2] Abu Zahrim Yaser, Afiq Iqmal Haqim, and Joshua Rechard Mijong. Water treatment sludge as coagulant and adsorbent : A recent review. *International Symposium on Water Pollution and Treatment, 1-7, 2022*, 2022.
- [3] Imane Rhouch, Saad Ouakkas, Abdelghani Laamyem, Elhachmi Essadiqi, and Mustapha Faqir. Sewage sludge valorization in fired clay bricks : Physical properties and radiological assessment. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 25(1), 2021.
- [4] Ayesha Naseer, Fazila Younas, Ruba Munir, Muhammad Fahad Sardar, Saima Nooren, and Zhaojie Cui. Clay-based nanocomposite materials used in treatment of wastewater : Recent advancements, cost investigation and future perspectives. *Separation & Purification Reviews*, 54(2) :149–166, 2024.
- [5] Anuradha Awasthi, Pradip Jadhao, and Kanchan Kumari. Clay nano-adsorbent : structures, applications and mechanism for water treatment. *SN Applied Sciences*, 1(9), 2019.

- [6] Parmila Devi and Anil K. Saroha. Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants : A review. *Science of The Total Environment*, 578 :16–33, 2017.
- [7] Youssef Aoulad El Hadj Ali, Mohammadi Ahrouch, Abdellatif Ait Lahcen, Abdoulaye Demba Nadiaye, Farida El Yousfi, and Mostafa Stitou. Dried sewage sludge as an efficient adsorbent for pollutants : cationic methylene blue removal case study. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 6(1), 2021.
- [8] K.C. Bal Krishna, Mohamed R. Niaz, Dipok C. Sarker, and Troy Jansen. Phosphorous removal from aqueous solution can be enhanced through the calcination of lime sludge. *Journal of Environmental Management*, 200 :359–365, 2017.
- [9] Renata S. Pigatto, Ezequiel A. Somavilla, Ãlvis Carissimi, Davi A. M. Roth, Sargio L. Jahn, and Guilherme L. Dotto. Thermally treated sludge obtained from a coagulation–flocculation water treatment process as a low-cost and eco-friendly adsorbent for water defluorination. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 38(3) :451–460, 2021.
- [10] Shuai Shi, Guoren Xu, Huarong Yu, and Zhao Zhang. Strategies of valorization of sludge from wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(4) :936–944, 2018.
- [11] Miklas Scholz. Introduction to sustainable water management. *Sustainable Water Treatment*, pages 1–8, 2019.
- [12] Hannes Nevermann, Milad Aminzadeh, Kaveh Madani, and Nima Shokri. Quantifying water evaporation from large reservoirs : Implications for water management in water-stressed regions. *Environmental Research*, 262 :119860, 2024.
- [13] Arken Tursun, Xianhong Xie, Yibing Wang, Yao Liu, Dawei Peng, and Buyun Zheng. Enhancing streamflow simulation in large and human-regulated basins : Long short-term memory with multiscale attributes. *Journal of Hydrology*, 630 :130771, 2024.
- [14] P. G. Owen. Wastewater treatment works sludge management. *Water and Environment Journal*, 16(4) :282–285, 2002.

- [15] Muhammad Hasnain Waleed and Waseem Khan. Water pollution and its control through adsorbents of clay-based materials : a review. *Journal of Wastes and Biomass Management*, 6(1) :1–10, 2024.
- [16] Nashra Sheraz, Afzal Shah, Abdul Haleem, and Faiza Jan Iftikhar. Comprehensive assessment of carbon-, biomaterial- and inorganic-based adsorbents for the removal of the most hazardous heavy metal ions from wastewater. *RSC Advances*, 14(16) :11284–11310, 2024.
- [17] Manisha Sharma, Ankush Yadav, Mrinal Kanti Mandal, Shailesh Pandey, Supriya Pal, Hirok Chaudhuri, Sandip Chakrabarti, and Kashyap Kumar Dubey. Wastewater treatment and sludge management strategies for environmental sustainability. *Circular Economy and Sustainability*, pages 97–112, 2022.
- [18] Hao Zhou, Liangliang Wei, Dongsheng Wang, and Weijun Zhang. Environmental impacts and optimizing strategies of municipal sludge treatment and disposal routes in china based on life cycle analysis. *Environment International*, 166 :107378, 2022.
- [19] N.M. Franco, D.A.N.O. Leite, L.N.M. Yabuki, M.B.T. Zanatta, A.A. Menegario, D.F. Angelis, and D.E.C. Mazzeo. Biodegradability of water treatment sludge influenced by sewage sludge, focusing its use in agriculture as soil conditioner. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(10) :9623–9638, 2021.
- [20] Maasoom Jafari and Gerardine G. Botte. Electrochemical treatment of sewage sludge and pathogen inactivation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 51(1) :119–130, 2020.
- [21] Siti Nor Farhana Zakaria, Hamidi Abdul Aziz, Yung-Tse Hung, Mu-Hao Sung Wang, and Lawrence K Wang. Treatment of hazardous sludge from water and wastewater treatment plants. *Industrial Waste Engineering*, 1-41, 2024, Jan 2024.
- [22] Guoming Zeng, Zilong Ma, Yu He, Lin Chen, Da Sun, and Xiaoling Lei. Current status of and suggestions on sewage treatment fees in china. *Water*, 16(9) :1219, 2024.
- [23] WANG Hong-chen. Planning construction and management of sludge treatment and disposal facilities. *China Water & Wastewater*, Jan 2010.

- [24] A.O. Babatunde and Y.Q. Zhao. Constructive approaches toward water treatment works sludge management : An international review of beneficial reuses. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(2) :129–164, 2007.
- [25] Manisha Sharma, Ankush Yadav, Mrinal Kanti Mandal, Shailesh Pandey, Supriya Pal, Hirok Chaudhuri, Sandip Chakrabarti, and Kashyap Kumar Dubey. Wastewater treatment and sludge management strategies for environmental sustainability. *Circular Economy and Sustainability*, pages 97–112, 2022.
- [26] Giorgio Bertanza, Alessandro Abbà, Carlotta Alias, Achille Amatucci, Andrea Binelli, Sara Castiglioni, Marco Fossati, Catarina Cruzeiro, Camilla Della Torre, Marta Domini, Donatella Feretti, Gianni Gilioli, Stefano Magni, Giovanna Mazoleni, Michele Menghini, Roberta Pedrazzani, Peter Schroeder, Anna Simonetto, Nathalie Steimberg, Vera Ventura, Simona Vezzoli, and Ilaria Zerbini. To spread or not to spread? assessing the suitability of sewage sludge and other biogenic wastes for agriculture reuse. *MethodsX*, 12 :102599, 2024.
- [27] Ziyang Guo, Yongjun Sun, Shu-Yuan Pan, and Pen-Chi Chiang. Integration of green energy and advanced energy-efficient technologies for municipal wastewater treatment plants. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(7) :1282, 2019.
- [28] Yue Liu, Ruoju Lin, and Jingzheng Ren. Developing a life cycle composite footprint index for sustainability prioritization of sludge-to-energy alternatives. *Journal of Cleaner Production*, 281 :124885, 2021.
- [29] N. Asim, M. Badiei, M. Torkashvand, M. A. Alghoul, N. Asma Samsudin, N. Amin, and K. Sopian. Inorganic-based adsorbent materials for the removal of gaseous pollutants. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(6) :5731–5752, 2021.
- [30] Ronald Vieira Garcia, Magno de Lima Silva, Victor Emanuel de Moraes Oliveira, Vitória Catarina Cardoso Martins, Josiney Farias de Araújo, Erival Gonçalves Prata, and Leandro Marques Correia. Materials for methylene blue adsorption. *Research, Society and Development*, 10(9), 2021.
- [31] Xiaohong Wang, Hairong Cheng, Guangzheng Ye, Jie Fan, Fan Yao, Yuqin Wang, Yujun Jiao, Wenfu Zhu, Haomin Huang, and Daiqi Ye. Key factors and primary

modification methods of activated carbon and their application in adsorption of carbon-based gases : A review. *Chemosphere*, 287 :131995, 2022.

- [32] Md Manik Mian, Jiaxin Zhu, Xiangzhe Jiang, and Shubo Deng. Recent advances in activated carbon driven pfas removal : structure-adsorption relationship and new adsorption mechanisms. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 19(6), 2025.
- [33] Diego Ramón Lobato-Peralta, Estefanía Duque-Brito, Alejandro Ayala-Cortés, D.M. Arias, Adriana Longoria, Ana Karina Cuentas-Gallegos, P.J. Sebastian, and Patrick U. Okoye. Advances in activated carbon modification, surface heteroatom configuration, reactor strategies, and regeneration methods for enhanced wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4) :105626, 2021.
- [34] Mariana Mariana, Abdul Khalil H.P.S., E.M. Mistar, Esam Bashir Yahya, Tata Alfatah, Mohammed Danish, and Mousa Amayreh. Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 43 :102221, 2021.
- [35] Rekha Unni, Reshmy R, Karthika Ramesh, Tiju Joseph Mathew, Abraham A, Yogesh Bharat Dalvi, Raveendran Sindhu, Aravind Madhavan, Parameswaran Binod, Ashok Pandey, Asad Syed, Meenakshi Verma, Balasubramani Ravindran, and Mukesh Kumar Awasthi. *Ixora coccinea* l. - a reliable source of nanocellulose for bio-adsorbent applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 239 :124467, 2023.
- [36] N. Asim, M. Badiei, M. Torkashvand, M. A. Alghoul, N. Asma Samsudin, N. Amin, and K. Sopian. Inorganic-based adsorbent materials for the removal of gaseous pollutants. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(6) :5731–5752, 2021.
- [37] Zhiliang Li, Guining Lu, Daolin Du, and Dongye Zhao. Harnessing low-cost adsorbents for removal of heavy metals and metalloids in contaminated water : Progress in the past decade and future perspectives. *Journal of Cleaner Production*, 518 :145845, 2025.
- [38] Lei Wang, Season S. Chen, Yuqing Sun, Daniel C.W. Tsang, Alex C.K. Yip, Shiming Ding, Deyi Hou, Kitae Baek, and Yong Sik Ok. Efficacy and limitations of low-cost

- adsorbents for in-situ stabilisation of contaminated marine sediment. *Journal of Cleaner Production*, 212 :420–427, 2019.
- [39] N. Asim, M. Badiei, M. Torkashvand, M. A. Alghoul, N. Asma Samsudin, N. Amin, and K. Sopian. Inorganic-based adsorbent materials for the removal of gaseous pollutants. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(6) :5731–5752, 2021.
- [40] Nashra Sheraz, Afzal Shah, Abdul Haleem, and Faiza Jan Iftikhar. Comprehensive assessment of carbon-, biomaterial- and inorganic-based adsorbents for the removal of the most hazardous heavy metal ions from wastewater. *RSC Advances*, 14(16) :11284–11310, 2024.
- [41] Samira Salehi, Mojtaba Hosseini, and Ali Mohammadi Meyabadi. Comparison of core-shell and hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /silica/chitosan magnetic nanoparticles in vanadium removal : experimental design and optimization analysis. *Cellulose*, 30(5) :2969–2996, 2023.
- [42] Rozineide Aparecida Antunes Boca Santa, Anderson Felipe Viana da Silva, Natan Padoin, Cíntia Soares, and Humberto Gracher Riella. Novel porous geopolymeric formulation as green material applied to the recovery of contaminated effluent aiming environmental protection. *Journal of Cleaner Production*, 231 :395–405, 2019.
- [43] Subhashish Dey, G.T.N. Veerendra, A.V. Phani Manoj, Siva Shanmukha Anjaneya Babu Padavala, and A.H.L. Swaroop. Development and applications of different types of green biosorbents for eliminations of hardness from water : A review on treatment, kinetics mechanism and future scope. *Advances in Biomarker Sciences and Technology*, 6 :265–299, 2024.
- [44] Devesh Bhatt, Namrata Gururani, Anjana Srivastava, and Prakash Chandra Srivastava. Sorption studies of 4-np onto goethite : effects of contact time, ph, concentration, ionic strength and temperature. *Environmental Earth Sciences*, 80(7), 2021.
- [45] Deepak Pathania, Sunil Dhar, Arush Sharma, and A. K. Srivastava. Decolourization of noxious safranin-t from waste water using mangifera indica as precursor. *Environmental Sustainability*, 4(2) :355–364, 2020.
- [46] Peng Liu, Yun Xue, and Fuqiu Ma. The influence of ph, contact time, ionic strength, temperature, and fullerene on the adsorption of  $\text{Cu}(\text{II})$  onto magnetic multi-walled

- carbon nanotubes. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 27(4) :317–322, 2019.
- [47] Daniel Gherca, Marieta Porcescu, Dumitru-Daniel Herea, Horia Chiriac, Nicoleta Lupu, and Gabriela Buema. Superior efficacies adsorptions on hydrotalcite-like compound as dual-functional clay nanomaterial for heavy metals and anionic dyes. *Applied Clay Science*, 233 :106841, 2023.
- [48] Daniel Gherca, Marieta Porcescu, Dumitru-Daniel Herea, Horia Chiriac, Nicoleta Lupu, and Gabriela Buema. Superior efficacies adsorptions on hydrotalcite-like compound as dual-functional clay nanomaterial for heavy metals and anionic dyes. *Applied Clay Science*, 233 :106841, 2023.
- [49] Kehinde Shola Obayomi, Sie Yon Lau, Michael K. Danquah, Jianhua Zhang, Tung Chiong, Oluwatobi Victoria Obayomi, Louise Meunier, and Mohammad Mahmudur Rahman. A response surface methodology approach for the removal of methylene blue dye from wastewater using sustainable and cost-effective adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*, 184 :129–150, 2024.
- [50] Ling Zhang, Weiya Niu, Jie Sun, and Qi Zhou. Efficient removal of cr(vi) from water by the uniform fiber ball loaded with polypyrrole : Static adsorption, dynamic adsorption and mechanism studies. *Chemosphere*, 248 :126102, 2020.
- [51] Deepak Pathania, Sunil Dhar, Arush Sharma, and A. K. Srivastava. Decolourization of noxious safranin-t from waste water using mangifera indica as precursor. *Environmental Sustainability*, 4(2) :355–364, 2020.
- [52] Xiaojun Zhou, Yanfeng Liu, Cong Song, and Jiaping Liu. A study for predicting the voc emission characteristic of adsorbent blended building materials. *Procedia Engineering*, 205 :519–525, 2017.
- [53] Lumeng Liu, Junjie Liu, Yonghong Zeng, Shiliang Johnathan Tan, D.D. Do, and D. Nicholson. Formaldehyde adsorption in carbon nanopores Ū new insights from molecular simulation. *Chemical Engineering Journal*, 370 :866–874, 2019.
- [54] Awadhesh Kumar and Anil Sharma. Water pollutants removal by using adsorption. *Journal of Advances and Scholarly Researches in Allied Education*, 21(5), 2024.

- [55] B. Senthil Rathi and P. Senthil Kumar. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. *Environmental Pollution*, 280 :116995, 2021.
- [56] Shuang Song, Qiyuan Li, Greg Leslie, and Yansong Shen. Water treatment methods in heavy metals removal during photovoltaic modules recycling : a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 208 :107701, 2024.
- [57] Wojciech Stawinski and Katarzyna Wal. Adsorption on alternative low-cost materials-derived adsorbents in water treatment. *Applied Water Science*, pages 49–105, 2021.
- [58] Alexander E. Burakov, Evgeny V. Galunin, Irina V. Burakova, Anastassia E. Kucherova, Shilpi Agarwal, Alexey G. Tkachev, and Vinod K. Gupta. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes : A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148 :702–712, 2018.
- [59] Manali Date and Dipika Jaspal. Dyes and heavy metals : removal, recovery and wastewater reuse—A review. *Sustainable Water Resources Management*, 10(2), 2024.
- [60] Bing Han, Anthony J. Weatherley, Kathryn Mumford, Nanthi Bolan, Ji-Zheng He, Geoffrey W. Stevens, and Deli Chen. Modification of naturally abundant resources for remediation of potentially toxic elements : A review. *Journal of Hazardous Materials*, 421 :126755, Jan 2022.
- [61] Minfeng Zeng, Shuai Yang, Yuli Chen, Mengdie Xu, Jing Zhao, Taojun Zhang, Kailang Sun, Zhen Yang, Peng Zhang, Xingzhong Cao, and Baoyi Wang. Porous chitosan-derived activated n-doped carbon-supported pd nanoparticles engaged in al, fe pillared montmorillonite as novel heterogeneous catalysts. *Applied Clay Science*, 224 :106520, 2022.
- [62] Marlène Huguette Tsaffo Mbognou, Stéphanie D. Lambert, Ernestine Mimba Mumbfu, Joachim Caucheteux, Antoine Farcy, Nathalie Fagel, Emmanuel Djoufac Woumfo, and Julien G. Mahy. Silane modified clay for enhanced dye pollution adsorption in water. *Results in Surfaces and Interfaces*, 14 :100183, 2024.

- [63] Tingting Zhang, Wei Wang, Yunliang Zhao, Haoyu Bai, Tong Wen, Shichang Kang, Guangsen Song, Shaoxian Song, and Sridhar Komarneni. Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents : From natural clays to 1d and 2d nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 420 :127574, 2021.
- [64] P. Komadel and J. Madejová. Chapter 7.1 acid activation of clay minerals. *Developments in Clay Science*, pages 263–287, 2006.
- [65] Abdelfattah Amari, Hatem Gannouni, Mohammad I. Khan, Mohammed K. Almesfer, Abubakr M. Elkhaleefa, and Abdelaziz Gannouni. Effect of structure and chemical activation on the adsorption properties of green clay minerals for the removal of cationic dye. *Applied Sciences*, 8(11) :2302, 2018.
- [66] Yi Zhou, Hongfei Cheng, Changxin Wei, and Yihe Zhang. Effect of acid activation on structural evolution and surface charge of different derived kaolinites. *Applied Clay Science*, 203 :105997, 2021.
- [67] J.P. Nguetnkam, R. Kamga, F. Villiéras, G.E. Ekodeck, A. Razafitianamaharavo, and J. Yvon. Alteration of cameroonian clays under acid treatment. comparison with industrial adsorbents. *Applied Clay Science*, 52 :122–132, 2011.
- [68] J.P. Nguetnkam, R. Kamga, F. Villiéras, G.E. Ekodeck, A. Razafitianamaharavo, and J. Yvon. Alteration of cameroonian clays under acid treatment. comparison with industrial adsorbents. *Applied Clay Science*, 52 :122–132, 2011.
- [69] Mahmood Torabi Angaji, Amir Zamani Zinali, and Nader Taheri Qazvini. Study of physical, chemical and morphological alterations of smectite clay upon activation and functionalization via the acid treatment. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 3(4) :161–168, 2013.
- [70] Yezeña Huaypar, Jorge Bravo, Abel Gutarra, and Erika Gabriel. Study of the structural modifications in activated clays by mössbauer spectroscopy and x-ray diffractometry. *Hyperfine Interactions*, 175 :23–28, 2007.
- [71] Kohei Kurokawa, Kazuki Azuma, Atsushi Nakao, Atsuhito Suzuki, Shokichi Wakabayashi, Shigeto Fujimura, Takuro Shinano, and Junta Yanai. Examination of the reliability of x-ray powder diffraction analysis to determine mineral composition of soils. *Soil Science Society of America Journal*, 88(6) :1942–1958, 2024.

- [72] Shivaji Sircar. Comments on practical use of langmuir gas adsorption isotherm model. *Adsorption*, 23(1) :121–130, 2016.
- [73] Partha S. Ghosal and Ashok K. Gupta. Development of a generalized adsorption isotherm model at solid-liquid interface : A novel approach. *Journal of Molecular Liquids*, 240 :21–24, 2017.
- [74] P.U Amaechi, C.E Elenwo, and S.O.N. Dimkpa. Langmuir and freundlich isotherm models' description of p. adsorption capacity of wetland and upland soil in rivers state. *Global Journal of Agricultural Research*, 12(3) :14–29, 2024.
- [75] Acrivos A Vermeulen T. Hall KR, Eagleton LC. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2) :212–223, 1966.
- [76] Yuh-Shan Ho Augustine E. Ofomaja. Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dyes and Pigments*, 74 :60–66, 2007.
- [77] C.W. Lai C.C. Lo W.T. Tsai, Y.M. Chang. Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth. *Applied Clay Science*, 29 :149–154, 2005.
- [78] Khraishah M.A.A. Allen S.J. Ahmad M.N. Al-Ghouti, M.A. The removal of dyes from textile wastewater : a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*, 69 :229–238, 2003.