

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة باجي مختار- عنابة



UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERISTY

Faculté des Sciences
Département de Chimie

THESE

Présentée en vu de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCE
Spécialité
Chimie analytique

*« Décontamination électrocinétique d'une boue
d'eau potable contenant de l'aluminium »*

Par
CHERIFI Mouna

Directeur de thèse :	Hazourli Sabir	Pr. Université de Annaba
Président :	Delimi Rachid	Pr. Université de Annaba
Examineurs :		
	HADJEL Mohamed	Pr.Université USTO-MB Oran
	KAMECHE Mostefa	Pr.Université USTO-MB Oran
	SEHILI Tahar	Pr. Université de constantine
	GHORAB Faouzi	Mc.Université de Annaba
Invité :	LECLERC J.P	Directeur adjoint LRGP, ENSIC Nancy

Anneé 2013

Résumé

Le traitement électrocinétique appelé souvent « electromigration » est une technologie émergente de dépollution des sols ou des boues industriels, par l'application d'un champ électrique. Cette technique a prouvé son efficacité dans la décontamination des composés organiques et métalliques. La méthodologie a nécessité la caractérisation de la boue, issue d'un traitement classique d'eau potable, ainsi que l'installation d'une cellule d'electromigration en verre, ouverte pour simuler les conditions naturelles.

Les résultats de caractérisation, ont montré, que cette boue, ne présente pas de toxicité apparente, surtout pour les métaux lourds. Cependant des teneurs très élevées en aluminium (164g/Kg de boue sèche) ont été décelées.

Le traitement de la boue est devenu alors primordial. L'optimisation du traitement d'electromigration choisi, a nécessité deux série d'essais ; la première à pH libre et la seconde à pH contrôlé avec les acides acétique, citrique et l'EDTA.

Les résultats de l'influence de plusieurs paramètres (temps de traitement, potentiel appliqué etc) sur le procédé, ont montré que le pH est un paramètre clé. En effet, un pH libre, limitait la migration cathodique de l'aluminium ; les pH de la boue en zone proche de la cathode sont supérieurs à 10 ; ils favorisaient les phénomènes de précipitation des espèces complexées négatives ainsi que l'espèce neutre $\text{Al}(\text{OH})_3$. Par contre, avec des pH contrôlés, le pH cathodique, est plus acide ; un taux de récupération d'environ 57% d'aluminium est atteint avec l'acide acétique à 0,1M. L'élévation du potentiel appliqué à 15V, a amélioré le rendement à 86%, au détriment d'une énergie plus importante à environ 1000Kw/Kg de boue.

Une éventuelle application industrielle, nécessiterait de trouver un compromis entre le potentiel appliqué, la consommation d'énergie et le coût du procédé de traitement.

Mots clés : Electromigration, Boue de traitement des eaux, Aluminium, solutions catholytes acides, EDTA.

Abstract

The electrokinetics treatment often called electromigration is an emerging technology for decontamination of soil and industrial sludges, by the application of an electric field. This technology is efficient in the decontamination of organic and metallic compounds. The methodology has required characterization of sludge issued from the classical treatment of drinking water, as well as the installation of an open electromigration cell made of glass, to simulate natural conditions.

The characterization results, have showed, that the sludge has no apparent toxicity, especially for heavy metals. However, very high levels of aluminum were detected (160g/kg weigh sludge).

The treatment of sludge has become so important. The optimization of the chosen treatment 'electromigration', has required two series of tests; the first one is with a free pH and the second one is with controlled pH respectively with acetic acid, citric acid and EDTA.

The results of several parameters influences (time of treatment, applied potential etc.) on the process have showed that pH is a key parameter. In fact, a free pH limited the cathodic migration of aluminum; the sludge's pHs near the cathode are superior to 10; they favored the precipitation phenomena of complexed negative species as well as the neutral specie $\text{Al}(\text{OH})_3$. However, with the controlled pH, the cathodic pH is more acid, a rate of recuperation of aluminum around 57% is reached with the acetic acid with 0.1 M. the increasing applied potential to 15 volt has improved the efficiency to 86%, in detriment of an important energy consumption which is around 1000 Kw/Kg of weigh sludge.

An eventual industrial application will require finding a compromise between the applied potential, the consumed energy and of the process cost.

Key words: Electromigration, water treatment sludge, Aluminium, Acid catholyte solutions, EDTA.

ملخص

المعالجة الكهروحرركية والتي يطلق عليها "الهجرة الكهربائية" هي تكنولوجيا ناشئة لمعالجة الأتربة والأوحال الصناعية بتطبيق حقل كهربائي. أثبتت هذه التقنية فعاليتها في إزالة المركبات العضوية والمعدنية. استلزمت المنهجية دراسة خصائص الوحل الناجم عن معالجة مياه الشرب فضلا عن تركيب خلية زجاجية مفتوحة للهجرة الكهربائية لمقاربة الشروط الطبيعية .

أظهرت دراسة خصائص الوحل أن هذا الأخير لا يحتوي على مواد سامة خاصة فيما يخص المعادن الثقيلة لكن توجد كميات معتبرة من الألمنيوم.

أصبح إذن معالجة الوحل في غاية الأهمية. تطلبت المعالجة الكهربائية المثلى إجراء سلسلتين من التجارب الأولى عند pH حر والثانية عند pH مرافق باستعمال الحمض : الخل، ستريك و EDTA.

أظهرت نتائج تأثير العديد من المقاييس (مدة المعالجة، فرق الكمون المطبق الخ...) على التقنية أن الـ pH هو مقياس مفتاحي. في الواقع pH حر يقلل من الهجرة المهبطية للألمنيوم، ساعدت قيم pH الوحل في المنطقة المجاورة للمهبط و التي كانت أكبر من 10 على ظاهرة ترسب العناصر السالبة و كذلك تشكل العنصر المحايد $Al(OH)_3$. بالمقابل ، بمراقبة الـ pH ، المهبط أكثر حموضة ، نسبة الألمنيوم المسترجعة و المقدرة بـ 57 % تحققت مع حمض الخل 0,1 مول / لتر رفع فرق الكمون المطبق إلى 15 فولط ، حسن مردودية استرجاع الألمنيوم إلى 86 % على حساب طاقة كهربائية مستهلكة أكبر 1000 من كيلو واط/ كغ وحل جاف.

احتمال تطبيق هذه التقنية صناعيا ، يستلزم إيجاد حل وسط بين فرق الكمون المطبق ، الطاقة المستهلكة و تكلفة المعالجة.

كلمات دالة : الهجرة الكهربائية ، وحل المياه المعالجة ، الألمنيوم ، محاليل مهبطية حمضية، EDTA

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels (LTEVDI) de l'université de Badji Mokhtar (Annaba) en collaboration avec le laboratoire Réactions et Génie des procédés (LRGP) de l'ENSIC de Nancy.

*En premier lieu, je tiens à remercier vivement le Professeur **Hazourli Sabir** d'avoir suivi mes travaux en tant que directeur de thèse. Je lui exprime ma reconnaissance pour ses conseils, et sa précieuse aide pour publier la première partie de ce travail de thèse. Je le remercie également pour tous les efforts qu'il a mis pour la rédaction de cette thèse.*

*Je tiens à témoigner ma grande reconnaissance à Mr : **Jean Pierre Leclerc** (Directeur adjoint de LRGP) et Mr : **François Lapique** (Directeur de recherche CNRS), de m'avoir accueilli au sein de leur groupe et qui ont mis à ma disposition tous les moyens techniques pendant mes stages d'études. Tous mes remerciements vont à eux pour leur aide dans la finalisation de ma deuxième publication.*

Mes remerciements vont également aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'avoir accepté de juger ce travail :

- Monsieur **DELIMI Rachid** (Professeur à l'université d'Annaba), qui a accepté de présider ce jury malgré ses occupations et responsabilités.*
- Monsieur **KAMECH Mostefa et Hadjel Mohamed** (Professeurs à l'université d'Oran) qui ont bien voulu examiner ce travail de thèse.*
- Monsieur **SEHILI Taher** (Professeur à l'université de Constantine), qui me fait l'honneur de faire partie de mon jury.*
- Monsieur **GHORAB Faouzi** (Maître de conférences à l'université d'Annaba), qui a accepté de critiquer le présent travail de thèse.*

*Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres du laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels, sans oublier une pensée à la défunte : **BOUAKLINE Houda**.*

J'adresse mes vifs remerciements à mes ex- collègues et amies à l'université de Laghouat, dans laquelle j'ai bénéficié de stages d'études, qui m'ont permis d'avancer ce travail de thèse.

*Je ne saurai oublier tous les membres de ma famille qui m'ont soutenu et qui m'ont aidé dans les moments difficiles, mes amies de longues dates, je pense surtout à **BESNSEDDIK Chafia, OUCHEFOUNI Sihem, AMIRECHE Radia et MAHMAH Nadjeh** .Merci pour vos encouragements et votre amour.*

Merci à tous ceux qui, par leur enseignement, leur soutien, leur conseil ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Liste des Tableaux

N ^o	Légende	page
Chapitre -I-		
1	Valeurs limites en aluminium recommandées en France	13
2	Méthodes spectrophotométriques d'analyse de l'aluminium dans les eaux	15
Chapitre -III-		
3	Etudes électrocinétiques précédentes à l'échelle du laboratoire	25
4	Démonstrations électrocinétiques pilotes et sur champ	27
5	Valeurs absolues des coefficients de diffusion et de mobilité ionique pour quelques ions à une dilution infinie à 20 ^o C	33
Chapitre -IV-		
6	Essais d'electromigration réalisés au laboratoire	50
Chapitre -VI-		
7	Caractéristiques physico-chimiques de la boue étudiée.	51
8	Equilibre acido-basique d'espèces d'Al (III) avec les valeurs correspondantes de pK _a	55
9	Equilibre de complexation d'espèces d'Al (III) et leurs valeurs correspondantes de pK _a	56
10	Description qualitative dans la cellule en fin d'essai d'electromigration avec 0,1 M d'acide acétique à la cathode, 10 V appliqué: valeurs de pH, l'importance des concentrations locales d'Al(III), la forme chimique et la direction de migration. Pour les ions Al non complexés, x = 1 ou 2 et x + y = 3	66
11	Description qualitative dans la cellule en fin d'electromigration avec l'acide citrique 2M dans le compartiment cathodique, 10 V: valeurs de pH, l'importance des locales d'Al (III), la forme chimique et la direction de migration. Pour les ions Al non complexés, x = 1 ou 2 et x + y = 3	66
12	Description qualitative dans la cellule en fin d'essai d'electromigration avec 0,1 M d'EDTA à la cathode, 10 V appliqué: valeurs de pH, l'importance des concentrations locales d'Al(III), la forme chimique et la direction de migration.	72

Liste des Figures

N ^o	Légende	page
Chapitre -I-		
1	Abondance des éléments chimiques dans la croûte terrestre.	3
2	Diagramme de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH	6
3	Espèces ioniques et moléculaire de l'aluminium dans l'eau	6
4	Distribution des espèces d'aluminium et effet de pH en solution d'aluminium et de matière organique (acide fulvique),	8
Chapitre -II-		
5	Principe de fonctionnement de l'électrodécontamination	29
Chapitre -IV-		
6	Schéma de la chaîne de traitement d'eau potable « Chaiba-Annaba »	37
7	Montage expérimental d'électromigration	43
8	Configuration des complexes EDTA-métal	48
Chapitre -V-		
9	Spectres d'analyse d'EDAX de la boue étudiée	53
10	Micrographie de l'état de surface des particules de boue de 5 à 200um.	54
11	a) diagramme de spéciation du système Al(III)-acide acétique. b) diagramme de spéciation du système Al(III)-acide. c) diagramme de spéciation du système Al(III)-EDTA	57
12	Influence du rapport solide/liquide sur l'électromigration de l'aluminium (pour :75/75 et 75/100)	58
13	Variation du pH _{anodique} et cathodique durant électromigration de l'aluminium (Rapport 75 /75 et 100/100)	60
14	Variation d'intensité du courant durant l'électromigration de l'aluminium (Rapport 75 /75 et 100/100)	60
15	Influence du temps de traitement sur l'électromigration de l'aluminium (pour : 10, 20 et 30 jours)	61
16	Variation du pH _{anodique} et cathodique durant l'électromigration de l'aluminium (pour 10, 20 et 30 jours)	61
17	Contrôle de courant durant électromigration (pour : 10, 20 et 30 jours)	62
18	Effet de la température sur l'électromigration de l'aluminium (pour : 10, 20, 35 °C)	62
19	Variation du pH _{anodique} et cathodique durant l'électromigration de l'aluminium (pour 10°, 20° et 35°)	63
20	Contrôle de courant durant l'électromigration de l'aluminium (pour : 10°, 20° et 35° C)	63
21	Effet du pH contrôlé par des acides introduits à la cathode sur l'électromigration de l'aluminium (ddp=10V)	65

22	Effet du pH contrôlé par des acides introduits à la cathode sur l'électromigration de l'aluminium (ddp=15V)	66
23	Spectres d'analyse des dépôts formés lors des essais d'electromigrattion a)CH ₃ COOH 2M à 10V, b) CH ₃ COOH 2M à 15V, c) Acide citrique 2M à 15V	67
24	Contrôle de courant durant électromigration à pH contrôlé par l'ajout d'acides à la cathode a) ddp=10V, b) ddp=15V	68
25	Variation du pH _{cathodique} durant électromigration à pH contrôlé par l'ajout d'acides à la cathode a) ddp=10V, b) ddp=15V	70
26	Effet du pH contrôlé en présence d'EDTA à la cathode et mélangé avec la boue sur l'electromigration de l'aluminium	71
27	Contrôle de courant durant electromigration à pH contrôlé en présence d'EDTA à la cathode et mélangé avec la boue	72
28	Variation du pH cathdique durant electromigration à pH contrôlé en présence d'EDTA à la cathode et mélangé avec la boue	73
29	Consommation d'énergie calculée pour tous les essais d'electromigration	74

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : L'ALUMINIUM	
I.1 ORIGINE	3
I.2 PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES	4
I.2.1 Propriétés physiques	4
I.2.2 Propriétés chimiques	4
I.2.2.1 Spéciation de l'aluminium	4
I.2.2.2 Les complexes de l'aluminium	7
I.3 PRINCIPALES SOURCES D'EXPOSITIONS ET TOXICITE	8
I.3.1 Principales sources d'exposition	8
I.3.1.1 Air	8
I.3.1.2 Alimentation	9
I.3.1.3 Eau	9
I.3.1.4 Produits de santé	9
I.3.2 Toxicité de l'aluminium	10
I.3.2.1 Organismes aquatiques	11
I.3.2.2 Végétaux	11
I.3.2.3 Homme	11
I.4 NORME ET REGLEMENTATION	12
I.5 METHODES D'ANALYSE DE L'ALUMINIUM	14
CHAPITRE II : LES BOUES DE TRAITEMENT DES EAUX	
II.1 DEFINITION D'UNE BOUE DE TRAITEMENT DES EAUX	16
II.2 PROBLEMATIQUE DES BOUES	16
II.3 COMPOSITION ET TRAITEMENT DES BOUES RESIDUAIRES	16
II.3.1 Composition	16
II.3.1.1 Matière organique	17
II.3.1.2 Eléments fertilisants et amendements	17
II.3.1.3 Contamination chimiques inorganiques et organiques	17

II.3.4 Les micro-organismes pathogènes	17
II.3.2 Les différentes filières de traitement	18
II.3.2.1 La stabilisation des boues	18
II.3.2.2 Réduction de la teneur en eau des boues	18
II.3.2.3 Les traitements d'hygiénisation	19
II.3.3 Elimination finale des boues de traitement des eaux	19
II. 3.3.1 L'incinération	20
II.3.3.2 La mise en décharge	20
II.3.3.3 L'épandage	20
II.4 UTILISATION DES BOUES DE TRAITEMENT DES EAUX	21
II.5 DECONTAMINATION DES BOUES DE TRAITEMENT DES EAUX POLLUEES PAR LES METAUX	21
II.6 NORMES ET REGLEMENTATIONS SUR LES BOUES DE TRAITEMENT DES EAUX	22
CHAPITRE III : TRAITEMENT ELECTROCINETIQUE	
III.1 INTRODUCTION	24
III.2 BREF APERÇU SUR LES TRAVAUX ELECTROCINETIQUES REALISES	24
III.2.1 Etudes réalisées à l'échelle du laboratoire	24
III.2.2 Démonstrations pilotes et sur champs	26
III.3 PRINCIPE DE L'ELECTROMIGRATION	28
III.4 LES DIFFERENTS PHENOMENES MIS EN JEU	29
III.4.1 Electrolyse de l'eau	29
III.4.2 Electro-osmose	30
III.4.3 Electromigration	31
III.4.4 Electrophorèse	33
III.4.5 Diffusion	34
III.5 RENDEMENT CHIMIQUE ET FARADIQUE	34
III.6 AVANTAGES ET INCONVENIENTS DU PROCEDE ELECTROCINETIQUE	35
CHAPITRE IV : MATERIEL ET METHODES	
IV.1 IDENTIFICATION DE LA BOUE ETUDIEE	37
IV.1.1 Localisation et prélèvement	37

IV.1.2 Préparation de l'échantillon	38
IV.2 ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE LA BOUE	38
IV.2.1 Répartition granulométrique	38
IV.2.2 Détermination de l'humidité résiduelle	38
IV.2.3 pH et conductivité	39
IV.2.4 Capacité d'échange cationique (CEC)	39
IV.2.5 Teneur en carbone organique	40
IV.2.6 Teneurs en cations (Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++}) échangeables et en quelques anions	40
IV.2.7 Analyse minéralogique	41
IV.2.8 Détermination des teneurs totales des métaux	41
IV.3 ESSAIS D'ELECTROMIGRATION	42
IV.3.1 Montage expérimental	43
IV.4 PARAMETRES ETUDIES DANS LE PROCEDE D'ELECTROMIGRATION	43
IV.4.1 Le rapport : solide/liquide	44
IV.4.2 Température	44
IV.4.3 Temps de traitement	44
IV.4.4 pH	45
IV.4.4.1 Agents acides introduits à la cathode	45
IV.4.4.2 Agent chélatant introduit à la cathode et mélangé avec la boue	46
IV.4.5 Potentiel appliqué	49
CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION	
V.1 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA BOUE ETUDIEE	51
V.2 SPECIATION DE Al(III) DANS DES SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES	55
V.3 RESULTATS D'ELECTROMIGRATION DE L'ALUMINIUM	58
V.3.1 Influence du rapport solide/liquide sur l'electromigration de l'aluminium	58
V.3.2 Effet du temps de traitement sur l'electromigration de l'aluminium	60
V.3.3 Effet de la température sur l'electromigration de l'aluminium	62
V.3.4 Electromigration de l'aluminium à pH contrôlé	64
V.3.4.1 pH contrôlé en présence d'acide acétique et citrique à la cathode	64
V.3.4.1.1 suivi du courant en présence d'acide acétique et citrique à la cathode	68

V.3.4.1.2 Suivi du pH _{cathodique} à pH contrôlé en présence d'acide acétique et citrique à la cathode	69
V.3.4.2 pH contrôlé en présence d'EDTA à la cathode et mélangé avec la boue	70
V.4 LA CONSOMMATION ENERGETIQUE	73
CONCLUSION GENERALE	76
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	78
ANNEXES :	
Annexe 1 : Teneurs limites réglementaires en éléments-traces métalliques et composés-traces organiques des boues d'épuration municipales dans l'Union Européenne et en France (en mg/kg de MS)	88
Annexe 2 : Normes québécoises sur les boues de traitement des eaux	89
Annexe 3 : Complexation de l'aluminium par les citrates	90

Introduction Générale

Les différentes activités industrielles : sidérurgie, pharmacologie, traitement des eaux etc ; génèrent des déchets de production qui peuvent être liquides et/ou solides. Selon le type d'activité industrielle, les déchets peuvent contenir des contaminants métalliques (métaux lourds), organiques (pesticides, herbicides), organométalliques ou autres.

Le traitement de ces polluants est impératif, compte-tenu de leurs graves incidences sur la santé humaine, animale et végétale (**Ayoub et Merhebi, 2002**).

Par exemple, dans le traitement des eaux et quel que soit le procédé utilisé, une production de boue est à prévoir. Ces boues peuvent contenir des contaminants chimiques à de très grandes concentrations par rapport aux eaux usées (**Klöpffer, 1996**), ainsi que de produits de traitement. On peut citer comme produits: les sels d'aluminium ou de fer utilisés en coagulation-floculation (**Can et al, 2003., Chu, 1999., Chu, 2001**), des produits de métabolisation et des corps microbiens résultant des traitements biologiques (digestion, stabilisation) (**Jarde et al, 2003**) etc. Cette présence de produits dans les boues n'est pas sans danger ; elle pose un problème majeur d'ordre écotoxicologique. Donc, les boues doivent subir un traitement préalable avant leur utilisation en agriculture (**Garrec et al, 2003**) ou autres.

Plusieurs méthodes de dépollution des boues, sont déjà testées ; elles sont chimiques (**logan, 1985**), thermiques (**Ramachandran et Kikukawa, 2002**), lixiviation etc. Toutes ces méthodes demandent dans beaucoup de cas des moyens techniques et financiers importants (**wong et Henry, 1984**).

Dans cette étude, nous examinons un procédé électrocinétique reconnu peu coûteux, nommé électrodépollution ou électroremédiation, il utilise un courant électrique qui circule entre deux électrodes inattaquables. Cette technique a été le sujet de nombreuses études, notamment l'aspect fondamental et la modélisation des phénomènes mis en jeu (**Acar et Alshawabkeh, 1996., Baraud et al, 1997**). Son application, concernant plusieurs types de polluants (métaux, HAP) sur des matrices diverses tels que du bois, des argiles, des sols industriels et récemment des boues de station d'épuration, a également été étudiée (**Krishna et al, 2002., Ozge et al, 2009**). L'électrodécontamination est une technique qui n'a encore reçu que peu d'applications au stade pilote ou sur le terrain, et qui n'a, a priori, jamais été appliquée à des boues d'eau potable contenant une forte teneur en aluminium produite après un traitement de clarification d'une eau de surface, utilisant le sulfate d'alumine comme coagulant.

La mise en évidence de la toxicité de l'aluminium est récente, la forme monomère étant la plus toxique (**Pyrzynska et al, 1999**). L'aluminium est un élément dangereux pour

l'homme (**Jaudon M.C., 1991**) et l'environnement (**Boudot et al, 1994**). **Foy (1998)** et **Huang (1984)**, ont montré que l'aluminium peut limiter la fertilité des sols acides ainsi que le développement des plantes.

C'est dans le laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels (Annaba) en collaboration avec le laboratoire de réactions et génie des procédés (Nancy) qu'il a été mis en place les moyens techniques et financiers, pour donner des solutions à cette problématique, dont le but principal est la mise en œuvre du procédé électrocinétique pour la décontamination d'une boue d'eau potable contenant une forte teneur en aluminium.

Après une caractérisation de la boue, qui a nécessité la mise en place de différents protocoles expérimentaux, toutes les conditions analytiques de minéralisation, d'extraction et de mesure de l'aluminium, ont été suivies avec précaution.

Pour la partie décontamination électrocinétique de la boue de son aluminium, elle a été abordée par la réalisation de deux séries d'essais ; la première série à pH libre et la seconde à pH contrôlé par les acides acétique, citrique et l'EDTA. Les conditions opératoires (effet : pH, temps de l'essai, température etc) ont été fixées de telle manière à obtenir un maximum de transfert d'aluminium vers le compartiment cathodique.

CHAPITRE -I-
L'ALUMINIUM

I.1. ORIGINE

L'aluminium (du latin alumen, qui signifie « léger ») est l'élément métallique le plus abondant et le troisième constituant de l'écorce terrestre. Il représente (8,1%) de son poids après l'oxygène (46,6%) et le silicium (28%) (**Figure 1**). A l'état naturel, l'aluminium n'est jamais retrouvé sous forme de métal : très réactif il est toujours combiné à d'autres éléments. Les composés les plus fréquents sont les oxydes (alumine) et hydroxydes provenant essentiellement de la bauxite, les silicates provenant de l'argile et des micas, et des formes hydrosolubles complexées aux sulfates (alun), nitrates, chlorures en présence de matière organiques dissoutes.

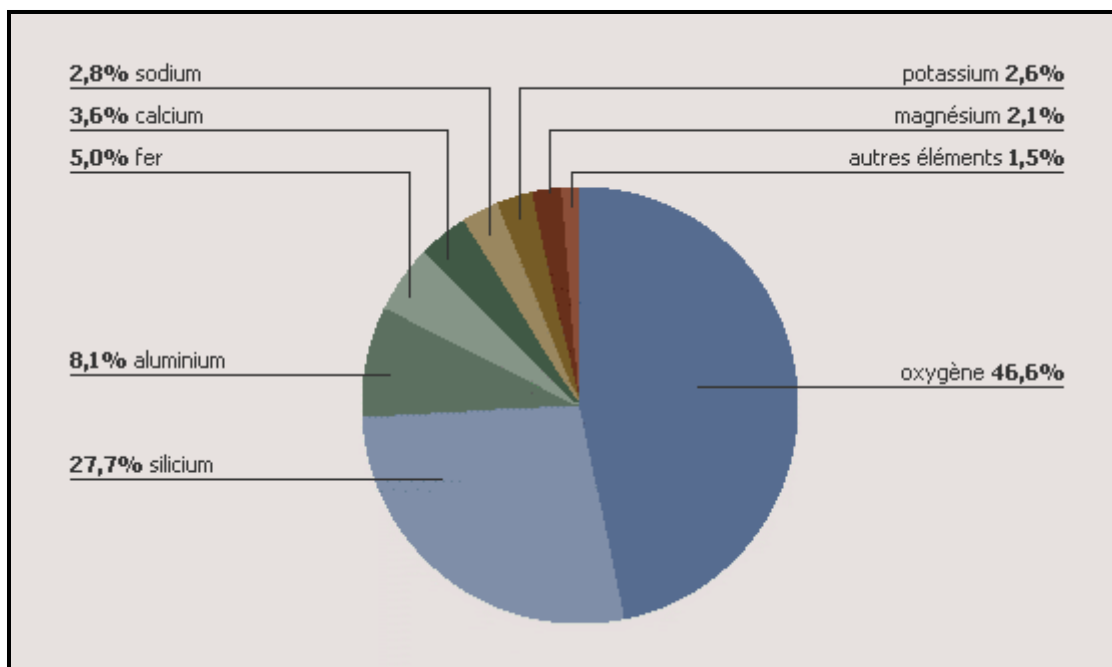


Figure1: Abondance des éléments chimiques dans la croûte terrestre.

Composant fondamental des roches du sol, l'aluminium est un constituant naturel des eaux souterraine et de surface. Les plus fortes concentrations en aluminium se trouvent dans les eaux de drainage des régions soumises aux pluies acides, où l'acidité des roches facilite la mobilisation de l'aluminium à partir du sol. L'aluminium est également présent sous forme de particules de poussières dans l'air, les silicates d'aluminium contribuant pour une large part aux teneurs de ces poussières provenant du sol. L'aluminium métal est extrait de la bauxite, minéral qui doit son nom à son lieu de découverte par Pierre Berthier en 1821 : la commune des box-de-Provence en France. Ce minéral d'oxyde d'aluminium hydraté contient en majeure partie de l'alumine (Al_2O_3). L'alumine composé très dur ayant l'aspect d'une fine

poudre blanche, est tout d'abord isolé de la bauxite par un processus chimique permettant l'élimination des impuretés. L'aluminium métal est ensuite obtenu par électrolyse de l'alumine mélangé à la cryolite (AlF_3 , 3NaF). Les entreprises d'électrolyse vendent l'aluminium sous la forme de plaques, de blocs d'extrusion et de lingots. Cristallisée, l'alumine constitue également le corindon, pierre très dure, qui, colorée par des oxydes métalliques, est connue sous les noms de rubis, saphir, topaze, etc.

I.2 PROPRIETES PHYSICOCIMIQUES

I.2.1 Propriétés physiques

La masse atomique de l'aluminium est de 26,98. Son nombre atomique de 13 et sa densité de 2,7. Son point de fusion est de 660°C et son point d'ébullition de 2467°C . L'aluminium comme tout élément de la famille du bore possède trois électrons de valence. Il s'agit d'un métal amphotère qui réagit avec les acides (chlorhydrique, perchlorique, sulfurique) et les bases fortes (**Schaller et al, 2011**). L'aluminium est un métal gris argenté, brillant, qui présente des propriétés physicochimiques particulièrement intéressantes : basse densité, grande malléabilité, grande ductilité, bonne conductivité électrique et chimique, résistance à la corrosion, à la traction. Il est trois fois léger que l'acier. Il ne s'altère pas au contact de l'air en raison de la formation d'une couche protectrice d'alumine en surface, ce qui le rend très résistant à la corrosion de l'air mais aussi de l'eau. Il est de plus totalement recyclable.

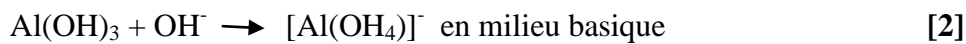
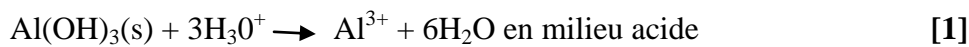
I.2.2. Propriétés chimiques

I.2.2.1. Spéciation de l'aluminium

L'aluminium est présent dans les eaux naturelles sous formes de micro-poussières, de particules d'argile insolubles en suspension, de sels solubles et insolubles. Toutes ces formes de l'aluminium sont présentes dans les eaux de percolation à travers les sols. L'aluminium en solution influence fortement la qualité chimique et biologique des solutions de sol et des eaux de surface. Différentes formes de l'aluminium peuvent être retrouvées dans les eaux naturelles (**Rosin et al, 1990**).

Le pH est l'un des facteurs qui déterminent cette forme. par exemple, l'acidité entraîne une dissolution et un transport des formes salines de l'aluminium en solution, qui sont adsorbées

par les végétaux et les animaux (Cathalifaud et al, 1997). Pour des solutions aqueuses contenant de faibles concentrations de composés organiques dissous, tels les acides humiques et fulviques, la courbe d'évolution de l'aluminium dissous en fonction du pH est représentée sur la Figure 2. D'après cette courbe, on peut remarquer que le minimum de solubilité se situe approximativement au pH 6,5 ; ce pH a été confirmé par Yilmaz et Coll (2007). Le précipité d'hydroxyde d'aluminium Al(OH)_3 solide, est l'espèce prédominante à des pH se situant entre 5,2 et 8,8 alors qu'à des pH supérieurs à 9, l'espèce prédominante est le Al(OH)_4^- , qui est soluble (Martell et Motkaitis, 1989). Al(OH)_3 (s) est un hydroxyde amphotère peu soluble qui se dissocie suivant les réactions :



La solubilité de l'aluminium augmente aussi à des pH très acides en raison de la formation de $\text{Al(OH}_2)^+$, Al(OH)^{2+} et de $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ souvent abrégé en Al^{3+} et parfois appelé aluminium libre. A pH 4,6, la forme Al^{3+} est largement prédominante, le pourcentage de Al^{3+} est de 82,7%, celui des ions Al(OH)^{2+} de 13,8% et les formes Al(OH)_2^+ et Al(OH)_3 chacune de 1,7% de la concentration totale en Al (Cathalifaut et al, 1997). La Figure 3 schématise convenablement l'ensemble des formes des espèces de l'aluminium en solution.

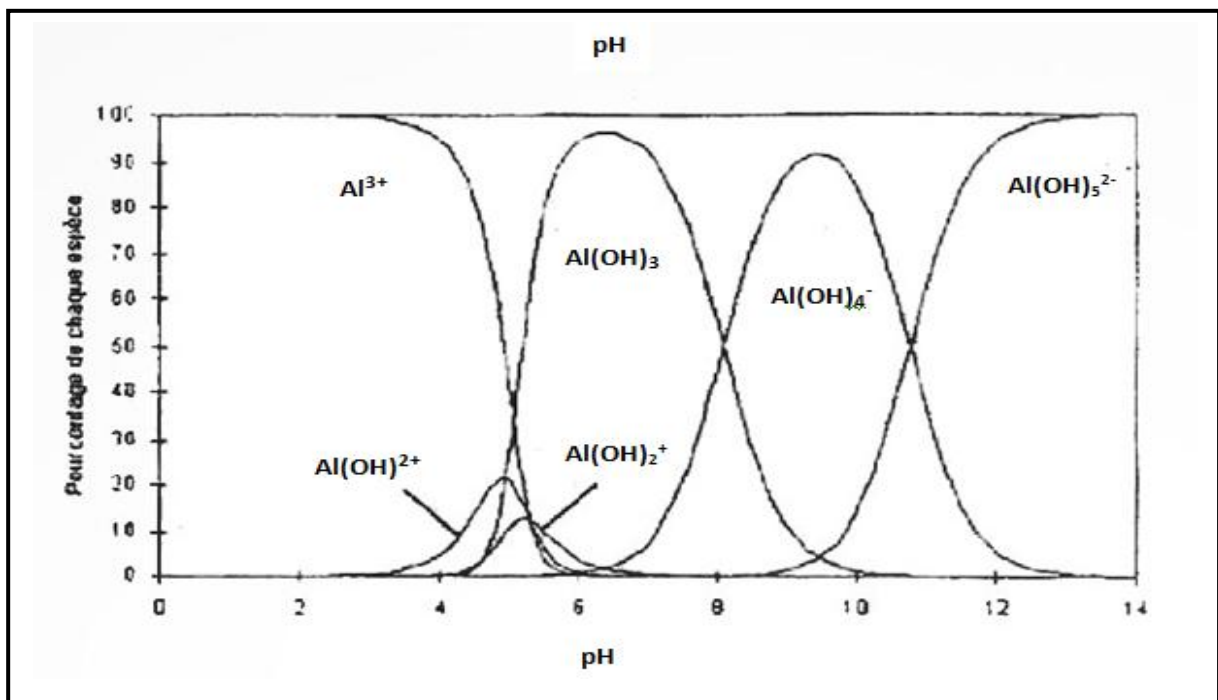


Figure 2 : Diagramme de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH

(Yilmaz et coll, 2007)

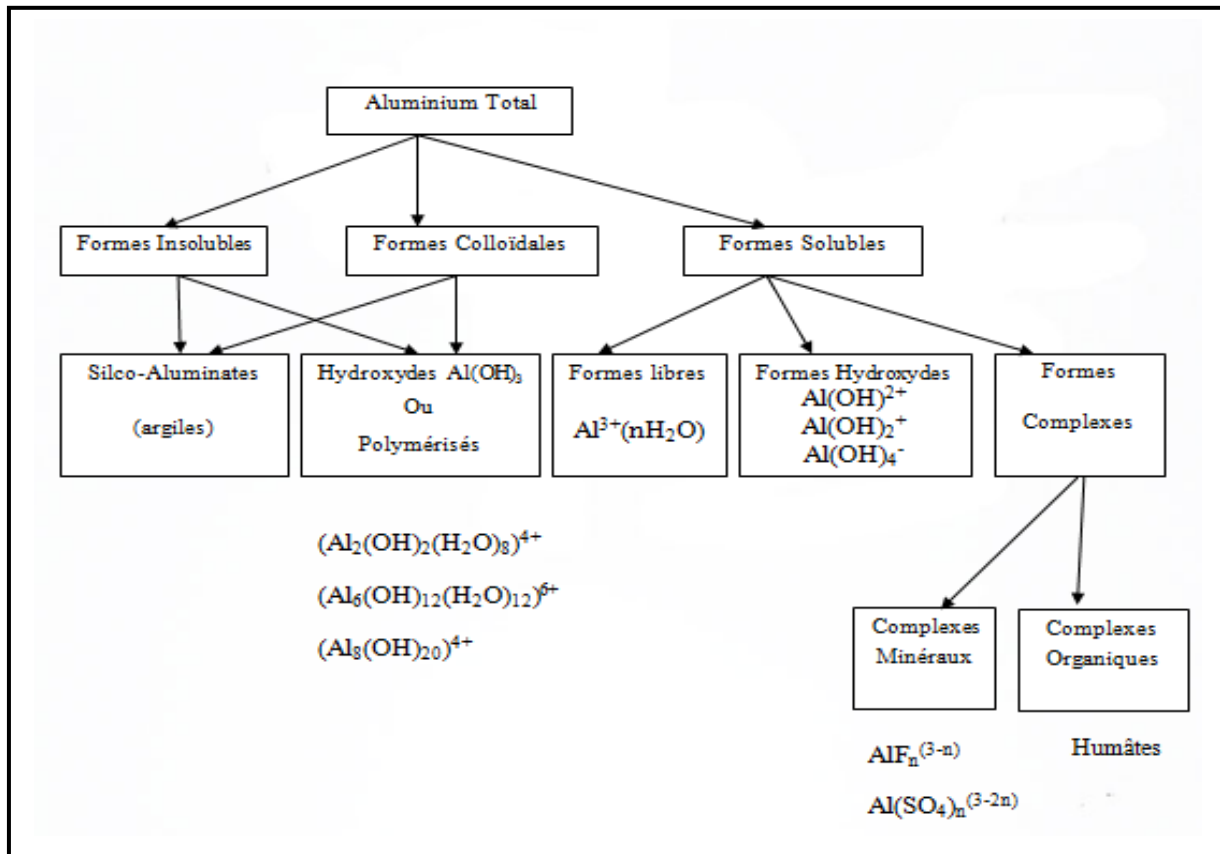


Figure 3: Espèces ioniques et moléculaire de l'aluminium dans l'eau (Rosin et al, 1990)

I.2.2.2. Les complexes de l'aluminium

- Les complexes inorganiques

L'aluminium réagit avec des anions pour former des complexes inorganiques tels que:

- Les ions fluorures F^- qui forment avec l'aluminium Al^{3+} les complexes AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_3 , AlF_4^- et AlF_5^{2-} .
- Les ions phosphates PO_4^{3-} : réagissent avec l'aluminium Al^{3+} en milieu neutre ou acide pour former $Al(PO_4)$, $AlH(PO_4)^+$ et $AlH_2(PO_4)^{2+}$.
- Les ions sulfates SO_4^{2-} : se combinent avec l'aluminium Al^{3+} et forment les espèces $Al(SO_4)^+$ et $Al(SO_4)_2^-$.

Les fluorures et les sulfates ne sont complexés par l'aluminium Al^{3+} qu'à des pH acides, alors qu'à pH alcalins, les cations Al^{3+} ne sont quasiment pas présents en solution sous leur forme

cationique. Ils se lient avec les OH^- pour former des composés colloïdaux ou insolubles. A un degré d'oxydation 0 de l'aluminium et en l'absence d'espèces chimiques pouvant former des complexes solubles ou de sels insolubles avec l'aluminium.

- Les complexes Al-Matière organique

L'aluminium peut se complexer avec la matière organique naturelle (substances humiques, protéines, etc...). Contrairement aux anions inorganiques, la matière organique hydrosoluble (notamment les acides humiques et fulviques) a plus d'affinité pour l'Al aux pH plutôt acides ($\leq 4,5$) qu'en milieu basique ou neutre. La détermination des constantes de formation des complexes Al-Org n'est pas bien établie à ce jour.

Backes et Tipping (1987) ont obtenu une corrélation empirique simple, qui prédit la formation des complexes d'aluminium dans les eaux riches en matières organiques, basée sur le pH et la concentration en acide humique:

$$[\text{Al-Org}] = 1,32 \cdot 10^{-4} [\text{SH}][\text{Al}^{3+}]^{0,718} [\text{H}^+]^{-1,054}$$

où : [Al-Org]: Concentration en Aluminium lié à la matière organique.

[SH] : Concentration en substances humiques (estimée au double du carbone organique dissous). **La Figure 4** représente la spéciation de l'ion Al^{3+} et des complexes Al-Org.

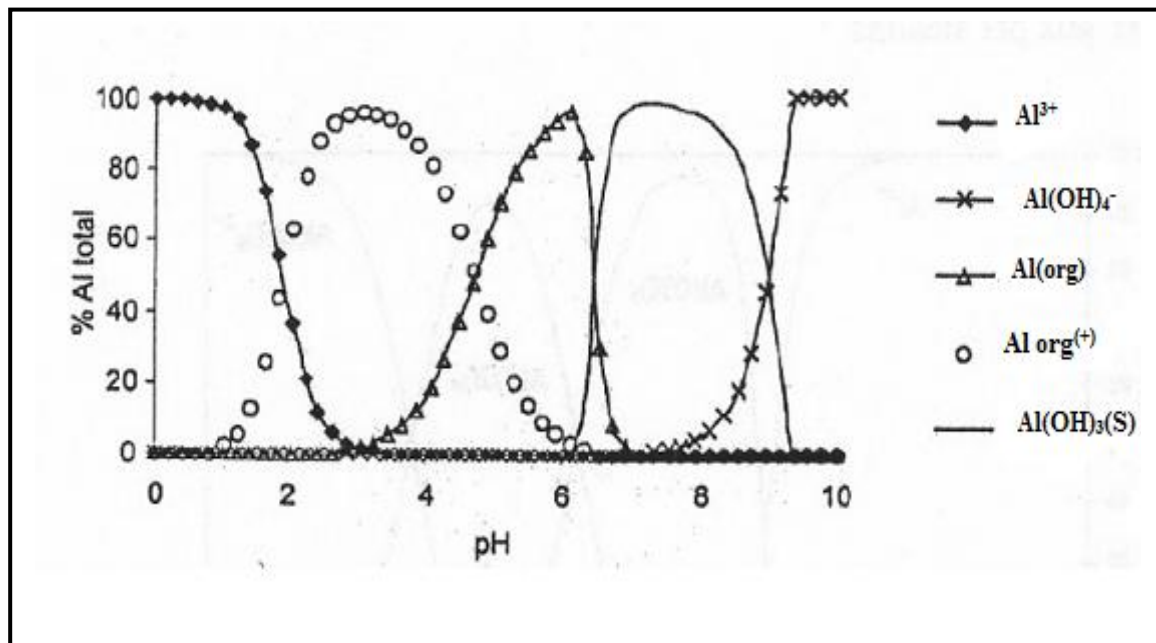


Figure 4: Distribution des espèces d'aluminium et effet de pH en solution d'aluminium et de matière organique (acide fulvique), $\text{Al total}=10^{-4}\text{M}$ et un rapport $\text{MO/Al}=3$

(Driscoll et al, 1994)

I.3. PRINCIPALES SOURCES D'EXPOSITION ET TOXICITE

I.3.1. Principales sources d'exposition

L'aluminium peut se trouver dans l'air, l'alimentation, dans l'eau et dans d'autres sources, nous décrivons ci-dessous quelques unes de ces sources.

I.3.1.1 Air

La concentration atmosphérique de l'aluminium dépend des sources géologiques et industrielles. Sa présence dans l'environnement est naturelle et anthropique, l'émission par les sols ou les roches de particules contenant de l'aluminium ainsi que l'activité volcanique, constituent les principales sources naturelles d'exposition à l'aluminium. Les industries minières, l'agriculture, la combustion du charbon, les fonderies et les échappements des automobiles contribuent également à la contamination de l'environnement par l'aluminium.

I.3.1.2 Alimentation

L'aluminium est naturellement présent dans de nombreux aliments, mais généralement en faibles concentrations. Le théier est une exception, puisqu'il accumule de grandes quantités d'aluminium qui peuvent être libérées des feuilles de thé dans le thé infusé. L'aluminium peut également s'introduire dans la nourriture à partir des casseroles, des ustensiles de cuisine et des emballages. La migration de l'aluminium à partir des emballages, des ustensiles et des conditionnements de boissons, dépend de la qualité du matériau (pureté de l'aluminium), de l'existence d'un revêtement (plastique ou vernis), de la durée du contact auxquelles s'ajoutent le pH et la salinité de l'aliment, à pH compris entre 4 et 8, la migration est négligeable; à pH inférieur à 2, l'aluminium est extrait du matériau (**Gourier et Frery, 2004**).

I.3.1.3 Eau

L'apport d'aluminium par l'intermédiaire des eaux de distribution publique a deux origines.

- Présence naturelle dans les eaux de sources : l'aluminium se trouve sous trois formes : insoluble, colloïdale et soluble correspondant à des silicoaluminates, des hydroxydes, des formes libres ou complexes minérales ou organiques.

- Traitement des eaux : les réactifs chimiques utilisés pour la coagulation des eaux sont des sels de fer ou d'aluminium qui, par hydrolyse, conduisent à des formes cationiques plus ou moins chargées électriquement. Pour les sels d'aluminium, ce sont principalement le sulfate d'aluminium et les sels d'aluminium prépolymérisés.

I.3.1.4 Produits de santé

- Antiacides et pansements gastro-intestinaux

L'aluminium est utilisé dans les médicaments antiacides et les pansements gastro-intestinaux comme principe actif mais également comme excipient. Il s'agit le plus souvent d'hydroxyde ou de phosphate d'Al, de carbonate basique, de silicates d'Al. On assiste actuellement à une diminution importante de leur prescription dans le traitement des troubles digestifs hauts (reflux gastro-œsophagien) et à leur quasi-disparition dans le traitement de l'ulcère peptique.

- Dialyse

Chez des patients en insuffisance rénale terminale, la dialyse a constitué une des premières situations d'exposition à l'aluminium documentée dans la littérature. L'aluminium peut provenir de l'eau utilisée pour la dilution des concentrés, de l'acide concentré liquide et de la poudre de bicarbonate. L'eau pour dilution ainsi que l'acide doivent répondre aux exigences de la pharmacopée européenne, en matière de valeurs limites en aluminium, fixées respectivement à 10 µg/l (norme 1167 - 2^e édition de la pharmacopée européenne - 1992) et 100 µg/l. De façon moins systématique, la prise d'hydroxyde d'aluminium (Al(OH)₃) prescrit par voie orale pour fixer les phosphates contribue à l'apport global en aluminium. À l'heure actuelle, les sels d'aluminium sont de moins en moins prescrits dans les centres de dialyse en France.

- Nutrition parentérale

Pour les solutés de nutrition parentérale, la pharmacopée européenne impose, en ce qui concerne le « contenant » (flacon de verre ou conditionnement à base de polyoléfinés, polypropylène ou polytéréphtalate), une valeur limite d'aluminium extractible de 1 ppm. Dans les solutés, la source principale d'aluminium était l'hydrolysate de caséine, qui n'est plus utilisé de nos jours. Une réflexion européenne est en cours pour établir des valeurs limites d'aluminium dans les solutés de nutrition parentérale.

- Vaccins L'aluminium sous forme d'hydroxyde est utilisé comme adsorbant des vaccins et adjuvant de l'immunité dans environ 40 % des vaccins en France.

I.3.2 Toxicité de l'aluminium

La connaissance de la spéciation de Al est un préalable nécessaire à l'estimation de sa toxicité puisque selon la forme sous laquelle il est, l'Al présentera des biodisponibilités variables. Les fractions les plus réactives et toxiques d'aluminium sont généralement reconnues comme étant : Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et les complexes très instables d'aluminium principalement inorganiques (**Pyrzynska et al, 1999**). Les ions minéraux en solution tels que les fluorures, phosphates, sulfates représentent de très bons complexants. Ces phénomènes de complexation jouent un rôle essentiel dans la mobilité mais également dans la toxicité de l'aluminium dans l'eau. Cette toxicité affecte aussi bien les organismes aquatiques, les végétaux ainsi que l'homme.

I.3.2.1 Organismes aquatiques

De nombreuses études ont montré que l'aluminium peut s'accumuler dans l'organisme des poissons (**Poleo, 1995 ; Jagoe et Haines, 1997**) et entraîner une baisse de leur population. Les fractions qui présentent des effets toxiques varient selon les organismes étudiés. Les formes toxiques de l'aluminium vis à vis des poissons regroupent essentiellement les espèces Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et très probablement AlSO_4^+ (**Gundersen et al, 1994**). Le complexe AlF^{2+} conserve une certaine toxicité (**Wilkinson et al, 1994**). Les formes de l'Al lié à la matière Organique (MO) et Al-PO_4 ne sont pas toxiques pour les poissons.

I.3.2.2 Végétaux

Concernant les végétaux, l'aluminium est un important facteur de limitation de croissance des plantes dans les sols acides, particulièrement pour les pH inférieurs à 5,0 (**Rout et al, 2001**). L'aluminium pénètre dans les végétaux par les racines, en empruntant les mêmes voies d'entrées que les ions calcium et magnésium. Il peut provoquer une inhibition du développement des racines secondaires, une diminution de la respiration au niveau racinaire, ainsi que la perturbation du fonctionnement de certaines enzymes. Il existe également une toxicité indirecte puisqu'en absorbant des ions aluminium, les arbres vont réduire leur consommation en magnésium créant ainsi une carence qui se traduit par exemple pour les pins par un jaunissement du bout de leurs aiguilles.

I.3.2.3 Homme

La découverte de la toxicité de l'aluminium vis à vis de l'homme est récente. En effet, cet élément est susceptible de provoquer des détériorations cérébrales, des décalcifications osseuses avec fractures spontanées, des destructions de cellules hépatiques, des lésions cardiaques et des anémies. L'Al peut agir à deux niveaux différents variables suivant le taux de contamination. De faibles concentrations en Al issues des eaux de boisson, sont associées à des démences séniles de type Alzheimer (intoxication chronique) (**Jaudon ,1991 ; Flaten, 2001**). De fortes ingestions (issues de composants de certains médicaments, ou de contamination lors de dialyse) peuvent provoquer des intoxications aiguës (**Berthon, 2002**). Cette théorie est actuellement contestée, ainsi, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), a indiqué que l'aluminium n'était pas la cause de la maladie d'Alzheimer (**Buclez B, 1998**).

I.4 NORME ET REGLEMENTATION

Dans le paragraphe (I.3.1), plusieurs sources d'exposition à la toxicité en aluminium, ont été évoquée. Il est bien évident que des normes et des réglementations soient mises en vigueur pour protéger l'environnement d'une manière globale. Que ce soit en milieu industriel, dans l'alimentaire ou bien la consommation d'eau, des valeurs limites ont été indiquées par des organisations nationales et internationales, notamment l'OMS. Par exemple en France, le ministère du travail a défini les valeurs limites de moyenne d'exposition (VME) qui correspondent à la valeur destinée à protéger les travailleurs des effets à terme, mesurées ou estimées sur la durée d'un poste de travail de 8 heures. Pour l'aluminium : 5mg/m^3 pour les fumées de soudage et les poussières du métal et de ses sels, 10 mg/m^3 pour les poussières d'oxyde et 2 mg/m^3 pour celles de sels solubles (**Tableau 1**).

Pour l'alimentaire, l'usage de l'aluminium et de ses sels en tant qu'additifs alimentaires est réglementé au niveau européen par les directives 94/35/CE , 94/36/CE et 95/2/CE, transposées en droit français par l'arrêté du 02 octobre 1997 relatifs aux additifs pouvant être employés dans la fabrication des denrées destinées à l'alimentation humaine. Il s'agit des additifs E520, E541 à E559, E173 et E559.

L'aptitude et les obligations applicables aux matériaux et objet à entrer au contact des denrées, produits et boissons alimentaires sont réglementés par la directive Cadre 89/109/CE transposée en droit français par le décret n° 92-631 du 8juillet 1992.

Le JECFA (Joint Expert FAO/WHO committee on Food Additives) a établi en 1988 une dose hebdomadaire tolérable provisoire (DHTP) de 7mg/Kg de poids corporel. Cette valeur-guide est celle encore considérée par l'OMS.

Pour la qualité de l'eau, la législation en vigueur en France dépend de l'annexe 13-1-II du code de la santé Publique qui fixe une référence de qualité de 0,2 mg/l en Al total dans les eaux destinées a la consommation humaine à l'exception des eaux ayant subi un traitement thermique pour la production d'eau chaude, pour les quelles le valeur de 0,5 mg/l ne doit pas être dépassée. Pour les eaux minérales naturelles embouteillées, aucune limite de qualité n'a été fixée pour l'Al ; pour les autres eaux embouteillées (eaux de source, eaux rendues potables par traitement) l'annexe 13-1-II du code de la Santé Publique fixe la même référence de qualité que pour l'eau de distribution (0,2 mg/l) (**Tableau 1**).

Tableau 1 : Valeurs limites en aluminium recommandées en France (Gourier , 2004).

Milieu concerné	Valeur limite	Organisme de production
Professionnel de l'aluminium : air des ateliers Aluminium (composé alkylés) Aluminium (fumées de soudage) Aluminium (métal) Aluminium (pulvérulent) Aluminium (sels solubles) Aluminium (trioxyde de di-)	VME* (valeur limite de moyenne d'exposition) 2mg/m ³ 5mg/m ³ 10mg/m ³ 5mg/m ³ 2mg/m ³ 10mg/m ³	France : ministère du travail
Professionnels de l'aluminium: urine Aluminium	BAT** (valeur biologique tolérable) 200ug/l	Allemagne: Mak-Kommission (publication:Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG)
Alimentation-apports par ingestion Aluminium Eaux destinées à la consommation humaine Aluminium (eau de distribution, eau de source, eaux rendues potables par traitement) Aluminium (eaux ayant subi un traitement thermique pour la production d'eau chaude)	DHTP(dose hebdomadaire tolérable provisoire) 7mg/Kg de poids corporel Limite de qualité 0,2mg/l 0,5mg/l	JECFA(Joint expert FAO/WHO Committee on food additives) Directive européenne, France (annexe 13-1-II du code de la santé publique)
Antiperspirants Hydroxychlorure d'aluminium et de zirconium anhydre	Concentration maximale dans le produit fini : 20%	Directive européenne : 76/768/CEE
Liquide de dialyse Aluminium dans l'eau pour dilution Aluminium dans les concentrés acides	Limite de qualité 10ug/l 100ug/l	Pharmacopée européenne (norme 1167)

* Valeurs destinées à protéger les travailleurs des effets à terme, mesurées ou estimées sur la durée d'un poste de travail de 8 heures.

** En l'absence de valeur limite nationale, les hygiénistes français utilisent fréquemment les valeurs établies aux Etats-Unis par L'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) ou en Allemagne par la MAK-Kommission.

I.5 METHODES D'ANALYSE DE L'ALUMINIUM

Quelles que soient les techniques utilisées et les matrices étudiées, le dosage de l'aluminium reste actuellement délicat en raison de l'ubiquité de cet élément et des risques de contamination qui en résultent. Des précautions rigoureuses doivent être prises lors du prélèvement, de la conservation de l'échantillon, de préparation de l'échantillon et de l'analyse. La plupart des erreurs analytiques sont dues à une contamination de l'échantillon avec de l'aluminium provenant de l'air ambiant, de la « vaisselle » ou des réactifs utilisés pour l'échantillonnage et la préparation de l'échantillon. Afin de prévenir cette contamination, l'emploi de tubes et de bouchons en matière plastique (polypropylène, polyéthylène ou polystyrène), en téflon ou en quartz est recommandé. Les récipients et l'ensemble du matériel de laboratoire doivent être décontaminés avec de l'acide nitrique dilué et rincés abondamment avec de l'eau désionisée avant usage. Plusieurs méthodes analytiques ont été utilisées pour doser l'aluminium dans différents milieux : plasma, urine, fragment de tissu nerveux, l'air et l'eau. La détermination de l'aluminium dépend de la technique employée ; pour en utiliser une, il faut donc savoir quelle est la fraction de l'aluminium étudiée.

Parmi ces méthodes, on retrouve principalement :

-la spectrométrie d'absorption et d'émission atomique: elle permet de doser l'aluminium total, indépendamment de sa spéciation. Cette technique de dosage repose sur l'absorption d'un rayonnement à des longueurs d'onde bien définies et caractéristiques de l'aluminium. Le dosage nécessite une flamme de protoxyde d'azote-acétylène ($N_2O-C_2H_2$), dont la température avoisine les $2950^{\circ}C$. la gamme concernée par le dosage est $0.3mg/L^{-1}$. La limite de détection dépend de la technique d'atomisation utilisée.

-la spectrophotométrie UV-Visible : elle permet de doser l'aluminium monomère. Elle est basée sur la variation de l'absorbance entre une référence et une solution contenant une certaine quantité de l'ion recherché, complexé par une méthode organique citée en exemple dans **le Tableau 2**. Des interférences apparaîtront à cause de phénomènes de compétition entre ligands et entre cations.

-La fluorescence: elle reprend le même principe que la spectrophotométrie mais elle est basée sur la variation de la fluorescence des réactifs. Cependant, la matière organique modifiera la réponse lors de la mesure.

L'électrode à ion sélectif: l'aluminium monomère ayant une forte affinité pour les ions fluorures, il pourra être complexé par ces derniers et dosé grâce à l'électrode sélective. Mais là encore des phénomènes de compétitions interviennent.

La polarographie et la voltammétrie cyclique: peuvent être utilisées surtout dans le cas de l'aluminium monomère ; la formation de complexes pourrait gêner l'emploi de ces méthodes.

Tableau 2: Méthodes spectrophotométriques d'analyse de l'aluminium dans les eaux (Busset, 2003)

Réactif	λ_{\max} du complexe(nm)	Domaine de concentration(mg.L ⁻¹)	pH optimum	Interférence
Aluminon	525	0,020-1,000	3,7-4,0	Fe, Cr, Ti, polyphosphate, Ca(>143ppm).
Eriochrome cyanine R	535	0,006-0,500	6,0	Fe, Mn, F, polyphosphate, SiO, (>80ppm), Mg, Ca
Hematoxyline	620	0,010-0,500	7,5	Fe, Mn, Cu, F(>5ppm), Ca(>100ppm), Mg(>35ppm)
Alizarine	480	0,020-0,500	-	Fe, Mn, F, Ca
Ferron	370			Fe, Cu, F, Mn
Pyrocatechol violet	580	0,005-0,700	6,2	Fe, F
Stilbazo	500	0,007-0,200	5,6	F
Chromazurol S	567.5	0,005-1,200	4,6	Fe, Be, Zn, Th, F
8-hydroxyquinoléine	400	0,004-0,040	-	-

CHAPITRE -II-

LES BOUES DE TRAITEMENT DES EAUX

II.1 DEFINITION D'UNE BOUE DE TRAITEMENT DES EAUX

Les boues sont définies par le Comité Européen de Normalisation (CEN) comme «un mélange d'eau et de matières solides, séparé par des procédés naturels ou artificiels des divers types d'eau qui le contiennent» (**Jarde, 2002**). Les boues sont issues du traitement des eaux usées domestiques ou industrielles. L'épuration de ces eaux usées s'effectue en différentes étapes selon des techniques basées sur des lois de la physique, de la chimie et de la biologie. Il en résulte une eau épurée que l'on rejette dans le milieu naturel et un résidu principal : les boues. En fonction du type d'effluents traité (eaux usées domestiques, agro-alimentaires ou industrielles), et des traitements effectués pour les eaux usées et les boues, la composition de ces dernières peut être différente.

II.2. PROBLEMATIQUE DES BOUES

Les stations d'épuration, dans leurs conceptions actuelle, savent dégrader les composés organiques biodégradables et séparer les eaux épurées des suspensions, mais ne savent pas, ne peuvent pas et ne sont pas conçues pour séparer spécifiquement les composés toxiques minéraux ou organiques, ni les germes pathogènes des eaux usées brutes. Ces composés nuisibles, toxiques et réfractaires à l'épuration sont concentrés dans le résidu du processus épuratoire : la boue de la station d'épuration.

La problématique des boues de stations d'épuration c'est essentiellement l'élimination des boues contaminées par des éléments toxiques, minéraux ou organiques et par des microorganismes pathogènes.

II.3. COMPOSITION ET TRAITEMENT DES BOUES

II.3.1 Composition

La composition exacte des boues varie en fonction de l'origine des eaux usées, de la période de l'année et du type de traitement et de conditionnement pratiqué dans la station d'épuration (**Werther et Ogada, 1999; Jarde et al, 2003; Singh K.P et al, 2004**). Tout type de produit peut se retrouver cumulé dans une boue, matières toxiques organiques et /ou minérales entre autres.

II.3.1.1 Matière organique

La concentration en matière organique dans les boues peut varier de 30 à 80 %. La matière organique est constituée de matières particulaires éliminées par gravité dans les boues primaires, des lipides (6 à 19 % de la matière organique), des polysaccharides, des protéines et des acides aminés (jusqu'à 33 % de la matière organique), de la lignine, ainsi que des produits de métabolisation et des corps microbiens résultant des traitements biologiques (digestion, stabilisation) **(Inoue et al, 1996; Kakii et al, 1986)**.

II.3.1.2 Eléments fertilisants et amendements

Selon la dose appliquée, les boues peuvent couvrir, en partie ou en totalité, les besoins des cultures en azote, en phosphore, en magnésie, calcium et en soufre ou peuvent aussi corriger des carences à l'exception de celle en potassium **(Su et Wong, 2004 ; Zebarth 2000)**. Les éléments en traces tels que le cuivre, le zinc, le chrome et le nickel présents dans les boues sont aussi indispensables au développement des végétaux et des animaux.

II.3.1.3 Contaminants chimiques inorganiques et organiques

Ces mêmes éléments traces métalliques (cuivre, le zinc, le chrome et le nickel) indispensables au développement des végétaux et des animaux peuvent se révéler toxiques à trop fortes doses **(Chang et al, 1992 ; Cripps, 1992)**. D'autres, tels que le cadmium et plomb sont des toxiques potentiels **(Alloway, 1995; Almendros et al, 1996; McBride 2003)**, ainsi qu'une multitude de polluants organiques (HAP, Phthalates, PCB, etc) peut se trouver en concentrations en général de l'ordre de µg/kg MS **(Pérez et al, 2001; Lega et al 1997)**.

II.3.1.4 Les micro-organismes pathogènes

Les boues contiennent des milliards de microorganismes vivants qui jouent un rôle essentiel dans les processus d'épuration. Seul une infime partie est pathogène (virus, bactéries, protozoaires, champignons, helminthes, etc.) et provient en majorité des excréments humains ou animaux **(Sahlström et al, 2004)**. La concentration d'une eau usée en germes pathogènes dépend du secteur d'activité d'origine: les eaux provenant d'abattoirs ou de toute industrie traitant de produits d'animaux sont très largement contaminées.

II.3.2 Les différentes filières de traitement

Les procédés de traitement des boues peuvent varier suivant leurs natures et la taille de la station d'épuration. Trois grands types de traitement sont à distinguer (**Koller, 2004 ; Amir, 2005**).

- des traitements de stabilisation, dont l'objectif est de réduire le pouvoir fermentescible des boues afin de limiter ou d'annuler les nuisances olfactives,
- des traitements de réduction de la teneur en eau des boues, visant à diminuer le volume de boues à stocker ou à épandre et/ou à améliorer leurs caractéristiques physiques (tenue en tas notamment),
- des traitements d'hygiénisation qui visent à éliminer la charge en microorganismes pathogènes.

II.3.2.1 La stabilisation des boues

Les traitements utilisés sont de types biologiques, chimiques ou thermiques. Ils s'appliquent aux boues fraîches issues des traitements primaires, aux boues issues des traitements secondaires, ou à l'ensemble des boues.

- La stabilisation biologique réduit la teneur des boues en matières fermentescibles. Elle se fait soit par voie aérobie (en présence d'oxygène) dans les bassins d'aération ou dans des bassins de stabilisation aérobie, soit par voie anaérobie (absence d'oxygène) dans des digesteurs avec production de biogaz riche en méthane.
- La deuxième technique de stabilisation utilisée est le compostage qui est un procédé particulier de stabilisation biologique aérobie. Il se réalise de préférence sur des boues déjà déshydratées de façon à économiser l'approvisionnement en support de compostage.
- La troisième voie possible est la stabilisation chimique qui bloque simplement l'activité biologique et donc l'évolution de la boue, par adjonction d'une quantité importante de chaux, élevant le pH au-delà de 12. Le chaulage suppose généralement une déshydratation préalable des boues.

II.3.2.2 Réduction de la teneur en eau des boues

Pour réduire les volumes de boues, différents procédés sont mis en œuvre, comprenant par ordre croissant d'efficacité et de coût, l'épaississement, la déshydratation et le séchage.

- L'épaississement vise à augmenter la siccité des boues (teneur en matière sèche) sans pour autant modifier le caractère liquide de la boue. Cet épaississement peut se faire simplement

par voie gravitaire dans un concentrateur ou par des moyens mécaniques (égouttage, flottation ou centrifugation).

- La déshydratation qui correspond à une augmentation forte de siccité, modifie l'état physique des boues, celles-ci passant de l'état liquide à l'état pâteux ou solide. Il existe deux procédés principaux, le procédé filtre bande et le procédé filtre presse.

Pour le procédé filtre bande, les boues sont déversées entre deux bandes continues verticales de toiles synthétiques se déroulant entre deux rouleaux presseurs puis acheminées vers une aire de stockage. Pour le deuxième procédé, les boues sont injectées dans des filtres presses.

Ces derniers sont pressés puis des «gâteaux de boues» sont démoulés et vont rejoindre l'aire de stockage.

- Le séchage élimine l'eau en grande partie ou en totalité par évaporation, soit par voie naturelle (lits de séchage), soit par voie thermique. La technique des lits de séchage se réalise à l'air libre sur des boues liquides et combine évaporation naturelle et drainage de l'eau libre à travers une couche filtrante de sable et de graviers. Le séchage thermique permet une élimination de la quasi-totalité de l'eau (siccité d'environ 95%). Les boues sont pulvérulentes ou en granulés.

II.3.2.3. Les traitements d'hygiénisation

L'arrêté français du 8 janvier 1998 sur l'épandage des boues d'épuration définit l'hygiénisation comme un "*traitement qui réduit à un niveau non détectable les agents pathogènes présents dans les boues*". La plupart des boues épandues en France ne sont pas hygiénisées, la maîtrise du risque sanitaire reposant de façon satisfaisante sur l'application de règles de bonnes pratiques.

II.3.3 Elimination finale des boues de traitement des eaux

Il existe plusieurs voies d'élimination des boues de traitement des eaux y compris ceux d'eau potables, on en cite les principales (**Pernin, 2003. Koller, 2004**): Epandage agricole, valorisation thermique (incinération ou combustible), la mise en décharge.

II.3.3.1 L'incinération

Elle réalise la destruction de la matière organique, des déchets par combustion à haute température (+de 500°C) produisant des fumées et des matières minérales résiduelles nommées cendres. Dans l'objectif d'une valorisation énergétique des déchets, la chaleur produite est récupérée sous forme de vapeur ou d'électricité pour le fonctionnement du four lui même, pour le chauffage urbain ou industriel. Cependant, malgré l'intérêt de ce procédé pour une réduction importante des volumes de déchets, il présente des contraintes principalement liées à un investissement très coûteux. Les boues seules ne sont pas autocombustibles, elles nécessitent des fours spéciaux et un mélange avec d'autres déchets tels les déchets ménagers. Cette technique reste aussi néfaste de point de vue écologique et environnemental puisqu'elle contribue en plus du gaspillage de matières organiques utiles pour le sol à la diffusion de gaz très toxiques (NO, NO₂, CO, SO, dioxine, etc)

II.3.3.2 La mise en décharge

La mise en décharge contrôlée consiste en un enfouissement des boues (souvent mélangées avec les ordures ménagères) en tenant en compte de certaines conditions : compactage des résidus, site étanche, récupération et traitement des jus de décharges (lixiviats), équipement et gestion du site. Cette solution a perdu progressivement de son intérêt et se retrouve actuellement interdite pour des raisons financières et pour des problèmes environnementaux tels que les odeurs nauséabondes, pullulation de moustiques, entraînement d'éléments fertilisants (nitrates, phosphates) et de produits toxiques par les eaux superficielles et contamination des nappes d'eaux souterraines et les décharges ne doivent plus accepter que des déchets qui ne peuvent plus être raisonnablement valorisés ou à caractère non dépolluables ou dangereux appelés aussi déchets ultimes.

II.3.3.3 L'épandage

A l'heure actuelle, l'épandage agricole des boues reste en Europe la principale filière d'élimination. Cette pratique courante ne concerne pas que les boues d'épuration, mais plusieurs centaines de millions de tonnes ou de mètres cubes de matières diverses, ces matières entretiennent la fertilité des sols quand elles sont correctement appliquées, diminuant alors les besoins d'engrais commerciaux. Cependant, des problèmes et des obstacles

économiques ou techniques à l'application des règles d'épandage surgissent, ceux-ci comprennent les possibilités de stockage et de transport, l'insuffisance ou l'inadéquation des techniques de stabilisation et de déshydratation. D'un autre point de vue, l'épandage de boues ne peut être pratiqué que si celles-ci respectent le principe "d'intérêt agronomique" et soient exemptes de grandes teneurs en polluants inorganiques ou organiques.

II.4 UTILISATION DES BOUES DE TRAITEMENT DES EAUX

L'utilisation des boues de traitement des eaux à des fins agricoles, industrielles ou autres, dépend de la qualité physico-chimique de ces boues donc de leurs origines (eaux potable, domestique, urbaine, industrielle) et du type de traitement subi à l'usine d'épuration des eaux. Plusieurs utilisations des boues sont pratiquées actuellement, les plus nombreuses sont essentiellement dans l'agriculture. On peut citer, en exemple, l'utilisation des boues d'épuration municipales en raison de leur fort contenu en matière organique et en éléments nutritifs tels N, P, K, Mg, Ca et Na (**Charbonneau et al. 2000**). Pour les boues contenant les métaux lourds, l'application industrielle dans les cimenteries est privilégiée (**Pai-Haung et al, 2005**). Par ailleurs, la récupération de coagulants (alumine, fer) des boues issues de la clarification des eaux, est souvent pratiquée. Ce type de boue peut servir aussi comme adsorbant pour l'élimination des colorants (**Can et al, 2003., Chu, 1999., Chu, 2001**), des phosphates (**Golder et al, 2006**) etc. Pendant la valorisation énergétique des boues, et plus spécifiquement dans la phase intermédiaire, on peut produire des biogaz comme le méthane : source de chaleur et d'électricité (**Koller, 2004**).

II.5 DECONTAMINATION DES BOUES DE TRAITEMENT DES EAUX POLLUEES PAR LES METAUX

Diverses techniques de décontamination des boues de traitement sont actuellement utilisées. L'adaptation de ces méthodes à la décontamination des boues, doit tenir compte de la composition de ces boues qui peuvent contenir une panoplie de contaminants toxiques (virus, parasites, métaux lourds, composés organiques toxiques, etc.). La concentration de ces contaminants, fluctue selon la variabilité saisonnière des charges organiques et inorganiques des affluents et les charges d'effluents à traiter, ainsi que l'âge des boues et leurs conditions d'entreposage et de manipulations. Cette complexité des boues, rend l'emploi d'une technique donnée très controversée en raison du coût du procédé, le milieu d'implantation du

traitement, l'objectif de valorisation à atteindre. Compte tenu du nombre et de la complexité des méthodes de traitement, nous nous contentons de citer les plus appropriées pour l'élimination des métaux lourds des boues : séparation par centrifugation (**Fronk et al, 1985**), procédé magnétique et de résine échangeuse d'ions (**AlEnezi et al, 2004**); lixiviation (**Fristad, 1996**), traitement à l'acide chaud (**Jewell, 1991**), procédé biologique (**wong et Henry 1984**). Pour cette étude, nous avons opté pour l'électroremédiation, appelé aussi l'électromigration qui a prouvé aussi son efficacité dans le domaine de dépollution des boues polluées par les métaux (**Yuan et Weng, 2006., Wan et al, 2005., Ferri et al, 2009, Krishna et el, 2002**). Cette technique est détaillée dans le chapitre III.

II.6 NORMES ET REGLEMENTATIONS SUR LES BOUES DE TRAITEMENT DES EAUX

En matière de protection de l'environnement, la communauté internationale propose et édicte de nombreuses directives abordant différents sujets et domaines. Ces directives concernent le traitement des déchets et la réduction des pollutions. L'utilisation des boues et leur statut sont réglementés aussi bien au niveau national (France) qu'Européen. Ces boues sont classées sous la notion de déchets au sens de la directive 75/442/CEE du 15/7/1975. La loi sur l'eau du 13/7/92 fixe les dispositions générales relatives à ces déchets, à savoir :

- réduire la nocivité des déchets et la stabilisation des boues,
- limiter leur transport en distance et en volume,
- valoriser les déchets,
- informer le public dans un souci de transparence.

Pour cela, le législateur a défini un certain nombre d'obligations, d'interdiction et de contrôle. Les directives 74/439 et 422/EEC, 91/156/EEC établissent des normes techniques pour le stockage des déchets en décharge et l'obligation de prétraiter les déchets avant leurs dépôts. C'est la directive européenne 86/278/CEE du 12/6/86 (modifiée le 2/12/88) relative à la l'utilisation des boues d'épuration en agriculture, qui a établi les valeurs limites en métaux lourds : Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se et Zn et les composés organiques : total des 7 principaux PCB (congénères n° 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) et 3 HAP : Fluoranthène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(a)pyrène) pouvant être contenus dans les boues. Cette directive fixe les quantités maximales pouvant être déposées sur le sol (**Annexe 1**). La France, par l'arrêté du 29/8/88, a

rendu obligatoire la norme AFNOR NFU U44-041 (juillet 1985). Le but de ces différentes directives était de réglementer l'utilisation des boues d'épuration en agriculture de manière à éviter des effets nocifs sur les sols, la végétation, les animaux et l'homme, tout en encourageant leur utilisation correcte.

Les critères environnementaux utilisés par le ministère de l'environnement du Québec pour réglementer la valorisation des MRF sont parmi les plus sévères au monde (**MENV,2002**) Les MRF sont divisées en deux catégories (C1 et C2) selon leur degré de contamination. Les critères C1 sont les teneurs limites établies pour treize contaminants pour lesquels la valorisation peut se faire sans limite d'application autre que les contraintes générales d'épandage comme la charge en azote et en phosphore. Les critères C2 sont les teneurs maximales pour les mêmes treize contaminants permises dans les MRF pouvant être valorisées (**Annexe 2**). Une MRF est notée C2 si la concentration d'au moins un contaminant est supérieure au critère C1 et inférieure ou égale à C2. Un taux d'épandage maximal de 22 tonnes de matières sèches (tms)/ha sur 5 ans s'applique pour les MRF de catégorie C2.

Afin de déterminer les contaminations d'origine fécale, des normes de concentrations (P1, P2, P3) en coliformes fécaux et en salmonelles ont été établies en fonction de l'origine des biosolides, ainsi que du traitement appliqué (**MENV, 2002**). **L'Annexe 2** présente aussi les teneurs limites en contaminants inorganiques et organiques dans les boues de traitement des eaux destinées en épandage agricole ainsi que les paramètres et critères de qualité des résidus domestiques relatifs aux pathogènes selon MENV.

CHAPITRE -III-

TRAITEMENT ELECTROCINETIQUE

III.1 Introduction

Le traitement électrocinétique, électrochimique, nommé souvent l'électrodécontamination ou électromigration est un procédé développé au cours de ces dernières années, il semble être une méthode très prometteuse pour la décontamination des sols et sédiments. Il a été le sujet de nombreuses études concernant, notamment, l'aspect fondamental et la modélisation des phénomènes mis en jeu, mais également son application concernant plusieurs types de polluants (métaux, HAP) sur des matrices diverses (argiles, sols industriels, boues de STEP, sédiments, bois). Un état de l'art sur l'historique des travaux réalisés sur ce procédé, ses aspects récents, et une recherche sur le potentiel technologique de ce dernier seront effectués. Il s'agira de déterminer le nombre d'études basées sur ce procédé afin de voir si le développement de celui-ci mérite un investissement économique et humain. Ce chapitre abordera ensuite les notions fondamentales de l'électrodécontamination avec l'énoncé de son principe et les phénomènes entrant en jeu dans le procédé.

III.2. BREF APERÇU SUR LES TRAVAUX ELECTROCINETIQUES REALISES

D'innombrables études de décontamination électrocinétique, ont été réalisées à l'échelle du laboratoire sur des cellules ou réacteurs ouverts ou fermés. Par contre, les études sur pilote et sur sites sont très limitées.

III.2.1 Etudes réalisées à l'échelle du laboratoire

À la fin des années 1980 et au début des années 1990, plusieurs études en laboratoire ont été effectuées (**Hamed et al, 1991 ; Pamuku et Wittle; 1992 ; Acar et al, 1994 ; Reed et al,1996 ; Reddy et Parapudi, 1997**). Ces études validaient le potentiel d'application pour le traitement électrocinétique des sols contaminés par des métaux. **Le Tableau 3** donne un aperçu des études antérieures à l'échelle du laboratoire.

Tableau 3 : Etudes électrocinétiques précédentes à l'échelle du laboratoire

Auteurs	Contaminant (concentration)	Type de sol	Courant/ Voltage	Efficacité du traitement	Observations
Hamed et al (1991)	Pb (118-145 mg/kg)	Kaolinite	0,037 ² mA/cm	75-95 %	Showed that the flow in electroosmosis is time dependent and is strongly influenced by the electrochemistry resulting from the pH gradients.
Pamuku and Wittle (1992)	Cd (666-748 mg/kg), Co (550-1020 mg/kg), Ni (395-1084 mg/kg), and Sr (463-686 mg/kg)	Montmorillonite, kaolinite, Clayey sand, and Clay	3,93 V/cm	85-95 %	Efficiency of electrokinetic water flow exhibited by different soils in the decreasing order is kaolinite > Clayey sand > Na-montmorillonite.
Acar et al (1994)	Cd ²⁺ (99-114 mg/kg)	Kaolinite	N/A	90-95 %	No enhancement techniques used, heavy metal accumulated at the cathode.
Reed et al (1996)	Pb (150 and 1000 mg/kg)	Field Soil	3,75 and 7,5 V/cm	N/A	Increase in voltage resulted in increased remediation efficiencies and soil with low initial Pb concentrations was difficult to treat.
Yeung et al (1996)	Pb (1600 mg/kg)	Natural Kaolinite + 4.3 % Iron oxide.	3,15 and 1,57 V/cm	90 %	The use of EDTA as a complexing agent improved the removal efficiency
Reddy and Parupudi (1997b)	Chromium (VI) (500 mg/kg), Nickel (500 mg/kg), Cadmium (250&500 mg/kg)	Kaolinite and Glacial till	1,3V/cm	N/A	Electrokinetic migration of Cr (VI) is more significant whereas Ni and Cd movement is less in high buffering capacity soils (Glacial till)
Yang and Lin (1998)	Pb (1000 mg/kg)	Silt loam	1,0 V/cm	11-53 %	Citric acid was a better amendment than acetic acid and EDTA
Chung and Kang (1999)	Pb (5000 mg/kg)	Marine Clay	0,06- 0,636- and 1,273 ² mA/cm	35- 94 %	The use of amendments such as nitric acid, ethylenediamine, and acetic acid used were found to be efficient in removing lead.
Sawada et al (2003)	Cu	Kaolinite	2,2 V/cm	N/A	Humic acid when used as an amendment increased the Cu removal rate by three times.
Reddy et al (2003)	Hg (500 mg/kg)	Kaolin, Glacial Till	1,0 V/cm	77, 97 %	Pottassium Iodide was used as an amendment
Chou et al (2004)	Cd, Pb (100 mg/kg)	Silt clay	1 V/cm	54-99 %	Best removal efficiencies were achieved when buffering solutions were used at the anode and cathode reservoirs.
Shou-Heng and Wang (2008)	Zn	Electroplating sludge	5 V /cm	68%	Prolong the electrokinetic treatment time to 180 min, about 34% of Zn(II) was dissolved into the aqueous phase and about 68% of Zn(II) in the sludge was migrated to the cathode
Nogueira et al (2007)	Mn	Kaolinite	3 V/cm	38% _99,9%	Use of complexing agents improved metal removal from kaolinite. Thus, 38% , 42%, 99,9% respectively with (EDTA, oxalic acid and citric acid)

Tableau 3 (suite) : Etudes électrocinétiques précédentes à l'échelle du laboratoire

Etude	Contaminants (concentration)	Type de sol	Courant/ Voltage	Efficacité du traitement	Observation
Jurate et al,	Cu (1000 mg)	anaerobic granular	0.15 mA cm ²	NA	Use of EDTA as chelating agent did not enhance the mobility of copper

(2005)	kg ⁻¹)	sludge			from the organic/sulfides and residual fractions, and thus makes EDTA addition ineffective to solubilise copper from the granules
Yuan and Weng (2006)	Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn	an industrial wastewater sludge	1.25 V cm ⁻¹	11.2–60.0%, 37.2–76.5%, 43.4–78.0%,	tap water and usage of enhancement agent (sodium dodecylsulfate and citric acid) showed 11.2–60.0%, 37.76.5%, 43.4–78.0%, respectively removal efficiency of metals.
Hanaya et al (2009)	Cr, Pb and Zn	sewage sludge	0.84mA/cm ²	34% for Cr, 27% for Pb and 20%	Use of EDTA as washing solution on removing of heavy metals from sewage sludge did not enhance removal efficiency.
Zhang et al (2010)	Cr(1.3×10 ⁵ mg/kg)	Contaminated soil	1V/cm	NA	Both horizontal and vertical electric fields were applied simultaneously to test EK remediation improvement for Cr removal showed that 2D crossed electric field is the best practical method.

III.2.2 Démonstrations pilotes et sur champ

Plusieurs études électrocinétiques à l'échelle pilote et sur le terrain, ont également été menées (U.S. EPA, 1997., Lageman, 1993., Gent et al, 2004). Des démonstrations ont été effectuées sur différents sites en Europe et aux Etats-Unis, bien que, des applications sur terrain bien documentées sont limitées. Un aperçu du projet pilote et démonstrations à grande échelle sur le terrain est présenté dans le **Tableau 4**.

Tableau 4: Démonstrations électrocinétiques pilotes et sur champ (US EPA, 1997).

Développeur	Type de sol	espace inter-electrode	Electrode Depth	Voltage / Current	Solution electrolyte	Surface à remédier	Contaminant à traiter	Temps de traitement	Efficacité du traitement	Coût
Geokinetics	Clay	5-10 feet	0.3-3.3 feet	5-20 volts	Acid or alkali	230 feet by 10 feet	Arsenic (As), Cadmium	2 - 8 months	Before Cd: 660 ppm Cu: 500 -1000 ppm	\$300-\$500*

International, Inc. (GIL)- Pool Process				0.5-1.0 ampere		Depth of 3.3 feet	(Cd), Chromium (Cr), Copper (Cu), Lead (Pb), Nickel (Ni), Zinc (Ni)		Ni: 860 ppm Pb: 300 -5000 ppm Zn: 2600 ppm <u>After</u> Cd: <50 ppm Cu: <250 ppm Ni: <80 ppm Pb: <75 ppm Zn: <300 ppm	per cubic yard *Total cost
Texas A&M University	Kaolinite saturated silty clay	N/A	15feet	N/A	Sodiumchloride	700 to 1000 cubic feet Depth of 15 feet	Uranium, Chromium	4-12 months	<u>Before</u> Chromium: 25-10,000 ppm <u>After</u> Chromium:75-90% removal	\$50-150 per ton
Lynntech, Inc.	Low permeability soils (clay)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	Chromium, Lead	3-9 months	<u>Before</u> N/A <u>After</u> Lead: 65% removal	\$65-125 per cubic yard
Electrokinetics, Inc. (EK)- CADEK™ Electrode system	Kaolinite	N/A	3feet	N/A	Proprietary conditioning agents	30 feet by 60 feet Depth of 3 feet	Lead	6-8 months	<u>Before</u> 1000 – 5000 ppm <u>After</u> N/A	N/A
Geokinetics International, Inc., (Lageman, 1993)	Peat Soil	9.84 feet	Cathode: 0.16 feet Anode: 3.28 feet	N/A	N/A	229 feet by 9.84 feet Depth of 0.06 – 0.16 feet	Lead, Copper	430 hours	<u>Before</u> Pb: 300-5000 mg/kg Cu: 500-1000 mg/kg <u>After</u> Pb: 70 % removal Cu: 80 % removal	N/A
Electrokinetics, Inc. (EK)- Electro-Klean™ Soil Processing	Saturated/unsaturated sands, silts, fine-grained clay, sediment	3 feet	3 feet	450-600 volts 15-20 ampere	Acetic acid	Lead contaminated site: 10 feet by 34 feet Depth of 3 feet	Uranium, Thorium, Radium, Arsenic, Cadmium, Chromium, Nickel, Copper, Lead, Nickel, Zinc, BTEX compounds, Phenol	1-6 months	<u>Before</u> Uranium: 1000 pCi/g Thorium: 50-300 pCi/g Radium: 1000 pCi/g Lead: 2000 ppm <u>After</u> Uranium: 95 % removal Lead: 25-50% removal	\$50-150 per ton

Tableau 4 (suite): Démonstrations électrocinétiques pilotes et sur champ (US EPA, 1997).

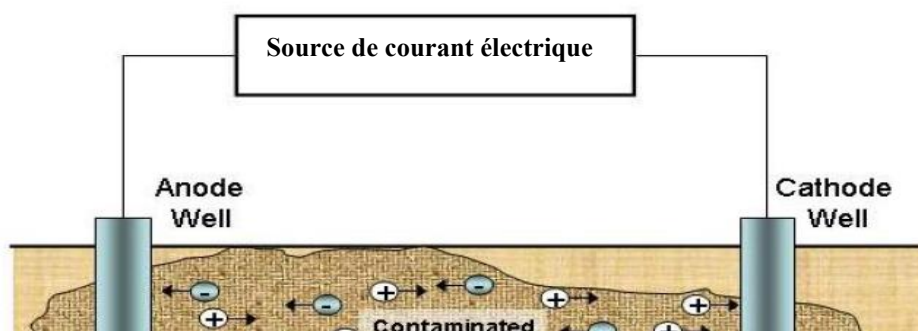
Développeur	Type de sol	espace inter-électrode	Profondeur d'électrode	Voltage /Courant	Solution electrolyte	Surface à remédier	Contaminant à traiter	Temps de traitement	Efficacité du traitement	Coût
Isotron Corporation ELECTRO S-ORB™ Process	Mixture of sand and kaolinite	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	Uranium, Mercury	N/A	<u>Before</u> Mercury: 10 – 20 ppm <u>After</u> N/A	N/A

International, Inc., (Lageman, 1993)	Heavy clay	Cathode-anode: 9.84 feet Anode-anode: 4.92 feet	N/A	0.4 volt/cm	N/A	32.8 feet by 32.8 feet Depth of 6.56 feet	Arsenic	1344 hours	Before Arsenic: 90-385 mg/kg After Arsenic: 20-240 mg/kg	N/A
Corporation ELECTRO-ORB™ Process	Sand, Kaolinite	4-5 feet	2 feet	90-100V 40-50 A	Citrate and carbonate salts	8 feet by 9 feet Depth of 2 feet	Uranium, Mercury	20-40 days	Before Uranium: 600 ppm After Uranium: >99% removal	\$95 per ton
Geokinetics International, Inc., (Lageman, 1993)	Sandy clay	4.92 feet	N/A	0.8 volt/cm	N/A	49.2 feet by 19.68 feet Depth of 1.31 feet	Zinc	1344 hours	Before Zinc: 70-5120 mg/kg After Zinc: 30-4470	N/A
Gent et al. (2004)	N/A	Anode-cathode: 15 feet	Upto 9.84 feet	40-60 volts	Citric acid	N/A	Chromium	180 days	Before Cr: 180-1100 mg/kg After Cr: 78% of soil volume cleared to background levels	200 kWh per m ³

III. 3 PRINCIPE DE L'ELECTROMIGRATION

Le principe de base de l'électrodécontamination, est de permettre le déplacement des espèces chimiques variées dans les sols /boues sous un champ électrique entre deux ou plusieurs électrodes (**Figure 5**). L'application de courant génère plusieurs phénomènes :electroosmose, electromigration, électrophorese (**Acar et Alshabkeh, 1993**) ce qui conduit aux transport des contaminants vers leurs électrodes de charge opposé, d'où leurs récupération. Généralement, pour que la migration soit bénéfique, les contaminants doivent être sous leurs formes solubles, et s'ils ne le sont pas, ils devront être désorbés, dissous, ou solubilisés dans le fluide interstitielle afin qu'ils parviennent adéquatement être déplacés vers leurs électrodes respectives (**Acar et Alshabkeh, 1993**).

Une fois le traitement électrochimique complété, les polluants organiques/inorganiques peuvent être enlevés/extraire par électrodeposition, précipitation, ou par échange ionique près des électrodes ou en intégrant un système d'extraction externe (**Krinshna et al, 2001**).



Anode

Cathode



Zone à traiter

Figure 5 : Principe de fonctionnement de l'électrodécontamination

III.4 LES DIFFERENTS PHENOMENES MIS EN JEU

Le champ électrique généré par le courant implique un ensemble complexe de phénomènes : l'électrolyse de l'eau, l'électro-osmose, l'électrophorèse, et la migration (**Acar et Alshawabkeh, 1993**). D'autres processus de transport de matière (diffusion, osmose, convection hydraulique..) sont peu compétitifs dans les conditions opératoires généralement utilisés et peuvent être négligés (**Baraud et al, 1997**). Les différents phénomènes mis en jeu sont résumés dans les paragraphes suivants:

III.4.1. Electrolyse de l'eau

Les réactions d'électrolyse peuvent avoir lieu aux électrodes quand un courant électrique continu est appliqué à un sol. Les réactions primaires d'électrode à l'anode et à la cathode sont données dans **les Equations (3) et (4)**. L'oxydation (à l'anode) produit des ions d'hydrogène (H^+) et libère le gaz oxygène. La réduction (à la cathode) produit des ions d'hydroxyle (OH^-) et libère le gaz hydrogène.



Les protons H^+ générés à l'anode, entraînés par le courant, provoquent l'avancé d'un front acide qui provoque la désorption/dissolutions des contaminants adsorbés à la surface du sol/boue (**Acar et Alshabkeh, 1993**). Ce front acide est réduit à la cathode, en raison de la production des hydroxydes, qui provoquent un déplacement d'un front basique qui se réduit à son tour à l'anode. Les taux de production d'acide et de base pendant l'électrolyse dépendent

de la densité du courant. La loi de Faraday (**Equation 5**) permet de déterminer la quantité d'ions H^+ et OH^- générés respectivement à l'anode et à la cathode par électrolyse de l'eau.

$$J = z_H F R_H \quad [5]$$

J : densité de courant ($A.cm^{-2}$)

z_H : charge de H^+ (soit +1)

F : constante de Faraday (96500 C)

R_{H^+} : taux de production des ions H^+ ($mol.s^{-1}.cm^{-2}$)

III.4.2 L'électro-osmose

L'électroosmose est un phénomène de surface lié à l'existence de la double-couche électrique (**Olphen,1977., Shapiro et al, 1989., Yeung et Datla., 1995**) sous l'influence du champ électrique, les ions en solution migrent, entraînant avec eux les molécules d'une solution aqueuse. Les contre-ions en excès dans la double couche vont transmettre une force d'entraînement plus importante à la solution aqueuse. Il en résulte un mouvement net du fluide dans la direction de migration des contre-ions. Dans le cas des argiles, la surface étant généralement chargée négativement, les contre-ions sont des cations et un mouvement du fluide apparaît vers la cathode (**Acar et al, 1995**). L'équation suivante représente le modèle simplifié du phénomène d'électroosmose :

$$J_{eos} = -K_e C \nabla(-E) \quad [6]$$

Avec : J_{eos} : flux d'électroosmose ($mol.s^{-1}.cm^{-2}$)

K_e : coefficient de perméabilité électroosmotique ($cm^2.s^{-1}.V^{-1}$)

C : concentration de l'espèce dans le fluide interstitiel ($mol.cm^{-3}$)

$\nabla(-E)$: gradient électrique ($V.cm^{-1}$)

III.4.3 l'Electromigration

L'électromigration définit le mouvement d'espèces chargées sous l'influence d'un champ électrique (**Puppala et al, 1997**). Les ions se déplacent vers leurs électrodes de charges opposées. Les cations sont déplacés vers l'électrode négative (cathode) et les anions vers

l'électrode positive (anode) (**Acar et Alshabkeh, 1993**). Dans un traitement électrocinétique, l'électromigration est considéré comme étant le mécanisme de transport dominant, pour le déplacement des contaminants inorganiques (métaux lourds) de fortes concentrations (**Acar et Alshabkeh, 1993**). Pour les faibles concentrations, l'électro-osmose est dominante (**Gray et Mitchell, 1967**). L'équation suivante représente le modèle simplifié de l'électromigration :

$$J_{em} = \mu^* \theta C \nabla(-E) \quad [7]$$

Avec: J_{em} : flux d'électromigration ($\text{mol.s}^{-1}.\text{V}^{-1}$)

μ^* : mobilité électrique effective ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$) : $\mu^* = \frac{\mu}{\tau}$ où μ est la mobilité électrique

et τ la tortuosité

θ : porosité (en zone saturée, sinon $n\theta$, avec n =coefficient de saturation)

C : concentration de l'espèce dans le fluide interstitiel (mol.Cm^{-3})

$\nabla(-E)$: gradient électrique (V.cm^{-1})

Pour ce qui est de la mobilité, les chemins d'écoulement dans un sol/boue sont plus longs et tortueux que dans une solution aqueuse. Le terme de mobilité ionique est donc modifié à la mobilité ionique efficace (u_i^*). Ainsi, la mobilité d'une espèce chimique dans un milieu poreux comme le sol, est considérablement plus petite que dans une solution aqueuse ; elle est liée à sa valeur dans la solution libre par :

$$u_i^* = \frac{\mu}{\eta} \quad [8]$$

Où, μ est la mobilité électrique et τ la tortuosité

Pourtant il n'y a aucune méthode conçue, pour mesurer directement les mobilités ioniques efficaces (**Koryta et Dvorak, 1987**). Cependant, u_i^* peut être estimée théoriquement en assumant cela à la relation de Nernst-Townsend Einstein entre D_i^* le coefficient de diffusion moléculaire et u_i prises pour des ions dans le fluide interstitiel des sols (**Holmes, 1962**).

$$u_i^* = \frac{D_i^* |Z_i| F}{RT} \quad [9]$$

Où u_i est la mobilité ionique de l'espèce i à la dilution infinie, z_i est la charge de l'espèce, F est la constante de Faraday (96,485 coulombs), R c'est la constante des gaz parfaits (8,3144 J/Kmol), et T est la température absolue.

Le coefficient de diffusion efficace dans le milieu poreux, D_i^* est lié au coefficient de diffusion respectif dans la solution libre :

$$D_i^* = D_i \tau \eta \quad [10]$$

Où τ est un coefficient empirique lié à la tortuosité du milieu.

Le tableau (5) présente des valeurs typiques de la mobilité ionique (μ) et des coefficients de diffusion (D) pour quelques ions (cations, anions). Les valeurs correspondantes sont applicables seulement pour des basses concentrations ioniques dans l'eau. L'utilisation directe de ces valeurs pour les sols est encore incertaine. Pourtant ces valeurs peuvent être employées pour une évaluation qualitative des effets relatifs des trois mécanismes de transport d'un ion d'intérêt. Les résultats ont pu être vérifiés expérimentalement.

Tableau 5: Valeurs absolues des coefficients de diffusion et de mobilités ioniques pour quelques ions à une dilution infinie à 20° C (Dean, 1985).

Ion	Coefficient de diffusion $D_i \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{sec}$	Mobilité ionique $U_i \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}/\text{sec}$
Ag ⁺	16,74	64,1
Al ³⁺	5,41	63,2
Ba ²⁺	8,50	66,2
Ca ²⁺	7,93	61,7
Co ³⁺	4,70	54,9
Cr ³⁺	5,94	69,4
Cu ²⁺	7,32	57,0
Fe ²⁺	7,19	56,0
Fe ³⁺	6,04	70,5
H ⁺	93,13	362,5
Pb ²⁺	9,46	73,6
Zn ²⁺	7,03	54,7
Cd ³⁺	5,98	69,8

Br ⁻	20,78	80,9
Cl ⁻	20,32	79,1
CN ⁻	20,76	80,8
CO ₃ ²⁻	9,58	74,6
CrO ₄ ²⁻	11,32	88,1
F ⁻	14,49	56,4
I ⁻	20,45	49,6
OH ⁻	52,87	205,8
SCN ⁻	17,57	68,4

III.4.4 L'Electrophorèse

Il s'agit de la migration de particules chargées, au sein du sol hydraté, sous l'influence d'un champ électrique. Le terme particule inclue toutes matières chargées (les particules colloïdales, argileuses, organiques), le mouvement de ces particules est similaire au mouvement des ions dans l'électromigration. Mais dans un système compact d'argile, sol ou bien boue, l'électrophorèse joue un rôle non significatif pour le déplacement de ces particules solides (**Pamuku et Wittle, 1992**).

Les mobilités électrophorétiques sont de $3 \cdot 10^{-5}$ à $1 \cdot 10^{-6}$ cm²/Vs, ils sont reportées par **Lageman et al (1989)** menant à un volume de transport de 0,08 à 206 cm/j sous un gradient électrique de 1V/cm (**Acar et Alshawabkeh, 1996**).

III.4.5 Diffusion

Elle découle de l'agitation moléculaire, c'est-à-dire le mouvement d'espèces chimiques résultant du gradient de concentration, provoquant ainsi un transfert de particules des zones à concentration élevée vers les zones à faible concentration. La diffusion est directement proportionnelle au gradient de concentration et au coefficient de diffusion D de l'ion spécifique dans la solution libre (**Baraud et al, 1997**). L'équation suivante représente le modèle simplifié du phénomène de diffusion, qui est exprimée comme la première loi de Fick :

$$J_i^d = -D_i^* \nabla (-c_i) \quad [11]$$

où : $-D_i^*$ = coefficient de diffusion effectif, (cm²/s)

$\nabla (-C)$ = gradient de concentration des ions, (mol/cm³)

J_i^d = flux molaire, (mol/cm²-s).

La comparaison entre le coefficient de diffusion efficace et la mobilité ionique de différentes espèces mène à conclure que la diffusion est une composante mineure du flux totale, elle joue un rôle relativement constant et souvent non significatif dans le transport des contaminants anioniques et cationiques (**Baraud et al, 1997**).

III.5 RENDEMENT CHIMIQUE ET FARADIQUE

La performance d'un procédé électrochimique peut s'évaluer à l'aide de plusieurs critères. Les rendements chimique et électrique sont les principaux critères. Le rendement chimique est la quantité de produit désiré, obtenu par rapport à la quantité maximale qui pourrait théoriquement l'être en considérant que tout le substrat réagit (**Sigg et al, 2000**). Dans le cas de l'électrodécontamination de métaux, le rendement chimique correspond donc à l'élimination du métal du milieu, généralement exprimé en pourcentage (pourcentage de métal résiduaire par rapport à sa valeur initiale dans le système). La notion de rendement électrique permet de décrire le système. Ce rendement, appelé aussi rendement Faradique, est relié à la quantité de produit désiré obtenu par rapport à la quantité totale de produits générés par le procédé (**Goodridge et Scott, 1995**). Il s'agit donc d'une mesure de l'efficacité énergétique. Cette énergie est largement influencée par la densité de courant, la surface active des électrodes et le volume traité.

La consommation énergétique est formulée comme suit (**Costarramone, 1996**) :

$$E = \frac{P}{W} = \frac{1}{W} \int VI dt \quad [12]$$

Ou; E = la consommation énergétique par unité de masse de boue (kWh. ton⁻¹);

P = consommation énergétique (kWh);

W = masse de boue (tonne);

V = voltage (V);

I = courant (A);

t = temps (h)

III.6 AVANTAGES ET INCONVENIENTS DU PROCEDE ELECTROKINETIQUE

Le pour et le contre de la technologie électrocinétique sont principalement discutés en termes d'opération et d'efficacité. Par exemple, les avantages communs rapportés par différents auteurs sont les suivants (**Krishna et al, 2002**) :

- simplicité: facile à utiliser et requiert un équipement simple
- sûreté: il y a exposition minimale au personnel de fonctionnement et à l'environnement
- économique: peu de demande énergétique.
- flexible: elle peut être employée in situ ou ex situ : système de remédiation, comme système de livraison, comme système de rétention, ou comme combinaison de ces systèmes.
- Applicable pour une vaste gamme de milieux: elle peut être employée pour des sols, des boues, des dépôts, et/ou des eaux souterraines.
- applicable pour une variété de contaminants: elle peut être employée pour des métaux, composés organiques volatils ou semi-volatils, et/ou des radionucléides.

Bien que prometteuse, l'électroremédiation présente quelques limites, les plus récurrents sont les suivants :

- teneur en eau dans le sol doit être suffisante pour assurer le transport des polluants.
- difficultés liées au changement d'échelle.
- difficulté de généraliser les conditions de traitement à tous les sols.
- études à grande échelle peu nombreuses : apparition de phénomènes non contrôlés : fortes élévations de température (effet Joule).

CHAPITRE -IV-
MATERIEL ET METHODES

IV.1 IDENTIFICATION DE LA BOUE ETUDIEE

IV.1.1 Localisation et prélèvement

La boue étudiée est celle résultant d'un traitement classique de clarification d'eau brute destinée à l'alimentation humaine (eau potable). La station de traitement prise en exemple est celle de « Chaiba-Annaba ». Pour donner plus d'informations quant à la formation de cette boue, il est nécessaire de présenter au moins le principe de fonctionnement de la station de traitement des eaux brutes, schématisé sur **la Figure 6**. L'eau brute provenant du barrage, subit un premier prétraitement de décantation pour séparer les matières volumineuses. Une fois décantée, l'eau subit un deuxième prétraitement de clarification qui emploie la coagulation-floculation par l'ajout systématique de coagulant (sulfate d'alumine) et de floculant (polyélectrolyte), à des doses optimales suffisantes pour une séparation maximale des matières en suspension. La chaux introduite pendant cette étape de traitement, permet de réguler le pH de l'eau à ses valeurs acceptables entre 6,5 et 8,5. Ces matières en suspension décantées forment la boue, qui constitue l'objet de cette étude. L'eau claire obtenue est filtrée sur charbon actif pour éliminer les microparticules restantes, ainsi que les mauvais goûts et odeurs éventuels. La chloration ou stérilisation est la dernière étape du traitement de potabilisation ; elle permet d'éliminer les microorganismes pathogènes. La boue liquide formée après coagulation-floculation est prélevée (lieu de prélèvement indiqué en **Figure 6**) dans des contenants hermétiques en polyéthylène de 20 litres pour être aussitôt transportée au laboratoire.

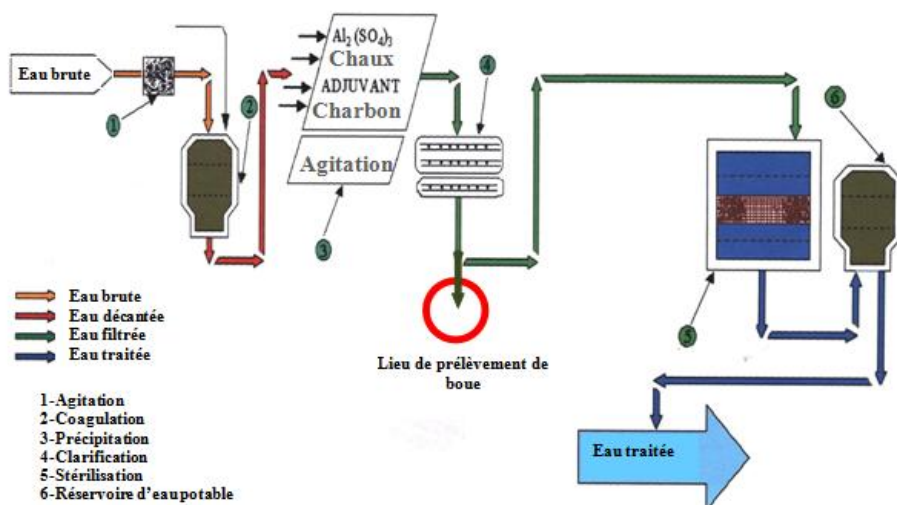


Figure 6 : Schéma de la chaîne de traitement d'eau potable « Chaïba-Annaba »

IV.1.2 Préparation de l'échantillon

D'une manière générale, les échantillons de boue collectés d'une manière générale, dans les stations d'épuration se présentent sous forme liquide ou pâteuse dans la majorité des cas. La première étape consiste donc à sécher les échantillons afin d'éliminer l'eau absorbée et adsorbée. Pour ce faire, après prélèvement, les échantillons ont été lyophilisés à température ambiante pendant 10 jours, ensuite mis dans l'étuve à 105° pendant 24h, puis broyés et tamisés afin d'obtenir une poudre homogène de granulométrie 500 µm. L'échantillon sec ainsi obtenu était conservé dans le dessiccateur à des fins analytiques : caractérisation et essais d'electromigration.

IV.2 ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE LA BOUE

Comme nous l'avons expliqué auparavant, pour évaluer l'aptitude des boues au traitement, déterminer quel traitement leur faire subir, estimer les risques de pollution et enfin connaître leurs possibilités de réutilisation (agricole, énergétique ou autre), il faut évidemment les caractériser. Dans notre étude, et pour des raisons pratiques et de multiplicité des paramètres, nous avons opté pour l'analyse de quelques paramètres physico-chimiques les plus pertinents, suivie d'une étude minéralogique.

IV.2.1 Répartition granulométrique

La distribution granulométrique ou distribution des grains permet d'estimer le vide, la perméabilité et l'intensité des phénomènes d'adsorption si les grains sont très fins. Elle est déterminée par tamisage électrique (**Granulo Retsch**) à partir d'une boue sèche sur des tamis de diamètre de pores allant de 40 µm à 500 µm.

IV.2.2 Détermination de l'humidité résiduelle

Par convention l'humidité résiduelle est la différence entre la masse de la prise d'essai de l'échantillon de boue préparé pour analyse et la masse de la prise d'essai séché dans des conditions définies. Ces conditions peuvent être résumées comme suit :

-porter un vase à peser ouvert contenant la prise d'essai, ainsi que son couvercle dans l'étuve préréglée à 105°C.

-laisser séjourner, au moins 4 heures, jusqu'à masse constante (deux pesées consécutives effectuées à environ 1 h d'intervalle ne doivent pas différer de plus de 2,5 mg). Refermer le vase à peser et refroidir dans un dessiccateur.

L'humidité résiduelle (H) exprimée en pourcentage de l'échantillon de boue préparé pour analyse est :

$$H = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

Ou :

m_0 est la masse, en gramme, de la prise d'essai avant séchage.

m_1 est la masse, en grammes, de la prise d'essai après séchage.

IV.2.3 pH et conductivité

Pour la mesure de pH_{eau} , 10 g de boue sont mis en suspension dans 25 mL d'eau distillée, agités pendant 1h puis laissés au repos pendant 2h. Le pH est ensuite mesuré dans le filtrat à l'aide d'un pH-mètre de type **Crison GLP 22**. Le pH_{eau} mesure l'acidité réelle et prend en compte les ions H_3O^+ libres dans la solution de boue. Quant à la mesure de conductivité électrique, un échantillon de boue sèche de granulométrie 500 μm , a été introduite dans l'eau distillée avec un rapport d'extraction de 1/10 (m/v). L'appareil de mesure de la conductivité est du type **Sartorius**.

IV.2.4 Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange de cations (CEC) ou capacité totale d'échange (T), représente le potentiel maximum d'une boue à pouvoir fixer les cations échangeables. C'est en somme l'ensemble des places disponibles sur les charges négatives des colloïdes de la boue pour la fixation des cations (H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}). La CEC a été déterminée par la méthode au chlorure de cobalthexammine ($Co(NH_3)_6Cl_3$) selon la norme NF X 31-130 (**AFNOR, 2004**). Le principe de cette méthode repose sur le fait que les ions cobalthexammine ($Co(NH_3)_6^{3+}$) s'adsorbent à la surface d'une boue et déplacent ainsi les cations retenus par le support. La mesure de la CEC a nécessité 5 g de boue, mis en suspension dans 25 mL d'une solution de $Co(NH_3)_6Cl_3$ à $0,016 \text{ mol.L}^{-1}$, agités pendant 3 h, centrifugés (15 mn à $3000g$ -

Bioblock Scientific de type Sigma 2-15), puis filtrés (0,45 µm). Les ions $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ restés, en excès, dans la solution sont ensuite déterminés par colorimétrie à 470 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre **UV-Visible Varian Cary 50**. La CEC est exprimée en méq/100 g de boue. Une droite d'étalonnage établie à partir de cinq solutions étalons (normalité = 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 et 0,05 M) de cobaltihexamine a servi de référence.

IV.2.5 Teneur en carbone organique

La teneur en carbone organique a été déterminée selon la norme ISO 14235. Il s'agit d'une oxydation du carbone organique du sol/boue par le bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en excès, en milieu acide (H_2SO_4), et à chaud. Pour cela, 150 mg de boue sont mélangés à 5 mL d'une solution de bichromate de potassium à $0,27 \text{ mol.L}^{-1}$ et à 7,5 mL d'acide sulfurique concentré. Après centrifugation (10 mn à 3000g - **Bioblock Scientific de type Sigma 2-15**) et filtration (0,45 µm), le filtrat est dosé à 580 nm à l'aide d'un spectrophotomètre **UV-Visible Varian Cary 50**. Le dosage se fait grâce à une courbe d'étalonnage établie à partir de glucose, choisi comme référence de la composante organique.

IV.2.6 Teneur en cations (Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++}) échangeables et en quelques anions

La teneur en cations échangeables, a été déterminée selon la norme NF X31-161 (AFNOR, 2004). 5 g de boue sont mis en suspension dans 100 mL d'une solution d'acétate d'ammonium à 1 mol.L^{-1} , ajustée à $\text{pH} = 7$ à l'aide d'acide acétique à 1 mol.L^{-1} ou d'ammoniaque à 1 mol.L^{-1} . Le mélange est agité pendant 1h (agitateur type **orbital IKA Labortechnik KS501 digital model - 150 tr.mn-1**), centrifugé (**Bioblock Scientific de type Sigma 2-15**) puis filtré (0,45 µm). Le dosage a été réalisé par spectroscopie d'émission atomique flamme (**spectrophotomètre Varian SpectrAA 220**) pour Na^+ , K^+ et Ca^{++} et par spectromètre d'absorption atomique (PERKIN ELMER 3110) pour le Mg^{2+} .

L'analyse des anions chlorures, sulfates et carbonates, a été effectuée par chromatographie ionique (**ICS 3000**) en utilisant une colonne de Ionpack AS 18.

IV. 2.7 Analyse minéralogique

L'objectif de cette analyse minéralogique, est l'étude texturale et chimique locale de l'échantillon, à une échelle allant de quelques nanomètres à quelques millimètres. L'analyse permet, la caractérisation de l'hétérogénéité, la morphologie et l'agencement des phases dans le matériau par un faisceau incident. Dans ce contexte, un échantillon en poudre de la boue sèche, a été analysé par MEB (Microscope Electronique à Balayage) de type (**Jeol;Fine Coat.ion sputter JFC 1100**) et (**JEOL, JSM-330A**).

IV.2.8 Détermination des teneurs totales en métaux

La teneur de certains métaux toxiques contenus dans les boues de station d'épuration, limite l'utilisation de celles-ci en agriculture ou leurs éliminations par incinération ; il est donc important de les déterminer qualitativement et quantitativement. Avant l'analyse de ces métaux par les méthodes usuelles et très sensibles d'absorption atomique ou d'émission à plasma, il faut effectuer une mise en solution de l'échantillon. La mise en solution des éléments métalliques dans les sol/boue est citée dans la littérature par différents protocoles, variant les paramètres de température, le type d'extractant ainsi que le temps de contact avec l'extractant. Dans cette étude nous avons suivi le protocole de **McGrath et al (1985)** pour analyser Cu, Cr, Zn et pb. Pour l'analyse de l'aluminium, une étude préalable de minéralisation de la boue, effectuée dans notre laboratoire (**cherifi et al, 2009**), a montré que parmi les acides employés et les leurs mélanges, l'eau régale à 6N, était le meilleur extractant. Le protocole expérimental de la mise en solution de notre échantillon de boue est le suivant : 2g de boue sèche est mise en contact et agitation avec 20 ml d'eau régale 6N, pendant une heure à chaud. Après refroidissement à température ambiante, la suspension est filtrée, puis le filtrat obtenu est dilué avant de passer aux analyses. Le dosage de tous les éléments métalliques est réalisé à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique de type (**Perkin elmer 3110**).

IV. 3 ESSAIS D'ELECTROMIGRATION

IV. 3.1 Montage expérimental

Le montage est constitué d'une cellule parallélépipédique en verre de dimension (15 x 4 x 5 cm) et d'une contenance de boue de 240 cm³. A chacune des extrémités, un compartiment a été aménagé pour recevoir l'électrode et le réactif. Le schéma du montage est présenté par la **Figure 7**.

Les deux compartiments recevant les électrodes mesurent 2,5 cm de longueur, ce qui implique que la longueur effective de remplissage est de 10 cm. La matrice solide est bloquée par deux grilles en plastique rigide et deux papiers filtres permettant seulement le passage de la phase liquide et des ions. La cellule est placée horizontalement pour diminuer les gradients hydrauliques, et ouverte au dessus pour simuler un milieu réel. La matrice est humidifiée à l'aide d'une solution aqueuse avant d'être placée dans le compartiment central. Dans notre cas, la boue sèche est humidifiée soit avec de l'eau distillée, soit avec une des solutions acides utilisées comme catholyte. Le réactif ajouté, de par sa conductivité, assure le passage du courant mais contrôle également les conditions de régularité du pH dans la cellule. L'ajout des solutions électrolytiques dans les deux compartiments se fait manuellement au cours du temps de manipulation d'une manière à maintenir le même niveau du liquide avec la boue placée dans le compartiment central. Les électrodes permettant le passage d'un champ électrique dans la cellule, sont en graphite. Le graphite est électrochimiquement inerte, ce qui lui confère la particularité de ne pas se corroder, ni de se passiver lors des diverses expériences. Les électrodes sont reliées à une alimentation électrique (**Matser metrix Ax502**) permettant d'imposer un courant continu. Il est ainsi possible de travailler en tension ou en intensité constante. Dans notre cas, les essais d'électrodécontamination sont réalisés en tension contrôlée. Une fois la durée du traitement électrochimique requise (selon l'essai) terminée, la boue traitée (compartiment central) est découpée en cinq portions de masses sensiblement égales.

Le pH de l'aluminium est mesuré sur chacune des portions. Ces paramètres sont analysés aussi dans les compartiments électrolytiques : anodique et cathodique. Le bilan matière calculé à partir des résultats obtenus dans chaque compartiment de la cellule, renseignera sur l'efficacité du procédé.

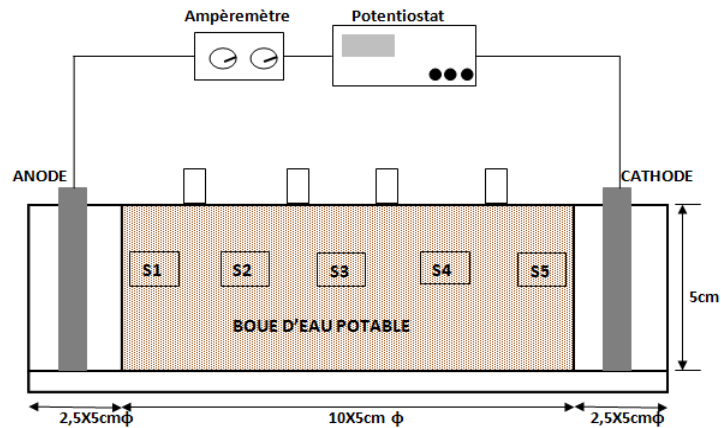


Figure 7: Montage expérimental d'electromigration

IV.4 PARAMETRES ETUDIES DANS LE PROCEDE D'ELECTROMIGRATION

En cellule ouverte, que ce soit sans ou avec recirculation, l'efficacité de l'electromigration dépend d'un certain nombre de paramètres.

IV.4.1 Le rapport solide/liquide

La remédiation électrocinétique est possible dans les sols / boues à partir d'un taux d'humidité minimum. La teneur en humidité du sol/boue doit être suffisamment élevée pour permettre l'electromigration. Krishna et al (2002) ont mené une étude sur l'effet du taux d'humidité initiale sur la dépollution d'un sol contaminé par les métaux lourds, en partant de l'hypothèse que l'augmentation de la teneur en humidité initiale peut favoriser les phénomènes d'électro-osmose et de migration, ce qui serait bénéfique pour le déplacement et l'enlèvement des métaux. L'augmentation de la teneur en humidité devrait théoriquement augmenter la quantité de contaminants solubilisés. C'est parce que les espèces chimiques ont des solubilités distinctes, l'ajout de plus de solution permet la solubilisation des contaminants dans la phase liquide ainsi que l'augmentation du volume de la dispersion des particules. Ceci est valable jusqu'à un certain seuil de saturation (Probstien et al, 1993) afin d'éviter les effets contradictoires de la tortuosité et la teneur des pores en eau.

Dans notre étude, afin d'étudier l'influence du contenu de la boue en eau sur l'electromigration de l'aluminium, deux essais ont été effectués en diluant 75g de boue sèche avec 75ml et 100ml d'eau distillée respectivement.

IV.4.2 La température

La température est également un paramètre important qui peut influencer sur le processus électrocinétique. Pendant le traitement in situ, le sol/boue peut être sujet à des fluctuations de température externe. Par ailleurs, inhérents au processus est l'effet Joule. Ces fluctuations correspondent à une conversion partielle de l'énergie électrique en chauffage du sol/boue par effet Joule, ce qui entraîne l'augmentation de la température du sol/boue (**Baraud et al, 1999**). **Acar et Alshawabkeh (1996)** ont rapporté une augmentation de 10 à 20°C dans le système en raison des variations incontrôlées des gradients électriques. Des températures très importantes (jusqu'à 50°C) sont plus fréquemment observées sur des études de terrain ou à l'échelle pilote (**Lageman et al, 1989 ; Costarramone, 1996**). En conséquence, la température peut affecter les conductivités, les mobilités ioniques et les réactions de sorption d'une manière qui peut favoriser ou retarder le retrait des polluants. **Theodore et al (1993)** ont étudié l'effet du chauffage du sol pendant le traitement électrocinétique. Ils ont suggéré que le gradient thermique doit être inclus avec le gradient hydraulique et électroosmotique pour prédire le flux d'électro-osmose et par conséquent tenir en compte l'effet du chauffage du sol. **Tarman (1992)** a étudié l'utilisation de chauffage thermique pour améliorer la récupération d'hydrocarbures chlorés provenant de divers sols à texture fine. En raison de l'interrelation complexe, entre les propriétés de transport, les processus de sorption, et les réactions chimiques, qui peuvent survenir pendant le traitement électrocinétique, il est très difficile de prévoir à priori comment les augmentations de la température auront une incidence sur l'efficacité du procédé électrocinétique globale (**Acar et Alshawabkeh, 1996**). En conséquence, la plupart des recherches sont menées à température ambiante sous des conditions de faible courant / tension pour minimiser le chauffage du sol/boue. Dans ce travail et pour évaluer l'influence de la température sur le procédé électrocinétique trois manipulations ont été effectuées à températures choisies sont de 10°, 20°, 35°C successivement.

IV.4.3 Temps de traitement

Le temps de traitement est supposé avoir un effet sur le déplacement des contaminants par électromigration, il offre plus de possibilités aux ions à rejoindre leur électrode respective par électroosmose, électromigration ou même par diffusion. Toute fois, plusieurs études (**Yuang et Weng, 2003 ; Glendinning et Lamont-Black, 2007**) ont prouvé que l'augmentation du temps de séjour du solide à traiter dans la cellule électrocinétique sous l'application d'un courant électrique, provoque le dessèchement du matériau à traiter du fait que le réchauffement du système électrocinétique est inévitable lors des essais sur pilotes ou sur champs et par conséquent, inhibe le déplacement des contaminants. D'autre part, le prolongement du temps de séjour, peut augmenter la consommation énergétique du système. Pour évaluer l'effet du temps de traitement et d'atteindre les conditions appropriées au déplacement de l'aluminium, en réduisant la consommation électrique, trois essais ont été menés pour des durées de 10, 20 et 30 jours.

IV.4.4 pH

Le pH du milieu réactionnel influence largement la demande énergétique du procédé ainsi que les différentes réactions qui y prennent place. La diminution du pH augmente la désorption et la dissolution des contaminants métalliques attachés à la surface du sol ou boue et donc leur déplacement, par contre, le milieu basique peut inhiber ce déplacement (**Amrate et al, 2005**). Toutefois, dans certains cas (**Acar et Alshwabkeh, 1993, Yeung et al, 1996**), la capacité tampon de l'échantillon avait retardé l'avancement des ions d'hydrogène en raison de la présence de carbonates et de la forte CEC du sol. D'autre part, les ions hydroxydes produits à la cathode pénètrent dans le sol et immobilisent les espèces métalliques par la formation d'hydroxyde de métaux insolubles. Ainsi, l'oxyde de métal ou de l'hydroxyde précipité, diminue la conductivité du fluide des pores et rend l'extraction électrocinétique inefficace.

IV.4.4.1 Agents acides introduits à la cathode.

La dépolarisation des hydroxydes formés à la cathode par des acides organiques ou minéraux évite, le développement de conditions alcalines, et est parfois un moyen efficace pour améliorer le transport des espèces (**Pappula et al, 1997**). Toutefois, l'utilisation abusive de certains acides dans le processus, peut poser un danger pour la santé (**Akram et al, 1999**). Par exemple, l'utilisation d'acide chlorhydrique peut poser un danger en raison de l'augmentation de la concentration de chlorures dans les eaux souterraines, et aussi favoriser

la formation de certains sels de chlorures insolubles, par exemple, le chlorure de plomb, voire un dégagement possible du chlore gazeux dans le compartiment anodique. Si l'on utilisait un acide organique, par exemple l'acide acétique, il subit une dissociation partielle dans l'eau selon :



Il y a plusieurs avantages à utiliser cet acide faible pour dépolariiser les ions hydroxyiles générés par la réduction cathodique d'électrolyse. Ces avantages sont :

- La plupart des acétates de métal sont très solubles; empêchant ainsi le développement d'une zone de faible conductivité et la dissipation d'énergie excessive dans le sol/boue près de la cathode. Ainsi, l'Acide acétique a bien prouvé son efficacité lors de la remédiation électrocinétique des sols et boues pollués par les métaux lourds (**Altaeea et Smitha, 2008 ; Krishna et al, 2003 ; Kim et al, 2002**).
- La concentration des ions générés par la dissociation de l'acide, est très faible en raison de la valeur du pKa élevé de l'acide acétique, et donc la conductivité électrique du sol n'augmente pas drastiquement.
- L'acide acétique ne constitue pas un risque pour la santé, et il est biodégradable.

Dans certains cas, l'avancement d'un front acide dans le sous-sol peut provoquer la dissolution de minéraux du sol, résultant en une libération excessive de certains de leurs constituants, tels que : Al et Si. Dans ces circonstances il est avantageux d'utiliser des agents complexants, pour solubiliser les contaminants. L'agent chélatant, élimine les métaux traces avec moins d'impact sur les propriétés du sol, sans induire de forte acidification du milieu.

IV.4.4.2 Agent chélatant introduits à la cathode et mélangé avec la boue

La complexation consiste à introduire un réactif chélatant à une électrode qui peut être déplacé à travers la boue /sol vers l'électrode opposée sous l'action du champ électrique. Le transport d'un tel réactif complexant, conduit à la désorption des ions métalliques et la formation de nouvelles espèces qui peuvent être déplacées, soit par migration ionique s'ils sont chargés ou par électro-osmose (**Wong et al, 1997**).

Dans le choix d'un agent chélatant quelques considérations devraient être prises en compte:

- les chélates devraient être stables sur une large gamme de pH.
- Le ratio molaire ligand-métal ne doit pas être supérieur à 1:1.
- Les agents chélatants et leurs chélates ne devraient pas être adsorbés sur les particules du sol.
- L'agent chélatant doit être rentable.

Beaucoup d'agents complexants peuvent être utilisés, ci-dessous sont présentés ceux dont l'efficacité a été prouvée à savoir l'EDTA et l'acide citrique.

❖ EDTA

L'Acide Ethylène Diamine Tétra Acétique est le chélatant le plus couramment utilisé dans la décontamination électrocinétique en raison de sa forte capacité de chélation pour les différents métaux lourds. Il a été largement employé pour l'élimination des métaux lourds des boues et sols (Ozge et al, 2009; Apostolos et Gidaracos, 2005 ; Zhou et al, 2004; Giannis et al, 2008). Il offre six sites de ligand, et forme des complexes avec les métaux qui ont une stabilité élevée. **La Figure 8** présente la structure hexadenté de l'EDTA. Avec un ion métallique M, il peut former un complexe MA, un complexe protoné MHY, un complexe hydroxo MA(OH), et un mélange complexe de MXY, où X est un ligand unidenté. Les réactions de complexation impliquées sont :. Avec un ion métallique M, il peut former un complexe MA, un protoné MHY complexe, un complexe hydroxo MA (OH), et un mélange complexe de MYX où X est un ligand unidentate. Les réactions de complexation impliquées sont:

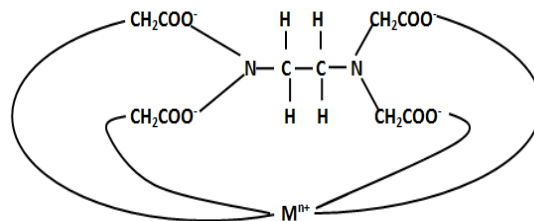
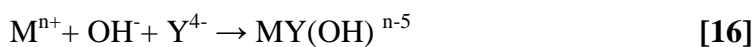
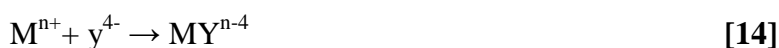


Figure 8 : Configuration des complexes EDTA-métal

Les problèmes liés à l'utilisation de l'EDTA sont variés, il peut complexer différents métaux présents dans les sols comprenant des cations tels que Al, Ca, Fe, Mn, il peut se lier de la sorte à la phase solide du sol et ne plus être disponible pour l'élimination des contaminants (**Papassiopi et al, 1999**). Il est aussi relativement coûteux, dans le cas de remédiation de tonnes de sols (**Barona et al, 2001**). Toutefois, l'EDTA offre de bonnes perspectives dans le cas de la récupération et le recyclage (**Amrate et Akretche, 2006**).

❖ L'Acide citrique

L'acide citrique peut facilement former des chélates avec les métaux lourds et un grand nombre d'espèces chargées se produisant lorsque de plus en plus de H^+ est généré par le déplacement d'équilibre de dissociation :



Par exemple, les métaux, tels que Fe et Ni, sous forme bidenté, complexes mononucléaires avec les deux groupes acide carboxylique de la molécule d'acide citrique. Le cuivre, le cadmium et le plomb sous forme tridenté, complexes mononucléaires avec l'acide citrique impliquant deux groupes acide carboxylique et le groupe hydroxyle (**Francis, 1992**). Aussi, l'acide citrique est relativement peu coûteux, plutôt facile à manipuler, et a une affinité relativement faible pour les métaux alcalino-terreux (Ca, K et Mg), c'est le composé approprié pour le lavage des sols (**Bassi et al, 2000**). **Xiu et Zhang (2009)** ont prouvé que l'acide citrique est efficace pour éliminer plusieurs métaux comme Cr, Zn, et Mn à partir d'un sol contaminé par un déchet de circuit d'imprimerie. L'acide citrique a été utilisé également pour éliminer des métaux lourds d'une boue par électromigration (**Peng et Tian, 2010**), comme il a permis d'améliorer le flux électroosmotique vers la cathode (**Eykholt et al, 1994**).

Compte tenu des avantages et inconvénients des différents acides ou chélatants, nous avons opté dans cette étude l'utilisation de l'acide acétique, citrique et l'EDTA à différentes concentrations, afin d'obtenir des conditions optimales de récupération de l'aluminium. Le conditionnement du catholyte a été étudié avec l'acide acétique à 0,1 , 2 et 3N, avec l'acide citrique 2N. L'EDTA à 0,001 et 0,01N a été mélangé avec la boue et utilisé aussi comme catholyte.

IV.4.5 Potentiel appliqué

L'efficacité du procédé d'electromigration est favorisé par la densité du courant circulant dans la cellule (**Papassiopi et al, 1999 ; Hamed et Bhadra, 1997**), donc du potentiel appliqué. la réalisation de réactions électrochimiques dépend de ce potentiel d'électrode. La densité de courant correspond au taux de transfert des électrons à la surface des électrodes. Ainsi, l'augmentation du courant circulant dans la cellule, et par le fait même de la densité de courant, augmente généralement le rendement chimique, en accélérant les échanges d'électrons entre les électrodes et le milieu. Par opposition, le courant et la différence de potentiel mesurés, ne sont pas caractéristiques d'un procédé, puisqu'ils dépendent des propriétés physiques spécifiques de la cellule (surface des électrodes, distance interélectrodes, caractéristiques du circuit électrique externe...) et qu'ils sont par conséquent variables. Toutefois, cette augmentation du courant peut favoriser d'autres réactions, ce qui a pour conséquence de diminuer le rendement faradique. En effet, les réactions secondaires, principalement l'évolution de H₂ sont alors augmentées.

Jihad et Bhadra (1997) ont montré que l'augmentation de la densité de courant a augmenté le débit électro-osmotique et a diminué le temps de traitement d'une manière considérable.

Chang et Liao (2006) ont montré que la mobilité des ions augmente, mais le transport électroosmotique diminue en augmentant l'intensité du courant. Par conséquent, il est nécessaire de mieux comprendre l'effet de gradient de tension sur l'electromigration dans les conditions opératoires appropriées.

Le Tableau 6 résume l'ensemble des essais réalisés dans ce contexte en variant le potentiel appliqué à 10 et 15V.

Tableau 6: Essais d'electromigration réalisés au laboratoire

Essai	Rapport solide/liquide	Catholyte	Durée d'essai (Jour)	Potentiel appliqué (V)	Solution de lavage	Température (°C)
1a	75/75	Eau distillée	10	10	Eau distillé	20
2a	75/100	//	//	//	//	//
1b	//	//	//	//	//	10
2b	//	//	//	//	//	35
1c	//	//	20	//	//	20
2c	//	//	30	//	//	//
1e	//	Acide acétique 0,1M	10	//	//	//
2e	//	//	//	15	//	//
1f	//	Acide acétique 2M	//	//	//	//
2f	//	//	//	15	//	//
1g	//	Acide citrique 2M	//	//	//	//
2g	//	//	//	15	//	//
1h	//	EDTA10 ⁻³ M	6	//	EDTA10 ⁻³ M	//
2h	//	EDTA10 ⁻² M	//	//	EDTA10 ⁻² M	//

CHAPITRE -V-
RESULTATS ET DISCUSSION

V.1 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA BOUE ETUDIEE

L'analyse du pH, de la conductivité, une estimation de la teneur en matières organiques ainsi qu'une mesure de la teneur de quelques anions et métaux ont été effectuées. Le **Tableau 7** regroupe les valeurs trouvées de ces différents paramètres.

Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques de la boue étudiée.

pH	6,38
Humidité	80%
conductivité	1117 μ s/cm
CEC (meq/100g)	40,2
COT (g/Kg)	13
<u>concentration de quelques cations (g/Kg):</u>	
Sodium	2
Calcium	11
Potassium	7
<u>Concentration de quelques anions (g/Kg):</u>	
Carbonate	16,4
Sulfate	145
chlorure	0,01
<u>concentration de quelques métaux (g/Kg) :</u>	
Aluminium	164
Chrome	0,06
Plomb	2,6
Cuivre	2,00
Zinc	4,6
Fer	5,6

L'analyse des résultats de cette étude montre que :

Le pH est de 6,38 ; il montre l'acidité résiduelle de la boue, provoquée par l'étape de coagulation-floculation de l'eau au sulfate d'alumine (sel d'acide fort) bien que le pH lu était relevé à la chaux et sa valeur s'approche de la neutralité. Ce pH pourrait entraîner la précipitation de métaux lourds et leur adsorption possible sur la matière en suspension ou boue. La présence modérée de quelques ions, confère à cette boue la faible valeur de la conductivité électrique.

Les sulfates pour les anions et l'aluminium pour les cations, présentent les teneurs les plus élevées comparées aux autres ions. Ceci est lié à l'emploi du sel de sulfate d'aluminium lors de l'étape de clarification de l'eau. Une teneur non négligeable de ce sel peut se retrouver dans la boue.

Comme cela a été dit, la capacité d'échange cationique d'un échantillon est la quantité de cations que celui-ci peut retenir sur son complexe absorbant à un [pH](#) donné. La CEC enregistrée dans le cas de notre boue d'eau potable exprime une valeur élevée en comparaison avec d'autres boues d'épuration (**Bounit et al, 2004**). La faible teneur en matière organique pourrait conduire à classer cette boue plus tôt minérale qu'organique (**Fuentes et al, 2004**).

En absence d'un cadre législatif et réglementaire Algérien, pour la valorisation des boues, la norme Française, de l'arrêté du 8 janvier 1998 (**Annexe 1**) a été utilisée pour comparer les valeurs des métaux lourds obtenus à celles recommandées pour la valorisation agricole. Comparativement avec les boues industrielles (**Anupa et al, 2008**), les faibles concentrations en métaux lourds trouvées sont bien en-dessous des normes françaises, cela serait du au barrage d'eau de surface de 'Chafia' qui est installé dans un endroit à l'abri de toute activité industrielle. Cependant, que comme prévu, la teneur en aluminium retrouvée dans notre échantillon de boue est très élevée, elle excède celle des échantillons de boue collectées d'une station de traitement d'eau potable de la région de Florida (**Timothy, 2001**). L'absence de norme française concernant la teneur limite admise en Aluminium pour la valorisation agricole de boues, nous a conduit à la comparer avec celle Québécoise (**Annexe2**). Selon cette norme, la teneur en aluminium dans notre échantillon de boue, excède 1,5 fois la valeur admise. Les valeurs importantes d'aluminium trouvées sont la conséquence de l'utilisation des sels d'alumine lors des opérations de traitement de l'eau.

Afin de compléter les informations obtenues sur notre échantillon de boue, une étude minéralogique par la microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée. Les spectres d'analyse montrent que cette boue d'eau potable est majoritairement composée de Al, Si, P, S, Ca et Fe (Figure 9 : surface particule et vue générale). Dans l'ensemble, ces éléments observés sont similaires à ceux de boues d'eau potable, communiqués par d'autres études (**Hovsepyan et J. Bonzongo, 2009**).

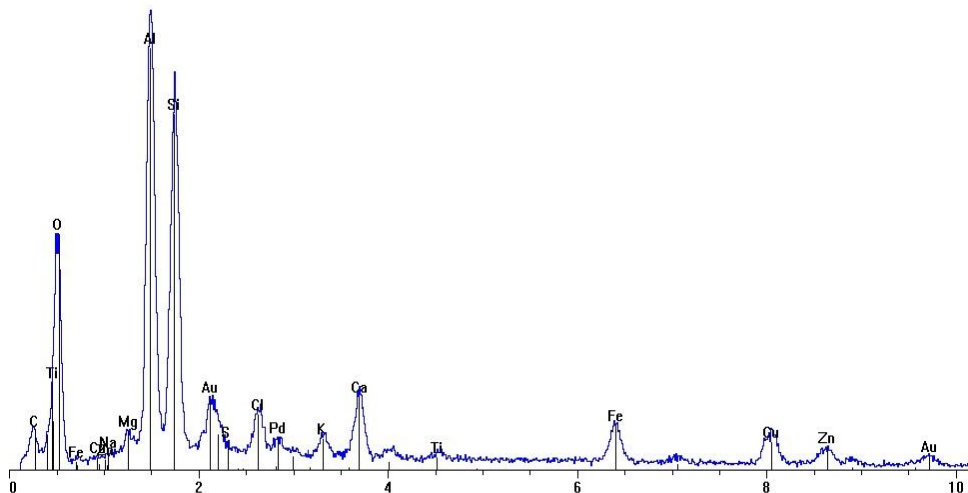
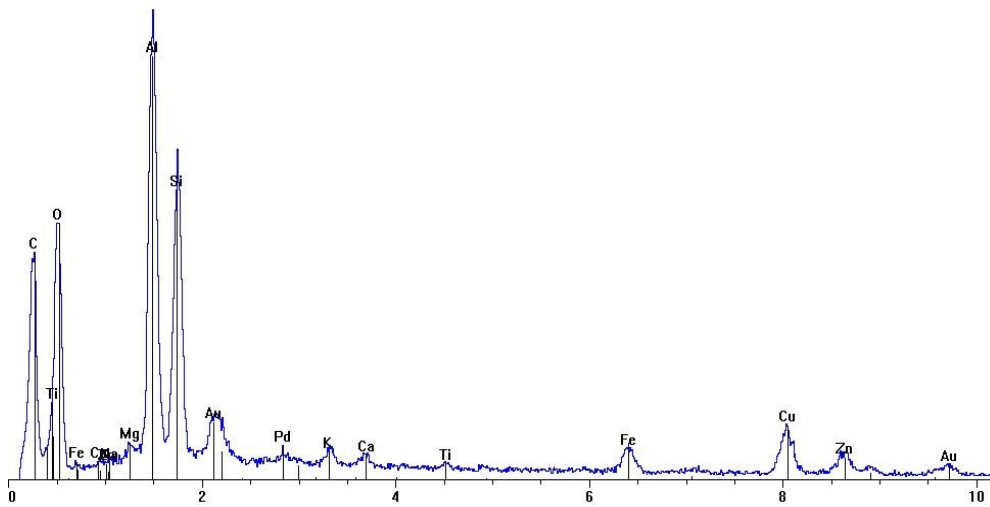


Figure 9 : Spectres d'analyse de la boue étudiée

Les photos prises par MEB sur des surfaces de 5 à 200 μm (**Figure 10**), montrent que la boue recueillie est un mélange hétérogène de particules de formes irrégulières ; et de tailles variables, de différents minéraux paraissent avec des contours nets de formes arrondies. Ces photos ont un aspect similaire que celles obtenues par **Hovsepyan (2009)**, pour le même type de boue.

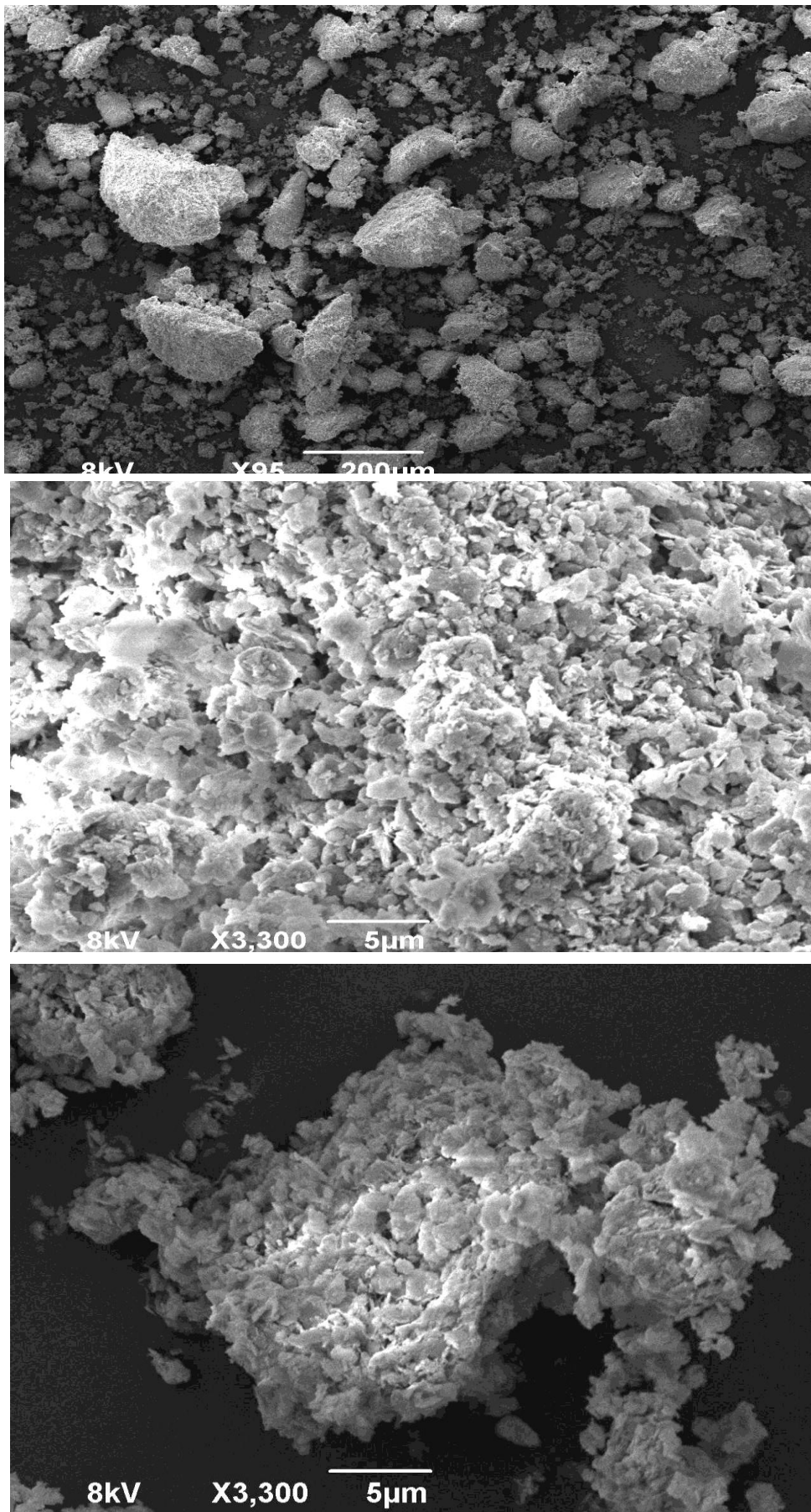


Figure 10: Micrographie de l'état de surface des particules de boue de 5 à 200µm.

V.2 SPECIATION DE L'AL (III) DANS DES SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES

L'aluminium trivalent forme diverses espèces d'hydroxyde en fonction du pH de la solution. En présence de solutions d'acétate, de citrate ou d'EDTA, les équilibres acido-basiques sont très différents, en raison des réactions de complexation. L'acide acétique permet la formation d'espèces $AlAc^{2+}$ alors que les complexes $AlCit$, $AlCitH^+$ et $AlCit_2^{3-}$ sont formés avec de l'acide citrique, et enfin les complexes de Al (III) formés avec EDTA sont $AlYH$, AlY et $AlYOH^{2-}$, si Y se réfère aux anions de l'EDTA tétravalent. Ces diagrammes de spéciation ont été calculés pour les trois agents utilisés, pour déterminer l'espèce prédominante dans la cellule electrocinétique en fonction du pH. L'identification de l'espèce prédominante donne le sens de migration donnée par la polarité, et pourrait indiquer la présence possible d'espèces insolubles $Al(OH)_3$.

Les calculs ont été effectués à partir des bilans massiques des espèces d'Al (III) et de l'agent chélatant: l'exemple de Al (III) - l'acide citrique est traitée dans l'**Annexe 3**. L'ensemble des différents équilibres acide-base impliqués, est rapporté dans le **Tableau 8** avec les valeurs de pKa.

Tableau 8: Equilibre acido-basique d'espèces d'Al (III) avec les valeurs correspondantes de pKa

$H_3Cit \leftrightarrow H_2Cit^- + H^+$	$pK_{a1}=3,15$	[Kwong et al,1977]
$H_3Cit \leftrightarrow HCit^{2-} + 2H^+$	$pK_{a2}=7,92$	
$H_3Cit \leftrightarrow Cit^{3-} + 3H^+$	$pK_{a3}=14,35$	
$AcH \leftrightarrow Ac^- + H^+$	$pK_{ac}=4,76$	
$Al^{3+} + H_2O \leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$	$pK_{Al1}=5$	[Baes et Messner, 1976]
$Al^{3+} + 2 H_2O \leftrightarrow Al(OH)_2^+ + 2H^+$	$pK_{Al2}=10,20$	
$Al^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$	$pK_{Al3}=15,71$	
$Al^{3+} + 4H_2O \leftrightarrow Al(OH)_4^- + 4H^+$	$pK_{Al4}=23,91$	
$HY^{3-} \leftrightarrow Y^{4-} + H^+$	$pK_{Y1}=10,23$	[Baes et Messner, 1976 ; Morel et Hering, 1993]
$H_2Y^{2-} \leftrightarrow Y^{4-} + 2H^+$	$pK_{Y2}=16,36$	
$H_3Y^- \leftrightarrow Y^{4-} + 3H^+$	$pK_{Y3}=19,05$	
$H_4Y \leftrightarrow Y^{4-} + 4H^+$	$pK_{Y4}=21,05$	

Le Tableau 9 résume les équilibres de complexation avec leurs pKa correspondants. Les calculs ont pris en compte les espèces d'Al (III) à 1 M, ce qui est de l'ordre de grandeur de la concentration moyenne d'espèces Al à la fin du traitement. Pour l'EDTA, la concentration en agent chélatant a été prise à 0,01 M; pour l'acide acétique et citrique, la concentration globale de l'agent a été fixée à 0,4 M, ce qui correspond approximativement à la valeur moyenne dans

le compartiment contenant la boue, et le compartiment cathodique. Les diagrammes sont pour une utilisation qualitative seulement, donc une grande précision sur les concentrations d'Al(III) et de l'agent complexant n'était pas requise.

Tableau 9 : Equilibre de complexation d'espèces d'Al (III) et leurs valeurs correspondantes de pK_a

$Al^{3+} + Ac^{-} \leftrightarrow AlAc^{2+}$	$pK_1 = -0.7$	[Ohyoshi et al, 1999]
$Al^{3+} + Cit^{3-} \leftrightarrow AlCit$	$pK_1 = -7.37$	[Kuan et al, 2005]
$Al^{3+} + Cit^{3-} + H^{+} \leftrightarrow AlCitH^{+}$	$pK_2 = -12.85$	
$Al^{3+} + 2Cit^{3-} \leftrightarrow AlCit_2^{3-}$	$pK_3 = 13.90$	
$Al^{3+} + Y^{4-} \leftrightarrow AlY^{-}$	$pK_1 = -16.5$	[Kwong et al, 1977; Kuan et al, 2005]
$Al^{3+} + Y^{4-} + H^{+} \leftrightarrow AlHY$	$pK_2 = -19$	
$Al^{3+} + Y^{4-} + H_2O \leftrightarrow AlYOH^{2-}$	$pK_3 = -10.67$	

Comme le montre **la Figure 11**, le complexe $AlAc^{2+}$ prédomine dans la zone de pH allant de 4 à 6, avec des quantités appréciables de $Al(OH)^{2+}$ et $Al(OH)_2^{+}$. Dans des milieux plus acides Al^{3+} prédomine, et l'hydroxyde $Al(OH)_3$ est la forme majeure dans des solutions neutres. Pour des pH supérieurs à 9, Al est sous la forme anionique $Al(OH)_4^{-}$, quelle que soit l'agent chélatant considéré (**Figure 3a, b, c**).

Avec l'acide citrique, les formes acides Al^{3+} et $AlCitH^{+}$ prédomineront pour des pH inférieurs à 4, les mono et les formes di-hydroxyde d'Al prédominent avec les complexes neutres $AlCit$ dans la gamme de pH de 4-6. Pour le pH allant de 6 à 9, Al (III) est principalement sous la forme de $Al(OH)_3$ avec l'existence appréciable du complexe $AlCit_2^{3-}$.

Enfin, les complexes moléculaires $AlYH$ peuvent être observés dans des solutions très acides (figure 3C) et l'espèce AlY^{-} est la forme du complexe majoritaire pour des pH inférieurs à 6. Au delà de 7, le complexe $AlYOH^{2-}$ est formé quantitativement. Cependant, en raison de la faible concentration d'EDTA considéré ici, l'EDTA-libre Al (III) prédomine dans le mélange à des formes plus ou moins hydroxylées en fonction du pH (**Figure 3C**).

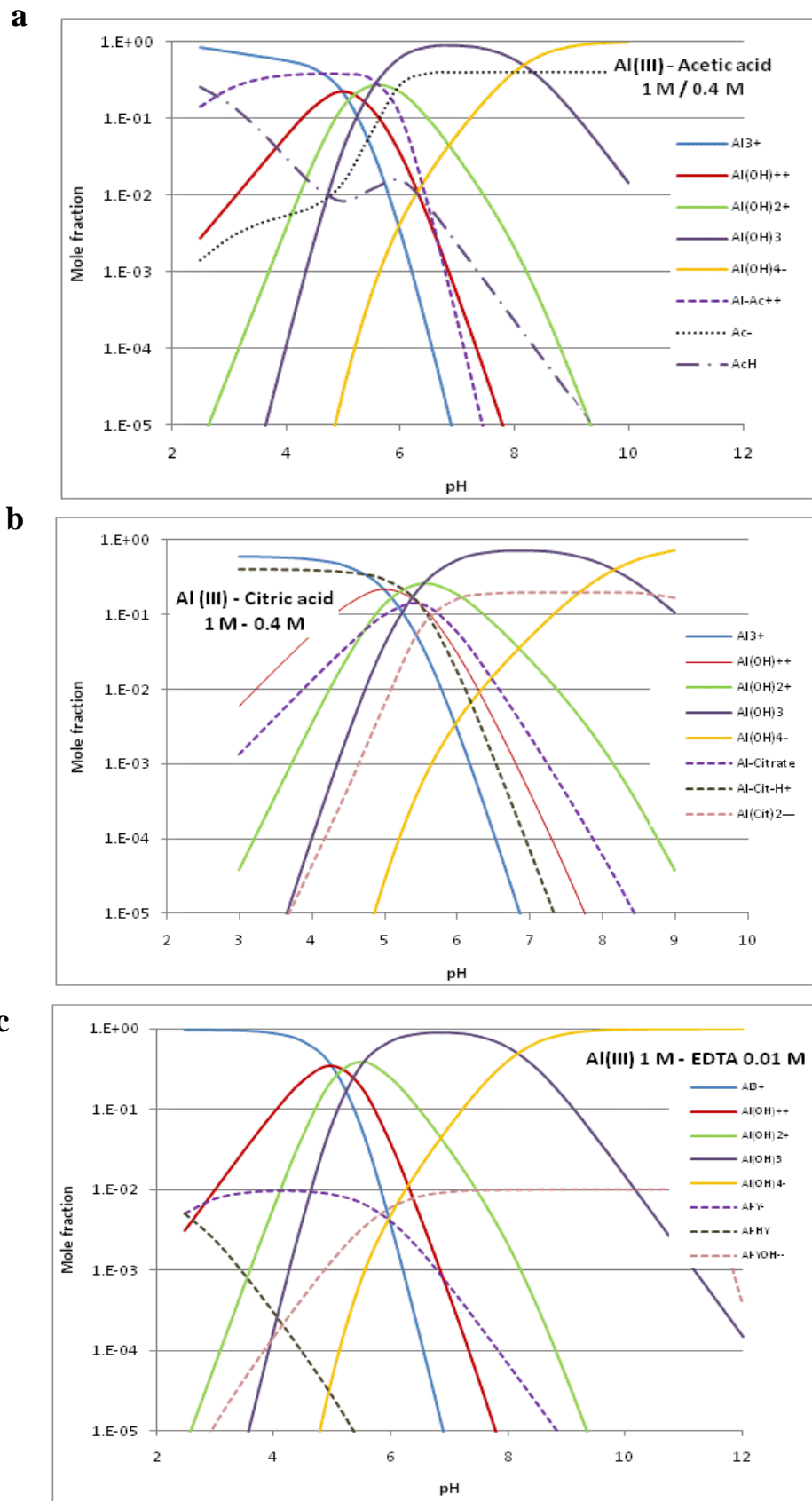


Figure 11: a) Diagramme de spéciation du système $Al(III)$ -acide acétique. b) Diagramme de spéciation du système $Al(III)$ -acide citrique. c) Diagramme de spéciation du système $Al(III)$ -EDTA

V.3 RESULTATS D'ELECTROMIGRATION

Tous les résultats des essais réalisés à pH libre où pH contrôlé, sont mentionnés séparément pour montrer l'influence de ce paramètre clé dans l'efficacité de l'electromigration de l'aluminium et aussi optimiser l'ensemble des autres paramètres influants dans les conditions choisies de pH dans la cellule.

V.3.1 Influence du rapport solide/liquide sur l'electromigration de l'aluminium

Deux rapports eau/boue contenant l'aluminium ont été choisis, ils correspondent aux limites de remplissage de la cellule d'electromigration étudiée.

L'emploi d'un potentiel de 10V pendant 10 jours, pour chacun de ces deux essais, a montré que pour les deux cas (**Figure 12**), un déplacement de front en aluminium de l'anode vers la cathode avec une forte concentration dans la 4^{ème} et 5^{ème} section de boue. On note cependant que le rapport 75/100 donne plus d'aluminium dans le compartiment de récupération cathodique d'où le choix de ce rapport dans tous les autres essais de paramètres influençant l'electromigration. En dépit d'une faible proportion d'aluminium récupéré (<5%) lié au pH libre dans les compartiments et les sections de boue ; le rapport 75/100 donne le meilleur résultat exploitable.

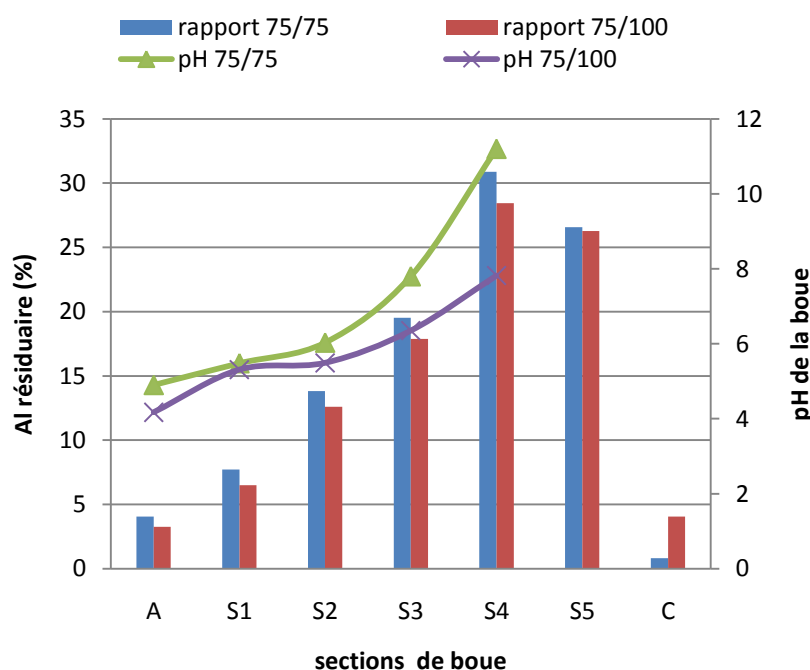


Figure 12: Influence du rapport solide/liquide sur l'électromigration de l'aluminium

Etant donné que le pH initial des essais n'a pas été contrôlé, il a été laissé libre, subissant ainsi des fluctuations classiques de l'électrolyse de l'eau. Il y a une forte production d' H^+ à l'anode (**Equation 3**) et d' OH^- à la cathode (**Equation 4**). On constate alors (**Figure 13**), un pH très basique à la cathode et acide à l'anode ; pour toute la durée des essais. Le compartiment central contenant la boue étudiée est affecté aussi par l'avancement des fronts acide et basique aux électrodes correspondantes provoquant de fortes concentrations en Al dans les sections 2, 3, 4, 5 et non pas dans le compartiment cathodique. Le pH étant supérieur à 4,5 ; la précipitation de l'aluminium est alors favorisée (**Yilmaz, 2007**).

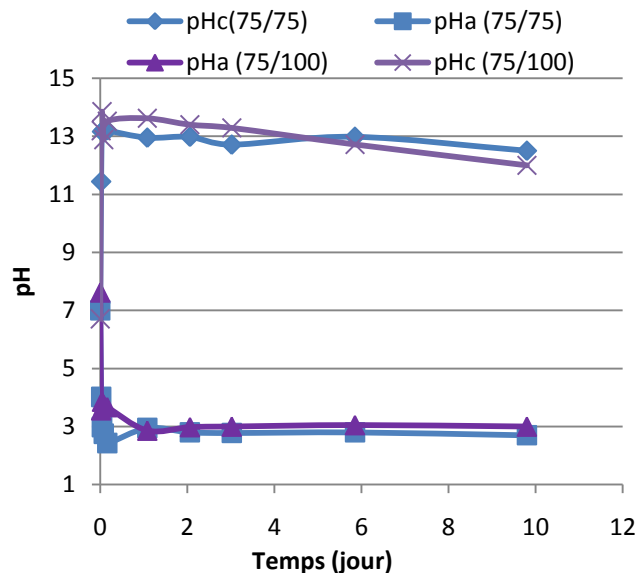


Figure 13: Variation du $pH_{anodique}$ et $pH_{cathodique}$ durant l'électromigration de l'aluminium (rapport 75/75 et 75/100)

Pour ce qui est du courant contrôlé au cours de ces deux essais, la **Figure 14** montre une allure similaire. Généralement le courant augmente rapidement pendant les premières heures de la manipulation, puis il diminue et reste presque stable jusqu'à la fin de l'essai.

La densité de courant est une fonction croissante de la concentration locale des ions mobiles (**Redd et al, 1996**). Quand l'eau est ajoutée à la boue, les sels associés se dissolvent dans

l'eau, ce qui produit une solution inertielle de forte force ionique, conduisant le courant à sa valeur maximale. Après, le courant diminue graduellement à cause de déplacement des cations et anions vers leurs électrodes respectives, causant une hydrolyse menant à la dilution des espèces présentes dans les pores interstitiels de la boue, ce qui diminue cette force ionique, donc les valeurs de courant tendent vers zéro. Les mêmes allures de courant ont été observées dans des études précédentes menées sur l'effet de l'humidité sur l'electromigration des métaux lourds dans un sol (Krishna et al, 2002).

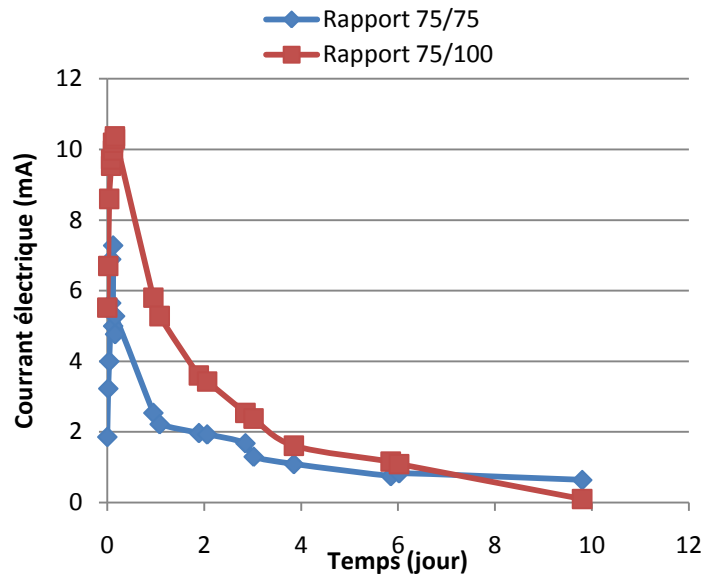


Figure 14 : Variation d'intensité du courant durant l'électromigration (rapport 75/57 et 75/100)

V.3.2 Effet du temps de traitement sur l'electromigration de l'aluminium

L'influence du temps de traitement est un paramètre très important à étudier en electromigration, il conditionne le déplacement des contaminants à récupérer dans le compartiment électrolytique. Cependant la géométrie du réacteur peut devenir un facteur limitant de ce déplacement. En effet, la comparaison des résultats d'electromigration d'une cellule fermée à recirculation (Reddy et al, 1997) ou sans recirculation (Ferri et al, 2009) avec une autre ouverte sans recirculation (Guiquin P., Guangming T, 2010) comme la notre, ont montré des différences notables. Les cellules ouvertes sans recirculation sont sujettes au phénomène de dessèchement, par effet joule du contenu de la cellule. Yuang (2003) et Degang (1993), ont prouvé que l'augmentation de la durée du traitement améliore l'efficacité

de déshydratation des boues par procédé électrocinétique, d'autre part, **Lageman et al (1993)** ont reporté que le réchauffement du système électrocinétique, est inévitable lors des essais menés sur pilotes où sur champs.

Les résultats des essais menés sur des durées de 10, 20 et 30 jours à ddp appliqué de 10V, et pH libre (**Figure 15**), confirment bien l'état de dessèchement de la cellule pour des durées plus longues que 10 jours. Pour cette période, la boue reste pâteuse ce qui facilite le déplacement de Al^{3+} présent dans l'eau interstitielle vers la cathode. Toute fois, la récupération cathodique de l'aluminium reste inférieure à 5% en raison du pH libre qui favorise la formation d'un milieu basique dans les sections proches de ce compartiment. La précipitation de l'aluminium est dans ce cas aussi à évoquer.

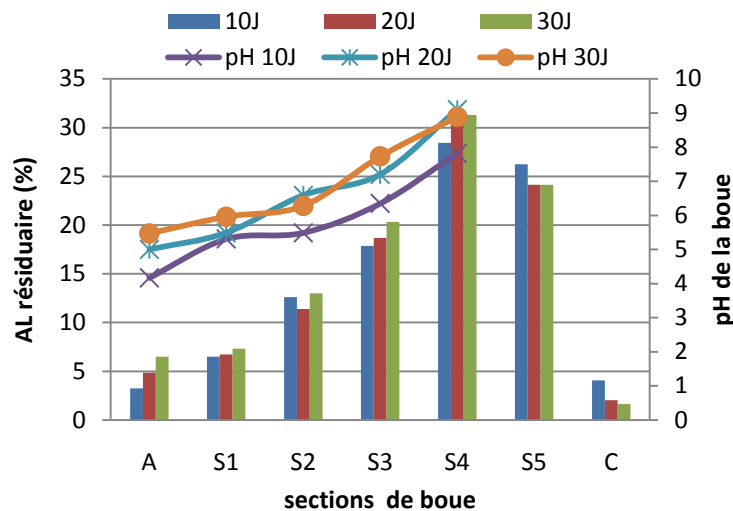


Figure 15: Influence du temps de traitement sur l'électromigration de l'aluminium

Le contrôle du pH dans les compartiments électrolytiques durant les différentes durées de traitement, donnent des résultats concordants avec ceux des essais de rapport de boue/liquide. **La Figure 16**, confirme bien la stabilité du pH, basique à la cathode et acide à l'anode durant les différentes périodes de traitement choisies. Les allures de courant (**Figure 17**) élevées en début d'expériences et chutantes vers des valeurs proches de zéro, sont expliqués d'une manière similaire que pour les résultats obtenus lors des essais de rapport : solide/liquide.

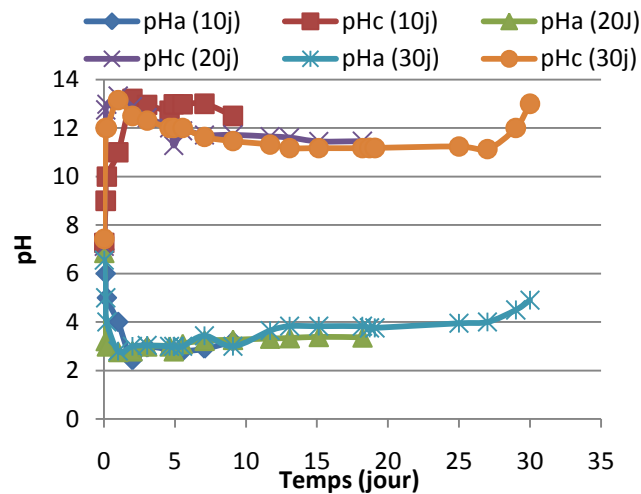


Figure 16: Variation du pH anodique et cathodique durant l'électromigration de l'aluminium

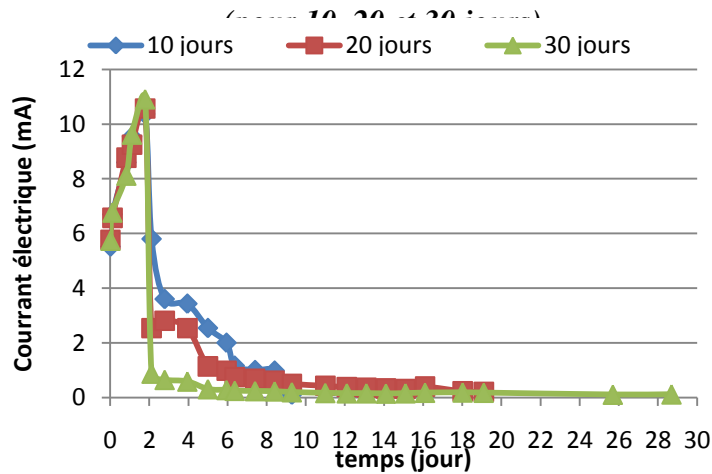
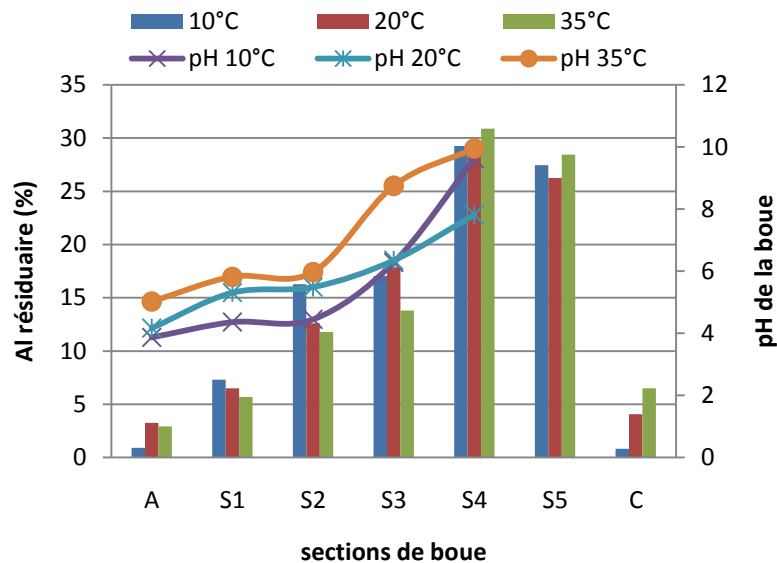


Figure 17: Contrôle de courant durant l'électromigration
(pour 10, 20 et 30 jours)

V.3.3 Effet de la température sur l'électromigration de l'aluminium

L'effet de la température sur l'électromigration des espèces a été déjà évoqué dans certains travaux, à l'échelle pilote ; où l'on a montré que l'élévation de la température augmentait favorablement le taux de récupération des espèces (Baraud et al, 1999 ; Penn et Savidou, 1997). Pour cette étude, et étant donné que la majorité des essais ont été réalisés à pH libre ; pour simuler des conditions naturelles ; il était donc difficile de s'attendre à un déplacement

spectaculaire de l'aluminium dans le compartiment cathodique en raison des phénomènes de précipitation de l'aluminium à $\text{pH} > 4,5$. Toutefois, on constate (**Figure 18**) que la température 35°C , donne un taux de récupération d'aluminium supérieur à 5% comparativement aux essais à température 10 et 20°C .



*Figure 18 : Effet de la température sur l'électromigration de l'aluminium
(pour 10, 20 et 35°C)*

Le contrôle du pH dans la boue (**Figure 18**) et dans les compartiments électrolytiques (**Figure 19**) montre des allures similaires que pour les précédents essais.

Pour le courant (**Figure 20**), il subit une décroissance vers de valeurs nulles après un pic de premières heures. On note qu'à 35°C , le pic atteint des valeurs supérieures à celles de 10 et 20°C . Ceci pourrait être expliqué par la mobilité ionique importante favorisée par cette température. Les mêmes allures de courant ont été observées dans des études précédentes (**Baraud et al, 1999 ; Penn et Savvidou, 1997**).

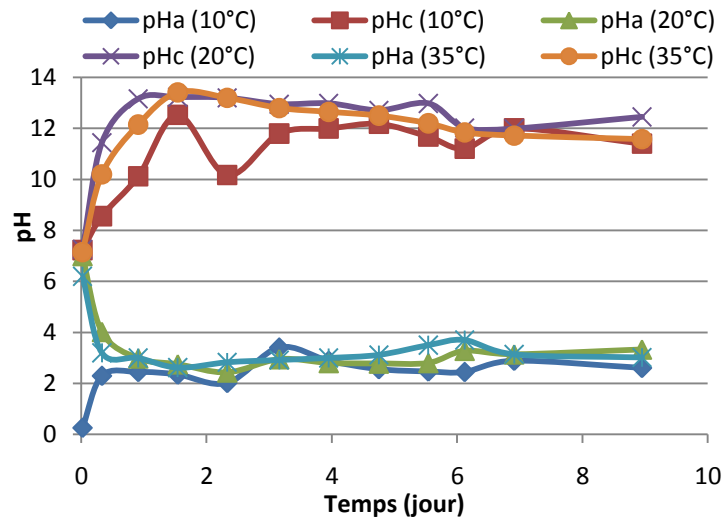


Figure 19: Variation du pH anodique et cathodique durant l'électromigration de l'aluminium (pour 10, 20 et 35°C)

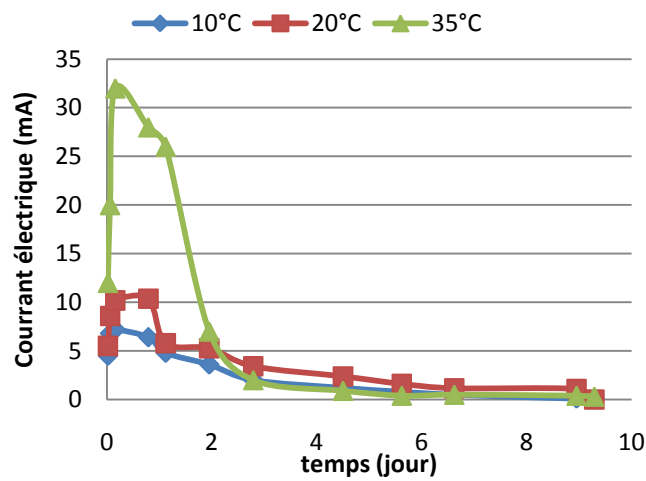


Figure 20: Contrôle de courant durant l'électromigration (pour 10, 20 et 35°C)

V.3.4 Electromigration de l'aluminium à pH contrôlé.

Cette partie expérimentale, a pour objectif d'observer l'effet du pH contrôlé par l'usage des solutions d'acides acétique (0,1 et 2M), citrique (2M) comme catholyte et l'EDTA (0,01 et 0,001M), mélangées initialement à la boue et introduites à la cathode.

Cette régulation de pH a été nécessaire vu les résultats obtenus à pH libre où coexistait la migration de l'aluminium et sa précipitation pour chaque essai entrepris.

Par ailleurs, pour ces essais menés à pH contrôlé, les conditions des essais précédents à savoir : potentiel appliqué 10V, rapport solide/liquide 75/100 pendant 10 jours à 20°C, ont été maintenues. Des essais de potentiel appliqué à 15V, ont été ajoutés pour observer l'évolution de l'électromigration de l'aluminium.

V.3.4.1 pH contrôlé en présence d'acides acétique et citrique à la cathode

Deux séries d'essai ont été réalisés avec les acides acétiques (0,1 et 2M) et citrique (2M) à potentiels appliqués de 10 et 15V. La valeur de 15V a été choisie supérieure à la convention de 1V/cm (Yeung, 1990) de longueur du compartiment contenant la boue. L'essai à 15V a été expérimenté, pour distinguer l'importance de la concentration en acide utilisé, l'effet d'électrolyse ainsi que l'évolution de l'electromigration de l'aluminium.

Les Figures 21 et 22, montrent la distribution du pH, ainsi que l'electromigration cathodique de l'aluminium, après l'application du potentiel de 10 et 15V respectivement. En présence d'acides, le pH de la boue montre, un changement significatif durant le traitement d'electromigration, qui justifie l'action de l'électrolyse de l'eau, et la forte consommation des OH⁻ créés à la cathode par le flux diffusionnel des H⁺ créés à l'anode. Le pH de la boue dans toutes les sections est plus bas que sa valeur initiale, l'exception est faite pour les deux sections proches de la cathode, dans l'essai à 0,1M d'acide acétique. Le changement le plus significatif du pH, s'est produit dans le traitement à l'acide citrique, en raison de la forte concentration employée, son caractère acide et son premier pKa à 3,15.

Pour ce qui est de l'electromigration de l'Al, lorsque l'acide acétique 0,1M a été utilisé comme solution de catholyte à 10V, moins de 8,1% d'Al a été trouvé dans les quatre sections

proches de l'anode (**Figure 21**). La grande majorité des espèces métalliques a été concentrée dans la section 5 et la cathode. L'augmentation de la concentration d'acide acétique à 2M n'a pas amélioré le déplacement d'Al dans la boue. En effet, après le traitement electrocinétique, un taux approximatif de 9,5% d'Al, a été trouvé dans les quatre sections (S1-S4) après le traitement électrocinétique avec l'observation d'un dépôt blanc sur la surface de l'électrode (**Figure 23**). La fraction d'Al récupéré à la cathode atteint 57 et 54 % avec acide acétique à 0,1M et 2M respectivement. Les résultats observés par l'analyse chimique en fin d'essais et les diagrammes de spéciation, permettent d'expliquer qualitativement l'efficacité du traitement comme suit. Pour le cas de l'acide acétique 0,1M, Al(III) est sous la forme de cations, partiellement complexé par les ions acétates ou hydroxylés (**Tableau 10 et Figure 11 a**) : les deux formes sont à migrer vers la cathode, ce qui entraîne leurs éliminations de la boue efficacement, au moins pour les sections 1-4. Le cas de l'acide acétique 2M est similaire, mais avec une prédominance de la forme $AlAc^{2+}$ et une présence moins significative de $Al(OH)_3$. Le traitement electrocinétique de la boue avec l'acide citrique 2M comme catholyte, a donné lieu à la formation d'un grand pic de concentration en Al dans la section 3, c'est-à-dire au milieu du compartiment de boue (**Figure 21**). Après l'essai, seulement 3% d'Al(III) pourrait être récupéré à la cathode; en outre, un dépôt blanc dense, a été obtenu sur la surface de la cathode. La distribution d'Al observée ne peut pas être expliquée par le profil de pH final, et les directions de migration prévues, sont déduites de la nature chimique des espèces prédominantes (**Tableau 11 et Figure 11b**). En fait, les faibles valeurs de pH dans toute la cellule, correspondent à l'existence d' $Al-Cit-H^+$ et $Al(OH)_x^{y+}$, qui sont à migrer vers la cathode. L'accumulation significative d'Al(III) à la cathode pourrait être prévue en conséquence.

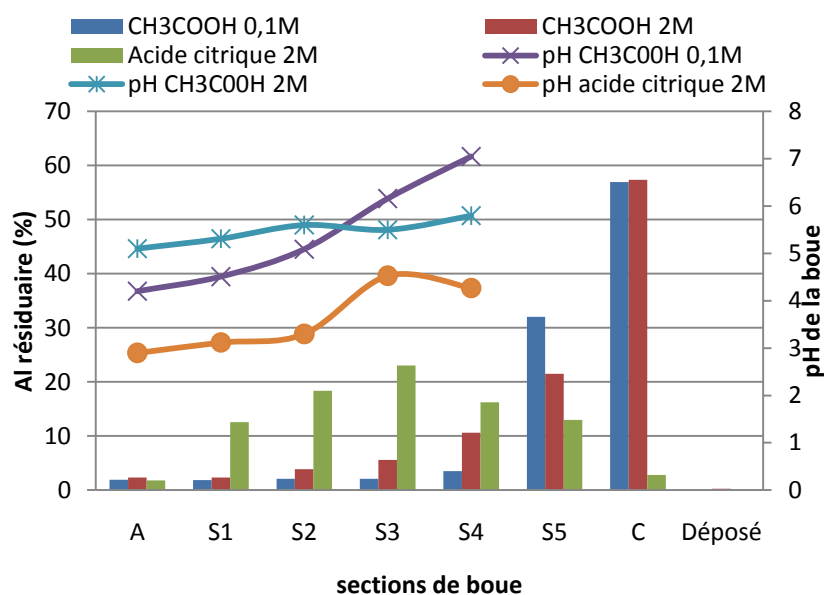


Figure 21 : Effet du pH contrôlé par des acides introduits à la cathode, sur l'électromigration de l'aluminium (ddp=10V)

Tableau 10: Description qualitative dans la cellule en fin d'essai d'electromigration avec 0,1 M d'acide acétique à la cathode, 10 V appliqué: valeurs de pH, l'importance des concentrations locales d'Al(III), la forme chimique et la direction de migration. Pour les ions Al non complexés, $x = 1$ ou 2 et $x + y = 3$

Section	Anode	S1	S2	S3	S4	S5	Cathode
pH	3,9	4,5	4,8	5	5,2	8	9,3
[Al(III)]		très faible	tres faible	très faible	très faible	Large	très large
Forme d'Al (III)	Al(OH) $_x^{y+}$ et AlAc $^{++}$	Al(OH) $_x^{y+}$ et AlAc $^{++}$	Al(OH) $_x^{y+}$ et AlAc $^{++}$	Al(OH) $_x^{y+}$ et AlAc $^{++}$	Al(OH) $_x^{y+}$ et AlAc $^{++}$	Al(OH) $_3$	Al(OH) $_4$
Migration	→	→	→	→	→	-	←

Tableau 11 : Description qualitative dans la cellule en fin d'electromigration avec l'acide citrique 2M dans le compartiment cathodique, 10 V: valeurs de pH, l'importance des locales d'Al (III), la forme chimique et la direction de migration. Pour les ions Al non complexés, $x = 1$ ou 2 et $x + y = 3$

Section	Anode	S1	S2	S3	S4	S5	Cathode
pH	3	3.2	3.4	3.5	4	3.6	4.60
[Al(III)]		moyen	juste -moyen	juste	juste- moyen	moyen	faible
Forme d'Al (III)	Al-Cit-H $^+$, Al(OH) $_x^y$	Al-Cit-H $^+$, Al(OH) $_x^y$	Al-Cit-H $^+$, Al(OH) $_x^y$	Al-Cit-H $^+$, Al(OH) $_x^y$	Al-Cit-H $^+$, Al(OH) $_x^y$, Al-Cit	Al-Cit-H $^+$, Al(OH) $_x^y$	Al-Cit-H $^+$, AlCit Al(OH) $_x^y$
Migration	→	→	→	→	→	→	→

L'augmentation de la tension appliquée à 15V, a augmenté le taux d'Aluminium récupéré dans le compartiment cathodique que dans le cas d'acide acétique (0,1M) (**Figure 22**). Le taux de récupération de l'aluminium étant meilleur (86%) comparativement à 10V (57%), cet effet positif de l'augmentation du potentiel sur l'electromigration a été observé par (**Papassiopi et al, 1999 ; Hamed et Bhadra, 1997**). Pour le cas d'acide citrique, le maximum de concentration d'Al, s'est déplacé légèrement vers la cathode. Malheureusement le taux de récupération en Al obtenu à la cathode, est faible (3%) ; les espèces d'Al complexées présentes et le pH, n'expliquent pas ce faible taux. Des interactions des espèces d'aluminium avec la boue pourraient avoir lieu et limiter le rendement

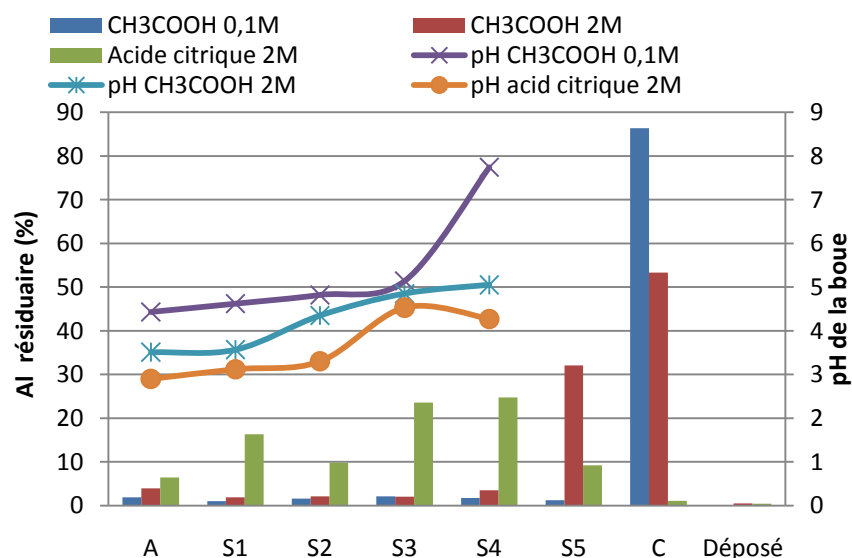


Figure 22 : Effet du pH contrôlé par des acides introduits à la cathode, sur l'electromigration de l'aluminium (ddp=15V)

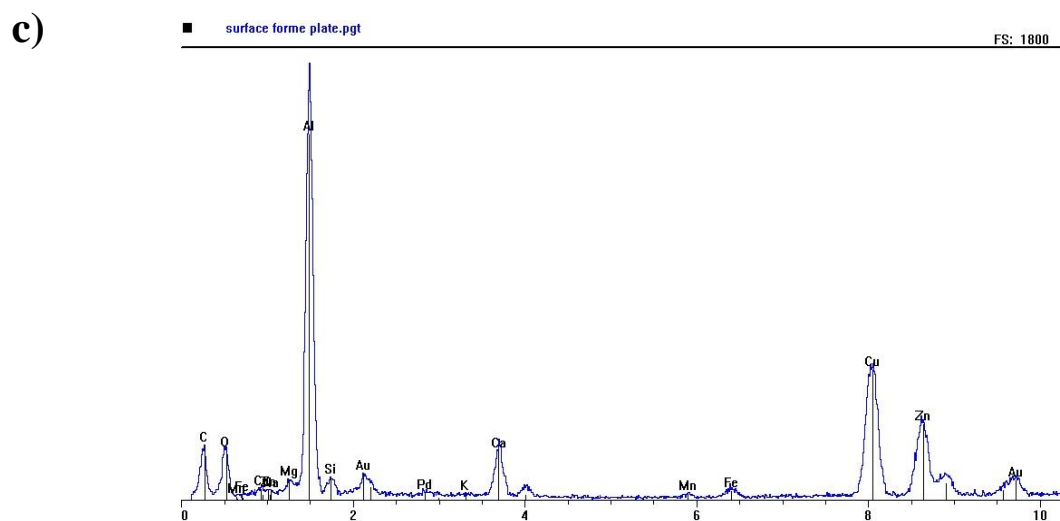
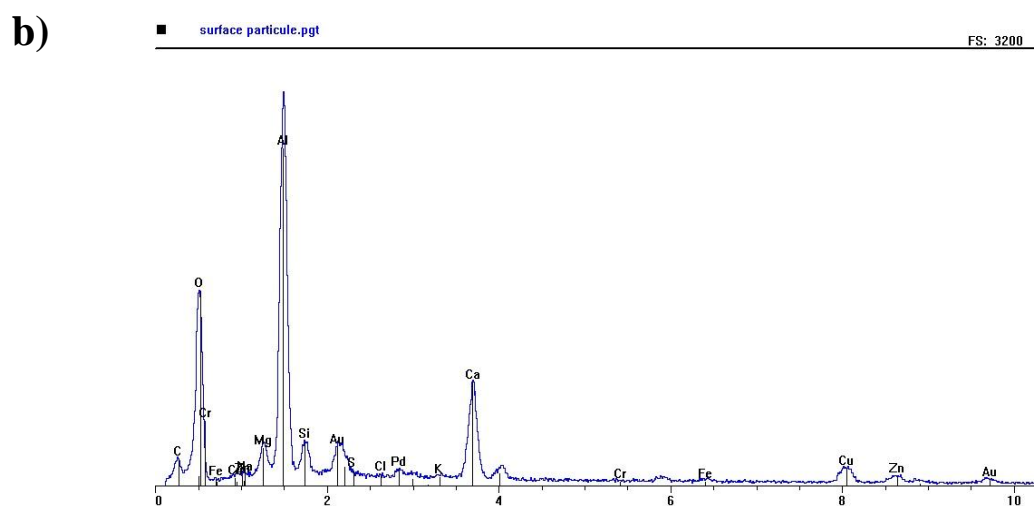
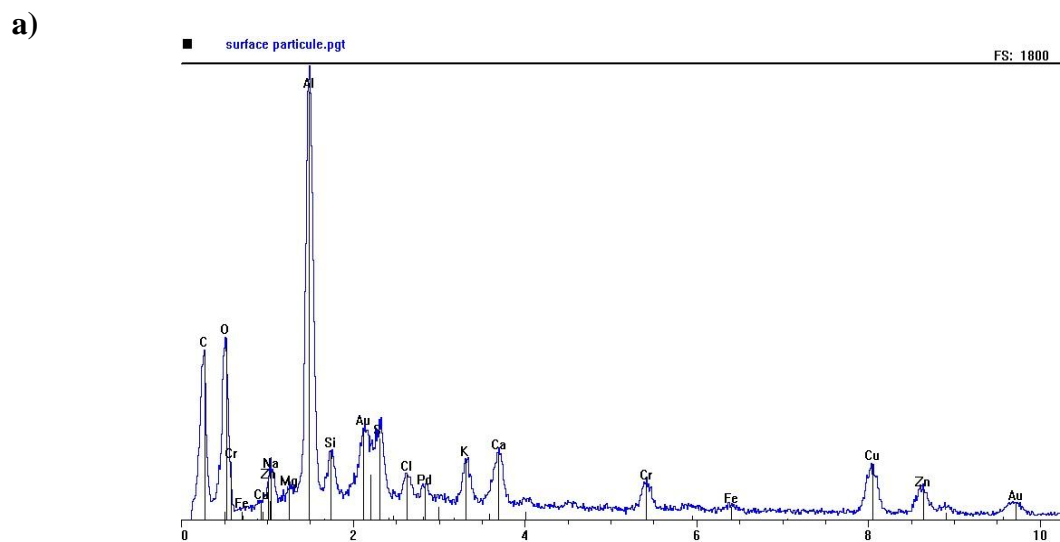


Figure 23 : Spectres d'analyse des dépôts formés lors des essais d'electromigration

a) CH_3COOH 2M à 10V, b) CH_3COOH 2M à 15V, c) Acide citrique 2M à 15V

V.3.4.1.1 Suivi du courant à pH contrôlé en présence d'acides acétique et citrique à la cathode

La figure 24 (a et b) montre la variation temporelle du courant le long du parcours de traitement, pour les essais effectués avec des solutions acétique ou citrique introduites dans la cathode en variant le potentiel de 10 à 15V. Avec l'acide acétique, le courant subit une forte augmentation durant les premières heures: cette variation est probablement causée par la diffusion rapide des ions dans la boue et par la production régulière d'ions H^+ à l'anode. L'augmentation du courant est suivie par sa diminution régulière pour l'acide acétique 0,1M ; en revanche pour la concentration 2 M, le courant reste constant les 6 premières heures de l'essai. Avec l'acide citrique, la diminution du courant est régulière le long du temps d'expérience. Il est à noter que, l'augmentation du potentiel à 15V (Figure 24b) double approximativement le pic du courant atteint en début d'essai.

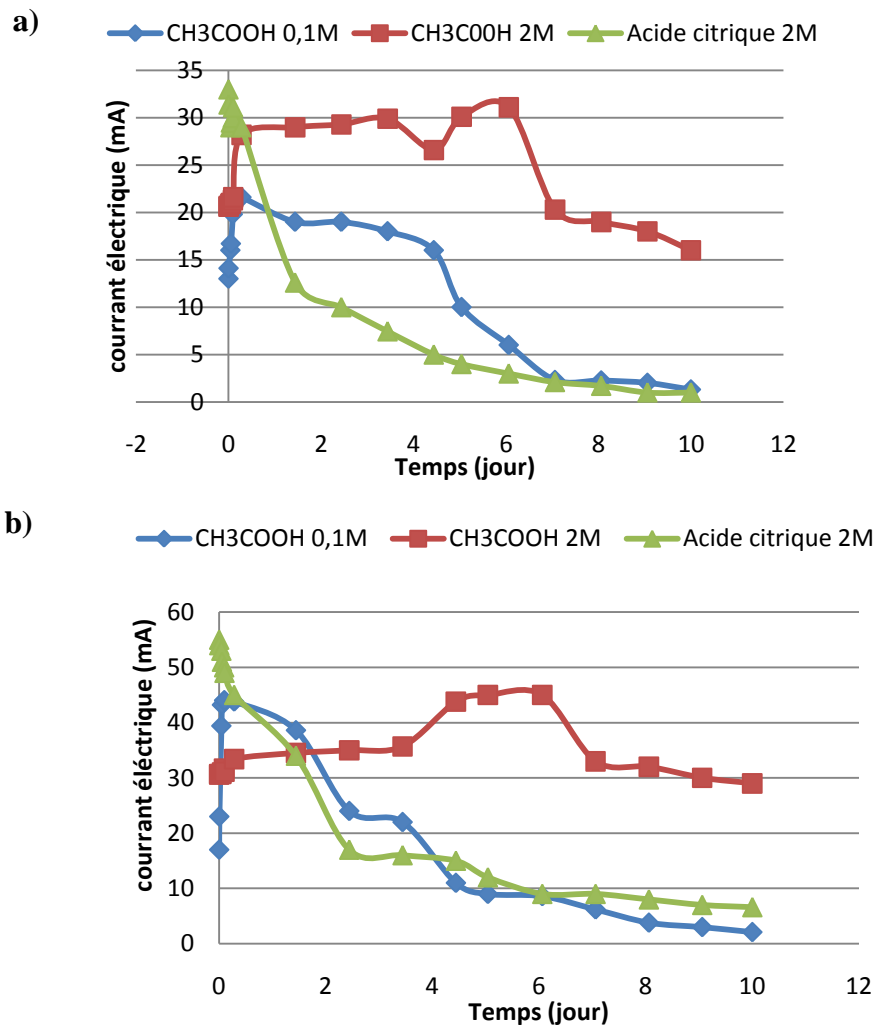


Figure 24: Contrôle de courant durant l'électromigration à pH contrôlé par des acides introduits à la cathode a) ddp=10V b) ddp=15V

La distribution du courant à travers la cellule pourrait être attribuée à différents phénomènes :

- Les essais ont été effectués sur de longues périodes, les ions ont eu assez de temps pour atteindre par migration leurs électrodes correspondantes. Les régions de plus faible conductivité conduiraient la formation d'espèces neutres dans des endroits spécifiques de la cellule. Ces régions de faible conductivité pourraient empêcher la circulation du courant, ce qui entraîne la diminution globale du courant dans la cellule.
- L'adsorption des ions, en particulier des anions, sur la surface de la particule solide Al(OH)_3 réduit, localement la conductivité électrique, et par conséquent la densité de courant.
- Un effet d'inhibition à la surface cathodique, a été observé, en raison du dépôt solide d'Aluminium (**Figure 23**). L'essai avec l'acide citrique à 15V appliqué, en est un exemple d'inhibition.

V.3.4.1.2 Suivi du $\text{pH}_{\text{cathodique}}$ à pH contrôlé en présence d'acides acétique et citrique à la cathode

Que ce soit à potentiel appliqué de 10 ou 15V, l'emploi des acides acétiques (0,1 et 2M) et citrique 2M, font diminuer le $\text{pH}_{\text{cathodique}}$ lors des essais d'electromigration de l'aluminium (**Figure 25 a et b**). Les ions OH^- produits à la cathode suite aux réactions d'electrolyse de l'eau sont consommés par les ions H^+ générés suite a la dissolution d'acides introduits à la cathode. Pour tous les essais, le $\text{pH}_{\text{cathodique}}$ ne dépasse pas la valeur de 7,5 , par contre pour le pH libre sans ajout d'acide, les pH notés dépassent la valeur de 9.

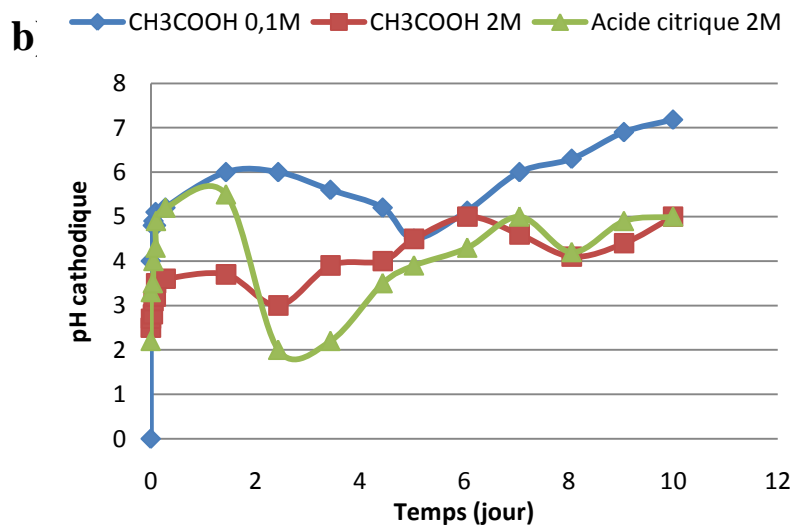
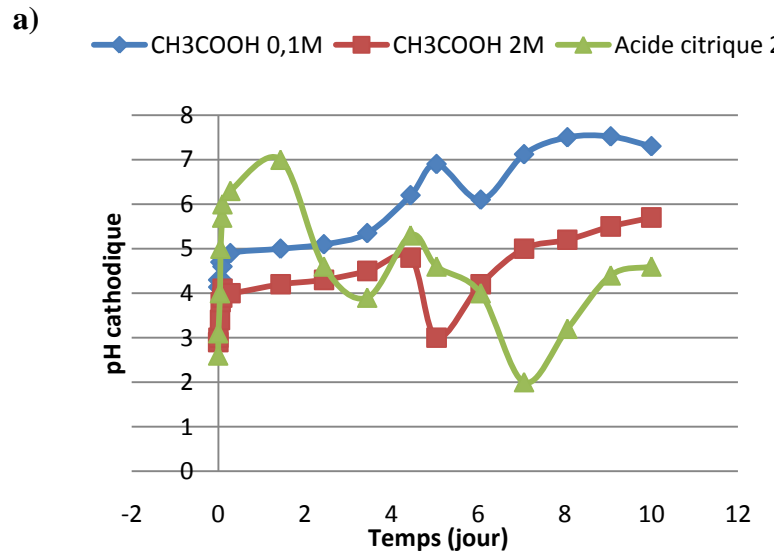


Figure 25: Variation du $pH_{cathodique}$ durant l'électromigration à pH contrôlé par des acides introduits à la cathode a) $ddp=10V$ b) $ddp=15V$

V.3.4.2. pH contrôlé en présence d'EDTA à la cathode et mélangé avec la boue

Comparativement aux essais avec les solutions d'acides acétique et citrique qui ont été introduites à la cathode, les solutions d'EDTA à 0,1M et 0,001M ont été mélangées séparément à la boue et introduites aussi à la cathode. Les essais d'electromigration avec ces solutions d'EDTA, ont été menés à 10 V appliqué pendant 6 jours à 20°C.

Etant donné le caractère acide de l'EDTA, le pH initial de la boue diluée est égal à 6,2 et 5,5 pour les concentrations d'EDTA à 0,001 M et 0,01 M, respectivement. Les profils comparés du pH et de la teneur en Al dans la cellule après 6 jours de traitement à 10 V, sont rapportés dans la **Figure 26**. En raison des concentrations modérées d'EDTA, les régions de la cellule près de la cathode ont un pH final supérieur à 10. Un front basique proche de la cathode est bien visible. Il est intéressant d'indiquer que les profils de concentration d'Al, présentaient un maximum, situé dans le voisinage de ce front de pH et au milieu de la cellule (Figure26). La fraction de Al (III) récupérée à la cathode a atteint 10,1 et 12,1% avec 0,001 et 0,01 M d'EDTA respectivement, indiquant l'efficacité modérée des essais d'electromigration.

Comme pour les expériences avec les boues diluées à de l'eau, la direction de la migration a été estimée à partir de la forme prédominante d'Al dans la cellule mais pour l'exemple de 0,01 M d'EDTA. Contrairement aux résultats observés en **Figure 11c**, il pourrait être prévu à partir du **Tableau 12** une mise au point produite entre les sections 3 et 4, c'est à dire dans une partie du lit dans lequel les flux de migration des anions et cations convergent. En outre, les informations qualitatives tirées des mesures de pH en fin d'expérience, peuvent ne pas correspondre avec les profils de concentration, qui résultent de l'effet cumulé des phénomènes de migration, diffusion et d'électro-osmose durant l'essai

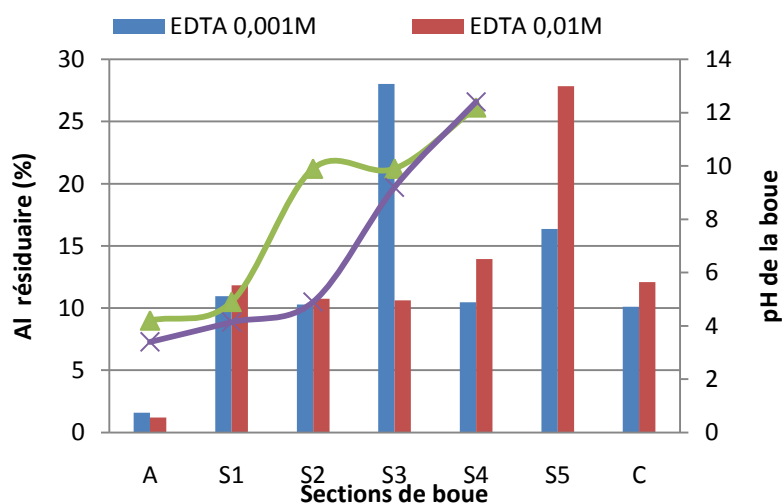


Figure 26 : Effet du pH contrôlé en présence d'EDTA à la cathode et mélangé avec la boue, sur l'electromigration de l'aluminium

Tableau 12 : Description qualitative dans la cellule en fin d'essai d'electromigration avec 0,01 M d'EDTA à la cathode, 10 V appliqué: valeurs de pH, l'importance des concentrations locales d'Al(III), la forme chimique et la direction de migration.

Section	Anode	S1	S2	S3	S4	S5	Cathode
pH	3	4	4,5	5	9,5	12	10,7
[Al(III)]		moyen	moyen	moyen	juste	Large	moyen
Forme d'Al (III)	Al^{3+} AlY^-	Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, AlY^-	$Al(OH)_x^{y+}$ AlY^-	$Al(OH)_x^{y+}$ AlY^-	$Al(OH)_4^-$, $AlYOH^{2-}$	$Al(OH)_4^-$,	$Al(OH)_4^-$,
Migration	→	→	→	→	←	←	←

Les variations du courant le long du temps sont données sur **la Figure 27**. Comme pour l'acide acétique 0,1M à la cathode à 10V imposé, le courant présente une diminution nette après le maximum de quelques heures. L'observation est cohérente avec des travaux antérieurs menés avec l'EDTA (Hanaya et al, 2009). Il est probable que la conductivité devient trop faible dans les sections du lit pour des pH proches de 6,5 à 7, avec une prédominance de l'espèce neutre $Al(OH)_3$. Comparativement avec l'acide acétique et à pH 6, une petite fraction des espèces Al est sous la forme d' $AlYOH^{2-}$ conjointement avec $Al(OH)_3$ (Figure11c). En raison de la faible concentration d'EDTA, cette contribution ionique ne suffit pas pour permettre des courants élevés dans la cellule, et des courants de l'ordre de quelques mA ont été enregistrées à la fin des expériences.

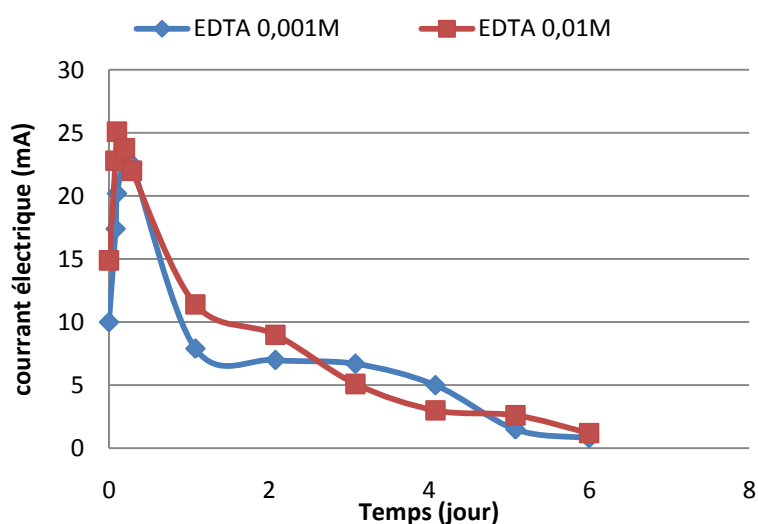


Figure 27: Contrôle du courant durant l'electromigration à pH contrôlé en présence d'EDTA à la cathode et mélangé avec la boue

Les concentrations de 0,01M et 0,001M d'EDTA choisies dans les essais à 10V, n'ont pas permis de contrer la production régulière d' OH^- à la cathode. Les pH notés sont tous supérieures à 10 (**Figure 28**). Ces valeurs ont favorisé la formation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$, donc la réduction d' $\text{Al}(\text{III})$ dans la compartiment cathodique.

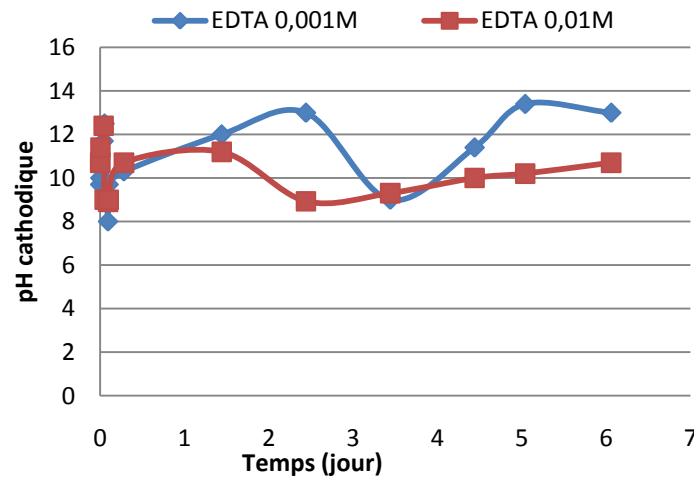
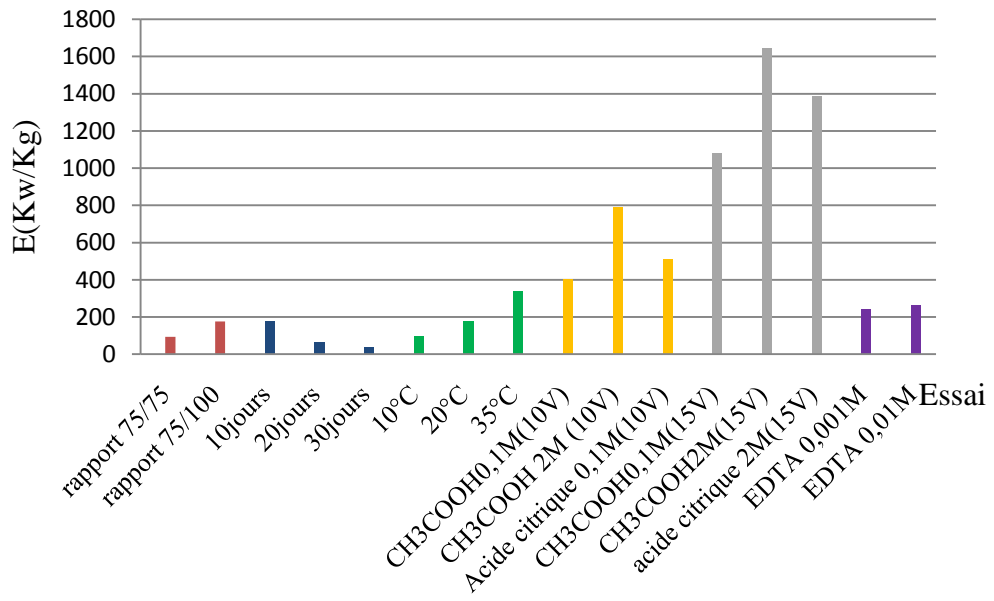


Figure 28: *Variation du $\text{pH}_{\text{cathodique}}$ durant l'électromigration de l'aluminium à pH contrôlé en présence d'EDTA à la cathode et mélangé avec la boue*

V.4 CONSOMMATION ENERGETIQUE

Toute installation électrochimique et l'électromigration en fait partie, consomme de l'énergie. La valeur de cette énergie, nous renseigne sur le coût de la méthode utilisée ainsi que sa faisabilité. Pour cette étude, l'énergie consommée a été calculée pour tous les essais effectués à pH libre et contrôlé selon l'équation [12]. Les résultats tirés de cette équation sont résumés dans l'histogramme (**Figure 31**).

On peut constater que les consommations d'énergie des essais à pH contrôlé, sont très élevées comparativement à pH libre, en raison de l'augmentation des forces ioniques créées surtout par les acides acétique et citrique. Dans tous les cas, les valeurs retrouvées sont toutes acceptables pour une éventuelle exploitation industrielle. Toutefois si l'on veut comparer les résultats des essais à 10 et 15V, pour l'exemple de l'acide acétique (0,1M) qui donne le meilleur taux de récupération en aluminium, la consommation énergétique passe de 400KW/Kg pour 10V appliqué à plus de 1000Kw/Kg pour 15V.



Figures 29: Consommation d'énergie calculée pour tous les essais d'electromigration de l'aluminium

Conclusion générale

Les boues d'épurations sont des matières résiduelles fertilisantes. En ce sens, elles peuvent constituer d'excellents amendements organiques et engrais pour des sols dégradés où encore des terres cultivés. Toutefois, leurs contenues souvent trop élevées en contaminants, tels les métaux toxiques et les pathogènes, restreint leurs valorisations. La présente étude sur une boue de traitement d'eau potable, a visé la caractérisation de cette boue, et l'élimination de son aluminium provenant du traitement chimique par coagulation-floculation au sulfate d'alumine. La méthode de décontamination qui est l'électromigration, est innovante, pour son traitement in-situ, son faible coût et ses multiples applications dans le domaine de traitement des sols ou boues polluées par divers contaminants.

Une étude préalable de caractérisation de la boue, a montré en première approche que celle-ci ne présente pas une toxicité alarmante, sauf pour le cas de l'aluminium qui exède le seuil réglementaire.

L'optimisation de la méthode de décontamination de la boue de son aluminium, a nécessité l'emploi de beaucoup d'essais prenant en compte l'influence de différents paramètres opératoires tels que : les essais à pH libre (rapport boue/liquide, temps de traitement, température) ainsi que les essais à pH contrôlé faisant intervenir l'emploi d'acides acétique, citrique et d'EDTA.

Les résultats d'électromigration de l'aluminium dans la boue à pH libre et contrôlé, ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'électrolyse de l'eau est inévitable pour les deux séries d'essais, elle provoquerait l'avancement de deux fronts opposés, (acide vers la cathode et basique vers l'anode) perturbant la migration de l'aluminium libre Al^{3+} qui s'effectue à des $pH < 4,5$. Au-delà de ce pH, on s'attend à des phénomènes de précipitation/complexation de l'aluminium. Le déplacement de l'aluminium vers la cathode où sa récupération, est affectée ainsi.
- L'étude à pH libre, de l'influence du rapport boue/liquide, temps de traitement et température n'a pas donné les résultats escomptés, malgré une migration accrue de l'aluminium vers les dernières sections de boue.
- Les résultats des essais à pH contrôlé, en présence d'acides, ont montré que le courant diminue au cours du temps en raison de la formation d'une zone non conductrice dans le lit de boue et le blocage de la surface de la cathode par la formation d'un dépôt solide d'Al, comme c'est la cas pour l'acide acétique et citrique. Le rendement de

décontamination de l'aluminium en est affecté puisque le meilleur acide utilisé qui est l'acide acétique à 0,1M ne donnait qu'un taux de 57% d'Al récupéré à la cathode. Pour ce même acide, l'augmentation du potentiel à 15V améliore d'une manière significative le taux de récupération de l'Al à 86%. Toute fois l'énergie consommée à 15V est bien supérieure à celle de 10V.

L'acide citrique n'était pas un agent satisfaisant pour la migration de l'aluminium en raison d'une faible mobilité de l'espèce $AlCitH^+$.

- Les résultats des essais en présence d'EDTA, n'ont pas donné de taux de récupération d'Al attendus, un pH basique très élevé ($pH > 10$) s'est développé à la cathode et dans les sections avoisinantes, entraînant la précipitation de $Al(OH)_3$ et d'espèces négatives de l'aluminium comme $Al(OH)_4^-$ qui retardent la migration d'Al(III) vers la cathode. Les diagrammes de spéciation montrent que l'intérêt de l'agent complexant à former des complexes avec le métal est dépendant du pH. Le comportement de ces complexes dans la boue à différents pH, doit être évalué expérimentalement d'une manière soigneuse ; de même que le choix de l'agent complexant et sa concentration doivent être revus. Il est à noter que l'utilisation extensive de l'EDTA, peut poser un problème de toxicité appréciable.
- Il convient de souligner, la difficulté de maintenir le pH dans les sections de boue proches de la cathode ainsi que dans les compartiments électrolytiques. Le choix d'autres acides et d'agents complexants non toxiques à des concentrations adéquates, est à expérimenter.

D'autre part, une étude minutieuse utilisant des tampons acides à des valeurs de pH proches, serait intéressante à réaliser pour maîtriser l'espèce d'aluminium migrante vers le compartiment anodique ou cathodique. Aussi, une étude d'adsorption de l'aluminium dans cette boue à différents pH, est à considérer pour identifier les taux d'aluminium fixés sur la boue par adsorption et éliminés par électromigration.

Enfin, tous les résultats obtenus, constitueraient une ébauche pour une éventuelle application industrielle in-situ de la décontamination d'une boue de son aluminium par électromigration.

Références

Bibliographiques

Acar, Y.B., Li, H. and Gale, R.J., 1992, Phenol removal from kaolinite by electrokinetics, *Journal of Geotechnical Engineering*, ASCE, 118, 1837–52.

Acar Y.B. and Alshawabkeh, A.N., 1993, Principles of Electrokinetic Remediation,"*Environmental Science and Technology*, Vol. 27, No. 13, pp. 2638-2647.

Acar Y. B., Hamed J.T, Alshawabkeh A.N., 1994, Removal of cadmium (II) from saturated kaolinite by the application of electrical current, *Geotechnique*, 44 (2), 239-254.

Acar Y. B., Gale, R. J., Alshawabkeh, A. N., Marks, R. E., Puppala, S., Bricka, M. et Parker R., 1995, Electrokinetic remediation: Basics and technology status." *Journal of Hazardous Materials* 40(2): 117-137.

Acar Y. B. et Alshawabkeh, A. N., 1996, Electrokinetic remediation. I: Pilot-scale tests with lead-spiked kaolinite." *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 122(3): 173-185.

AFNOR ; 2004, Evaluation de la qualité des sols, Volume 1. AFNOR Editions, Paris, 461 p.

Akram N. Alshawabkeh., Albert T. Yeung, et Mark R., 1999, Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction, *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 125, No. 1.

AlEnezi G., Hamoda M.F et Fawzi N., 2004, Ion Exchange Extraction of Heavy Metals from Wastewater Sludges. *Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 39(2): 455-464.

Alloway A., 1995, Heavy metals in soils. Edition blackie academic & professional, 368 p.

Almendros G., Guadalix M.E., Gonzalez-Vila F.J., Martin F., 1996, Preservation of aliphatic macromolecules in soil humins. *Org. Geochem.* 24, 6/7, 651-659.

Alshawabkeh and Y.B. Acar., 1992, Removal of contaminants from soils by electrokinetics: a theoretical treatise, *J. Environ. Sci. Health*, 27:1835-1861

Altaea A, Smitha R, Mikhailovsky S., 2008, The feasibility of decontamination of reduced saline sediments from copper using the electrokinetic process, *Journal of Environmental Management* 88:1611–1618.

Amir S., 2005, Contribution a la Valorisation de Boues de stations d'épuration par Compostage : Devenir des Micropolluants Métalliques et Organiques et bilan humique du compost, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse. France.

Amrate A., Akretche D.E., Innocent C., 2005, Removal of Pb from a calcareous soil during EDTA-enhanced electrokinetic extraction. *Science of the Total Environment* 349:56–66.

Amrate A., Akretchea DE., Innocent C; 2006, Use of cation-exchange membranes for simultaneous recovery of lead and EDTA during electrokinetic extraction, *Desalination* 193:405–410.

Anupa N., Asha A., Juwarkar, Sukumar D; 2008, Study of speciation of metals in an industrial sludge and evaluation of metal chelators for their removal, *Journal of Hazardous Materials* 152:545–553.

Apostolos G., Evangelos G., Antigoni S., 2008, Transport of cadmium and assessment of phytotoxicity after electrokinetic remediation, *Journal of Environmental Management* 86:535–544.

Apostolos G., Evangelos G., 2005, Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials B*123:165–175.

Ayoub GM., Merhebi F., 2002, characterization and quantities of sludge produced by coagulating wastewater with seawater bittern, lime and caustic, *Adv. Environ.Res* 6:277-284.

Backes C.A., Tipping.E., 1987, Aluminium complexation by Aquatic Humic fraction under acidic conditions. *Water Res* 21: 211-216.

Baes CF., Messner RE., 1976, *The Hydrolysis of Cations*, J. Wiley and Sons, New York.

Baraud F., Tellier S., Astruc M., 1999, Temperature effect on ionic transport during soil electrokinetic treatment at constant pH. *Journal of hazardous materials* 64: 263-281.

Baraud, F., Fourcade, M. C., Tellier, S. and Astruc, M; 1997, Modelling of decontamination rate in an electrokinetic soil processing. *International Journal Of Environmental Analytical Chemistry* 68(2): 105-121.

Barona A., Aranguiz I., Elias A., 2001, Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: implications for the effectiveness of further clean-up procedures. *Environ Pollut* 113:75–85.

Bassi R., Prasher SO., Simpson B.K., 2000, Extraction of metals from a contaminated sandy soil using citric acid. *Environ. Prog* 19 (4):275–282.

Berthon G., 2002, Aluminium speciation in relation to aluminium bioavailability, metabolism and toxicity, *Coordination Chemistry reviews*: 228(2):319-341.

Boudot JP., Becquert T., Meriet T., 1994, Aluminium toxicity in declining forests: a general overview with a seasonal assessment in a silver fir forest in the Vosges mountains (France). *Ann.sci.For* 51:27-51.

Bounit S., El Meray M., Chehbouni A., 2004, Behavior of metallic elements (cu, cd, pb and zn) in three sewage sludge of marrakech city-morocco. Analytical study and treatment. *Phys. Chem. News* 17 :113-125.

Buclez B., 1998, L'aluminium au contact des aliments et la santé, *Annales des falsifications, de l'expertise chimique et toxicologique* 90 (940) : 207-216.

Busset C., 2003, Etude de la labilité de complexes Aluminium-molécules organique simple. Rapport de recherche. Université de Poitiers et Nancy, France.

Can O.T., Bayramoglu M., Kobya M., 2003, Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes, *Ind. Eng. Chem. Res* 42:3391–3396.

Casagrande L., 1953; Electroosmotic stabilization in soils,” *Journal of Boston Society of Civil Engineers* 39 (1): 51-83.

Cathalifaud G., Ayele J., Mazet M., 1977, Etude de la complexation des ions aluminium par des molécules organiques : constantes et stœchiométrie des complexes. Application au traitement de potabilisation des eaux, Pergamon 4 :689-698.

Chang A.C., Granato T.C., Page A.L., 1992, A methodology for establishing phyto-toxicity criteria for Cr, Cu, Ni, and Zn in agricultural land application of municipal sewage sludges. *J. Environ. Qual* 21 : 521–536.

Cherifi M, Hazourli S, Ziati M., 2009, Initial water content and temperature effects on electrokinetic removal of aluminium in drinking water sludge. *Physics Procedia* 2:1021–1030.

Chu W., 1999, Lead metal removal by recycled alum sludge, *Water Res* 33 (13):3019–3025.

Chu W., 2001. Dye removal from textile dye wastewater using recycled alum sludge. *Water Res* 35 (13) 3147–3152.

Costarramone N., 1996, Mise en œuvre au laboratoire et au stade pilote de la décontamination électrocinétiques d’un sol dans le cas d’une pollution fluorée, Thèse de Doctorat. Université de Pau et de pays de l’Adour, Pau, France.

Cripps R.W., Winfree S.K., Reagan J.L., 1992, Effects of sewage sludge application method on corn production, *Commun. Soil Sci. Plant Anal* 23:1705–1715.

Dean J. A., 1985, Lange’s Handbook of Chemistry,” 14th Edition, McGraw Hill, New York 1856p.

Degang M.A., Yang’an PEI., Xiaoyan XU; 2011, The Electro-Dewatering of Sludge Using Adsorptive Material, 2nd International Conference on Environmental Engineering and Applications IPCBEE vol.17. IACSIT Press, Singapore.

Dong-Mei Z., Chang-Fen D., Long C., 2004, Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents, *Chemosphere* 56 :265–273.

Driscoll C.T., Lehtinen M. D., Sullivan t. J., 1994, Modelling the acid–base chemistry of organic solutes in Adirondack, New-York, lakes, *Water Resour. Res* 30 (2):297-306.

EPA, 1977., Resource guide for electrokinetics laboratory and field processes applicable to radioactive and hazardous mixed wastes in soil and ground water from 1992 to 1997,” EPA 402-R-97-006.

Eykholt G.R et Daniel DE., 1994, Impact of system chemistry on electroosmosis in contaminated soil," J. of Geotechnical Engineering 120(5):797-815. Discussion 122(3):249-254.

Ferri V, Ferro S, Martínez-Huitle C.A, De Battisti A., 2009, Electrokinetic extraction of surfactants and heavy metals from sewage sludge, *Electrochim. Acta* 54:2108–2118.

Flaten t. P., 2001, Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water, *Brain Research Bulletin* 55, (2):187-196.

Foy, C.D., 1984. Physiological effects of hydrogen, aluminum, and manganese toxicities in acid soils. in: *Soil Acidity and Liming*. second ed. Agron. Monogr. 12. ASA and SSSA, Madison, WI, USA. pp. 57–97.

Francis A.J., 1992, Biodegradation of metal citrate complexes and interactions for toxic metal mobility, *Nature* 356:140–142.

Fristad, W. E., 1996, Process for Removing Heavy Metals from Soil. U.S. Patent 5:505,925.

Fronk, C. A., J. B. Farrell et W. Strachan .,1985, Separation of Metals in Wastewater Sludge by Centrifugal Classification. *Environnement Program* 4: 269-276.

Fuentes A., Lloréns M., Sáez J., Aguilar I., 2004, Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilised sewage sludges, *Journal of Hazardous Materials* A108:161–169.

Fu-Rong X., Fu-Shen Z., 2009, Electrokinetic recovery of Cd, Cr, As, Ni, Zn and Mn from waste printed circuit boards: Effect of assisting agents, *Journal of Hazardous Materials*: 170(1):191-6

Garrec, N., Picard-Bonnaud, F., Pourcher, A.M., 2003, Occurrence of *Listeria* sp. and *L. monocytogenes* in sewage sludge used for land application: effect of dewatering, liming and storage in tank on survival of *Listeria* species. *FEMS Immunol. Med. Microbiol* 35(3):275-28.

Gent D. B., 1998, Electokinetic movement of nitrate and acetate through natural soils for in-situ bioremediation," Thesis, Mississippi State University, USA.

Gent D. B., Bricka RM; Alshawabkeh A.N, Larson SL, Fabian G.,Grande S., 2004, Bench-rand field-scale evaluation of chromium and cadmium extraction by electrokinetics," *Journal of Hazardous Materials* 110:53-62.

Glendinning S, Lamont-Black J, Colin J.F.P; Jones B., 2007, Treatment of sewage sludge using electrokinetic geosynthetics, *Journal of Hazardous Materials* A139:491–499.

Golder A.K, Samanta A.N, Ray S., 2006, Removal of phosphate from aqueous solutions using calcined metal hydroxides sludge waste generated from electrocoagulation, *Separation and Purification Technology* 52:102–109.

Goodridge F et Scott K., 1995, *Electrochemical Process Engineering: a Guide to the Design of Electrolytic Plant*. Plenum Press, New York, NY, États-Unis, 312 p.

Gourier-Frery C., Fréry N ., 2004, Aluminium. EMC-Toxicologie Pathologie 1: 79-95.

Gray D.H et Mitchell JK., 1967, Fundamentals aspects of electroosmosis in soils,” ASCE Journal of Soil Mechanics and Foundations Division 93 (6): 209-236.

Guiqun P., Guangming T., 2010, Using electrode electrolytes to enhance electrokinetic removal of heavy metals from electroplating sludge, Chemical Engineering Journal 165:388–394.

Gundersen D. T., Bustaman S., Seim W. K., Curtis L. R., 1994, pH, Hardness, and humic acid influence aluminium toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) in weakly alkaline waters, Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 51:1345-1355.

Hamed J., Acar Y.B and R. J. Gale., 1991, Pb(II) removal from kaolinite by electrokinetics,” Journal of Geotechnical Engineering 117 (2): 241-271.

Hamed J.T., Bhadra A., 1997, Influence of current density and pH on electrokinetics, J. Hazard. Materials 55:279–294.

Hanaya O., Hasara H., Kocera N.N., 2009, Effect of EDTA as washing solution on removing of heavy metals from sewage sludge by electrokinetics, J. Hazard. Materials 169:703–710.

Holmes P. J., 1962, The Electrochemistry of Semiconductors, Academic Press, London, 396 p.

Hovsepyan A., Bonzongo J.C., 2009, Aluminum drinking water treatment residuals (Al-WTRs) as sorbent for mercury: Implications for soil remediation, Journal of Hazardous Materials 164:73–80.

Huang A., 1984, Molecular aspects of aluminum toxicity. Crit. Rev. Plant Sci 1: 345–373.

Inoue S. Sawayama S., Ogi T., Yokoyama S-Y., 1996, Organic composition of liquidized sewage sludge. Biomass and Bioenergy 10(1):37-40.

Jagoe C.H., Haines T.A., 1997, Changes in Gill Morphology of Atlantic Salmon Smolts due to addition of acid and aluminium to Stream Water, Environmental Pollution 97(1-2):137-146.

Jarde E.,2002 , composition organique de boues résiduares de stations d'épuration lorraines : caractérisation moléculaire et effets de la biodégradation, thèse de doctorat, université de Nancy I, France.

Jarde E., Mansuy, L., Faure P., 2003, Characterization of the macromolecular organic content of sewage sludges by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography-mass spectrometer (THM-GC/MS). J. Anal. Appl. Pyrol 68-69 : 331-350.

Jaudon M.C., 1991, L'aluminium, Les Oligo-éléments en médecine et biologie, Chappuis P. coordinateur, Lavoissier TEC&DOC, PARIS.

Jewell W. J., 1991. Detoxification of Sludges: Autoheated Aerobic Digestion of Raw and

Anaerobically Digested Sludges. Biological Processes, chapitre 3.10:79-90.

Jihad T., Hamed., Ashish B., 1997, Influence of current density and pH on Electrokinetics, Journal of Hazardous Materials 55: 279-294.

Jih-Hsing C, Ying-Chih L; 2006, The effect of critical operational parameters on the circulation-enhanced electrokinetics, Journal of Hazardous Materials B 129:186–193.

Kakii K., Kitamura S; Shirakashi T; Kuriyama M., 1986, Comparison of mucilage polysaccharides extracted from sewage activated sludge. J. Ferment. Technol:64(1):51- 56.

Kim S.O., Kim K.W et Stubbins D., 2002, Evaluation of Electrokinetic Removal of Heavy Metals from Tailing Soils, Journal of Environmental Engineering, 128:(8)705-715.

Klöpffer W., 1996. Environmental hazard assessment of chemicals and products. Part V. Anthropogenic chemicals in sewage sludge. Chemosphere 33 : 1067-1081.

Koller E., 2004, Traitement des pollutions industrielles : Eau, Air, Déchets, Sols, Boues. Ed. Dunod, 424p.

Koryta J et Dvorak J., 1987, Principles of Electro Chemistry, John Wiley and Sons, New York; 447p.

Krishna R., Xu C.Y., Supraja C., 2001, Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis, J. Hazard. Mater 84: 279–296.

Krishna R., Reddy M.ASCE et Chinthamreddy S., 2003, Sequentially Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals in Low Buffering Clayey Soils, Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 129:(3)263-273.

Krishna R. Reddy; Richard E; Saichek, Kranti Maturi and al., 2002, Effects of Soil Moisture and Heavy Metal Concentrations on Electrokinetic Remediation. Indian Geotechnical Journal 32 (2):258-288.

Kuan WH., Wang MK., Huang PM., Wu C.W., Chang C.M., Wang S.L., 2005, Effect of citric acid on aluminium hydrolytic speciation, Water Research 39:3457–3466.

Kwong KF., Kee Ng., Huang PM., 1977, Influence of citric acid on the hydrolytic reactions of aluminium, Soil Science Soc. Am. 41:337–342.

Lageman R, Pool W, Seffinga.G., 1989, Chemistry and Industry, September, 1989, p 585.

Lageman, R., 1993, Electroreclamation: Applications in the Netherlands. Envir. Sci. And Technol., 27(13), 2648–2650.

Lageman R., Wieberen P., et Seffinga G., 1989, Electro-Reclamation: Theory and Practice, Chem. Industry London:(9)585-590.

Lega R., Ladwig G., Meresz O, Clement R.E., Crawford G., Salemi R., Jones Y., 1997, Quantitative determination of organic priority pollutants in sewage sludge by GC/MS. *Chemosphere* 34: 1705-1712.

Logan T.J., Feltz, R., 1985, Effect of aeration, cadmium concentration, and solids content on acid extraction of cadmium from a municipal wastewater sludge. *J. Water Pollut. Control Fed.* 57 (5), 406–412.

McBride M.B., 2003, Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks?. *Advances in Environmental Research* 8: 5-19.

McGrath SP., Cunliffe CH., 1985, A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Ni, Pb, Cr, Co, Mn from soils and sewage sludges. *J Sci Food Agric* 36:794 -798.

MENV., 2002, Critères provisoires pour la valorisation des matières résiduelles fertilisantes. Ministère de l'Environnement du Québec, Québec, Québec, Canada, 174 p.

Morel F.M.M., Hering J., 1993, *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, J.Wiley and Sons, New York.

Ohyoshi E., Sakata T., Kurihara M., 1999, Complexation of aluminium with epigallocatechin gallate studied by spectroscopy, *J. Inorg. Biochemistry* 73:31–34.

Olphen H.V., 1977, *Clay colloid chemistry - Second Edition*. New York, John Wiley & Sons Ltd Edition: 318p.

Ozge H., Halil H., Nilufer N.K., 2009, Effect of EDTA as washing solution on removing of heavy metals from sewage sludge by electrokinetic, *Journal of Hazardous Materials* 169:703–710.

Pai-Haung S., Juu-En Chang., Hsing-Cheng Lu., Li-Choung Chiang., 2005, Reuse of heavy metal-containing sludges in cement production, *Cement and Concrete Research* 35:2110 – 2115

Pamuku S et Wittle J.K., 1992, Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil,” *Environmental Progress* 11 (4):241-250.

Papassiopi N., Tambouris S., Kontopoulos A., 1999; Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching, *Water, Air, and Soil Pollution* 109:1–15.

Penn M et Savvidou C., 1997, Temperature effects on electrokinetic remediation of contaminated soil. *Engineering geology and environment* 2: 2081-2086.

Pérez S., Farré M., Garcia M.J., Barceló D., 2001, Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge and their contribution to its toxicity in the ToxAlert ®100 bioassay. *Chemosphere* 45 : 705-712.

Pernin C., 2003, Épandage de boues d'épuration en milieu sylvo-pastoral. Étude des effets in situ et en mésocosmes sur la mésofaune du sol et la décomposition d'une litière de chêne

liège, Thèse de doctorat, université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille, France.

Poleo A.B.S., 1995, Aluminium polymerization – a mechanism of acute toxicity of aqueous aluminium to fish, *Aquatic Toxicology* 31:347-356.

Probstien R.F., Hincks R.E., 1993, Removal of contaminants from Soil by electric fields., *Science*. 260: 498-503.

Puppala S.K., Alshawabkeh A.N., Acar Y.B., Gale R.J., Bricka M., 1997; Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soils. *J Hazard Mater* 55:203– 20.

Pyrzynska K., Bulska E., Gucer S., Hulanicki A., 1999, Aluminium speciation in natural waters, *Chem. Anal. (Warsaw)* 44:1-14.

Ramachandran K., Kikukawa N., 2002, Thermal plasma in-flight treatment of electroplating sludge, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 30 (1):310– 317.

Redd B.E., Carriere P.C., Thompson J.C., Hatfield J.H., 1996, Electronic (EK) remediation of a contaminated soil at several Pb concentrations and applied voltages, *J. Soil Contaminant* 5 (2) :95–120.

Reddy K.R., Shirani A.B., M.ASCE et Chinthamreddy. 1997, Electrokinetic remediation of metal contaminated glacial tills, *Geotechnical and Geological Engineering* 15 :3–29.

Reddy K. R et U .S Parupudi., 1997, Removal of chromium, nickel, and cadmium from clays by in-situ electrokinetic remediation,” *Journal of Soil Contamination* 6(4):349-407.

Reed, E. B., Carriere P.C., Thompson J.C, et Hatfield J.H., 1996, Electrokinetic (EK) remediation of a contaminated soil at several Pb concentrations and applied voltages,” *Journal of Soil Contamination* 5(2):95-120.

Rosin C., Morlot M., Lukaszka R., Trepagne P., Hartemann P ., 1990, Impact des ultrasons dans le dosage de l'aluminium en absorption atomique sans flamme, *T.S.M.-L'EAU*, 2, pp 81-84.

Rout G.R., Samantaray S., Das P., 2001, Aluminium toxicity in plants: a review, *Agronomie* 21: 3-21.

Sahlström L., Aspan A., Bagge E., Tham M.L.D., Albiñ A., 2004, Bacterial pathogen incidences in sludge from Swedish sewage treatment plants. *Water Research* 38:1989-1994.

Schaller K.H., Letzel S., Angerer J., Seiler H.G., Sigel A., Sigel E., 1994, Aluminium, editors. *Handbook on metals and clinical and analytical chemistry*. New York: Marcel Dekker 217–226.

Shapiro, A. P., Renaud, P. C. and Probst, R. F., 1989, Preliminary studies on the removal of chemical species from saturated porous media by electroosmosis." PCH. Physicochemical hydrodynamics 11(5-6): 785-802.

Sigg, L., Behra, P et Stumm W., 2000, Chimie des milieux aquatiques, 3^{ème} Edition. Paris, Dunod: 567p.

Singh, K.P., Mohan D., Sinha S., Dalwani, R., 2004, Impact assessment of treated/untreated wastewater toxicants discharged by sewage treatment plants on health, agricultural, and environmental quality in the wastewater disposal area, Chemosphere 55: 227–255.

Su D.C., Wong J.W.C., Jagadeesan H., 2004, Implications of rhizospheric heavy metals and nutrients for the growth of alfalfa in sludge amended soil. Chemosphere 56(10): 957- 965.

Tarman B., 1993, Thesis, Department of Civil Engineering, Lehigh University, Bethlehem, PA.

Theodore R., Krauseand., Tarman B., 1993, Preliminary Results from the Investigation of Thermal Effects in Electrokinetics Soil Remediation, rapport de Master, Atlanta, USA.

Timothy G., Townsend., 2001, Characterization of Drinking Water Sludges for Beneficial Reuse and Disposal, report, Florida center for solid and hazardous waste management.

Yeung A.T., 1990, Electro-kinetic Barrier to Contaminant Transport through Compacted Clay, PhD dissertation, University of California, Berkeley.

USEPA., 1997, United States Environmental Protection Agency.

Wan J.Y., Zhang D.S., Stabnikova O, Tay J.H., 2005, Evaluation of electrokinetic removal of heavy metals from sewage sludge, J. Hazard. Materials B124: 139–146.

Werther J., Ogada T., 1999, Sewage sludge combustion. Progress in Energy and Combustion Science 25:55–116.

Wilkinson K.J., 1993, Bioaccumulation de l'aluminium inorganique chez le saumon atlantique en relation avec l'acidification du milieu aquatique, Doctorat en Science de L'eau, INRS, Université de Québec.

Wong JS., Hicks RE., Probst RF., 1997, EDTA-enhanced electroremediation of metal contaminated soils. J Hazard Mater 55:61– 80.

Wong L., Henry J., 1984, Decontaminating biological sludge for agricultural use. Water Sci. Technol 17:575–586.

Yeung A. T et Datla S., 1995, Fundamental formulation of electrokinetic extraction of contaminants from soil. Canadian Geotechnical Journal 32(4): 569-583.

Yeung, A.T., Hsu, C.H. et Menon, R.M., 1996, EDTA-enhanced electrokinetic extraction of lead. Journal of Geotechnical Engineering 122: 666-673.

Yilmaz A.E., Boncukcuoglu R., Kocakerim M., 2007, A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron containing solution, *J. Hazard. Mater* 149(2):475–481

Yuan C., Weng C.H., 2006, Electrokinetic enhancement removal of heavy metals from industrial sludge , *Chemosphere* 65:88–96.

Yuang C., Wenig C-H., 2003, Sludge dewatering by electrokinetic technique: effect of processing time and potential gradient. *Advances in environmental research* 7: 727-732.

Zebarth B.J., McDougall R., Neilsen G., Neilsen D., 2000, Availability of nitrogen from municipal sewage sludge for dryland forage grass. *Can. J. Plant Sci* 80 :575–582.

ANNEXES

Annexe 1: Teneurs limites réglementaires en éléments-traces métalliques et composés-traces organiques des boues d'épuration municipales dans l'Union Européenne et en France (en mg/kg de MS)

Eléments traces métallique	UE	France
Cd	20 à 40	10- 15
Cr	1000 à 1750	1000
Cu	1000 à 1750	1000
Hg	16 à 25	10
Ni	300 à 400	200
pb	750 à 1200	800
Se		
Zn	2500 à 4000	3000
Eléments traces organiques		
7 PCBs	-	0,8
Fluoranthène	-	5-4
Benzo(a)pyrène	-	2,5
Benzo(b)fluoranthène	-	1,2-6

Annexe 2 : Normes québécoises sur les boues de traitement des eaux (MENV, 2002)

- Teneurs limites en contaminants inorganiques et organiques

contaminants	Teneur limite	
	C1	C2
As (mg/kg MS)	13	75
Cd (mg/kg MS)	3	20
Co (mg/kg MS)	34	150
Cr (mg/kg MS)	210	1060
Cu (mg/kg MS)	100	757
Hg (mg/kg MS)	1,8	5
Mo (mg/kg MS)	5	20
Ni (mg/kg MS)	62	180
Pb (mg/kg MS)	150	500
Se (mg/Kg MS)	2	14
Zn (mg/kg MS)	500	1850
Al + 0.5 Fe (mg/kg MS)	25000	100000
Dioxines/furannes (μg EQT/kg MS)	17	100

- Paramètres et critères de qualité des résidus domestiques relatifs aux pathogènes

Normes	Condition
P1	Coliformes fécaux < 1000 NPP/g (MS), et salmonelles < 3 NPP/4 g (MS) et Séchage à température minimale de 80°C et siccité > 90%
P2	Chaulage à pH > 12 pendant 2 h et maintenu > 11,5 pendant 22h, ou Coliformes fécaux < 2 000.000 NPP/g (MS) en aérobiose et taux d'assimilation d'O ₂ < 1500 mgO ₂ /Kg mat. Organique/h, ou Coliformes fécaux < 1000 NPP/g (MS) et salmonelles < 3 NPP/4 g (MS)
P3	Coliformes fécaux < 2 000.000 NPP/g (MS), et traitement biologique avec âge des boues > 20jours

Annexe 3: Complexation de l'aluminium par les citrates

La complexation des sels d'aluminium par le citrate a été mis en évidence par RMN par **Kuan (2005)**: trois complexes peuvent être formés, à savoir Al-Cit, Al-CitH⁺ et AlCit₂³⁻. Par simplification, les crochets "[]" ont été négligés dans cette partie: par exemple Al³⁺ désigne la concentration molaire de l'espèce Al³⁺, alors que Al_T et Cit_T, les quantités totales d'aluminium et citrate / acide citrique, respectivement.

$$Al_T = Al^{3+} + Al(OH)^{2+} + Al_2^+ + Al(OH)_3 + Al(OH)_4^- + Al - Cit + Al - CitH^+ + Al - Cit_2^{3-}$$

$$Cit_T = Cit^{3-} + HCit^{2-} + H_2Cit^- + H_3Cit + Al - Cit + AlCitH^+ + 2AlCit_2^{3-}$$

Les deux équations ci-dessus peuvent être simplifiées, en impliquant les concentrations d'Al³⁺ et de Cit³⁻, ce qui donne:

$$Al_T = Al^{3+}[\alpha + Cit^{3-}(\beta + K_3Cit^{3-})]$$
$$Cit_T = Cit^{3-}[\gamma + Al^{3+}(\beta + 2K_3Cit^{3-})]$$

Avec :

$$\alpha = 1 + \frac{K_{Al1}}{H^+} + \frac{K_{Al2}}{H^{+2}} + \frac{K_{Al3}}{H^{+3}} + \frac{K_{Al4}}{H^{+4}}$$
$$\beta = K_1 + K_2H^+$$
$$\gamma = 1 + \frac{K_{a2}}{K_{a3}}H^+ + \frac{K_{a1}}{K_{a3}}H^{+2} + \frac{H^{+3}}{K_{a3}}$$