



## Valorization of drinking water treatment sludge (DWTS): Characterization and applications as coagulant and sorbent for Olive Mill Wastewater (OMW)

L. Chahid, A. Yaacoubi\*, A. Bacaoui, E. Lakhel

Laboratoire de Chimie Appliquée, Equipe Environnement et Méthodologie Expérimentale, Faculté des Sciences Semlalia, BP 2390, Marrakech, MAROC

Received 3 Apr 2015, Revised 19 July 2015, Accepted 19 July 2015

\*Corresponding Author. E-mail: [ayaacoubi@uca.ma](mailto:ayaacoubi@uca.ma)

### Abstract

In conventional treatment process for producing drinking water, usually coagulation flocculation is a very important step for the clarification of surface water. The coagulant and flocculant employed are often the aluminium sulfate and the polyelectrolyte. Practically, total quantity of the reagents injected during the treatment is accumulated in the sludge at the end of the treatment cycle. The present work aims the valorization of hydroxide sludge through the identification of their potential of the elimination of pollution. This valuation is its re-use as coagulant and adsorbent for the treatment of Olive oil mill wastewater (OMW). The first part of this study is devoted to the characterization of the material to determine its chemical and mineralogical composition. The second part is oriented towards a study of the behavior of sludge as an additive to assess, first, the coagulant power through a comparative study with major conventional reagents, aluminium sulfate  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  and Ferric chloride  $FeCl_3$  and second, by studying its adsorbing performance for the removal of dissolved solids represented by the chemical oxygen demand (COD) and coloration of the OMW. The design of experiment technique (DOE) was used to study the effects of pH, reagent forms (Aluminum sulfate, Ferric chloride, Fresh Sludge and Dry Sludge), coagulant and flocculant concentrations on the removal of turbidity, organic pollutants and coloration of the waste. The main results show that the hydroxide sludge (Drinking Water Treatment Sludge -DWTS) consist mainly of silica, aluminium oxide, iron oxide, magnesium, calcium and potassium with the following rate:  $SiO_2$  (45.05%),  $Al_2O_3$  (25.93%),  $Fe_2O_3$  (7.84%),  $CaO$  (3.79%),  $MgO$  (3.79%) and  $K_2O$  (3.81%). Performance monitoring of hydroxide sludge to clean up industrial waste showed that in the case of treatment of the olive oil mill wastewater (OMW), the removal rate of turbidity and COD vary successively from 59 to 93.5% and from 49.4 to 68% depending on the experimental conditions. These sludge have also shown their ability to reduce or eliminate the colouring of OMW which in appearance is annoying to the environment

**Keywords:** Sludge hydroxides, Coagulation / Flocculation, Adsorption, Olive Mill Wastewater (OMW), experimental research methodology.

## Valorisation des boues hydroxydes de potabilisation des eaux : caractérisation et applications comme coagulant et adsorbant pour les rejets des margines

### Résumé

Dans les procédés de traitement conventionnels pour la production de l'eau potable, généralement la coagulation flocculation constitue une étape très importante pour la clarification des eaux de surface. Le coagulant et flocculant utilisés sont souvent le sulfate d'aluminium et le polyélectrolyte. La quantité globale des réactifs injectée au cours du traitement se retrouve dans les boues en fin du cycle. Le présent travail a pour centre d'intérêt la valorisation des boues hydroxydes issues des traitements des eaux à potabiliser et ce, à travers la mise en évidence de leurs potentialités dépolluantes. Cette valorisation vise sa réutilisation, à la fois, en tant que coagulant et adsorbant pour le traitement des rejets issus de l'industrie oléicole : les margines. La première partie de cette étude est consacrée à la caractérisation de cette boue pour définir sa composition chimique et minéralogique. La deuxième partie est orientée vers une étude du comportement de cette boue en tant qu'additif pour évaluer, en premier lieu, son pouvoir coagulant par une étude comparative avec les principaux réactifs conventionnels, le sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  et le chlorure ferrique  $FeCl_3$  et en deuxième lieu, son pouvoir adsorbant en étudiant ses performances pour l'élimination des matières dissoutes représentées par la demande chimique en

oxygène (DCO). La Méthodologie de la Recherche Expérimentale (MRE) a été utilisée pour étudier les effets des facteurs : pH, concentration en coagulant, concentration en floculant et type de réactifs (Sulfate d'aluminium (SA), Chlorure Ferrique(CF), Boue Fraîche (BF) et Boue Sèche (BS) sur les réponses en l'occurrence l'abattement de la turbidité des rejets, de la Demande Chimique en Oxygène DCO et de la coloration. Les principaux résultats obtenus montrent que les boues hydroxydes (Boues issues du traitement des eaux potables, DWTS) sont constituées majoritairement de silice, d'oxydes d'aluminium, de fer, de calcium de magnésium et de potassium dont les taux essentiellement sont répartis comme suit : SiO<sub>2</sub> (45.05%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25.93%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7.84%), CaO (3.79%), MgO (3.79%) et K<sub>2</sub>O (3.81%). Le suivi des performances des boues hydroxydes pour la dépollution des rejets industriels a montré que dans le cas de traitement des margines, le taux d'élimination de la turbidité et de la DCO varient respectivement de 59 à 93.5 % et de 44 à 68% selon les conditions expérimentales mises en place. Ces boues ont aussi montré leurs aptitudes à éliminer sinon diminuer la coloration des margines, marqué par leur aspect nuisible au milieu récepteur.

*Mots clés* : Boues Hydroxydes, Coagulation/Floculation, Adsorption, Margines, Méthodologie de la recherche expérimentale (MRE).

## **Introduction :**

L'usine de production de l'eau potable pour l'approvisionnement de la population de la ville de Marrakech assure continuellement un débit de 3.3 m<sup>3</sup>/s. Cette usine est alimentée en eau brute en provenance principalement de la retenue du barrage Hassan 1<sup>er</sup>. La qualité des eaux brutes varient en fonction des saisons. Le procédé de traitement adopté comporte les étapes suivantes : Dégrillage – Débourage – Préchloration – Coagulation /Floculation – Décantation – Filtration et postchloration.

L'étape de coagulation/floculation permet d'augmenter la taille des particules colloïdales par déstabilisation des particules en suspension et la formation des floes par adsorption et agrégation. Les particules colloïdales en solution sont chargées négativement, l'ajout des coagulants cationiques conduit à la neutralisation de leurs charges répulsives les maintenant en suspension, le sulfate d'aluminium étant le coagulant le plus utilisé, sa mise en solution se déroule en deux étapes, la dissolution du réactif (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) et la formation d'espèces coagulantes polychargées (Al(OH)<sub>y</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>) et floculante (Al(OH)<sub>3</sub>).

L'addition des réactifs de coagulation donne naissance à des hydroxydes qui sont en grande partie séparés au stade de la décantation par gravitation, alors que, la filtration affine la séparation des phases solide/liquide.

Cette étape joue un rôle important et génère des déchets appelés boues hydroxydes qui contiennent généralement peu de matières dégradables comparées aux boues urbaines issues des stations d'épuration des eaux usées qui sont riches en matières organiques (50 à 70%). Ces boues de clarification sont volumineuses, de consistance gélatineuse et de composition hétérogène. Elles contiennent, en plus de l'hydroxyde d'aluminium, des composés minéraux dont les proportions varient avec les saisons et la nature géologique du terrain traversé par l'eau brute, des microorganismes et de la matière organique....

L'usine de production d'eau potable de la ville de Marrakech met en application un procédé de traitement utilisant le sulfate d'aluminium comme réactif de base, et le polyélectrolyte comme agent d'aide à la floculation. Ce procédé en sa phase finale génère une quantité énorme de boues hydroxydes qui est estimée à environ 55 Tonnes par jour. Ces boues englobent les matières en suspension contenues dans l'eau brute et une grande partie des substances utilisées pour le traitement des eaux. Elles subissent un épaissement et alimentent continuellement les lits de séchage. Après cette étape de réduction du volume, ces boues sont rejetées directement dans le milieu récepteur. Leur devenir pose beaucoup d'interrogations pour les responsables de gestion et d'environnement de par leur quantité énorme et leur qualité contestée. La valorisation de ces déchets est une ouverture qui nécessite d'y apporter une réflexion.

Les boues hydroxydes peuvent agir en tant que facteur de concentration et de fixation des polluants. Razali et al. (2007) [1] ont montré leur efficacité à réduire les trois formes du phosphore dans les solutions aqueuses. D'autres études indiquent que l'âge de la boue n'a aucun effet significatif sur la structure et les caractéristiques surfaciques du matériau. Le suivi de la capacité d'adsorption du phosphore par les boues hydroxydes (Drinking Water Treatment Sludge: DWTS) sur une période allant de 0 jour à 18 mois est de 21.4 à 23.9 mg P/g à pH 4.3, de 14.3 à 14.9 mg P/g à pH 7 et de 0.9 à 1.1 mg P/g à pH 9 [2]. Les boues hydroxydes ont été mentionnées, par des études portées sur le management environnemental, comme étant un matériau pouvant irréversiblement fixer le phosphore [3,4]. La capacité d'adsorption du phosphore par ces boues varie de 0.7 à 175 g/Kg [5-7]. Le suivi de la cinétique d'adsorption du phosphore par DWTS, mené par l'université de Floride au niveau des stations de Manatee county et Punta Gorda, a montré des résultats encourageant, atteignant des capacités d'adsorption respectivement de 44 et 75 g/Kg [8]. Une étude d'adsorption du phosphore par des boues DWTS a été

récemment suivie au niveau de cinq régions de Chine, utilisant différents types de coagulants (le polyaluminium chlorure (PAC) et le polyacrylamide (PAM) ou le sulfate d'aluminium combiné avec le PAM). Elle a montré que le sulfate d'aluminium combiné avec le PAM permet d'atteindre le rendement d'élimination le plus important avec une capacité d'adsorption de l'ordre de 90.91 mg P/Kg [9]. D'autres auteurs se sont intéressés à l'adsorption de l'arsenic des sols par des amendements effectués avec des boues hydroxydes [7,10], à la valorisation de ces boues pour l'amélioration des caractéristiques des sols par épandage [11] et à l'utilisation de ces boues hydroxydes pour l'adsorption du mercure des solutions aqueuses et son immobilisation des sols contaminés [12].

En ce qui concerne le traitement des margines plusieurs procédés ont été envisagés dont les plus courants sont les traitements physicochimiques. D'autres techniques de traitement ont été mises en œuvre, l'ultrafiltration (UF) en tant que technique physique peut considérablement réduire les polluants présents dans les margines avec un abattement de la coloration et de la DCO supérieurs à 83% et 60% respectivement [13]. Dans une autre étude, La combinaison entre le processus d'oxydation UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec l'ultrafiltration a permis d'affiner le traitement du perméat. Ainsi, la solution finale est complètement décolorée et l'abattement de la DCO peut atteindre 94%. Ce procédé peut traiter les margines dans un temps court (environ 1.5 h) et les résultats obtenus sont efficaces en matière d'élimination de la DCO, du carbone organique total COT, des matières en suspension MES et de la coloration [14].

Le traitement par une bentonite de Jordanie en utilisant une dose de 21 g/l pendant 4 heures a permis d'atteindre 81% d'abattement en phénols et 71% d'élimination de la matière organique exprimée en DCO contenue dans un échantillon de margine [15].

Le traitement par le procédé coagulation floculation des effluents de margines avec une concentration de 7.5 g/l de chaux combinée avec 1.5 g/l de sulfate d'aluminium a engendré une élimination de la DCO, des MES, de la coloration et des polyphénols à 50, 95, 40 et 81% respectivement [16].

D'autres résultats cités dans la littérature montrent que l'application de la chaux à 20 g/l pour le traitement des margines a enregistré l'élimination des MES (50%), de la DCO (43%) et de la coloration (50%) et que la combinaison de la chaux avec différents dosages en sulfate d'aluminium (à pH optimal) a montré que la meilleure formulation s'obtient avec 1.5 g/l de sulfate d'aluminium et 20 g/l de chaux permettant d'aboutir au meilleur traitement de la turbidité et de la matière organique [17].

La combinaison entre l'électrocoagulation et la sédimentation appliquées pour la détoxification des margines a abouti aux résultats encourageant en terme de l'élimination de la DCO et la coloration respectivement de 43% et 90% [18]. Le traitement des margines par électrolyse utilisant une électrode de bore dopée par le diamant (BDD) a montré qu'au bout de 30 minutes de traitement, en utilisant une densité de courant de 1,29 A/cm<sup>2</sup>, une décoloration d'environ 43% est produite, avec une réduction de la DCO et des composés phénoliques, d'environ 60% et 63%, respectivement [19].

L'objectif de la présente étude est donc de contribuer à la valorisation de boues hydroxyde issues des procédés de traitement des eaux de surface par leur réutilisation en tant que réactif de traitement pour la dépollution des rejets industriels.

L'importance et l'aspect innovant de cette application apparaît et sera déterminé à travers deux variantes :

- Evaluation de son effet coagulant par la réutilisation de la substance coagulante et floculante issue du traitement et concentrée par le matériau en remplacement en partie des réactifs conventionnels utilisés,
- Quantification de son effet adsorbant par son utilisation pour la dépollution des rejets industriels. De ce fait,

Il est clair que cet apport présente généralement un double intérêt économique et environnemental.

Les essais de coagulation et d'adsorption ont été réalisés sur deux formes de boues (boues fraîches BF et boues sèches BS). L'efficacité du traitement a été déterminé par une étude comparative avec les réactifs conventionnels (sulfate d'aluminium Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O, et chlorures ferrique FeCl<sub>3</sub>). L'expérimentation adoptée est basée sur des tests de floculation (Jar Test). La démarche expérimentale adoptée est la méthodologie de la recherche expérimentale qui permet de bien définir la problématique, d'organiser les essais, de modéliser les réponses expérimentales et d'interpréter les résultats obtenus. Les effets des facteurs nature du coagulant (Sulfate d'aluminium SA, Chlorure Ferrique CF, Boue Fraîche BF ou Boue Sèche BS) concentration en coagulant, concentration en floculant et pH, sur les réponses (abattement de la turbidité des rejets (Y<sub>1</sub>), abattement de la DCO (Y<sub>2</sub>) et abattement de la coloration (Y<sub>3</sub>)) ont été étudiés en vue de déterminer les conditions de traitement des margines. Les meilleures conditions de traitement obtenues ont été validées sur un autre rejet de margines plus chargé.

## **2. Matériels et Méthodes**

### *2.1. Echantillonnage*

Le site de cette étude est l'usine de production de l'eau potable de la ville de Marrakech. Cette usine comporte deux filières de traitement : une filière de traitement de l'eau et une filière de traitement des boues produites en volumes importants estimés selon les statistiques établies au niveau de l'usine de 20000 à 25000 m<sup>3</sup> par an [20]. Ces volumes varient en fonction des saisons et des conditions climatiques (précipitations, orages...). La totalité du sulfate d'aluminium estimée à 2500 Tonnes/an [20] utilisée en phase de coagulation lors de la clarification des eaux, se trouve emmagasinée par les boues en fin du cycle de traitement, ce qui laisse penser à sa valorisation.

Les échantillons de boues ont été préparés et soumis aux différentes analyses en vue d'une caractérisation chimique et minéralogique.

L'échantillonnage de ces boues a été effectué à deux niveaux :

- L'échantillon liquide appelé boue fraîche (BF) est collecté au niveau des purges des décanteurs.
- L'échantillon solide appelé boue sèche (BS) est collecté au niveau des lits de séchage en fin de cycle de traitement,
- un échantillon composite a été préparé par mélange de plusieurs échantillons prélevés pendant une période de cinq semaines successives sous sa forme fine (fraction argileuse < 2µm), séchés à 105°C puis soumis à différentes techniques analytiques chimiques et minéralogiques.

La production mondiale des margines est estimée à 30 millions de tonnes/an en moyenne ; au Maroc une moyenne de 640.000 tonnes sont produites chaque année. La grande toxicité des margines rend la recherche d'une stratégie de dépollution de ces déchets agricoles une priorité nationale et internationale. Les margines proposées pour cette étude parviennent d'une huilerie moderne située au niveau de la région de Marrakech connue par une activité oléicole intensive. Les rejets non traités qui en découlent ne sont éliminés que traditionnellement par l'évaporation dans des fosses aménagées pour cette raison. Le traitement de ces rejets est une obligation environnementale vu la quantité de la matière polluante enregistrée sur une période d'année allant d'octobre à janvier. Cette période est connue généralement par des précipitations engendrant des écoulements pluviaux parfois intenses, ce qui accélère la dispersion des rejets oléicoles dans le milieu récepteur affectant, à la fois, la qualité des eaux de surface et de la nappe phréatique. Une étude réalisée par Larif et al. (2013) [21] sur l'évaluation spatio-temporelle du degré de la pollution industrielle oléicole sur les cours d'eaux de l'oued Boufekrane, dans la région de Meknès-Tafilalt (Maroc), pendant la période oléicole et durant toute l'année 2009-2010, a montré que le suivi spatio-temporel de la pollution de cet oued en terme de qualité suit un gradient croissant de la source témoin à l'aval et se caractérise par de fortes teneurs en DCO, DBO<sub>5</sub> (demande biologique en oxygène), MES....

Les échantillons de margines utilisés pour cette étude sont prélevés dans des bidons propres, remplis et conservés à 4 °C pour les besoins des essais.

### *2.2 Caractérisation physico-chimique des Boues*

#### *2.2.1 Analyse par la Diffraction des Rayons X : DRX*

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre de poudre de marque Philips XPert MPD, équipé d'un tube à anticathode de cuivre (40 kV, 30 mA). Les diffractogrammes ont été réalisés dans le domaine en 2θ entre 5° et 70°.

#### *2.2.2 Analyse par Spectrométrie d'Emission Plasma ICP*

Les échantillons sont traités et préparés pour analyse ICP selon la procédure en vigueur [22]. L'appareillage utilisé est ICP –MS Thermo X série 2.

#### *2.2.3 Analyse par fluorescence X.*

L'analyse par fluorescence X permet de déterminer quantitativement la composition minéralogique du matériau, l'appareil utilisé est le Spectromètre de FX S4 Pioneer.

#### *2.2.4 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage : MEB*

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. L'analyse de la surface externe des boues a été réalisée à l'aide d'un appareil JEOL JSM – 5500. Les observations ont été effectuées sous une tension de 15 kV.

### 2.2.5 Analysepar Spectroscopie Infra-Rouge

Les mesures en spectroscopie infrarouge ont été obtenues à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Bruker Vertex 70. Les échantillons sont conditionnés sous forme de pastilles constituées de produit dilué dans KBr. Les résultats sont représentés pour des nombres d'ondes compris entre  $300\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ . La résolution est de  $4\text{ cm}^{-1}$  et le nombre de scans est de 32.

### 2.2.6 Analyse Thermogravimétrique

La thermogravimétrie a été réalisée sous azote avec une vitesse de montée de la température de  $20\text{ °C/mn}$  à l'aide d'une microbalance de type Rheometricscientific STA 1500. La masse de l'échantillon de boue initialement mise au chauffage est de 26 mg.

### 2.2.7 Détermination du pH point zéro charge (pHpzc)

Le pH du point zéro charge des boues a été déterminé en utilisant la méthode de variation du pH [23,24]. Des suspensions ont été préparées en dispersant 125 mg de boue en poudre dans 50 ml de NaCl 0.1M (afin de fixer la force ionique). Le pH des suspensions a ensuite été ajusté à des valeurs comprises entre 2 et 11 par ajout de solution de HCl et de NaOH 0.01M. Les valeurs de pH sont mesurées à l'aide d'un pH-mètre type WTW, puis les solutions sont mises sous agitation pendant 72 h à une vitesse d'agitation de 175 tours/min. Le pH final mesuré est tracé en fonction du pH initial.

### 2.3. Détermination de la Turbidité

La mesure de la turbidité a été effectuée par un turbidimètre type Hach 2000 avec une gamme de 0 à 4000 NTU. Le principe de la mesure consiste à envoyer un faisceau lumineux à travers l'échantillon à mesurer. Le microprocesseur convertit la quantité de lumière en valeur NTU.

### 2.4. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

C'est la quantité totale d'oxygène nécessaire pour oxyder, en présence de bichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), les substances chimiques oxydables (organiques et minérales) contenues dans l'eau. Pour déterminer la DCO, l'échantillon est chauffé pendant deux heures à  $148\text{ °C}$  dans un mélange d'acide sulfurique concentré et de sulfate d'argent ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) en présence bichromate de potassium. L'excès de ce dernier est analysé par spectrophotométrie.

### 2.5 Test de Flocculation : Jar Test.

Les essais sont réalisés selon le protocole du «Jar Test» en utilisant un flocculateur marque ISCO, à une température de  $(21 \pm 1)\text{ °C}$ . Cette méthode consiste à introduire le coagulant dans une série de 6 béchers d'un litre contenant 500 mL de margines sous forte agitation ( $120\text{ tr/min}$ ) pendant une courte durée (3 min) permettant ainsi d'assurer une très bonne dispersion du réactif et une bonne déstabilisation chimique des colloïdes. L'agitation rapide est suivie d'une agitation lente ( $40\text{ tr/min}$ ) pendant 20 min par un agitateur à pales dans le but de favoriser la mise en contact des particules contiguës et éviter de briser les floccs formés, le flocculant est introduit pendant cette étape. Après 30 min de décantation, le surnageant est siphonné afin d'être analysé. Les doses des réactifs utilisées ainsi que les conditions expérimentales mises en place sont organisées par la planification expérimentale initialement définie. L'ajustement du pH a été effectué par l'ajout de faible volume d'hydroxyde de sodium ou acide chlorhydrique. En phase finale de l'essai, la mesure de la turbidité des eaux est effectuée par un turbidimètre marque Hach Lange A 2000 et la pesée des masses de boues est déterminée à l'aide d'une balance de précision marque Sartorius.

### 2.6 Méthodologie de la Recherche Expérimentale : MRE

La méthodologie de la recherche expérimentale permet de maîtriser, décrire, prévoir ou expliquer le phénomène étudié, c'est à dire trouver les relations existantes entre les facteurs et les réponses par la modélisation du phénomène [25]. Les objectifs peuvent être atteints par étapes successives, chacune donnant lieu à une série homogène d'expériences. Un plan d'expérimentation peut être constitué d'une suite de matrices d'expériences. La présente étude a pour objectif de faire un criblage des facteurs intervenant dans le traitement des margines. Pour cela nous avons utilisé une matrice factorielle asymétrique de la forme  $2^3 4^1$  (3 facteurs à 2 niveaux et un facteur à 4 niveaux). Le but de cette étude est d'utiliser la boue hydroxyde de la station de production d'eau potable de Marrakech pour la dépollution d'un rejet industriel issu de l'industrie oléicole. La méthodologie de la recherche expérimentale a été adoptée en choisissant 4 facteurs qui sont la nature du coagulant (SA, CF, BF,

BS), la concentration en coagulant (variable entre 1 et 1.5 g/L), la concentration en flocculant (0 et 1 mg/L) et le pH (5 et 7). L'efficacité du traitement sera quantifiée par les analyses de la Turbidité (pollution particulaire), de la DCO (pollution dissoute), et l'absorbance (coloration).

Le plan d'expérimentation qui correspond à la transformation des variables codées (matrice d'expériences) en variables naturelles (manipulations à réaliser) est donné dans le Tableau 5.

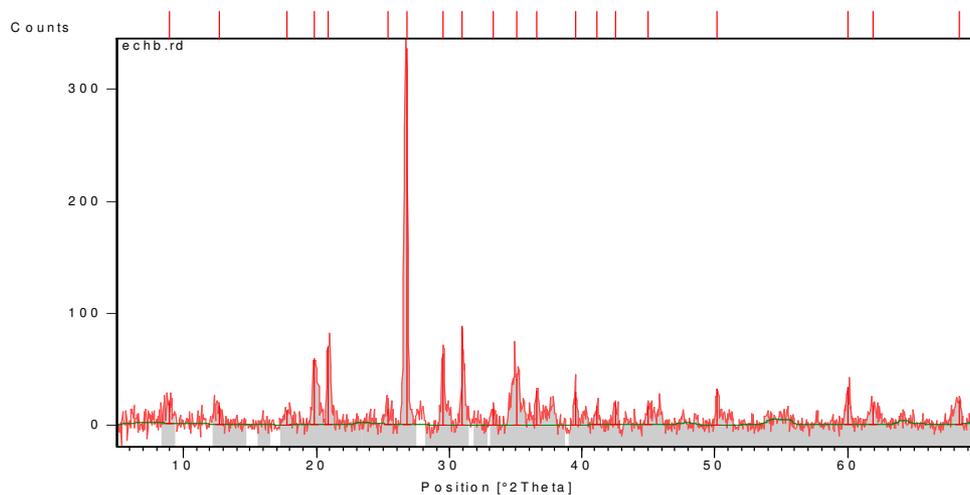
En vue d'une validation des résultats obtenus par la planification expérimentale, un rejet de margine, de turbidité = 1100 NTU et DCO = 79 g/l, prélevé au niveau d'une unité oléicole de la région de Marrakech a été soumis aux différents tests de traitement par les boues hydroxydes et les réactifs conventionnels. Sachant que la boue sous ses deux formes a enregistré de bons rendements pour le traitement des margines. Le choix de la forme sèche a été fait pour une meilleure précision et une bonne maîtrise du taux d'injection du réactif et les rendements en matière de l'élimination de la turbidité et de l'abattement de la DCO ont été calculés.

### 3. Résultats et Discussions

#### 3.1 Caractérisation des boues

##### Analyse par la diffraction des rayons X : DRX

Le diagramme de diffraction des rayons X de la boue hydroxyde étudié est représenté par la figure.1.



**Figure 1 :** Diffractogramme des rayons X de la boue hydroxyde

Au regard des intensités des raies de ce spectre, il ressort la présence des espèces minérales majoritaires (la silice et le quartz) ainsi que la dolomite, la muscovite-3M\T\RG et la johannsenite.

##### Analyse par Spectrométrie d'émission plasma ICP

L'analyse a été effectuée sur deux échantillons d'un extrait de boue : le premier a été prélevé à l'entrée du système de traitement (Boue Entrée Usine B.E.U), le second a été prélevé en fin de cycle de traitement (Boue Sotie Usine B.S.U), l'objectif c'est de pouvoir évaluer l'effet du traitement sur la qualité minéralogique du matériau. Les résultats de l'analyse sont regroupés dans le tableau 1.

**Tableau 1 :** analyse chimique des boues hydroxydes

Eléments	Pourcentage massique (g Me/Kg de boues)										
	Al	Fe	Ca	K	Mg	Na	Ti	Mn	Ba	P	S
B.E.U	21.2	9.97	6.81	6.78	4.42	0.92	0.91	0.19	0.12	0.13	0.45
B.S.U	30.3	10.4	6.96	6.88	4.38	0.85	0.96	0.22	0.14	0.15	0.42

Il ressort des résultats obtenus que la qualité minéralogique des bous est quasi-stable pour tous les paramètres à l'exception de l'aluminium, ceci est dû à l'enrichissement induit par le traitement sachant que le coagulant utilisé est le sulfate d'alumine.

*Analyse par fluorescence X*

Les résultats de l'analyse de l'échantillon (Tableau 2) montrent que la boue testée est composée essentiellement en silice (45.05 %) et en alumine (25.93 %), aussi bien de quantités appréciables d'oxyde de fer (7.84 %) et de faible teneur en oxyde de calcium et de magnésium respectivement évalués à (3.78 %) et (3.80 %). Ces résultats laissent penser que le quartz, les aluminosilicates et les minéraux de fer sont prédominants dans l'échantillon.

**Tableau 2 :** Analyse par fluorescence X des boues hydroxydes

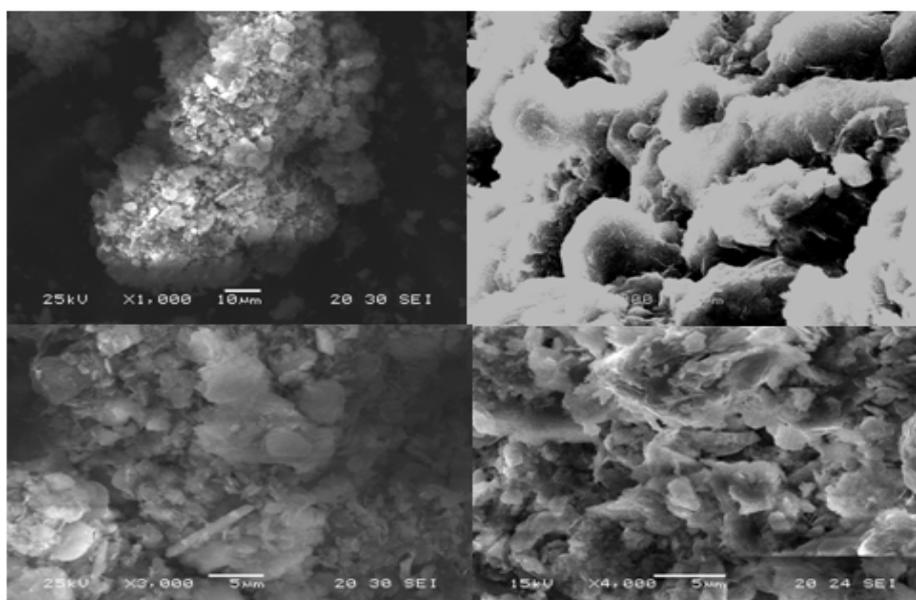
composé	Pourcentage massique des minéraux							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO
Boue	45.05	25.93	7.84	3.79	3.80	3.81	0.86	0.13
Argile <sup>(*)</sup>	50.80	19.20	9.40	0.30	4.30	4.30	0.80	0.10

(\*)Argile issue du même bassin versant qui alimente l'usine en eau brute [26].

En comparaison avec les résultats obtenus sur une argile issue du même bassin versant, il est à noter que les compositions minéralogiques sont proches quantitativement et qualitativement [26].

*Analyse par microscopie électronique à balayage : MEB*

L'étude des propriétés adsorbantes des boues hydroxydes requiert la connaissance de leur texture. Les micrographes correspondants obtenus par microscope électronique à balayage avec un agrandissement de 1000 à 4000 fois sont présentées sur la Figure 2.



**Figure 2 :** Micrographes - Analyse MEB / Agrandissement 1000, 2000, 3000 et 4000 fois

Ces photos montrent de façon claire l'hétérogénéité de structure de ces boues hydroxydes. La présence de pores explique la nature et la taille des constituants de l'échantillon analysé. Généralement, ces constituants sont de nature argileuse et sableuse connue par la présence des phases granulaires de taille importante. La microstructure de l'échantillon caractérisée par la présence de pores explique le pouvoir adsorbant du matériau étudié. Ces échantillons présentent deux phases, une amorphe et une autre cristalline. La mesure de la surface spécifique des boues hydroxydes étudiées est d'environ 34 m<sup>2</sup>/g alors que celle des argiles fines est en moyen de l'ordre de 10 m<sup>2</sup>/g. La microanalyse chimique élémentaire de la surface des boues par la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray) est donnée dans le tableau 3.

**Tableau 3 :** Microanalyse chimique élémentaire de la surface des boues par la méthode EDX

Composé	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO	MnO
Pourcentage Massique	47,77	25,69	7,96	6,45	5,97	3,4	1,73	0,56	0,21

Les résultats la microanalyse (EDS) montrent que ces boues sont composées majoritairement de silice et des oxydes, d'aluminium, de fer, de magnésium et de potassium, ce qui est en corrélation avec la composition minérale mise en évidence par la méthode ICP.

#### Analyse par spectroscopie Infrarouge

L'analyse d'un échantillon de boue par spectroscopie infrarouge, figure 3, montre la présence des différentes bandes caractéristiques.

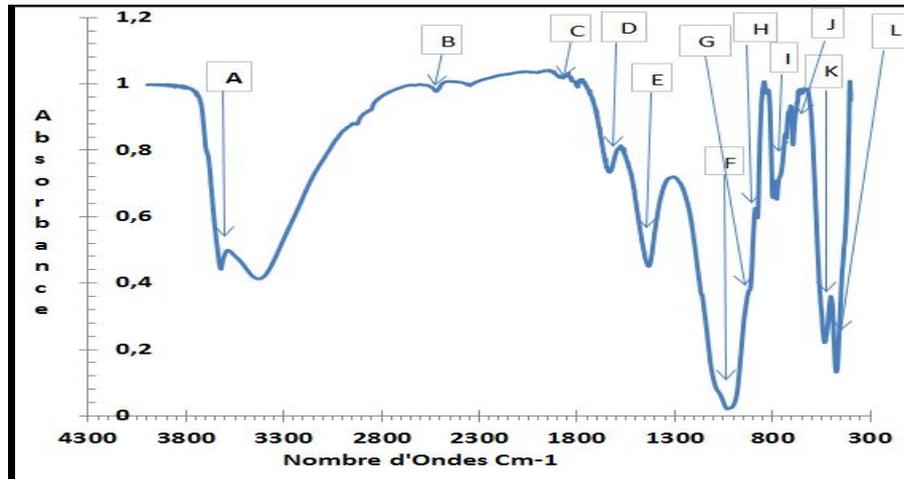


Figure.3 : Spectres infrarouge des boues hydroxydes

La bande A apparaissant à la fréquence  $3400\text{ cm}^{-1}$  attribuable au groupement hydroxyle qui joue un rôle essentiel et dominant dans le mécanisme d'échange des ligands. L'épaule (bande D) qui apparaît à  $1500\text{ cm}^{-1}$  est attribuable à la déformation angulaire H-O-H. La bande E autour de  $1470\text{ cm}^{-1}$  montre la présence de la calcite. La forte vibration à  $1040\text{ cm}^{-1}$  (bande F) est caractéristique des vibrations de valence de la liaison Si-O. Les massifs compris entre  $690$  et  $832\text{ cm}^{-1}$  (bandes G, H et I) correspondent aussi aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Les triplets marqués à  $426\text{ cm}^{-1}$  (bande L),  $477\text{ cm}^{-1}$  (bande K) et  $535\text{ cm}^{-1}$  (bande J) correspondent à la déformation de la liaison Si-O-Si. Les bandes communément afférentes aux échantillons analysés correspondent aux groupements structurant de kaolinites comme minéraux argileux, le quartz et la calcite comme minéraux associés. Ce qui est en cohérence avec les résultats reportés par la littérature en la matière [27,28].

#### Analyse thermogravimétrique ATD/ATG

Le diagramme d'analyse thermique et différentielle (Figure.4) fait ressortir les observations suivantes :

Un premier pic endothermique de faible amplitude brutal à  $350\text{ °C}$  dû au départ de l'eau liée. Cette phase endothermique est nécessaire pour l'évaporation et désorption de l'eau liée ou hygroscopique retenue par les parois cellulaires du matériau et considérée comme adsorbée. Un deuxième pic endothermique de très faible amplitude  $470\text{ °C}$  correspondant au changement de la structure cristalline de la boue dû au départ de l'eau de structure. Un troisième pic exothermique à  $580\text{ °C}$  correspondant à la décomposition de la matière organique. Un quatrième pic endothermique à  $720\text{ °C}$  correspondant à la décomposition des carbonates.

#### Détermination du point zéro charge $pH_{pzc}$

Le pH est un paramètre clé qui gouverne les charges surfaciques du matériau solide, La réactivité des boues qui sont des matériaux hétérogènes sont similaires à celles des hydroxydes d'aluminium amorphe. Le pH zéro charge des hydroxydes d'alumine est souvent supérieur à 7.7. Pour la boue étudiée, la valeur du  $pH_{pzc}$  obtenue à partir de la figure 5 est de l'ordre de 8.3

Ce résultat montre la nature basique de la surface de la boue. Ainsi donc l'affinité des molécules chargées positivement pour ces boues augmente pour des valeurs de pH supérieures à  $pH_{pzc}$  ( $pH > 8.3$ ) et diminue quand le pH est inférieur à  $pH_{pzc}$  (la boue est aussi chargée positivement dans ce domaine de pH) du fait des interactions électrostatiques (attractives ou répulsives) qui peuvent avoir lieu selon le domaine du pH.

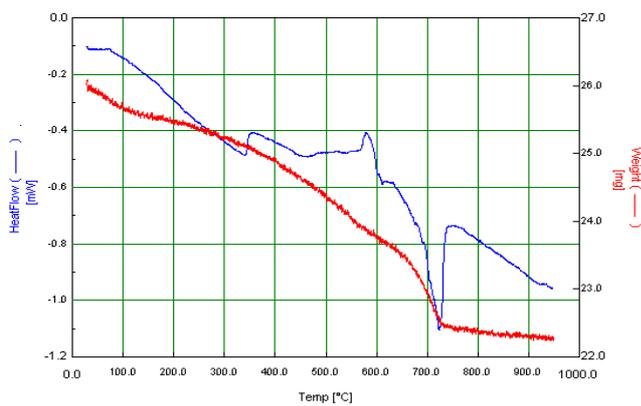


Figure 4 : Diagramme ATD/ATG des boues hydroxydes

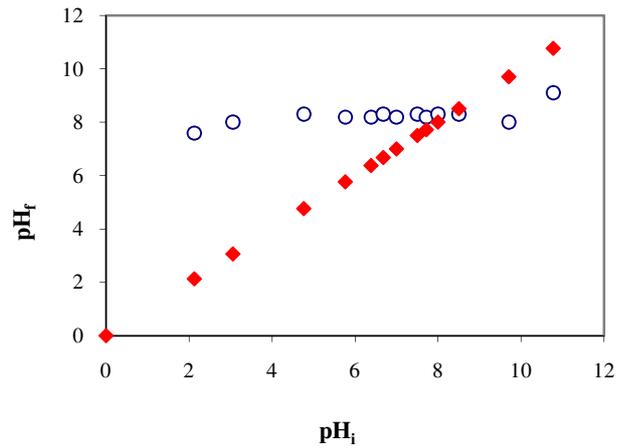


Figure 5 : pH point zéro charge des boues hydroxydes

### Comportement des boues hydroxydes dans l'eau en fonction du temps de contact

L'adsorption d'un ou plusieurs solutés peut faire intervenir de nombreuses conditions d'équilibre déterminant l'efficacité d'élimination de ces composés. Les propriétés générales des boues hydroxydes peuvent intervenir d'une façon significative sur la nature des interactions entre le soluté et la surface des boues. La figure.6 illustre les variations respectives du pH et de la conductivité électrique d'une suspension de boue de 1.5 g/L dans de l'eau distillée en fonction du temps de contact. Les valeurs de pH et de la conductivité atteignent leurs valeurs maximales au bout d'un temps de contact d'une heure. Cette variation s'accompagne d'une augmentation de la conductivité du milieu liée au phénomène de relarguage d'ions métalliques en solution.

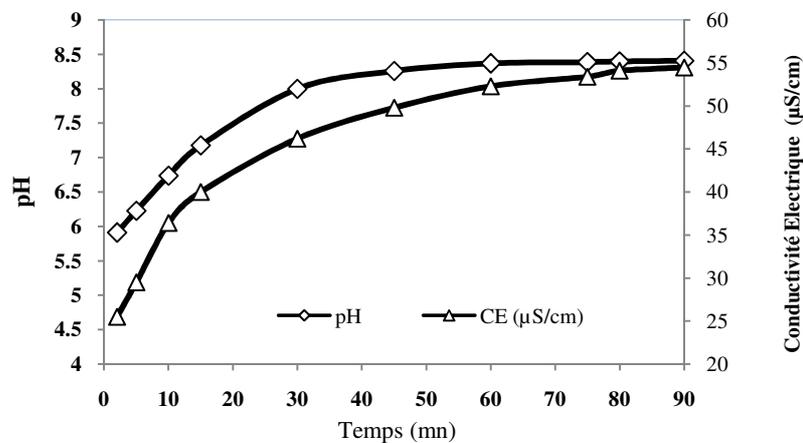


Figure 6 : Evolution de pH et la conductivité électrique CE d'une suspension de boues en fonction du temps. Masse de boue = 1.5 g/L

### 3.2 Utilisation des boues en tant que coagulant et adsorbant d'un rejet de margine

#### 3.2.1 Caractéristiques des Margines utilisées

La caractérisation physico-chimique a été réalisée sur des margines brutes et décantées, selon les méthodes normalisées[22], pendant une période de trois mois. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 4 : La comparaison des caractéristiques physico-chimiques obtenues sur des margines brutes et celles après décantation de trois mois montre une diminution des matières sèches totales dues à l'adsorption des grosses molécules sur les particules en suspension décantables. Les autres caractéristiques sont similaires pour les deux cas avec un léger abattement de la DCO. La décantation durant une période de trois mois ne semble pas affecter les caractéristiques physico-chimiques des margines. Ceci montre que ces rejets sont stables et qu'il est nécessaire d'appliquer d'autres procédés de traitement pour diminuer leurs effets sur l'environnement. Un prétraitement utilisant les boues hydroxydes semble être une solution efficace et facile à mettre en œuvre pour réduire la pollution particulaire et dissoute des effluents.

**Tableau 4 :** Analyse préliminaire des Margines [17].

Paramètres	Unités	Avant décantation	Après décantation
pH	-	4,5	4,6
Conductivité	ms/cm	8,4	9,6
Matière sèche totale	g/l	56,7	33,5
Matière sèche fixe	g/l	8,2	7,15
Matière sèche volatile	g/l	50,7	26,28
Alcalinité	g/l	3,7	2,95
NTK	g/l	1,4	0,8
Polyphénols	g/l	1,4	1,4
Orthophosphate	mg/l	30,4	27
Phosphore total	mg/l	62,3	60,5
Chlorure	g/l	6,15	5,68
Potassium	mg/l	2972,2	2276,4
Calcium	mg/l	603,6	559,2
Sodium	mg/l	378	238,7
Sucre totaux	mg/l	0,22	0,14
Huiles résiduelles	g/l	0,8	/
DCO	g/l	55,2	50,66
Densité	g/l	1102	1006

L'échantillon brut sujet de l'essai présente les caractéristiques suivantes : Turbidité = 3000 NTU, Conductivité = 1600  $\mu$ s/cm, pH = 4.3, MES = 30g/l, DCO<sub>i</sub> = 13.55 g/L.

### 3.2.2 Planification des expériences

Le plan d'expérimentation ainsi que les valeurs des réponses obtenues sont représentés dans le tableau 5

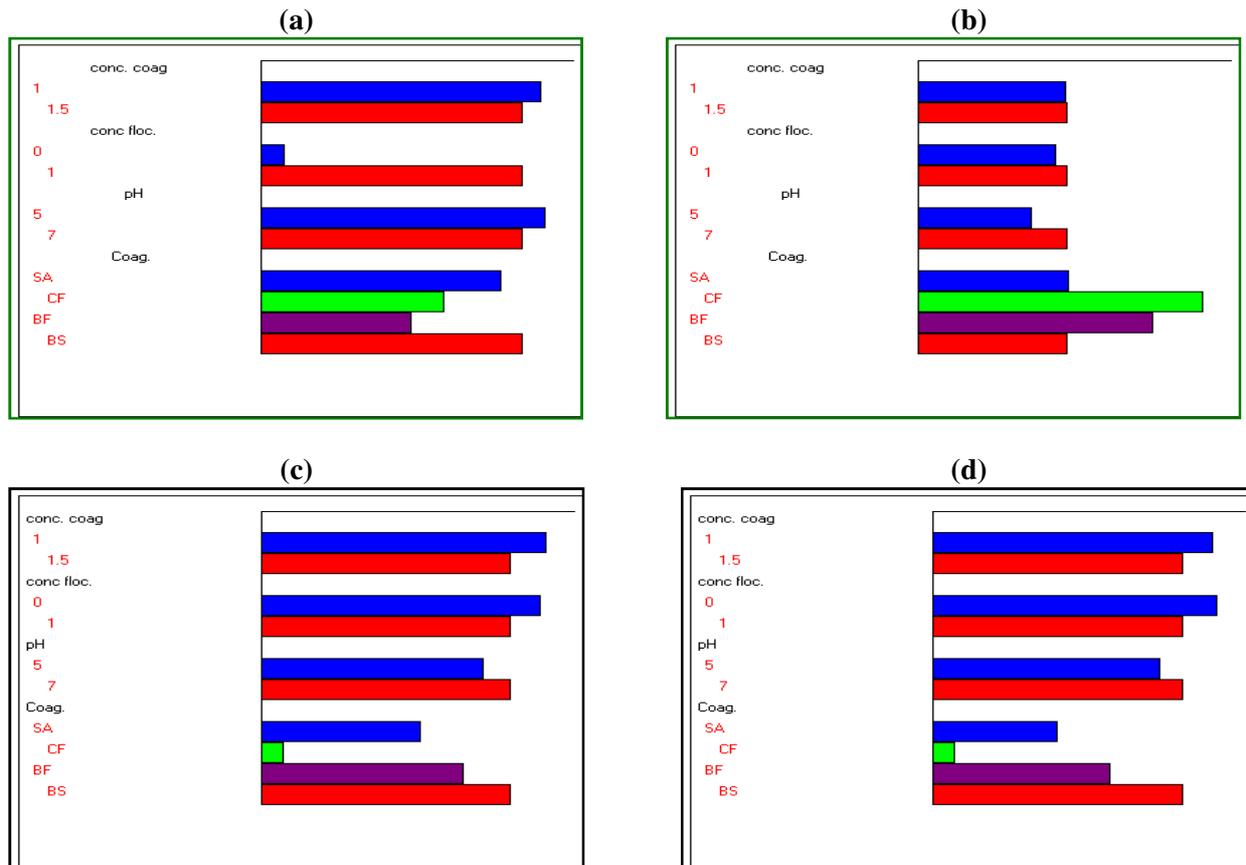
**Tableau 5:** Plan d'expérimentation et réponses mesurées

Exp	Plan d'expérimentation				Réponses expérimentales					
	Coag	Conc Coag (g/L)	Conc. Floc. (mg/L)	pH	Turb. (NTU)	Abat. Turb. (%)	DCO (g/l)	Abat. DCO (%)	Abs. 210 nm	Abs. 277 nm
1	SA	1	1	7	500	83.3	6.254	53.9	2.785	0.892
2	CF	1	0	7	410	86.3	3.909	71.2	2.710	0.850
3	BF	1	1	5	450	85.0	5.863	56.7	2.820	0.943
4	BS	1	0	5	675	77.5	7.557	44.2	2.869	1.020
5	SA	1.5	0	5	2000	33.3	8.339	38.5	2.777	0.897
6	CF	1.5	1	5	610	79.7	3.591	73.5	2.606	0.746
7	BF	1.5	0	7	1225	59.2	4.300	68.3	2.818	0.945
8	BS	1.5	1	7	300	90.0	7.164	47.1	2.853	1.003

### 3.2.2 Etude des réponses

#### Réponse 1 : Abattement Turbidité

L'analyse graphique des résultats portés en figure 7.a fait constater que la boue sèche permet un abattement important de la turbidité qui peut atteindre dans certains cas des valeurs de 90%. La boue sous sa forme fraîche a enregistré un abattement de la turbidité de 85% en présence de flocculant et de 59.2% en son absence, le flocculant permet une nette amélioration de la clarification en améliorant la formation et l'agrandissement des floccs. Comparé aux résultats obtenus par le chlorure ferrique (79.7 et 86.3%) et le sulfate d'aluminium (83.3 et 33.3%), on peut noter une nette compétitivité de la boue avec les réactifs conventionnels.



**Figure 7:** Etude graphique des effets des facteurs sur les réponses :  
 (a) Abat. Turbidité, (b) Abat DCO, (c) Décoloration à 277 nm et (d) Décoloration à 210 nm

Globalement, les résultats enregistrés par la boue sous ses deux formes ont montré des performances compétitives vis-à-vis de l'élimination de la turbidité en comparaison avec les résultats obtenus avec les réactifs conventionnels. L'abattement de la turbidité suit donc la séquence  $BS > SA > CF > BF$ .

#### Réponse 2 : Abatement de la DCO

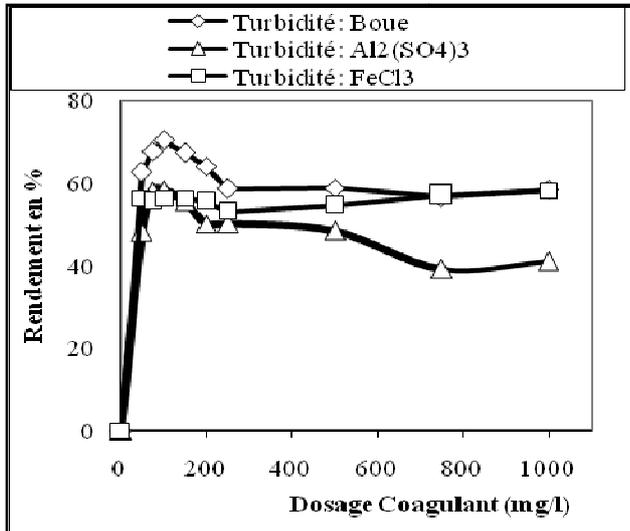
L'analyse graphique des résultats illustrés par la figure.7.b montre que le chlorure ferrique est très favorable pour la réduction de la DCO. La boue fraîche se positionne en second lieu et enregistre une performance voisine à celle obtenue avec le chlorure ferrique. La boue sèche et le sulfate présentent la même performance et varient en fonction de pH. Le meilleur abattement de la DCO est obtenu par le chlorure ferrique (71 à 73%). La boue fraîche s'approche des performances de  $FeCl_3$  et atteint 68.3% avec une dose de 1.5 g/L, en absence du flocculant à pH 7, contre uniquement 56.3 % avec une dose de 1 g/L en sa présence flocculant à pH 5. D'après le graphique, le flocculant n'a pas d'effet significatif sur l'élimination de la DCO, la différence est plutôt due à l'effet de la masse et du pH. La boue sèche a enregistré des taux similaires à ceux obtenus par le sulfate d'alumine. Le pH 7 favorise l'abattement de la DCO mieux que le pH 5. L'abattement de la DCO suit donc la séquence  $CF > BF > BS = SA$ .

#### Réponse 3 : Elimination de la coloration

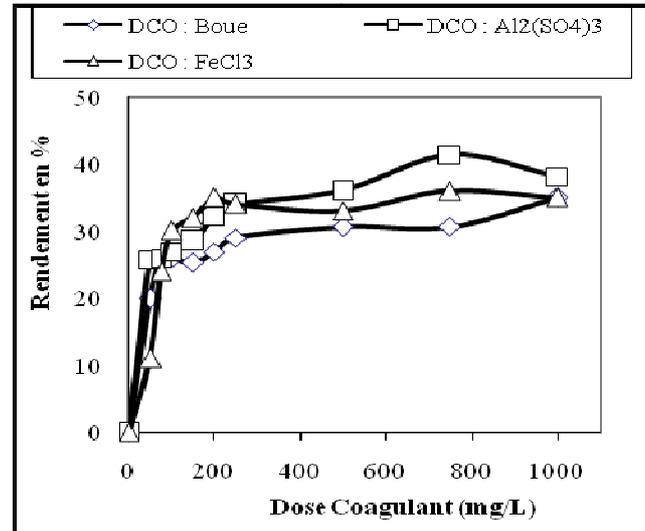
Le suivi de l'absorbance des margines a été effectué pour deux longueurs d'ondes 210 et 277 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Anthélie Data de marque Secomam). Ces deux longueurs d'ondes ont été choisies à partir du spectre d'absorption des rejets. Les tendances illustrées par la figure 7 (c) et (d), révèlent une évolution comparable pour les deux longueurs d'ondes. Aussi, on remarque que l'efficacité du traitement suit la séquence  $BS > BF > SA > CF$ . La différence observée pour le chlorure ferrique pourrait être due à la coloration de ce réactif. La boue sous ses deux formes a montré une compétitivité vis-à-vis des réactifs conventionnels testés. Les résultats obtenus pour l'élimination de la turbidité, DCO et coloration de l'effluent sont très encourageants vu les doses de boues utilisées qui ne dépassent pas 1.5 g/L. Les performances peuvent être améliorées par l'augmentation de la masse de boues utilisée et l'optimisation des conditions expérimentales surtout le pH.

### 3.2.3 Essai de validation

Les tests de validation ont été réalisés en faisant varier la dose en réactifs allant de 0.1à 1 g/L, en prenant un rejet de margine, trop chargé, de turbidité = 1100 NTU et DCO = 79 g/l. Les résultats obtenus en matière de réduction de la turbidité et de la matière organique sont représentés respectivement dans les figures ci-après :



**Figure 8 :** Elimination de la turbidité des margines, turbidité initiale = 1100 NTU



**Figure 9 :** Abattement de la DCO des margines, DCO initiale = 79 g/L

L'analyse des graphiques montre que les rendements obtenus par la boue sont significatifs et présentent une nette compétitivité comparés avec les réactifs conventionnels sachant qu'un dosage de 100 mg/L de boue est suffisant pour aboutir à un taux d'élimination maximale de la turbidité de 70 %. Les mêmes doses appliquées en sulfate d'aluminium et en chlorure ferrique ont engendré successivement des taux d'abattement de la turbidité de 59 et 56%. Les rendements relatifs à l'élimination de la DCO par la boue, le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique sont successivement de l'ordre de 26, 27 et 30 %. Ces rendements ont atteint un maximum de 35 % pour la boue, 38 % pour le sulfate d'aluminium et 35 % pour le chlorure ferrique pour un dosage de 1g /L.

### Etude de l'effet de pH

Afin de déterminer l'effet de pH et son comportement vis-à-vis de l'élimination de la turbidité et de la DCO, l'échantillon précédent a été traité par une dose de 100 mg/L en utilisant les différents réactif (CF, SA et BS) toute en procédant à la variation du pH de 4 à 9. Les résultats obtenus pour les trois réactifs sont illustrés dans la Figure 10. Ceci montre qu'avec l'optimisation du pH, on a une nette amélioration des rendements enregistrés en matière de l'élimination de la turbidité et de l'abattement de la DCO.

L'analyse des profils portés sur la Figure 10 montre que pour un meilleur rendement en matière de l'élimination de la turbidité, les pH optimaux des réactifs mis à l'essai sont voisins de la neutralité pour le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique et d'environ 8 pour la Boue Sèche.

Pour l'abattement de la DCO, ces pH sont de 6.5 à 7.5 pour le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique et de 7.5 à 8 pour la boue sèche.

Le traitement d'un rejet de margine par une dose de 100 mg/L des réactifs a permis de ramener le rejet à une faible turbidité résiduelle avec un abattement important de la matière organique.

Les rendements enregistrés en matière d'élimination de la turbidité après optimisation du pH sont de 93.5, 89.6 et 91.2 % successivement pour la boue hydroxyde, le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique. En ce qui concerne l'abattement de la DCO, ils sont respectivement de l'ordre de 49.4, 55.7 et 51.9%. Ces résultats sont comparables à ceux rapportés dans la littérature en utilisant des matériaux à base d'argile [28], de zéolite [29], un couplage coagulation par le chitosane et photocatalyse [30], le procédé d'électrocoagulation [31].

L'intérêt de la réutilisation des boues hydroxydes en tant de matériaux dépolluant de rejet industriel telles que les margines a été confirmé par les résultats enregistrés. Cette réutilisation peut avoir un double avantage, environnemental par la valorisation de sous produits et la lutte contre la pollution industrielle et économique

suite au retour de l'investissement par le remplacement en partie des réactifs de coagulation et d'adsorption par les boues. La contribution des boues dans le domaine de traitement des rejets issus de l'industrie oléicole montre une compétitivité vis-à-vis des réactifs classiques. L'adoption de cette solution peut générer des économies, en matière de réactifs (sulfate d'aluminium, chlorure ferrique et charbon actif...), qui pourraient être importantes selon la dimension de l'unité industrielle et le volume du rejet généré par cette industrie.

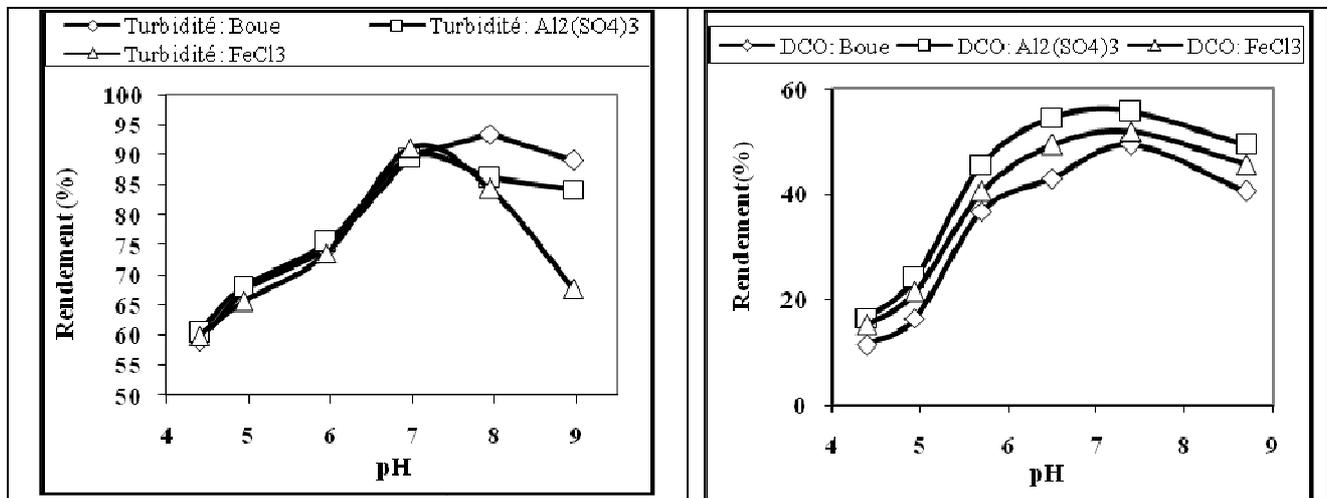


Figure. 10 : Effet de pH sur l'élimination de la turbidité et de la DCO des margines. Masse de boue = 100 mg/L, turbidité initiale = 1100 NTU et DCO initiale = 79 g/L.

## Conclusion

La production de l'eau potable s'accompagne généralement de la génération des sous-produits qui sont les boues hydroxydes. La caractérisation physico-chimique et minéralogique des boues montre qu'elles sont constituées essentiellement des composés suivants : SiO<sub>2</sub> (45.05 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25.93 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7.84 %), CaO (3.79 %), MgO (3.79 %) et K<sub>2</sub>O (3.81 %).

La détermination du pouvoir dépolluant des boues vis-à-vis de rejets industriels ainsi que l'évaluation de leur effet coagulant et adsorbant se manifeste par leur capacité à réduire la pollution des margines issus de l'industrie oléicole. Le suivi des caractéristiques essentielles du rejet (abattement de la turbidité, abattement de la DCO et de la coloration) a montré des résultats encourageants et prometteurs. Les performances enregistrées ont montré une nette compétitivité avec les réactifs conventionnels. L'introduction de la boue, uniquement à un dosage de 100 mg/L à pH optimal est suffisante pour atteindre des rendements, importants en termes de réduction de la charge du rejet, de l'ordre de 93.5 % pour l'élimination de la turbidité, 49.4 % pour l'abattement de la DCO et une bonne décoloration.

La réintroduction de ces boues dans le domaine de la dépollution des rejets industriels pourrait être très prometteuse de par leur originalité, leur disponibilité et la facilité des conditions d'exploitation à mettre en place ainsi que l'économie qu'elles peuvent générer surtout pour les petites et moyennes entreprises.

## Références

1. Razali M., Zhao Y.Q., Bruen M., *Sep. Purif. Technol.* 55 (2007) 300.
2. Yang Y., Zhao Y.Q., Kearney P., *Chem. Eng. J.* 36 (2008) 108.
3. Makris K. C., Harris W. G., O'Connor G. A., Obreza T. A., *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 6590.
4. Makris K. C., Harris W. G., O'Connor G. A., Obreza T. A., Elliott H.A., *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 4280.
5. Dayton E. A., Basta N. T., Jakober, C. A., Hattey J. A., *J. Am. Water Works Assoc.* 95 (2003) 151.
6. Novak J. M., Watts D., W. *Soil Sci.* 169 (2004) 206.
7. Babatunde A. O., Zhao Y. Q., Burke A. M., Moris M. A., Hanrahan J. P., *Environ. Pollut.* (2009) 1.
8. Miller M. L., Bhadha J. H., O'Connor G. A., Jawitz J. W., Jennifer M., *Chemosphere* 83 (2011) 978.
9. Zifu L., Nan J., Fengfu W., Zhen Z., *Ecol. Eng.* 53 (2013) 165.
10. Dibyendu S., Markis K. C., Vandanapu V., Datta. R., *Environ. Pollut.* 146 (2007) 414.

11. Benlalla A., Elmoussaouiti M., Cherkaoui M., Ait hsain L., Assafi M., *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (6) (2015) 1692.
12. Hovsepyan A., Bonzongo J. C., *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 73.
13. El-Abbassi A., Kiai H., Raiti J., Hafidi A., *J. Clean. Prod* 65 (2014) 432.
14. Driouche M., Le Mignot V., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Pauss A., Memeri N., *Desalination* 169 (2004) 81.
15. Al-Malah K., Azzam M. O. J., Abu Lail N. I., *Sep. Purif. Technol.* 20 (2000) 225.
16. Khoufi S., Aloui F., Sayadi S., Proceedings of the International Conference on Wastewater Treatment and Reuse Adapted to Mediterranean Area (WATRAMA) (2000) 85.
17. Achak M., Ouzzani N., Yaacoubi A., Mandi L., *Rev. Sci. Eau* 21 (2008) 53.
18. Khoufi S., Feki F., Sayadi S., *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 58.
19. Bouhssine I., Tazi A., Azzi M., *J. Mater. Environ. Sci.*, 4 (3) (2013) 354.
20. ONEE : Branche-eau, Recueil des statistiques, Usine de Production d'Eau Potable de la ville de Marrakech-Maroc. (2014).
21. Larif M., Soulaymani A., Elmidaoui A., *J. Mater. Environ. Sci.*, 4 (3) (2013) 432.
22. Rodier J., Legube B., Merlet N., L'Analyse de l'Eau, 9<sup>ème</sup> Edition, DUNOD (2009) Paris.
23. Leon y Leon C. A., Radovic L. R., Chemistry and physics of carbon 24 (1994) 213 Marcel Dekker, New York.
24. Velo-Gala I., López-Peñalver J. J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., *Carbon* 67 (2014) 236.
25. Goupy J., 5<sup>ème</sup> Edition, DUNOD (2013) Paris.
26. Khalfaoui A., Kacim S., Hajjaji M., *Bulletin of the European Ceramic Society* 26 (2006) 161.
27. Madejova J., Komadel P., *Clays Clay Miner.* 49 (2001) 410.
28. Manju C. S., Naranayan Nair V., Lalithambika M., *Clays Clay Miner.* (2001) 49(4) 355-369.
29. Aly A. A., Hasan Y. N. Y., Al-Farraj A. S., *J. Environ. Manage* 145 (2014) 341.
30. Rizzo L., Lofrano G., Grassi M., Belgiorno V., *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 648.
31. Hanafi F., Assobhei O., Mountadar M., *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 807.

(2015) ; <http://www.jmaterenvironsci.com>