

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE HADJ LAKHDAR - BATNA



FACULTE DES SCIENCES

SPECIALITE : CHIMIE

THESE

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCE

Présentée par :

CHAOUCH Noura

Thème :

*Utilisation des sous-produits du palmier
dattier dans le traitement physico-chimique
des eaux polluées*

Soutenue publiquement le 14 / 05 / 2014

Devant le jury composé de :

Mr. Ben Khaled Mohamed

Mr. Ouahrani M^{ed} Ridha

Mr. Gherraf Nouredine.

Mr. Zertal Abdenour

Mm. Boukhalfa Noura

Professeur U.H.L Batna

Professeur U.K.M Ouargla

Professeur U. Oum El Baouaghi

Professeur U.Constantine 1

M.C.A. U.H.L Batna

President

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2013/2014

DEDICACES

J'exprime ma gratitude et mes remerciements les plus sincères et les plus Profonds à Dieu tout puissant qui m'a donné la force et la patience pour pouvoir accomplir ce travail à terme.

Je dédie ce travail à :

- ☪ La mémoire de mes grands-parents.*
- ☪ Mon père.*
- ☪ Ma mère.*
- ☪ Mes frères et sœurs.*
- ☪ Mes oncles et tantes.*
- ☪ Mes cousins et cousines.*
- ☪ Mes ami(e)s.*
- ☪ Mes enseignant(e)s.*
- ☪ A tous ceux qui me sont chers.*

Noura CHAOUCH

REMERCIEMENTS

Je remercie vivement :

Monsieur Ben Khaled Mohamed, Professeur à l'université Hadj Lakhdar Batna de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury ;

Mon promoteur, Monsieur Ouahrani Mohamed Ridha, Professeur à l'université Kasdi Merbah Ouargla qui a bien voulu, par son aimable bienveillance, diriger ce travail et veiller à sa réussite. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect ;

Madame Boukhalfa Noura, Maître de conférences « A » à l'université Hadj Lakhdar Batna de bien vouloir accepter d'examiner ce travail ;

Monsieur Zertal Abdennour, Professeur à l'université de Constantine 1 de bien vouloir accepter de faire partie de ce jury ;

Monsieur Moulay Abderrahmane Malouki, Professeur à l'université de Constantine 1 de bien vouloir accepter d'examiner ce travail ;

Monsieur Guerraf Nouredine, Professeur à l'université d'Oum El Bouaghi de l'attention qu'il a porté à ce travail et faire également partie de ce jury ;

Monsieur Saidi Mokhtar, Professeur à l'université Kasdi Merbah Ouargla, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire VPRS et permis de réaliser ce travail de recherche.

Je remercie Monsieur A.Cheraa, directeur de l'AGE, Madame Tlili Hafsa et Monsieur Khademallah Mohamed, ingénieurs à l'AGE ainsi que Madame Dalli Halima ingénieur à la STEP de Ouargla pour l'aide consistante qu'ils m'ont apporté.

J'adresse également mes remerciements aux ingénieurs et responsables des laboratoires de l'université Kasdi Merbah Ouargla, de l'université de Bejaia et de la STEP de Ouargla pour leurs aides dans la collecte des informations et la réalisation des analyses.

Je tiens à remercier ma tante Saida Chaouch Docteur Géographe de ses réflexions pertinentes et son suivi attentif.

Mes remerciements à mes oncles Derradji, Lazhar et particulièrement Mansour des facilités qu'ils m'ont accordé pour l'achèvement de cette thèse.

Enfin, je ne saurais remercier assez les membres de ma famille ainsi que mes ami(e)s de leur soutien.



Résumé

Le présent travail porte sur l'étude de la qualité des eaux usées urbaines traitées au niveau de la station d'épuration de la cuvette de Ouargla et la prospection des causes de la persistance de la pollution des eaux auxquelles est appliqué un lagunage aéré.

L'existence de métaux lourds toxiques dans la charge polluante est mise en évidence par des analyses préliminaires, il s'agit de plomb, cadmium et argent.

L'utilisation d'un sous-produit du dattier, notamment les noix de la variété *Ghars*, largement produite et consommée dans ladite région est expérimentée dans l'objectif de normaliser le taux de métaux lourds toxiques mis en évidence par adsorption, employées pour la production de charbons activés par voie chimique.

La caractérisation texturale des charbons actifs élaborés permet de choisir le mieux adapté pour le traitement de la pollution métallique existante.

Une étude fondamentale de l'adsorption statique spécifique à chaque métal est développée. Elle comporte l'influence du pH, du temps de contact, de la température et de la concentration initial du métal sur le processus d'adsorption et une étude de l'équilibre et de la cinétique d'adsorption.

Mots clés : cuvette de Ouargla, pollution, palmier dattier, noix de datte, adsorption, charbon actif, activation chimique, plomb, cadmium, argent.

Abstract

This work focuses on the study of the quality of urban wastewater treated at the treatment station of the bowl Ouargla and exploration of the causes of the persistence of water pollution which is applied an aerated lagoon.

The presence of toxic heavy metals in the pollution load is highlighted by preliminary analysis, it comes to lead, cadmium and silver.

The use of a byproduct of the date palm, especially the coconut *Ghars* variety, widely grown and consumed in that region is experienced with the aim of normalizing the levels of heavy metals toxic highlighted by adsorption, used to produce of chemically activated carbon.

The textural characterization of the prepared activated carbon is used to select the best suited for the treatment of existing metal pollution.

A fundamental study of the static adsorption specific to each metal is developed. It has the effect of pH, contact time, temperature and initial metal concentration on the adsorption process and a study of the equilibrium and kinetics of adsorption.

Keywords : bowl Ouargla, pollution, date palm nuts, dates, adsorption, activated carbon, chemical activation, lead, cadmium, silver.

Sommaire

Introduction	01
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	
I-Pollution de l'eau	05
I.1-Connaissances sur l'eau	05
I.1.1-L'eau : définition, composition, structure et stabilité	05
I.1.2-Indispensabilité de l'eau	06
I.1.3-Physique de l'eau	07
I.1.4-Chimie de l'eau	09
I.1.4.1-Solubilité des diverses phases	09
I.1.4.2- Oxydo-réduction	10
I.2-Notions fondamentales sur la pollution de l'eau	11
I.2.1-Pollution de l'eau	11
I.2.2-Type de pollution	11
I.2.3-Sources de pollution	12
I.2.3.1-Pollution ponctuelle	12
I.2.3.1.1-Eaux usées domestiques	12
I.2.3.1.2-Eaux usées industrielles	12
I.2.3.1.3-Eaux pluviales	13
I.2.3.1.4-Eaux usées urbaines	13
I.2.3.2-Pollution diffuse	13
I.2.3.2.1-Pollution atmosphérique	14
I.2.3.2.2-Pollution agricole	14
I.2.4-Paramètres de pollution des eaux	14
I.2.5-Impact de la pollution de l'eau sur l'homme et l'environnement	15
I.2.5.1-Conséquences sanitaires	15
I.2.5.2-Conséquences économiques	16
I.2.5.3-Conséquences écologiques	16
I.3-Indispensabilité et danger des métaux lourds toxiques	18
I.3.1-Métaux lourds	18
I.3.2-Métaux lourds toxiques dans l'eau	20
I.3.3-Sources d'émissions des métaux lourds toxiques	20
I.3.4-Impact des métaux lourds toxiques sur l'homme et l'environnement	23
I.3.5-Normes et réglementations	27
I.3.6-Techniques de traitement	27
II-Adsorption sur charbon actif	29
II.1-Adsorption	29
II.2-Mécanisme de l'adsorption	29
II.3-Types d'adsorption	30
II.3.1-Adsorption physique	30
II.3.2-Adsorption chimique	30
II.4-Paramètres influençant le processus d'adsorption	31
II.4.1-Paramètres liés à l'adsorbant	31
II.4.2-Paramètres liés à l'adsorbant	31
II.4.3-Paramètres liés à la physico-chimie de la solution	31
II.5-Equilibre : adsorption / désorption	31
II.5.1-Approche thermodynamique	31
II.5.2-Approche expérimentale	32
II.5.2.1-Isothermes d'adsorption	32
II.5.2.2-Types d'isothermes d'adsorption	33
II.5.3-Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté	35

II.5.3.1-Isotherme de Langmuir	35
II.5.4.2-Isotherme de Freundlich	36
II.6-Cinétique : adsorption / désorption	37
II.6.1-Approche cinétique	37
II.6.2-Modèles cinétiques globaux	39
II.7-Applications de l'adsorption	40
II.8-Charbon actif	40
II.8.1-Définition des charbons actifs	40
II.8.2-Précurseurs des charbons actifs	40
II.8.3-Structure du charbon actif	41
II.8.4-Texture du charbon actif	41
II.8.5-Préparation du charbon actif	43
II.8.5.1-La carbonisation	64
II.8.5.2-L'activation	43
II.8.6-Mise en œuvre du charbon actif	43
II.8.7-Application du charbon actif	44
III-Palmier dattier (variété Ghars)	46
III.1-Etymologie	46
III.2-Taxonomie	46
III.3-Biogéographie	46
III.4-Morphologie	48
III.5-Spécificités des noix de la variété Ghars	49
Chapitre 2 : Expérimentation	
I-Présentation de la région d'étude (cuvette de Ouargla)	52
I.1-Délimitation géographique	52
I.2-Cartographie de la région	53
I.3-Spécificité géologique et topographique	54
I.4-Climat	55
I.5-Caractéristiques édaphiques	56
I.6-Richesse hydrique	58
I.6.1-Les Oueds	58
I.6.2-L'empilement des aquifères	58
I.7- Conception et fonctionnement de la station d'épuration de Ouargla	60
II-Matériels et méthodes	65
II.1-Appareillage	65
II.2-Produits chimiques	67
II.3-Echantillonnage	67
II.3.1-Echantillonnage des eaux	67
II.3.2-Echantillonnage des dattes	68
II.4-Techniques d'analyse des eaux	69
II.4.1-Mesure de la DCO	69
II.4.2-Mesure de la DBO ₅	69
II.4.3-Mesure de l'oxygène dissous	70
II.4.4-Mesure de l' NH_4^+	70
II.4.5-Dosage des métaux lourds toxiques	70
II.5-Préparation des charbons actifs	70
II.5.1-Traitement des noix	70
II.5.2-Carbonisation des noix	71
II.5.3-Activation chimique du charbon	71
II.5.3.1-Choix des produits d'activation	71
II.5.3.2-Choix du taux d'activation	71
II.5.3.3-Mode d'activation	72
II.6-Techniques de caractérisation texturale des charbons actifs	72
II.7-Adsorption statique des métaux lourds toxiques sur charbon actif	73

II.7.1-Préparation des solutions tests	73
II.7.2-Essais d'adsorption	74
Chapitre 3 : Résultats et discussions	
I-Problématique des eaux polluées dans la cuvette de Ouargla	77
I.1-Approche de la qualité des eaux usées urbaines de la cuvette de Ouargla	77
I.2-Approche de la qualité des eaux traitées au niveau de la STEP	78
I.3-Etude de l'efficacité du lagunage aéré appliqué au niveau de la STEP	80
I.4-Mise en évidence de métaux lourds	81
I.5-Choix du procédé de traitement des eaux usées urbaines	82
II-Caractérisation texturale des charbons actifs	84
II.1-Caractéristiques texturales des noix de dattes broyées de la variété <i>Ghars</i>	84
II.2-Caractéristiques texturales des noix carbonisées : effet de la carbonisation	84
II.3-Caractérisation texturale des charbons actifs : effet de l'activation chimique	85
II.3.1-Effet de l'activation avec le KCl	86
II.3.2-Effet de l'activation avec le KOH	88
II.3.3-Effet de l'activation avec le H ₃ PO ₄	90
II.4-Choix du charbon actif	93
III-Etude Fondamentale de l'adsorption statique du plomb sur le charbon actif	95
CA-H₃PO₄-140	
III.1-Paramètres influençant le processus d'adsorption	95
III.1.1-Le pH	95
III.2.1-Le temps de contact	96
III.3.1-La température	97
III.4.1-La concentration initiale du plomb	99
III.2-Equilibre d'adsorption	100
III.2.1-Isotherme d'adsorption	100
III.2.2-Modélisation des résultats	100
III.3-Cinétique d'adsorption	102
IV-Etude Fondamentale de l'adsorption statique du cadmium sur le charbon actif	106
CA-H₃PO₄-140	
IV.1-Paramètres influençant le processus d'adsorption	106
IV.1.1-Le pH	106
IV.2.1-Le temps de contact	107
IV.3.1-La température	108
IV.4.1-La concentration initiale du cadmium	110
IV.2-Equilibre d'adsorption	111
IV.2.1-Isotherme d'adsorption	111
IV.2.2-Modélisation des résultats	112
IV.3-Cinétique d'adsorption	114
V-Etude Fondamentale de l'adsorption statique de l'argent sur le charbon actif	118
CA-H₃PO₄-140	
V.1-Paramètres influençant le processus d'adsorption	118
V.1.1-Le pH	118
V.2.1-Le temps de contact	119
V.3.1-La température	120
V.4.1-La concentration initiale de l'argent	122
V.2-Equilibre d'adsorption	123
V.2.1-Isotherme d'adsorption	123
V.2.2-Modélisation des résultats	123
V.3-Cinétique d'adsorption	125
Conclusion	129
Bibliographie	134
ANNEXES	

Annexe 01 : Données sur l'eau	145
Annexe 02 : Données sur le charbon actif	146
Annexe 03 : Données sur le palmier dattier	147
Annexe 04 : Données sur la cuvette de Ouargla	149

Liste des tableaux

N°	TABLEAUX	PAGE
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique		
01	Grille de classification des eaux	15
02	Métaux lourds relativement disponibles dans l'environnement	19
03	Principales formes de métaux lourds dans l'eau	20
04	Sources d'émissions naturelles des métaux lourds toxiques	20
05	Flux de métaux lourds toxiques lié à l'homme par rapport au flux naturel	22
06	Normes et réglementations relatives aux métaux lourds toxiques.	27
07	Techniques de traitement des métaux lourds toxiques	28
08	Classification de <i>Dubin</i> 1960	42
09	Composition chimique des noix de la variété <i>Ghars</i>	50
Chapitre 2 : Expérimentation		
10	Analyses chimiques des sols de la région Ouargla	57
11	Principales caractéristiques des lagunes	63
12	Liste des produits chimiques	67
13	Conditions de mesure de la DBO ₅	69
14	Conditions opératoires d'analyses des métaux lourds toxiques par S.A.A	70
15	Conditions d'activation du charbon	71
16	Produits chimiques employés pour la préparation des solutions des métaux lourds toxiques	73
17	Conditions opératoires des essais d'adsorption	74
Chapitre 3 : Résultats et discussions		
18	Résultats de l'analyse des eaux usées urbaines de la cuvette de Ouargla	77
19	Résultats de l'analyse des eaux traitées à la sortie de la STEP	78
20	Rendement de traitement par lagunage aéré	80
21	Résultats de l'analyse des métaux lourds toxiques des eaux usées de la région de Ouargla	81
22	Type de traitement convenable pour les eaux usées urbaines	82
23	Caractéristiques texturales des noix carbonisées	84
24	Effet de l'activation avec du KCl sur la surface spécifique	86
25	Effet de l'activation avec du KCl sur le volume total des pores	86
26	Effet de l'activation avec du KCl sur le diamètre approximatif des pores	87
27	Effet de l'activation avec du KCl sur la porosité	87
28	Effet de l'activation avec du KCl sur la masse volumique apparente	87
29	Effet de l'activation avec du KCl sur la masse volumique réelle	88
30	Effet de l'activation avec du KOH sur la surface spécifique	88
31	Effet de l'activation avec du KOH sur le volume total des pores	89
32	Effet de l'activation avec du KOH sur le diamètre approximatif des pores	89
33	Effet de l'activation avec du KOH sur la porosité	89
34	Effet de l'activation avec du KOH sur la masse volumique apparente	90
35	Effet de l'activation avec du KOH sur la masse volumique réelle	90
36	Effet de l'activation avec du H ₃ PO ₄ sur la surface spécifique	91
37	Effet de l'activation avec du H ₃ PO ₄ sur le volume total des pores	91
38	Effet de l'activation avec du H ₃ PO ₄ sur le diamètre approximatif des pores	91
39	Effet de l'activation avec du H ₃ PO ₄ sur la porosité	92
40	Effet de l'activation avec du H ₃ PO ₄ sur la masse volumique apparente	92
41	Effet de l'activation avec du H ₃ PO ₄ sur la masse volumique réelle	92

42	Choix des charbons actifs	93
43	Effet du pH sur l'adsorption du plomb sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	95
44	Effet du temps de contact sur l'adsorption du plomb sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	96
45	Effet de la température sur l'adsorption du plomb sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	97
46	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du plomb sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	98
47	Effet de la concentration initiale du plomb sur le processus d'adsorption sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	99
48	Paramètre équationnels du modèle de Langmuir	101
49	Paramètre équationnels du modèle de Freundlich	101
50	Constantes du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich	101
51	Paramètres équationnels du modèle de diffusion extra-granulaire	102
52	Paramètres équationnels du modèle de diffusion intra-granulaire	103
53	Paramètres équationnels du modèle du pseudo – premier ordre	103
54	Paramètres équationnels du modèle du pseudo – second ordre	104
55	Paramètres des modèles cinétiques	104
56	Effet du pH sur l'adsorption du cadmium sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	106
57	Effet du temps de contact sur l'adsorption du cadmium sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	107
58	Effet de la température sur l'adsorption du cadmium sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	108
59	Paramètres thermodynamique relatives à l'adsorption du cadmium sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	110
60	Effet de la concentration initiale du cadmium sur le processus d'adsorption sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	111
61	Paramètres équationnels du modèle de Langmuir	112
62	Paramètres équationnels du modèle de Freundlich	113
63	Constantes du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich	113
64	Paramètres équationnels du modèle de diffusion extra-granulaire	114
65	Paramètres équationnels du modèle de diffusion intra-granulaire	115
66	Paramètres équationnels du modèle du pseudo – premier ordre	115
67	Paramètres équationnels du modèle du pseudo – second ordre	116
68	Paramètres des modèles cinétiques	116
69	Effet du pH sur l'adsorption de l'argent sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	118
70	Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'argent sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	119
71	Effet de la température sur l'adsorption de l'argent sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	120
72	Paramètres thermodynamique relatives à l'adsorption de l'argent sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	121
73	Effet de la concentration initiale de l'argent sur le processus d'adsorption sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	122
74	Paramètres équationnels du modèle de Langmuir	124
75	Paramètres équationnels du modèle de Freundlich	124
76	Constantes du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich	124
77	Paramètres équationnels du modèle de diffusion extra-granulaire	125
78	Paramètres équationnels du modèle de diffusion intra-granulaire	126
79	Paramètres équationnels du modèle du pseudo – premier ordre	126
80	Paramètres équationnels du modèle du pseudo – second ordre	126
81	Paramètres des modèles cinétiques	127
ANNEXES		
Annexe 01		
01	Composition isotopique moyenne de l'eau	145
Annexe 02		
01	Produits chimiques employés dans l'activation chimique du charbon	146
Annexe 03		

01	Composition chimique des dattes de la variété Ghars	148
Annexe 04		
01	Données météorologiques de la région de Ouargla (1997-2010)	149
02	Classification du climat en fonction de la valeur de l'indice de <i>De Martonne</i>	149
03	Analyses pédologiques des sols de la région Ouargla	150
04	Principales caractéristiques hydrogéologiques des nappes exploitées dans la cuvette de Ouargla	150

Listes des figures

N°	FIGURES	PAGE
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique		
01	Géométrie de la molécule d'eau	05
02	Classification des isothermes d'après <i>Giles et Coll</i>	33
03	Etapes de transfert de matière et de fixation d'un adsorbant dans le cas d'une adsorption Solide / liquide	38
04	Structure d'un charbon actif	41
05	Structure poreuse de charbon actif	42
06	Phoenix dactylifera.L	48
07	Datte et noyau du palmier dattier	49
Chapitre 2 : Expérimentation		
08	Délimitation géographique de la région de Ouargla	52
09	Zones humides dans la cuvette de Ouargla	53
10	Spécificité géologique et topographique de la cuvette de Ouargla	55
11	Coupe hydrogéologique à travers le Sahara	58
12	STEP de Ouargla	60
13	Regard de dégazage	61
14	Dégrilleur	61
15	Dessableur	62
16	Répartisseur	62
17	Lagune d'aération	63
18	Canales de transport des eaux usées et des eaux de drainage	64
19	Lits de séchage	64
20	Echantillonneur moyen	68
Chapitre 3 : Résultats et discussions		
21	Effet de la carbonisation sur la texture des noix de dattes broyées	85
22	Effet de l'activation avec du KCl sur la surface spécifique	86
23	Effet de l'activation avec du KCl sur le volume total des pores	86
24	Effet de l'activation avec du KCl sur le diamètre approximatif des pores	87
25	Effet de l'activation avec du KCl sur la porosité	87
26	Effet de l'activation avec du KCl sur la masse volumique apparente	87
27	Effet de l'activation avec du KCl sur la masse volumique réelle	88
28	Effet de l'activation avec du KOH sur la surface spécifique	88
29	Effet de l'activation avec du KOH sur le volume total des pores	89
30	Effet de l'activation avec du KOH sur le diamètre approximatif des pores	89
31	Effet de l'activation avec du KOH sur la porosité	89
32	Effet de l'activation avec du KOH sur la masse volumique apparente	90
33	Effet de l'activation avec du KOH sur la masse volumique réelle	90
34	Effet de l'activation avec du H ₃ PO ₄ sur la surface spécifique	91
35	Effet de l'activation avec du H ₃ PO ₄ sur le volume total des pores	91
36	Effet de l'activation avec du H ₃ PO ₄ sur le diamètre approximatif des pores	91
37	Effet de l'activation avec du H ₃ PO ₄ sur la porosité	92
38	Effet de l'activation avec du H ₃ PO ₄ sur la masse volumique apparente	92
39	Effet de l'activation avec du H ₃ PO ₄ sur la masse volumique réelle	92
40	Effet du pH sur l'adsorption du plomb sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	95
41	Effet du temps de contact sur l'adsorption du plomb sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	97
42	Effet de la température sur l'adsorption du plomb sur le CA-H ₃ PO ₄ -140	97

43	Evolution de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$	98
44	Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du plomb sur le CA- H_3PO_4 -140	100
45	Isotherme d'adsorption du plomb le CA- H_3PO_4 -140	100
46	Isotherme de Langmuir	101
47	Isotherme de Freundlich	101
48	Modèle de diffusion extra-granulaire	102
49	Modèle de diffusion intra-granulaire	103
50	Modèle du pseudo – premier ordre	103
51	Modèle du pseudo – second ordre	104
52	Effet du pH sur l'adsorption du cadmium sur le CA- H_3PO_4 -140	106
53	Effet du temps de contact sur l'adsorption du cadmium sur le CA- H_3PO_4 -140	108
54	Effet de la température sur l'adsorption du cadmium sur le CA- H_3PO_4 -140	109
55	Evolution de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$	109
56	Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du cadmium sur le CA- H_3PO_4 -140	111
57	Isotherme d'adsorption du cadmium sur le CA- H_3PO_4 -140	112
58	Isotherme de Langmuir	112
59	Isotherme de Freundlich	113
60	Modèle de diffusion extra-granulaire	114
61	Modèle de diffusion intra-granulaire	115
62	Modèle du pseudo – premier ordre	115
63	Modèle du pseudo – second ordre	116
64	Effet du pH sur l'adsorption de l'argent sur le CA- H_3PO_4 -140	118
65	Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'argent sur le CA- H_3PO_4 -140	120
66	Effet de la température sur l'adsorption de l'argent sur le CA- H_3PO_4 -140	120
67	Evolution de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$	121
68	Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de l'argent sur le CA- H_3PO_4 -140	122
69	Isotherme d'adsorption de l'argent sur le CA- H_3PO_4 -140	123
70	Isotherme de Langmuir	124
71	Isotherme de Freundlich	124
72	Modèle de diffusion extra-granulaire	125
73	Modèle de diffusion intra-granulaire	126
74	Modèle du pseudo – premier ordre	126
75	Modèle du pseudo – second ordre	126
ANNEXES		
Annexe 03		
01	Répartition géographique du palmier dattier en Algérie	147

Listes des abréviations

ABRIVIATION	SIGNIFICATION
AFNOR	Association Française de Normalisation
CEE	Communauté Economique Européenne
OMS	Organisation mondiale de la santé
ONA	Office national de l'assainissement
STEP	Station d'épuration

Listes des symbols

SYMBOL	NOM	UNITE
C	Concentration du gaz dans la phase gazeuse en contact de l'eau	mg/l
	Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant a un temps $t = 0$	mg/g
	Constante du modèle de diffusion extra-granulaire	-
	Concentration de l'élément recherché dans la loi de Beer-Lambert	mg/l mole/l
	Constante de l'équation de BET	-
C₀	Concentration initiale de l'adsorbant dans la solution	mg/l
C_a	Concentration de l'adsorbant adsorbée à l'équilibre	mg/l
C_e	Concentration de l'adsorbant à l'équilibre d'adsorption	mg/l
D	Diamètre approximatif des pores	nm
DBO₅	Demande biochimique en oxygène	mg/l
DCO	Demande chimique en oxygène	mg/l
DO	Densité optique	-
h	Vitesse initiale de sorption	mg/g min
I	Indice d'aridité	-
I₀	Intensité du faisceau de lumière monochromatique incident	w/cm ²
I	Intensité du faisceau de lumière monochromatique réfléchi	w/cm ²
K	Degré de biodégradabilité	-
K_c	Constante d'équilibre	-
K_d	Coefficient de distribution	l/g
K_F	Constante de Freundlich	mg ¹⁻ⁿ l ⁿ g ⁻¹
K_L	Constante d'équilibre de Langmuir	l/mg
K_{fd}	Constante de vitesse de la diffusion dans le film liquide	min ⁻¹
K_{id}	Constante de vitesse de la diffusion intra-granulaire	mg/g min ^{0,5}
k₁	Constante de vitesse de pseudo-premier ordre	l/min
k₂	Constante de vitesse de pseudo-second ordre	g/ mg min
l	Epaisseur de la cellule de référence	cm
m	Masse de l'adsorbant	g
m_c	Masse du charbon actif	g
m₁	Masse du charbon actif	g
m_t	Masse du charbon actif et du méthanol	g
n	Constante de Freundlich	-
P	Pression totale de la phase gazeuse en contact avec l'eau	atm
	Pression du gaz	Pa
	Quantité de métal adsorbée par unité de charbon actif	%
	Précipitations moyennes annuelles	mm
P₀	Pression de vapeur saturante a la température T	Pa
q	Quantité de métal adsorbée par unité de charbon actif	mg/g
q₀	Quantité de l'adsorbant initialement présente sur l'adsorbant	mg/g
q_e	Quantité de l'adsorbant retenu par unité de masse d'adsorbant	mg/g
q_{e cal}	Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (calculée)	mg/g
q_m	Capacité maximale d'adsorption	mg/g
q_t	Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant a un temps t	mg/g
R	Constante des gaz parfait = $8,314 \cdot 10^{-3}$	KJ/mole K
R_L	Paramètre d'équilibre	-

R^2	Coefficient de corrélation	-
S_{BET}	Surface spécifique	m^2/g
t	Temps	h min s
T	Température absolue	K
	Température moyenne annuelle	$^{\circ}C$
V	Volume du gaz dissous dans l'eau	l
	Volume de solution	L
	Volume de gaz réduit aux conditions standards (P, T)	cm^3
V_m	Volume nécessaire pour couvrir l'adsorbant d'une monocouche de gaz dans les conditions standards (P, T)	cm^3
V_T	Volume total du charbon actif (volume apparent)	cm^3/g
V_t	Volume total des pores	cm^3/g
V_{total}	Volume du charbon actif et du méthanol	ml
a	Coefficient de solubilité du gaz	$l^2/mg \cdot atm$
ΔG°	Energie libre	KJ/mole
ΔH°	Enthalpie	KJ/mole K
ΔS°	Entropie	KJ/mole
ε	Coefficient d'extinction molaire	$l/mg \cdot cm$ $l/mole \cdot cm$
	Porosité	%
ρ_a	Masse volumique apparente du charbon actif	g/cm^3
ρ_R	Masse volumique réelle (des particules) du charbon actif	g/cm^3
$\rho_{méthanol}$	Masse volumique du méthanol	g/cm^3

Introduction



« L'eau est au monde ce que le sang est à notre corps » disait Léonard de Vinci. Qu'elle soit superficielle ou souterraine, l'eau est l'élément de base de notre vie et le facteur limitant par excellence. De ce fait la préservation des ressources hydriques par la gestion rationnelle est devenue la préoccupation majeure des pouvoirs publics, décideurs, chercheurs et même les simples citoyens.

La qualité de l'eau est déterminante du niveau de vie et du développement des sociétés, et sa pollution constitue le danger le plus redoutable ayant incité les instances publiques à proposer des réglementations de plus en plus rigoureuses en mettant au point, et à chaque fois que possible de nouvelles techniques de dépollution des eaux visant parfois sa réutilisation et d'autres fois la protection de l'environnement à travers la préservation des zones humides protégées dans le cadre de la convention Ramsar.

Le rejet des eaux usées chargées en substances polluantes dans les milieux récepteurs sans aucun traitement préalable est devenu un problème capital et un souci majeur compte tenu des effets néfastes qu'il peut engendrer sur l'environnement et la santé publique [1]. Le problème s'aggrave d'avantage lorsqu'il s'agit de polluants non biodégradables et/ou toxiques tels que les métaux lourds, considérés comme étant les éléments nocifs les plus dangereux tant pour l'homme que pour l'environnement [2 - 10].

La présence de métaux lourds dans les eaux usées minimise les performances des systèmes d'épuration biologique et réduit en conséquence la possibilité de réutilisation de ces eaux même dans les domaines les moins exigeants en termes de qualité. C'est pour cette raison que ces métaux lourds sont éliminés des effluents avant toute tentative d'épuration biologique [2; 5].

Parmi les techniques employées pour la rétention des métaux lourds toxiques, l'adsorption sur charbon actif a montré des performances techniques et économiques remarquablement intéressantes.

Dans une perspective de développement durable des ressources hydriques, certains pays notamment l'Algérie, ont adopté la stratégie de réutilisation des eaux usées qui peut contribuer à une meilleure gestion des ressources en eaux et la protection de l'environnement à travers un ensemble de mesures, en particulier l'accessibilité d'effluents traités pour divers usages bénéfiques, l'apport d'une source d'eau fiable sur le long terme et la diminution de la pollution des milieux récepteurs [11].

La région objet de notre étude, à savoir, la cuvette de Ouargla est une région phoenicicole dont la situation géographique et le caractère endoréique ont contribué à la formation des zones humides connues à l'échelle internationale à savoir le chott de Ain El Beida, la dépression d'Oum Raneb et la Sebket Safioun. Les origines de ces eaux sont multiples notamment l'assainissement urbain et le drainage des palmeraies de l'intérieur et aux alentours de la cuvette [12].

Depuis des siècles les eaux urbaines et de drainage ont été convenablement gérées grâce à une exploitation rationnelle des eaux de nappes souterraines et l'équilibre écologique étant assuré par le mode de vie et le rythme de mobilisation de la ressource hydrique. Cependant depuis quelques décennies, l'accroissement démographique et le développement agricole impliquant une surexploitation de la ressource hydrique ont fortement remis en cause cet équilibre naturel.

En effet la transformation du chott de Ain El Beida en exutoire naturel a provoqué l'engorgement de la ville, l'asphyxie des palmeraies et l'accroissement des risques potentiels d'ordre sanitaire et environnemental liés à la pollution microbiologique, organique et minérale de ces eaux.

Pour faire face à cette situation, les eaux du chott de Ain El Beida ont été, en premier lieu, refoulées vers la dépression d'Oum Raneb, ce qui n'a fait, en réalité, que déplacer le problème vers une autre zone humide.

Afin de résoudre définitivement ce problème, les pouvoirs publics ont mis en place une station d'épuration (STEP) localisée à Said Otba au Nord - Est de la ville de Ouargla et visant en priorité le déchargement de la ville tout en préservant les zones humides par l'évacuation des eaux excédentaires vers la Sebket Sefioun située à 50 Km au Nord de la ville de Ouargla.

L'évacuation des eaux doit obligatoirement passer par un procédé de traitement d'où l'idée de réutilisation des eaux épurées pour l'irrigation et le projet de création de palmeraies le long du chemin allant de Said Otba jusqu'à Sebket Sefioun et emploi le lagunage aéré comme technique d'épuration sur une surface de 80 Ha avec une capacité de traitement actuelle de 37.000 m³/j apte à une éventuelle extension.

Vis-à-vis de cet important investissement, plusieurs questions se posent et auxquelles nous allons essayer de répondre à travers cette étude :

- Est-ce que les eaux usées urbaines de la région d'étude sont polluées ? et à quel degré ?
- Est-ce que la qualité des eaux usées urbaines est constante courant l'année ?
- Est-ce que les eaux traitées restent polluées après traitement ?
- Est-ce que le lagunage aéré est le traitement biologique le plus adéquat ? y a-t-il des contraintes techniques qui empêchent son bon fonctionnement ?
- Est-ce que les eaux usées de la région d'étude contiennent des métaux lourds toxiques ? Si oui, à quel taux ?
- Peut-on utiliser des précurseurs disponibles au niveau de la région d'étude tels que les sous-produits du palmier dattier notamment les noix de la variété *Ghars* pour la production d'un charbon actif et développer un procédé d'adsorption durable des métaux lourds toxiques mis en évidence ?

Pour répondre à cet ensemble de questions, nous avons fixé, à travers cette étude, les objectifs suivants :

- Un diagnostic général de la situation des eaux polluées dans la cuvette de Ouargla;
- La préparation et la caractérisation de charbons actifs à base de noix de dattes de la variété la plus disponible dans ladite région;
- L'étude de l'efficacité du charbon actif sélectionné dans l'adsorption des métaux lourds toxiques mis en évidence à travers une étude fondamentale spécifique à chaque métal.

Cette étude est entamée par cette introduction qui donne une idée de l'importance du thème abordé tout en exposant clairement les objectifs visés.

Le premier chapitre présente des notions fondamentales sur l'eau, la pollution, les métaux lourds toxiques, la technique d'adsorption sur charbon actif et le matériel végétal utilisé;

Le deuxième chapitre décrit les démarches expérimentales adoptées pour l'aboutissement de cette recherche;

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations en se basant sur les travaux similaires.

Enfin une conclusion récapitulant les principaux résultats ainsi que des recommandations que nous avons jugées utiles.

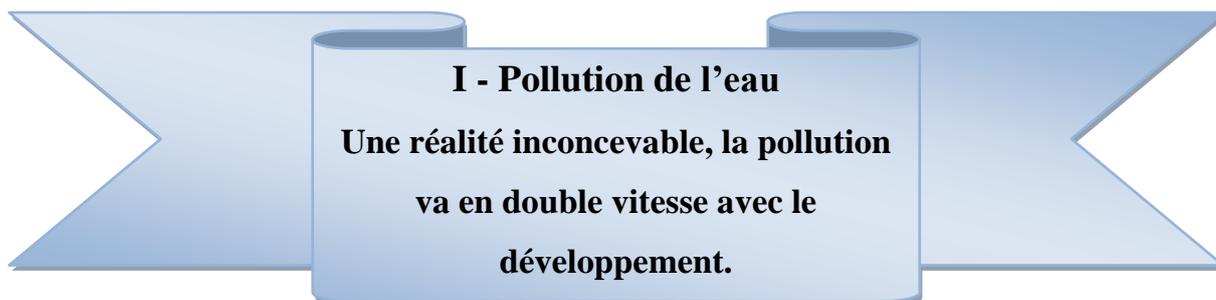


Chapitre 1

Synthèse bibliographique

Les économistes nous renseignent que certains objets, l'eau, l'air et la lumière ne sont pas appropriables.

Proudhon.



On est menacé d'un mal qui nous vient de ce que l'on ose appeler notre civilisation.

Bernard Clavel.

I.1-Connaissances sur l'eau

I.1.1-L'eau : définition, composition, structure et stabilité

L'eau ou l'hémioxyde d'hydrogène est un corps incolore, inodore, et insipide¹, de formule chimique H_2O .

En 1781 *Henry Cavendish* a réalisé sa synthèse par l'inflammation explosive de l'hydrogène dans l'air. Cependant les résultats de ses expériences ne furent clairement interprétés qu'après 1783 lorsque *Antoine Lavoisier* et *Meusnier* affirment que l'eau n'est pas un élément de formule H_2O mais plutôt un corps composé d'hydrogène et d'oxygène. En 1805 *Joseph Louis Gray Lussac* et *Alexander Von Humboldt* ont montré en réalisant la synthèse eudiométrique de l'eau, qu'il est composé d'un volume d'oxygène et de deux volumes d'hydrogène [13 - 18].

Toutefois, il existe de très nombreuses combinaisons possibles de l'hydrogène et de l'oxygène qui comportent chacun trois isotopes. L'eau pure est donc un mélange de plusieurs molécules avec la prédominance de la forme $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ comme le montre le tableau 01 en annexe.

La différence d'électronégativité entre l'oxygène (3.5) et l'hydrogène (2.1) confère à la molécule d'eau une structure dissymétrique (Figure 01).

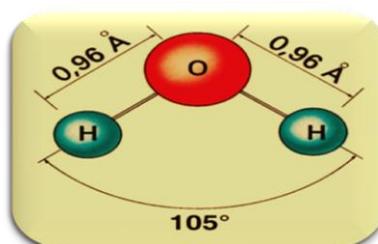


Figure 01 : Géométrie de la molécule d'eau.

¹ Pour avoir un goût, l'eau doit contenir de 0.1 à 0.5 g/l de corps minéraux dissous [13].

Du point de vue électrique cela se traduit par le caractère polaire de la molécule d'eau, présentant un moment dipolaire permanent de 1,86 Debye à l'état gazeux, de 2.01 à 3 Debye à l'état liquide et de 1,70 Debye à l'état solide. Cette polarisation permanente permet d'expliquer de nombreuses extraordinaires propriétés de l'eau [19 - 23].

La structure de l'eau dépend de son état physique :

- **A l'état gazeux**, la structure correspond au modèle angulaire précédent.
- **A l'état solide**, les molécules sont assemblées par des liaisons hydrogènes, l'arrangement élémentaire forme un tétraèdre composé d'une molécule centrale et de quatre autres périphériques formant des réseaux hexagonaux².
- **A l'état liquide**, les liaisons hydrogènes assurent l'association des molécules qui sont plus proche les unes des autres en comparaison avec l'état solide en raison de la rupture de certaines liaisons hydrogènes mais dans l'espace la structure reste tétraédrique [2; 23].

L'énergie de formation d'une mole d'eau équivaut 242 KJ ce qui explique la stabilité de l'eau vis-à-vis des hautes températures (<1500 °C). Toutefois, une décomposition de l'eau au moyen d'un courant électrique est possible³ à basse température [24; 13].

I.1.2-Indispensabilité de l'eau

L'eau est le constituant principal de la cellule vivante. En effet cette dernière est condamnée à mort une fois sa teneur en eau abaissée à moins de 20 % de son poids. L'eau assure la régulation de la température, le transport des nutriments et le nettoyage [25; 26]. La composition et les besoins en eau diffèrent d'un règne à un autre, voir même entre les espèces du même règne :

- **Pour l'homme** : l'eau représente la quasi-totalité de son poids et varie avec l'âge :
 - Un embryon de 02 mois : 97 % ,
 - Un embryon de 05 mois : 85 % ,
 - Un embryon de 09 mois : 74 % ,
 - Un nouveau née : 66 – 74 % ,
 - Un adulte : 58 à 67 % [23].

² C'est pour cette raison que les flocons de neige ont la forme d'étoiles à six branches, cette structure fait qu'ils existent douze variétés de glace.

³ Electrolyse réalisée en 1800 par *Carlisle et Nicholson* dans un voltamètre [13].

Elle représente 25 % des tissus osseux, 66 % de la peau, 78 % des tissus du cerveau et 80 % des muscles et du sang [27].

L'eau est le vecteur privilégié et la base de développement de toutes les activités de l'homme. Les besoins journaliers diffèrent d'un sujet à un autre en fonction de plusieurs facteurs notamment, les conditions climatiques, le niveau de vie, le milieu socioculturel, la qualité de l'eau et surtout sa disponibilité et sa tarification, néanmoins ces besoins restent de l'ordre de 150-200 l/ha/j [28].

- **Pour les animaux :** l'eau constitue de 60 à 80 % du poids de l'animal, des valeurs extrêmes de 98 % sont rencontrées chez les organismes marins [2]. La consommation journalière varie éventuellement en fonction de l'âge, du poids de l'animal et de son milieu de vie.

- **Pour les végétaux :** l'eau représente 60 à 90 % du poids du végétal [29].

I.1.3-Physique de l'eau

► **Etats physiques :** à la pression atmosphérique, l'eau peut se présenter sous trois phases : solide à 0 °C (glace), liquide à la température ambiante et gazeuse (vapeur d'eau) à 100 °C.

Selon les conditions de température et de pression, ces trois phases coexistent dans la nature, toujours observables deux à deux en équilibre. Il existe cependant un point dit point triple (0.01 °C, 613 Pa) pour lequel les trois phases sont rigoureusement en équilibre [30 - 37].

► **Masse volumique :** contrairement aux autres liquides, l'eau se dilate en se solidifiant et se contracte à la fusion⁴ en conséquence sa masse volumique varie inversement avec la température. Cependant, l'entassement moléculaire fait que cette grandeur augmente en fonction de la température entre 0 °C et 3,98 °C où elle admet un maximum de 1000 Kg/m³ à 3,98 °C.

L'eau est un fluide élastique, son volume diminue d'environ 0.048 % chaque fois que la pression augmente de 1 atm.

Une variation de salinité de 1g/l fait varier la masse volumique de l'eau de 0.8 g/l et c'est pour cette raison que la densité de la glace est de 8 % inférieure à celle de l'eau liquide, ce qui explique le fait que 8 % de la masse d'un glaçon se trouve au-dessus de la surface de l'eau. Les icebergs sont l'illustration par excellence de ce phénomène [38; 39].

► **Viscosité :** à 20 °C, la viscosité de l'eau est de 1.005 mPa.s. Elle diminue lorsque la température croît et augmente avec la teneur en sels dissous. Contrairement aux autres liquides

⁴ Le volume de la glace diminue de 10 % par fusion [22].

une pression modérée, rend l'eau moins visqueuse aux basses températures en écrasant son organisation moléculaire. Lorsque la pression continue à croître, l'eau reprend étrangement sa structure de liquide dépourvu de contraintes internes et la viscosité croît en conséquence [2; 38].

► **Tension superficielle** : les liaisons hydrogènes existantes dans l'eau font que sa tension superficielle soit la plus élevée de tous les liquides excepté le mercure, elle est de $72.75 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Elle diminue linéairement avec l'augmentation de la température et s'annule à une température dite critique. Cette grandeur augmente avec la salinité de l'eau en raison de l'augmentation du degré d'association et diminue éventuellement en présence de tensioactif [23; 39].

► **Propriétés électriques**

- **Une constante diélectrique** particulièrement élevée, elle atteint 80 à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ justifiant le pouvoir ionisant marqué de l'eau [24].
- **Une conductivité électrique** faible mais jamais nulle en raison de la légère dissociation de l'eau. Elle est de $4,2 \text{ } \mu\text{s/cm}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et augmente évidemment avec le taux des sels dissous et la température [2; 23].

► **Propriétés thermiques**

- **Chaleur massique** de $4,18 \text{ KJ/Kg}$ à $15 \text{ }^\circ\text{C}$, elle varie avec la température et admet un minimum à $35 \text{ }^\circ\text{C}$ [2; 39].
- **Chaleurs latentes** : à la pression atmosphérique la chaleur latente de fusion est de $333,27 \text{ KJ/Kg}$ à $0 \text{ }^\circ\text{C}$, celle de vaporisation est de $2252,5 \text{ KJ/Kg}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$, cette dernière est la plus grande de tous les liquides [22].
- **Conductivité thermique** : à l'exception du mercure, l'eau possède la plus grande conductivité thermique spécifique de tous les liquides. Elle est de $0,022 \text{ J cm}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour la glace, $0,0059 \text{ J cm}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour l'eau à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $0.000231 \text{ J cm}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour la vapeur d'eau à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ [19; 22].
- **Capacité calorifique** : à l'exception de l'hydrogène liquide l'eau possède également la plus grande capacité calorifique de tous les liquides. Elle est de l'ordre de 75.366 J/Kmole à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [22].

► **Propriétés optiques** : l'eau est transparente aux rayons ultraviolets et elle est opaque aux rayons Infrarouges. Elle absorbe fortement le rouge et l'orange dans le visible ce qui explique la couleur bleu de l'eau transmise en couches épaisses [2; 39].

I.1.4-Chimie de l'eau

I.1.4.1-Solubilité des diverses phases : l'eau est, par sa constitution moléculaire et ses propriétés électriques, particulièrement apte à la mise en solution de nombreux corps.

La solvation ou action hydratante de l'eau est le résultat d'une destruction complète ou partielle de la cohésion du corps à dissoudre la quelle est due à des forces électrostatiques ou colombiennes pour les remplacer par de nouveaux liens avec ses propres molécules et former de nouvelles structures, une solvation complète est une dissolution [13].

Lorsque la solvation s'exerce sans que la matière se disperse spontanément dans l'eau, on tend vers une peptisation qui correspond à une solution colloïdale. Par contre si la solvation n'est que superficielle, on obtient une suspension colloïdale ou une gelée suivant que le corps est mouillable ou gonflable, alors que la dissolution des corps minéraux engendre une ionisation [19].

Dans l'eau, la solubilité d'un corps dépend de ces groupements constitutifs (hydrophiles et hydrophobes). Dans certains cas l'hydrophilisation est conditionnée par la présence d'un troisième constituant qui peut créer de véritables liens entre l'eau et la substance à dissoudre, à la maintenir en suspension ou à la mouiller en abaissant sa tension superficielle comme il peut au contraire rompre les liens soluté – eau déjà existants [2].

Les agents favorisent la dissolution, la peptisation ou l'hydrophilie assurant à cet effet la solvation ou le simple mouillage sont qualifiés de solubilisant (dans le cas des solutions vraies), peptisants (dans le cas des solutions colloïdales), émulsionnants (dans le cas des émulsions), stabilisants (dans le cas des suspensions) et agents de mouillage (dans le cas des actions de surfaces) [13; 23]. Ils contiennent dans leurs structures un groupement hydrophile favorisant la solubilité dans l'eau et un groupement hydrophobe assurant les liens avec les corps dispersés soit par des liaisons chimiques, soit par des liaisons de cohésions. Les ensembles ainsi formés sont plus hydrophiles que les molécules des corps dispersés [24].

Les agents qui rompent les liens entre l'eau et le corps dissous, dispersé ou mouillé sont appelés selon le cas : précipitants, coagulants, floculants, épaississants ou déprimants de mouillage. Cette rupture résulte soit d'une action chimique telle que la perte d'un groupement ionisé de la molécule dissoute soit de la destruction des liens de cohésions semi-hydrophile

par la neutralisation de la partie hydrophile ou la fixation d'une partie hydrophobe sur les molécules de la substance dissoute. Soulignons que cette rupture peut également avoir lieu par suite d'une destruction continue des forces électrostatiques existantes entre l'eau et la matière dissoute par la neutralisation des charges électriques responsables de ces liens [2; 24].

C'est sur la base de ces principes fondamentaux que les différentes phases se solubilisent dans l'eau :

➤ **La solubilité des gaz** obéit à la loi d'*Henry* dans laquelle le volume du gaz (**V**) dissous est proportionnellement lié à son coefficient de solubilité (α) et à sa concentration dans la phase gazeuse (**C**) en contact avec l'eau sous la pression (**P**) [13; 23]:

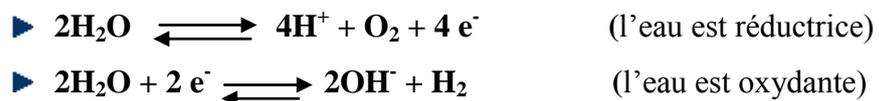
$$V = \alpha . C . P \quad \text{(équation 01)}$$

Contrairement aux solides les gaz sont de manières générales mieux solubles à froid qu'à chaud. Toutefois, certains gaz sont plus solubles que les autres car une fois dissous, ils se combinent à l'eau [1; 39].

➤ **La solubilité des liquides** croit avec la polarité. Elle peut être partielle et dépendante de la température [23].

➤ **La solubilité des solides** : un corps solide se particularise d'un mouvement vibrationnel qui en contact avec l'eau participe à la libération des particules superficielles, permettant leurs diffusions et par conséquent la solubilité plus ou moins prononcée du corps à dissoudre. Selon la taille et la charge du solide il se forme soit une solution vraie si la substance est fortement soluble soit une solution colloïdale ou une suspension si cette dernière est faiblement soluble [24; 39].

I.1.4.2-Oxydo-réduction : l'eau peut participer à des réactions d'oxydoréduction :



En l'absence de catalyseurs, ces réactions sont très lentes et l'on peut négliger l'action de l'eau du point de vue oxydoréduction [2; 39].

✎ Toute modification naturelle ou anthropique de l'une ou de l'ensemble des propriétés de l'eau antérieurement citées et qui dépasse la capacité d'auto épuration et/ou la régénération de l'état d'équilibre initiale de l'eau est désignée par pollution.

☞ La pollution correspond au sens large à toute modification défavorable d'un état d'équilibre naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme produit de l'activité humaine à travers des effets directs ou indirects. Elle possède des spécificités propres une fois appliquée à l'eau. Une synthèse des connaissances sur la pollution des eaux est présentée dans ce qui suit.

I.2-Notions fondamentales sur la pollution de l'eau

I.2.1-Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une dégradation de sa qualité causée par un facteur de nature physique, chimique ou biologique d'origine naturelle et/ou humaine rendant son utilisation dangereuse et perturbe l'équilibre de l'écosystème [40 - 42].

I.2.2-Type de pollution

Dans le domaine de l'eau, on distingue quatre types de pollution :

- **La pollution physique**, due à la présence de matières en suspension et parfois de colloïdes. Elle se traduit par un trouble ou une coloration plus ou moins prononcée [36].
- **La pollution chimique**, due à l'existence de certaines substances chimiques en solution à des taux pouvant provoquer le changement de saveur ou l'apparition d'un caractère toxique de l'eau. La pollution radioactive est la plus redoutable en raison de sa grande vitesse de propagation [24; 43].
- **La pollution biologique**, se manifeste lors de l'existence de certains types de microorganismes capables de se proliférer dans l'eau [43].
- **La pollution thermique**, provoquée par l'accroissement excessive de la température de l'eau par suite de rejets des eaux des circuits de refroidissement des établissements industrielles spécialement les centrales énergétiques [36].

I.2.3-Sources de pollution

L'ensemble des éléments perturbateurs de l'équilibre naturel de l'eau proviennent soit d'une source de pollution ponctuelle soit d'une source de pollution diffuse.

I.2.3.1-Pollution ponctuelle : il s'agit d'une source de pollution chronique ou accidentelle, relativement facile à localiser géographiquement. Elle est formée par des déversements domestiques, industrielles, pluviales et urbains plus ou moins abondants et partiellement ou non traités [44; 45].

I.2.3.1.1-Eaux usées domestiques : composées des eaux ménagères (eaux grises) qui représentent les deux tiers du volume total et les eaux de vannes (eaux noires). Elles se présentent comme un mélange complexe constitué de 99.9 % d'eau et 0.1 % de solides, soit 70 % de matières organiques et 30 % de matières minérales dans les trois phases : solide, liquide et gazeuse et dans les divers états de dispersion : débris grossiers, suspensions, émulsions, colloïdes et matières dissoutes. La fraction organique composée de 65 % de protéines, 25 % de carbohydrates et 10 % de lipides est biodégradable certes, mais grande consommatrice d'oxygène. La fraction inorganique est composée principalement de sels et de matières minérales [1; 23].

Parmi cette composition diversifiée, on peut trouver des substances riches en éléments minéraux nutritifs, des substances peu ou non biodégradables et des germes pathogènes [46].

On conçoit donc que par le biais de nos lavabos, éviers, salles de bains et sanitaires passe chaque jours une pollution proportionnelle au nombre d'habitants, leurs niveau de vie et leurs milieu socioculturel. Ces volumes d'eaux usées influencés par le mode de tarification et la consommation en eau potable ne sont pas constants dans le temps. En effet des variations importantes s'observent sur l'année, la journée et parfois même l'heure [19].

I.2.3.1.2-Eaux usées industrielles : caractérisées par une grande diversité tant du point de vu qualitatif que quantitatif suivant l'emploi de l'eau au cours du processus industriel : production, refroidissement et nettoyage. Ces rejets peuvent être réguliers, irréguliers ou intermittent et font de chaque branche d'activité voir même de chaque établissement un cas particulier [46; 47].

Selon le type de l'industrie dont elles proviennent, Les eaux usées industrielles renferment des germes pathogènes et des matières minérales et/ou organiques insolubles, semi solubles et solubles. La prédominance d'une famille de composés permet de classer ces eaux usées en trois types :

- Eaux à caractère principalement organique;
- Eaux à caractère principalement minéral;
- Eaux à caractère mixte [44; 47].

En termes de volume et type de polluants, les effluents industriels présentent le plus souvent une charge importante et par conséquent un risque de dysfonctionnement structurel et fonctionnel des réseaux d'assainissement et des dispositifs de traitement des eaux usées, c'est pour cette raison qu'il est recommandé d'effectuer un prétraitement à l'usine. Les principaux polluants transitant dans les eaux usées d'origine industrielles sont : les métaux lourds, les toxines organiques, les colorants, les sels, les huiles et les graisses [1; 2].

I.2.3.1.3-Eaux pluviales : génèrent une pollution importante car elles se chargent d'impuretés au contact de l'air puis de produits divers en ruisselant sur les toits et les chaussées des villes [19]. Ces eaux sont généralement caractérisées par :

- Une grande quantité d'éléments minéraux inertes;
- Une teneur variable en matières polluantes;
- Des taux de métaux lourds et d'hydrocarbures souvent importants ;
- Des matières en suspension en grande quantité;
- Une biodégradabilité faible.

La quantité de ces eaux dépend entre autres de l'intensité moyenne des précipitations et leurs répartitions spatiales et temporelles ainsi que le degré d'urbanisation.

I.2.3.1.4-Eaux usées urbaines : formées d'un mélange d'eaux usées domestiques, d'eaux usées industrielles et des pluies aux quelles sont ajoutés les effluents rejetés par les installations collectives tels que les hôpitaux, les écoles, les hôtels et les restaurants [48].

I.2.3.2-Pollution diffuse : cette source de pollution est difficile à localiser géographiquement et par conséquent difficile à maîtriser. Elle est due au lessivage et à l'érosion plus ou moins rapide et accusée des sols par des polluants d'origine atmosphérique ou agricoles [45; 49].

I.2.3.2.1-Pollution atmosphérique : l'atmosphère peut contenir des polluants résultants de rejets qui peuvent être exceptionnellement de sources naturelles (volcans) mais qui résultent habituellement de l'extraction, du traitement et de l'utilisation des sources énergétiques et des minerais sans exclure l'élaboration et l'utilisation des produits manufacturés dont, mais pas uniquement, les produits chimiques.

Les principaux polluants atmosphériques sont : les anhydrides d'acides, les acides, les oxydes, les métaux, les non métaux, les composés organiques volatils, les hydrocarbures, les poussières et les odeurs. Transportés par les eaux de pluies, ces polluants peuvent contaminer les sols et migrer vers les eaux superficielles et les eaux souterraines engendrant une contamination qui risque d'être durable [50; 51].

I.2.3.2.2-Pollution agricole : les activités agricoles sont en particulier largement impliquées dans les apports d'engrais, des lisiers et des purins d'élevage ainsi que les produits phytosanitaires. Lorsqu'ils sont utilisés en excès ces produits parfois toxiques et dont la rémanence dans l'eau peut varier d'un produit à un autre vont contaminer les sols, les eaux de surface et les nappes profondes [52 - 57].

I.2.4-Paramètres de pollution des eaux

Pour l'évaluation de la qualité de l'eau, plusieurs grilles de classification ont été proposées, celle proposée dans le tableau 01 ci-après est la plus utilisée et se base sur les paramètres suivants :

- **La demande chimique en oxygène (DCO) :** la quantité d'oxygène consommée pour oxyder par voie chimique les matières biodégradables et non biodégradables présentes dans l'eau [58 - 62].
- **La demande biochimique en oxygène (DBO₅) :** la quantité d'oxygène nécessaire aux microorganismes pour oxyder en cinq (5) jours à l'obscurité et à 20 °C les matières biodégradables présentes dans l'eau [63 - 67].
- **L'oxygène dissous :** un paramètre utile pour le diagnostic biologique de l'eau. Sa teneur dans l'eau dépasse rarement 10 mg/l [67 - 71].
- **L'Ammonium (NH₄⁺) :** la forme réduite de l'azote souvent rencontrée dans les eaux usées et qui constitue le premier stade de dégradation de la matière organique azotée. Sa présence peut avoir comme origine probable la réduction des nitrates et des nitrites [71; 72].

Tableau 01 : Grille de classification des eaux.

Classe	Paramètres	DCO (mg /l)	DBO ₅ (mg /l)	O ₂ dissous (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)
Bonne (absence de pollution significative)		≤ 20	≤ 3	≥ 7	≤ 0.1
Assez bonne (pollution modérée)		20 – 25	3 – 5	5 – 7	0.1 – 0.5
Médiocre (pollution nette)		25 – 40	5 – 10	3 – 5	0.5 – 2
Mauvaise (pollution importante)		40 – 80	10 – 25	< 3	2 – 8
Hors classe (pollution très importante)		> 80	> 25	–	> 8

Source : [73].

Le degré biodégradabilité **K** est défini par le rapport suivant :

$$K = \text{DCO} / \text{DBO}_5 \quad (\text{équation 02})$$

Il permet de déterminer le type de traitement à appliquer pour une eau de classe donnée :

- Si $K < 2$: l'effluent est biodégradable, un traitement biologique est recommandé.
- Si $2 < K < 3$: l'effluent est moyennement biodégradable, un traitement biologique avec adaptation de souches est le plus adéquat dans ce cas.
- Si $K > 3$: l'effluent n'est pas biodégradable, un traitement physico-chimique est préconisé [73].

I.2.5-Impact de la pollution de l'eau sur l'homme et l'environnement

La pollution peut exercer des effets qui, différés dans le temps et dans l'espace induisent des nuisances sur la santé humaine, l'économie et les écosystèmes aquatiques :

I.2.5.1-Conséquences sanitaires : les effets de la pollution des eaux sur la santé humaine diffèrent selon le mode de contamination qui peut être par ingestion ou par simple contact sans négliger les modes de contamination intermédiaires, en particulier la consommation de produits alimentaires eux même contaminés par des eaux polluées [57].

L'absorption d'un polluant par voie digestive peut générer :

- Des effets à courts termes dits aigus causés par une seule absorption;
- Des effets à moyen terme engendrés par une absorption permanente pendant plusieurs mois;
- Des effets à long terme dits effets chroniques ou retardés causés par absorption tous au long d'une vie. Une moyenne de 70 ans étant habituellement retenue [74].

I.2.5.2-Conséquences économiques : les conséquences de la pollution des eaux sur l'économie peuvent prendre plusieurs aspects. Actuellement, nous constatons une certaine prise de conscience envers cette question, l'augmentation continue de la pollution des eaux risque de compromettre le développement des sociétés. Les effets néfastes de la pollution des ressources hydriques sont multiples sur le plan économique. On peut citer en particulier :

- La réduction du nombre de ressources d'eau potable utilisables et l'augmentation du coût des traitements de potabilisation ou celui du transport lorsqu'il faut avoir recours à des ressources lointaines;
- La dégradation des productions agricoles irriguées par des eaux de mauvaises qualités;
- La limite de développement des industries exigeantes en termes de qualité des eaux;
- La limite d'exploitation des milieux aquatiques;
- La dépréciation des sites.

I.2.5.3-Conséquences écologiques : se voit à travers la dégradation des écosystèmes aquatiques lorsque les apports en polluants dépassent largement la capacité d'autoépuration du milieu. Les spécificités de ces milieux engendrent des déséquilibres particuliers. On peut citer entre autres :

• **La présence de produits toxiques et de microorganismes dangereux :** rejetés sous différentes formes, ces polluants peuvent migrer très loin en aval des lieux de rejets et provoquer notamment :

- Des effets immédiats ou à court terme : intoxication voir la mort de certains êtres vivants ;
- Des effets à long terme : accumulation de produits toxiques chez certains organismes, intoxication et décès soit de l'organisme en question soit d'autres organismes à travers la chaîne alimentaire [39].

• **La diminution de la teneur de l'oxygène dissous :** les matières organiques indispensables à la vie aquatique en tant que substances nutritives peuvent devenir à des quantités très

importantes des éléments perturbateurs du premier ordre. En effet leur dégradation par voies chimiques ou biologiques entraîne naturellement une consommation de l'oxygène dissous dans le milieu au détriment des organismes aquatiques. Ce phénomène peut se poursuivre jusqu'à l'anoxie de l'eau conduisant ainsi à la disparition d'importantes espèces aquatiques.

Les espèces survivantes consomment de grandes quantités d'eau afin de satisfaire leurs besoins en oxygène en raison de la relative pauvreté naturelle des milieux aquatiques en ce gaz d'un côté et de l'existence d'une pollution d'un autre côté, ce qui implique forcément la consommation de grandes quantités de substances toxiques même si ceux-ci n'existent qu'en faible concentrations dans le milieu.

La présence d'algues dans le milieu aquatique est bénéfique pour la production de l'oxygène mais leurs proliférations favorisent le processus d'eutrophisation [39; 51].

• **La modification physique du milieu :** le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers notamment l'augmentation de la turbidité, de la salinité et de la température. L'exposition des organismes aquatiques à une pollution thermique génère les plus graves conséquences en raison de leurs sensibilités au changement de ce paramètre.

✎ Dans le domaine de la pollution des eaux, les métaux lourds constituent un problème préoccupant en raison de leur mobilité, leur non biodégradabilité et leur toxicité qui se développe par bioaccumulation. Ils sont à l'origine de plusieurs pathologies et de nombreuses catastrophes environnementales irréversibles.

✎ Le problème des métaux lourds toxiques, les raisons et l'ampleur de leurs présences dans l'environnement, les impacts négatifs observés ou supposés chez l'homme, l'animal et le végétal ainsi que les techniques de traitement les plus recommandées répondant aux réglementations les plus strictes seront évoquées en détail dans ce qui suit.

I.3-Indispensabilité et danger des métaux lourds toxiques

I.3.1-Métaux lourds

Pour les chimistes⁵, les métaux lourds sont les métaux ou les métalloïdes caractérisés par une densité supérieure à 5 g/cm³. Cette densité importante est à l'origine de l'appellation *métaux pesants* qu'on trouve dans certains documents anciens. Ils peuvent se trouver dans l'air, l'eau et le sol [22; 75].

Historiquement, la dénomination *métaux lourds* a été introduite au début du XX^{ème} siècle et ne comptait à l'époque que le mercure, le plomb et le cadmium. Leurs toxicités a été largement démontrée en même temps que celle de nombreux autres métaux dit *métaux traces* pouvant avoir des effets néfastes sur les organismes vivants quand ils y sont accumulés [76].

Actuellement, le langage courant a vulgarisé le terme métaux lourds ; englobant, à tort, certains métaux toxiques qui ne sont pas forcément lourds tel que le Zinc et certains éléments non métalliques mais qui sont toxiques tel que l'Arsenic. Pour ces différentes raisons la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation *éléments en traces métalliques (E.T.M)* ou *éléments traces*.

Certains métaux lourds sont essentiels pour l'organisme vivant alors que d'autres ont souvent un effet toxique, ils perturbent le processus métabolique même à l'état de traces, à l'exception de très faibles doses tolérables [75; 76].

La présence et la solubilité d'un métal lourd joue un rôle important dans son activité toxique réelle dans l'environnement [22]. Dans le tableau 02, nous avons présenté les métaux lourds relativement présents dans l'environnement et la classification de *Wolfe* et *Rice* (établie en 1978) relative à leurs importances biologiques.

⁵ Les géologues considèrent comme métal lourd, tout métal qui réagit avec la pyrimidine [75].

Tableau 02 : Métaux lourds relativement disponibles dans l'environnement.

Métal	Découverte	Origine du nom	Densité	Importance pour les plantes	Importance pour les animaux	Classification de Wolfe et Rice
Mercure	C.D.A	Planète (alchimie) son symbole vient de Hydrargyrum, argent liquide	14.09	T	T	OET
Plomb	C.D.A	Du latin, Plumbum	11.34	T	T	OET
Argent	C.D.A	Du Latin, Argentum	10.49	T	T	OET
Molybdène	1778 par Scheele	Du grec, Molubdos, Plomb	10.28	E	ET	OEI
Cuivre	C.D.A	De Cyprium, ancien nom de l'île de Chypre	8.92	ET	ET	OEI
Nickel	1751 par Crosstedt	De l'allemand, Kupfernickel, Faux cuivre	8.908	T	E	OES
Cobalt	1735 par Brandt	De l'allemand, Kobold, Esprit malin	8.90	ET	E	OEI
Cadmium	1817 par Stromeyer	Du grec, Kadmia, Terre	8.65	T	T	OET
Fer	C.D.A	Du Latin, Ferrum	7.87	E	E	OEI
Etain	C.D.A	Du Latin, Stannum	7.31	T	E	OES
Manganèse	1774 par Bergman	De magnés, Aimant	7.47	ET	E	OEI
Chrome	1797 par Vauquelin	Du grec, chroma, Couleur	7.14	T	ET	OES
Zinc	1695 par Homberg	De Zink nom allemand de l'Etain	7.14	ET	E	OEI
Vanadium	1801 par Delrio	De Vanadis, Déesses scandinave	6.11	E	E	OEI

Source : [77 - 80].

T : Toxique, **E** : Essentiel, **C.D.A** : Connu depuis l'antiquité, **OET** : Oligoélément toxique, **OEI** : Oligoélément indispensable, **OES** : Oligoélément secondaire.

Sur la base de leurs effets sur les organismes vivants, les métaux lourds peuvent être regroupés en trois classes à savoir :

- Les métaux lourds toxiques : Mercure, Plomb, Argent et Cadmium;
- Les métaux lourds pouvant être essentiels et/ou toxiques : Molybdène, Cuivre, Nickel, Cobalt, Etain, Manganèse, Chrome et Zinc;
- Les métaux lourds essentiels : Fer et Vanadium.

Notre étude, porte particulièrement sur les métaux lourds toxiques, objet des développements ci-après.

I.3.2-Métaux lourds toxiques dans l'eau

Dans l'eau les métaux lourds toxiques peuvent exister sous formes d'ions, de complexes organiques et minéraux en solution ou absorbés sur des colloïdes ou des aérosols [22]. Toutefois pour chaque métal, il existe au moins une forme soluble relativement stable comme le montre le tableau 03 :

Tableau 03 : Principales formes de métaux lourds toxiques dans l'eau.

Métal	Formes non solubles	Formes solubles les plus stables
Mercure	suspension et complexes	Hg ²⁺
Plomb	suspension et complexes	Pb ²⁺
Argent	suspension et complexes	Ag ¹⁺
Cadmium	suspension et complexes	Cd ²⁺

Source : [81 - 84].

L'ensemble de ces formes métalliques doivent être prises en compte lors de l'étude des métaux lourds ce qui confère à ce sujet toute sa complexité. L'étude de toutes ces formes de métaux lourds constitue une discipline à part entière connue actuellement sous le nom de « *étude de la spéciation des métaux lourds* » [75].

I.3.3-Sources d'émissions des métaux lourds toxiques

Les métaux lourds toxiques sont présents naturellement dans les roches. C'est l'exploitation des gisements, l'érosion des sols, les prélèvements des eaux ou les éruptions volcaniques qui répandent ces éléments dans l'environnement. Les principales sources des émissions naturelles des métaux lourds toxiques sont rassemblées dans le tableau 04.

Tableau 04 : Sources d'émissions naturelles des métaux lourds toxiques.

Métal	Sources naturelles
Mercure	Rare dans la croûte terrestre, soit 0.000008 % dans des minerais tel que le cinabre (HgS rouge) et le méta cinabre (HgS noir).
Plomb	19 mg/Kg de la croûte terrestre, soit 0.0018 % dans les minerais : Galène (PbS), Anglésite (PbSO ₄) et Cérusite (PbCO ₃).
Argent	0.1 mg/Kg de la croûte terrestre à l'état natif sous forme de minerais ou associé à des minerais de plomb, d'or, de cuivre et de zinc.
Cadmium	0.15 g/ tonne de la croûte terrestre, presque toujours associé avec des minerais de zinc, de plomb et de cuivre.

Source : [24; 74].

Outre les phénomènes naturels, les activités humaines même si elles ne créent pas ces métaux, participent à leurs diffusions dans l'environnement à travers des déchets solides, des rejets atmosphériques et des eaux usées industrielles et/ou domestiques.

En réalité, le problème des métaux lourds toxiques repose sur le fait qu'ils sont indispensables pour l'homme car ils font partie de la composition d'une grande variété de produits et se trouvent à de nombreux niveaux notamment la métallurgie, la chimie, la pharmacie et l'énergie. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer [75]. Les principales applications de chacun des métaux lourds toxiques sont résumées dans ce qui suit :

- **Le mercure** : ce métal se combine avec d'autres métaux pour former des alliages appelés amalgames tels que les amalgames dentaires. Il permet l'extraction de l'or et de l'argent avec lesquels il se combine. A l'état pur, le mercure sert à l'étamage des glaces, il est employé dans la fabrication des thermomètres, des baromètres, des pompes à vides, des lampes, des redresseurs à vapeurs de mercure, des pesticides et des adhésifs. Le chlorure mercurique est employé dans l'agriculture comme fongicides. L'oxyde mercurique est utilisé comme pigment dans les peintures, comme fongicides et mélangé avec du graphite comme électrodes dans les piles ou les batteries à mercure. Le sulfure mercurique est principalement employé comme pigment dans les peintures [85 - 87].
- **Le plomb** : la fabrication des accumulateurs constitue la principale utilisation du plomb et ses dérivés. Les caractères d'imprimerie, les gaines de câbles électriques, les canalisations d'eaux et les conduites de gaz ont constitué des marchés importants auparavant. D'autres marchés tels que les tables et les bandes de plomb laminées pour les couvertures et l'insonorisation dans les bâtiments, le plomb de chasse, les capsules de bouteilles et les métaux d'apport pour soudures se maintiennent ou éventuellement progressent. Les plaques de plomb sont utilisées dans la lutte contre la corrosion et dans la protection contre les rayonnements dans les installations utilisant les rayons X ou gamma. Le plomb forme avec l'étain ou le cuivre des alliages à bas point de fusion. Les dérivés de plomb sont employés comme stabilisants pour les plastiques, en cristallerie, dans la verrerie technique, comme glaçures pour les céramiques et les poteries. Les carbonates de plomb sont utilisés dans la fabrication des pigments, des peintures anticorrosion et des insecticides. Le tétraéthyle de plomb a joué un rôle important dans l'industrie des carburants grâce à ses propriétés antidétonantes, mais il est de moins en moins employé à cause de la pollution atmosphérique qu'il génère [85 - 89].

- **L'argent** : ce métal est le troisième métal travaillé par l'homme après l'or et le cuivre⁶. En raison de sa faible résistance mécanique, l'argent est surtout utilisé sous forme d'alliage : avec le cadmium pour la soudure des bijoux, avec le cuivre pour la frappe des monnaies et les médailles, avec le mercure et l'étain pour les amalgames dentaires, avec le zinc pour les soudures, les brasures et les contacts électriques. Les halogénures et les phosphates d'argent sont utilisés en photographie, les nitrates d'argent servent à la fabrication des miroirs, des teintures pour les textiles et les fourrures et comme fongicides. Les cyanures d'argent sont utilisés dans les procédés de galvanisation et le perchlorate d'argent dans l'industrie des explosifs. L'argent est également employé en chirurgie (plaques et fils de consolidation) et dans les thermocouples pour la réfrigération [74; 75].
- **Le cadmium** : est principalement employé pour la fabrication des revêtements anticorrosion. Il constitue la plaque négative des accumulateurs au Nickel – Cadmium. Ce métal entre dans la composition des alliages dont il abaisse le point de fusion et des alliages antifriction. Absorbant fortement les neutrons, le cadmium est utilisé pour la commande des réacteurs nucléaires et le blindage des appareils de mesures. Les sels de cadmium sont employés dans la fabrication des feux d'artifices. Les oxydes de cadmium sont utilisés comme stabilisants pour matières plastiques et pigments pour émaux. Le sulfure de cadmium est employé en peintures, en production caoutchoutière et dans les cellules photoconductrices sensibles aux radiations visibles. L'iodure de cadmium est employé en photographie. Ce métal est également recommandé dans la fabrication des engrais phosphatés [90; 91].

Le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel présenté dans le tableau 05, montre que les métaux lourds toxiques sont introduits dans l'environnement de façon quasi exclusivement par l'homme.

Tableau 05 : Flux de métaux lourds toxiques lié à l'homme par rapport au flux naturel.

Métal	Flux lié à l'homme / flux naturel (%)
Mercure	27500
Plomb	34583
Argent	-
Cadmium	1897

Source : [75].

⁶ Les égyptiens l'utilisaient déjà 4000 ans avant JC pour confectionner des objets d'arts et 3500 ans avant JC comme monnaies. Depuis le 16^{ème} siècle, l'argent est lié à l'histoire de l'Espagne qui retira d'énormes quantités des colonies d'Amérique jusqu'au 19^{ème} siècle. Ainsi son utilisation comme monnaies est constante depuis cinq millénaires [78].

I.3.4-Impact des métaux lourds toxiques sur l'homme et l'environnement

Pour l'homme, ces métaux peuvent entraîner la dégénérescence des cellules vivantes et s'attaquer aux différents organes, Ils jouent le rôle de perturbateurs endocriniens avec excellence. Leur accumulation au sein de l'organisme peut perturber son organisation interne et entraîner des pathologies touchant à son intégrité physique, mentale et même génétique. On conçoit donc que chaque fonction vitale de l'homme est mise en danger par la présence de métaux lourds toxiques dans son environnement [75].

Les animaux, les végétaux et les milieux aquatiques sont également menacés en particulier lorsque les métaux lourds toxiques inhibent ou bloquent l'activité des microorganismes responsables des opérations biologiques et de l'autoépuration.

En agriculture, la présence de métaux lourds toxiques conditionne la possibilité de l'utilisation de l'eau en irrigation même si certains d'entre eux jouent le rôle de catalyseurs dans les réactions biochimiques. Leurs accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement [16; 36].

Ainsi la présence inévitable des métaux lourds toxiques dans l'environnement constitue un danger permanent dont l'ampleur varie d'un métal à un autre :

☞ **Le mercure** : le mercure est connu depuis de longue date comme métal toxique à effet cumulatif pour toutes les espèces vivantes. Sous forme minérale, le mercure métallique est relativement peu toxique en raison de sa faible absorption par l'estomac et les intestins, soit 15 %, mais peut être à l'origine de formation de composés organiques⁷ absorbables à 90 % par le tractus intestinal [45; 74].

Les sels mercuriques sont des poisons violents notamment le chlore mercurique dont la dose mortelle varie de 0.15 à 0.5 g/l [92].

Les aryles de mercure sont biologiquement les moins résistants dans les systèmes vivants alors que les alkyles de mercure dont la période biologique est de l'ordre de soixante-dix (70) jours demeurent les plus dangereux pour l'homme et l'environnement. Ils possèdent une action mutagène sur le système nerveux central et conduisent à une encéphalopathie avec troubles de mémoire et des fonctions sensorielles de coordinations, atteinte des fonctions supérieures, atteinte fœtal et décès [74; 84]. Leur présence dans l'eau

⁷ Les composés organiques sont plus solubles dans les lipides que les composés minéraux, cette solubilité leur permet un contact permanent avec les tissus d'où leur toxicité [93].

est préoccupante en raison de leurs accumulation dans les organismes aquatiques tout au long des chaînes alimentaires. Le méthylmercure⁸ constitue un cas particulier, il est plus toxique et plus bioaccumulable que le mercure pur. L'absorption journalière de 4 µg de mercure sous forme de méthylmercure par kilogramme de poids corporel peut conduire à des troubles neurologiques irréversibles chez les sujets ayant une susceptibilité individuelle particulière [62; 87].

L'intoxication chronique par le mercure se manifeste principalement par une stomatite, des lésions intestinales, des perforations gastriques, des altérations de l'ADN, des troubles neurologiques, rénaux et visuels, des convulsions, des albuminuries, des troubles des fonctions cérébrales avec la possibilité d'apparition de l'hydrargyrisme⁹. Le mercure prend la place des oligo-éléments essentiels aux enzymes au niveau de la cellule, cette substitution a pour effet d'inhiber ou désactiver de nombreux enzymes [24; 87].

Dans la vie aquatique, le mercure constitue un risque important de pollution, son facteur d'accumulation dans les coquillages et chez les poissons est considérable ($5 \cdot 10^5$), du fait que ces derniers ne possèdent pas de systèmes efficaces de détoxification et d'élimination de ce toxique. L'accumulation croît avec la taille, l'âge et l'espèce. Le mercure des produits de mer presque exclusivement sous forme de méthyle mercurique constitue la source majeure d'injection de ce métal chez l'homme [74].

Des études ont dévoilées que le mercure inhibe la croissance des algues, champignons et bactéries. Il perturbe la reproduction chez plusieurs espèces de poissons et même les oiseaux aquatiques.

⚠ **Le plomb** : ce métal est un toxique cumulatif. Généralement 10 % du plomb des solutions aqueuses sont absorbés par voie intestinale chez l'adulte mais peut être supérieure à 50 % chez l'enfant de moins de 5 ans [85; 89].

Une fois absorbé, 90 % du plomb pénétré dans le sang s'accumule dans les tissus osseux où il prend la place du calcium et de la vitamine D. La libération progressive de ce métal dans le corps provoquera des troubles plus au moins graves, les principaux organes touchés sont les systèmes nerveux, sanguin et rénal [84; 94].

⁸ Obtenu sous l'action des bactéries anaérobies rencontrées dans les boues des lacs et des fleuves. Cette biotransformation de mercure est favorisé par un pH élevé. En milieu acide, on assiste plutôt à une réduction du mercure sous forme de mercure divalent considéré plus toxique que le mercure monovalent. Certaines bactéries buccales transforment également le mercure en méthyle mercurique soluble dans les matières grasses où il est même mieux stocké [22; 76].

⁹ Maladie pouvant provoquer des états de paralysies ou l'apparition de déformation dans le corps humain [24].

Les enfants exposés de manière prolongée à des faibles doses de plomb peuvent développer le saturnisme¹⁰. Le plomb perturbe la biosynthèse de l'hémoglobine et diminue la durée de vie des globules rouges par altération de la membrane. Il provoque des douleurs abdominales, constipations, encéphalopathie avec baisse de performances aux tests psychométriques, déficiences intellectuelles, syndromes d'hyperexcitations, anémie et stagnation de la courbe de croissance [74; 87].

Chez les adultes, des fortes doses de plomb peuvent induire des troubles de reproduction, des insuffisances rénales qui se manifestent par des urémie et créatinémie, des affections du foie, des anorexies, des anémies, des encéphalopathies et des troubles neurologiques, visuels et digestifs (vomissements et crampes abdominales) [24; 95]. Lorsque le plomb bloque les groupes thiols libres des enzymes, il en résulte une maladie du sang qui se manifeste par une fatigue, une perte d'appétit, des coliques douloureuses, une blancheur de la peau, un affaiblissement des muscles, des convulsions, une hypercinésie, des états de psychoses et parfois une liserée plombique¹¹ [76; 87]. Le plomb traverse facilement la barrière placentaire et s'accumule dans l'os fœtal, il augmente par conséquent l'incidence des fausses couches et la toxicité fœtale. Une consommation journalière de 1 mg de plomb peut provoquer avec le temps la mort subite de l'homme [24; 74].

Chez les animaux, un taux élevé de plomb provoque une augmentation de l'urée, la créatinine et le glucose dans les urines, une baisse du poids des reins et du poids corporel [96].

La vie aquatique peut être perturbée à partir de 0.1 mg/l de plomb car des effets toxiques peuvent se manifester chez les poissons à partir d'une concentration de 1 mg/l, toutefois l'action toxique est variable selon l'espèce et le degré de minéralisation de l'eau. A fortes doses, ce métal provoque l'asphyxie des poissons, effet qui diminue avec le taux de calcium dans l'eau. L'activité des bactéries aérobies est complètement arrêtée à des doses supérieures à 0.1 mg/l [24; 47].

Chez les plantes, des concentrations élevées de plomb peuvent inhiber la croissance cellulaire et empêcher la synthèse de la chlorophylle [22; 74].

☞ **L'argent** : ce métal est toxique à fortes doses. L'argyrie, généralement d'origine thérapeutique peut se développer pour des doses quotidiennes de 0.5 mg. Elle se traduit par

¹⁰ Maladie qui se traduit par des troubles cliniques, des anomalies biologiques et des altérations histopathologiques variées [74].

¹¹ Dépôt de sulfure de plomb au bord des gencives.

des troubles digestifs, un liseré gingival et une coloration grise blanchâtre de la peau par formation de chlorure d'argent colloïdal qui commence à partir d'une concentration de 0.015 mg/l. Cette dyschromie prédomine sur le visage, les régions découvertes ainsi que sur les angles. Les doses sans effets indésirables observées pour l'argyrie correspond à 10 g d'argent tout au long d'une vie [84; 85].

En ce qui concerne la vie aquatique, des concentrations aussi faibles que 10 µg/l peuvent entraîner des effets toxiques chez les poissons des eaux douces [74].

☠ **Le cadmium** : est toxique pour l'homme à partir de 100 µg/j. L'ingestion quotidienne d'une dose supérieure à 1 mg est susceptible d'entraîner de graves intoxications. Son principal danger réside dans son effet cumulatif principalement dans le foie et les reins. Le cortex rénal peut contenir de 30 à 40 % de la charge corporelle totale mais son élimination par les urines est très faible, soit 1 à 9 µg/j [75; 84].

La toxicité chronique relativement élevée du cadmium s'accompagne par des diarrhées, douleurs d'estomac, vomissements, déshydratation de l'organisme, anémie, maladie du foie, dyspnée, amaigrissement, jaunissement des dents, troubles rénaux et nerveux, altérations osseuses, hypertension artérielle, échecs de reproduction et même l'infertilité, problèmes au niveau du système immunitaire, désordres psychologique, altération probable de l'ADN et développement de cancer. Il est également responsable de la protéine urée. La dose mortelle est de 0.4 g [97 - 99].

Des études cytotoxiques sur les cellules intestinales humaines ont montrés que le cadmium a un effet synergique dans la peroxydation lipidique et dans la modification des bases puriques et pyrimidiques. Les chlorures, les oxydes, les sulfates, les chromates et les sulfures de cadmium sont cancérrogènes. Le cadmium prend la place du calcium et de la vitamine D dans les os. Sa tendance à remplacer le zinc dans certaines enzymes provoquera l'inhibition de leurs activités [90; 96].

Chez les animaux, un taux élevé de cadmium peut entraîner une augmentation de la tension artérielle, une maladie du foie et des problèmes neurologiques. Il provoque également une augmentation de l'urée, la créatinine et le glucose dans les urines, une baisse du poids des reins et du poids corporel [96].

Pour la vie aquatique, les organismes des eaux salées sont plus résistants à l'empoisonnement par le cadmium que les organismes des eaux douces. Des états de toxicités

ont été signalés chez des poissons à des doses allant de 0.01 à 1 mg/l, cette toxicité semble être accentuée avec la présence de cuivre [24].

Dans le règne végétal, des études ont montré que le cadmium est spécialement toxique pour les haricots, les betteraves et les navets à des concentrations aussi basses que 0.1 mg/l. La limite recommandée dans les eaux d'irrigation résulte de son potentiel d'accumulation dans les plantes et dans le sol à des concentrations qui pourraient être néfastes pour l'homme. Soulignons que les vers de terre et certains microorganismes essentiels du sol sont extrêmement sensibles au cadmium et peuvent périr même à de très faibles concentrations ce qui altère la structure du sol et les processus biologiques [74].

I.3.5-Normes et réglementations

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer leurs émissions dans l'environnement à travers la fixation de concentrations limites dépendant de l'usage de l'eau, comme le résume le tableau 06 :

Tableau 06 : Normes et réglementations relatives aux métaux lourds toxiques.

Normes Métal	AEP			Irrigation (mg/l) ¹²
	OMS	CEE	AFNOR	
Mercure (mg/l)	0.001	0.001	0.001	-
Plomb (mg/l)	0.1	0.05	0.05	5
Argent (mg/l)	-	0.01	0.01	-
Cadmium (mg/l)	0.01	0.005	0.005	0.01

Source : [100 ; 101].

I.3.6-Techniques de traitement

Les travaux antérieurs réalisés dans le domaine de traitement des eaux ont montré que les méthodes de rétentions des métaux lourds sont diversifiées à savoir : l'adsorption, la précipitation, la coagulation, la filtration sur sable, la filtration sur charbon actif, la perchloration, l'échange d'ions, l'électrodialyse et l'osmose inverse [102 - 105].

Les techniques de traitement les plus utilisées ainsi que leurs efficacités dans l'élimination des métaux lourds toxiques sont présentées dans le tableau 07 :

¹² Ces valeurs correspondent à l'utilisation de 10.000 m³ d'eau/Ha/an. Si le volume est supérieur, les concentrations doivent être réduite s'il est inférieur, elles n'ont pas lieu d'être modifier [74].

Tableau 07 : Techniques de traitement des métaux lourds toxiques.

Métal	Hg	Pb	Ag	Cd
Technique				
Coagulation	*	***	***	-
Filtration sur sable	***	***	***	***
Filtration sur charbon actif	***	**	***	**
Perchloration	Améliore l'élimination de tous les métaux			
Echange d'ions	**	***	**	***

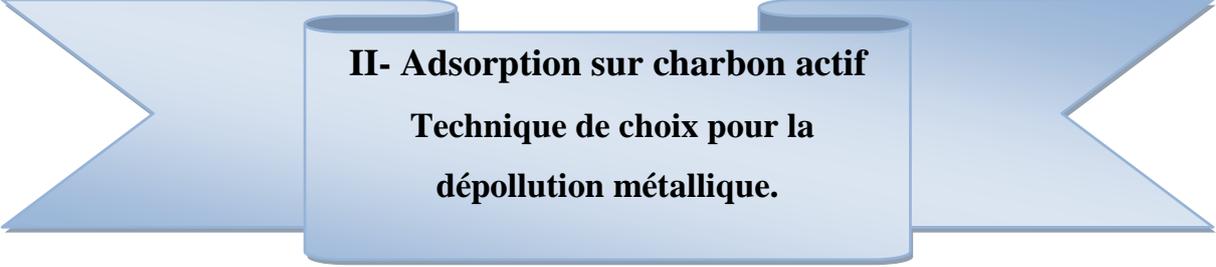
Source : [106].

*** : excellent, ** : suffisant pour répondre aux normes en vigueur, * : peu d'effet, - : pas d'effet.

Récemment, les recherches ont prouvés également que l'adsorption est la technique la plus performante pour le traitement de la pollution dissoute causée par les métaux lourds toxiques dans laquelle plusieurs adsorbants peuvent être employés.

✎ Toutefois, l'adsorption sur charbon actif est couramment employée. Cette technique consiste en, la fixation des métaux sur le charbon actif par des interactions physiques et/ou chimiques est relativement économique, facile à maitre en œuvre, simple en terme de « design » et ne présente aucune sensibilité aux substances toxiques.

🌀 L'application judicieuse d'un procédé d'adsorption sur charbon actif nécessite l'acquisition de certaines connaissances de base sur les phénomènes de surface et le charbon actif. Une synthèse de ces informations fera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.



II- Adsorption sur charbon actif

Technique de choix pour la dépollution métallique.

Tout solide est un adsorbant potentiel.

Weber.

II.1-Adsorption

L'adsorption¹³ est un processus physico-chimique de transfert de matière dans lequel une ou plusieurs composantes d'un fluide désignée(s) par **adsorbat(s)** se fixent sur la surface d'un solide nommé **adsorbant** d'une manière plus ou moins réversible par des interactions physiques et/ou chimiques. Selon qu'il s'agit d'un liquide ou d'un gaz en contact avec l'adsorbant on distingue : l'adsorption solide-liquide (cas de notre étude) et l'adsorption solide-gaz [98; 107].

II.2-Mécanisme de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les particules de l'adsorbat interagissent avec la surface de l'adsorbant. Aux interfaces, il est admis que les interactions interatomiques ou intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions et ils subsistent des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces sont neutralisées lorsque les particules mobiles de l'adsorbat se fixent à la surface de l'adsorbant, on dit qu'elles s'adsorbent [108 - 110].

L'adsorption se traduit par une modification de la concentration de(s) adsorbat(s) à l'interface des deux phases non miscibles. Elle se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration résiduelle de(s) adsorbat(s) dans la phase fluide dite **concentration d'équilibre**. Le temps nécessaire à cette opération est désigné par **temps de contact**. Il donne une idée sur le type d'adsorption et sa cinétique. Sur le plan énergétique, ce processus peut être exothermique ou endothermique [111; 112].

¹³ Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par *Kayser* en 1881 pour différencier entre la condensation et l'adsorption des gaz à la surface d'un solide. Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par *Mc Bain*, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [112].

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est conditionnée par ses propriétés texturales et structurales, de la nature des interactions adsorbant-adsorbat conditionnées par le mode et les conditions de contact [109; 113].

II.3-Types d'adsorption

Les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant permettent de définir deux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) qui se distinguent par la chaleur d'adsorption, la vitesse, la réversibilité et la spécificité du processus [112; 114].

II.3.1-Adsorption physique : dans ce type d'adsorption, les liaisons adsorbat-adsorbant sont de type attractives de faibles intensités tel que : les liaisons de Vander Waals ou pont hydrogène. Les énergies associées à ces liaisons sont faibles et souvent inférieures à 10 Kcal/mole. Le processus dans ce cas est exclusivement exothermique et se déroule généralement à basse température ou la réversibilité est facilement réalisée. Il est non spécifique et n'exige pas d'activation. IL s'établit rapidement tout en permettant l'adsorption de 3 à 4 couches superposées sur la surface de l'adsorbant [115; 112].

II.3.2-Adsorption chimique : ce type d'adsorption est caractérisé par des liaisons adsorbat- adsorbant de type covalentes ou ioniques de fortes intensités impliquant un transfert d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant semblable aux liaisons chimiques, en conséquence les particules adsorbées se trouvent dans un état nettement différent de leur état initial. Les énergies associées à ces liaisons peuvent être importantes (10 à 100 Kcal /mole). Ce processus nécessitant obligatoirement une activation appréciable est favorisé par l'accroissement de température à plus de 100 °C. Il est spécifique, irréversible et usuellement exothermique bien qu'il soit possible de rencontrer des cas endothermiques. La cinétique dans ce cas est lente en particulier en dessous de la température d'activation. Dans le cas idéal il se forme une monocouche saturant toutes les valences libres de la surface de l'adsorbant [57; 116].

II.4-Paramètres influençant le processus d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est influencé par les paramètres suivants :

II.4.1-Paramètres liés à l'adsorbant : la capacité d'adsorption croît en sens directe avec la surface spécifique de l'adsorbant. La cinétique du processus est influencée par la taille des pores, leurs formes et leurs distributions [112; 117].

II.4.2-Paramètres liés à l'adsorbat : l'effet de la nature de l'adsorbat sur le processus d'adsorption est décrit par les règles suivantes :

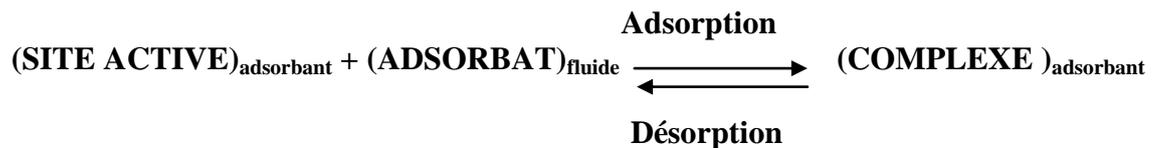
- Règle de *Lune Delius* : « moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée » [110; 118].
- Un adsorbat polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant selon lequel est plus polaire [109; 115].
- De façon générale, un adsorbat non dissocié (ou neutre) est mieux adsorbé qu'un adsorbat ionisé [17; 110].

II.4.3-Paramètres liés à la physico-chimie de la solution : le phénomène d'adsorption est influencé par les paramètres physico-chimiques ci-dessous :

- **La température** : l'adsorption physique est exothermique, de ce fait le taux d'adsorption est meilleur à basse température. Lorsque la chimisorption est endothermique, une température élevée est favorable pour le déroulement du processus [108; 109].
- **Le pH** : toute variation de pH en faveur d'une diminution de la solubilité de l'adsorbat dans un solvant donné produira un accroissement du taux d'adsorption [17; 108].

II.5-Equilibre : adsorption/désorption

II.5.1-Approche thermodynamique : la sorption d'un adsorbat à la surface d'un adsorbant peut être représentée par l'équilibre suivant :



L'étude thermodynamique d'un processus d'adsorption consiste en la détermination des constantes ci-dessous :

- **La constante d'équilibre K_c** : exprimée en concentrations, la constante d'équilibre prend la forme suivante :

$$K_c = C_a / C_e \quad (\text{équation 03})$$

- C_a : concentration de l'adsorbat adsorbée à l'équilibre (mg/l).
- C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

- **L'enthalpie libre ΔG°** : le processus d'adsorption est spontané lorsque la valeur de ΔG° est négative. Une valeur importante de ΔG° reflète une haute affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat [119 - 121].

$$\Delta G^\circ \text{ (KJ/mole)} = - RT \ln K_c = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{équation 04})$$

- **L'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS°** : ces deux paramètres sont déterminés à partir de la pente et l'ordonnée de la courbe de variation de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$.

$$\ln K_c = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (\text{équation 05})$$

La valeur de ΔS° (KJ/mole) donne une indication sur le degré de liberté de la substance adsorbée à l'interface solide-liquide. La valeur et le signe de ΔH° (KJ/mole K) décrivent l'aspect énergétique du processus d'adsorption [122].

II.5.2-Approche expérimentale

II.5.2.1-Isothermes d'adsorption : au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier à une température donnée, la quantité de l'adsorbat retenue par unité de masse de l'adsorbant avec la concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption. La relation obtenue est nommée **isotherme d'adsorption**. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$q_e = (V/m).(C_0 - C_e) + q_0 \quad (\text{équation 06})$$

- q_e : quantité de l'adsorbat retenu par unité de masse d'adsorbant (mg/g).
- V : volume de la solution (l).
- C_0 : concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg/l).
- m : masse de l'adsorbant (g).
- q_0 : quantité de l'adsorbat initialement présente sur l'adsorbant (généralement nulle ou négligeable) (mg/g) [121 - 125].

II.5.2.2-Types d'isothermes d'adsorption : dans l'étude de l'adsorption solide-liquide, *Giles et Coll* se sont basés sur la forme et la pente initiale des isothermes d'adsorption pour les regrouper en 04 classes principales comportant chacune cinq sous-groupes (Figure 02) :

Classe	S	L	H	C
Sous-groupe				
1				
2				
3				
4				
MAX				

Figure 02 : Classification des isothermes d'adsorption d'après *Giles et Coll* [112].

- **Type S (dit sigmoïdale)** : les isothermes de cette classe présentent, à faibles concentrations, une cavité tournée vers le haut. Ce type se rencontre lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît, il existe un effet de synergie coopératif ; les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des autres molécules à cause de l'attraction latérale, ceci donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont orientées verticalement. cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [110; 112];

- **Type L (dit de Langmuir normal) :** les isothermes relatives à ce type présentent à faible concentrations une concavité tournée vers le bas, ce qui suggère une saturation progressive du solide, l'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre lorsque l'adsorption du solvant est faible et les molécules sont adsorbées horizontalement ce qui minimise leurs attractions latérales [121; 126];
- **Type H (dit de haute affinité) :** les isothermes de cette classe ne commencent pas à l'origine, mais à une valeur positive et la pente initiale, est dans ce cas, très élevée en raison de la haute affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces isothermes s'obtiennent lors de l'adsorption de micelles ou polymères ou lorsqu'il y a chimisorption du soluté. Ce mécanisme n'est probable que si l'affinité pour le solvant est beaucoup moindre que celle du soluté. Ainsi dans ce type d'adsorption, il n'y a pas de compétition entre le solvant et le soluté sur les sites adsorbés. L'adsorption du soluté dans les pores du solide produit vraisemblablement une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer. De nouveaux sites d'adsorption sont exposés au fur et à mesure que l'adsorption s'effectue [112; 121];
- **Type C (dit de partition constante) :** les isothermes de cette classe sont des droites passant par l'origine ce qui signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites avec un partage constant jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. En effet, les sites sont créés au cours de l'adsorption ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenus quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'ont pas été ouverts préalablement par le solvant. Ce type concerne surtout les molécules flexibles pouvant pénétrer dans les pores pour y déplacer le solvant [110; 121].

Une autre interprétation possible des données expérimentales consiste à tracer le coefficient de distribution $K_d = q_e/C_e$ en fonction de q_e , en échelle linéaire ou logarithmique, notamment quand les expériences sont effectuées à plusieurs ordres de grandeur de concentration. Le tracé de K_d en fonction de q_e présente :

- Une pente positive pour le type « S » à faibles concentrations ;
- Une pente négative presque constante pour les isothermes de type « L »;
- Une pente négative décroissante pour le type « H »;
- Une horizontale pour le type « C » [121].

II.5.3-Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté : en réalité aucune modélisation si complexe, soit elle, ne permet de couvrir l'ensemble de l'isotherme et encore moins d'expliquer les mécanismes d'adsorption, pour la seule raison que toute surface est physiquement et énergétiquement hétérogène [2].

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques et/ou empiriques pour décrire la relation entre la quantité de l'adsorbat fixée par unité de masse de l'adsorbant et la concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption. Les modèles les plus utilisés dans l'étude de l'adsorption solide-liquide sont : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich. Il s'agit de relations empiriques non cinétiques appelées souvent isothermes [127 - 131].

II.5.3.1-Isotherme de Langmuir : ce modèle proposé en 1918 repose sur les hypothèses suivantes :

- La surface est énergétiquement homogène;
- Une seule entité est adsorbée par site;
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité des sites adjacents;
- Les molécules adsorbées ne réagissent pas entre elles;
- L'adsorption se fait en une seule couche complètement saturée et l'adsorbant présent une capacité d'adsorption limitée (q_m).

L'isotherme de Langmuir est décrite par la relation suivante :

$$q_e = q_m K_L C_e / 1 + K_L C_e \quad (\text{équation 07})$$

- q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).
- K_L : constante d'équilibre de Langmuir (l/mg) [132 - 140].

Des développements de l'équation (07) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir dont deux sont couramment utilisées [121; 141] :

$$\diamond \text{ Langmuir I : } 1 / q_e = (1 / q_m K_L) 1 / C_e + 1 / q_m \quad (\text{équation 08})$$

$$\diamond \text{ Langmuir II : } C_e / q_e = 1 / q_m K_L + (1 / q_m) C_e \quad (\text{équation 09})$$

Ce modèle est caractérisé par un paramètre d'équilibre R_L :

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (\text{équation 10})$$

- $R_L = 0$: adsorption irréversible;
- $0 < R_L < 1$: adsorption thermodynamiquement favorable;
- $R_L = 1$: adsorption linéaire (du type C);
- $R_L > 1$: adsorption thermodynamiquement défavorable [142; 143].

II.5.4.2-Isotherme de Freundlich : ce modèle proposé en 1926 est l'indicatif d'une surface hétérogène. Contrairement à l'isotherme de Langmuir où les sites sont énergétiquement équivalents, l'isotherme de Freundlich admet la coexistence de sites d'énergies différentes, la possibilité d'interactions entre les particules adsorbées et ne prévoit pas de limites supérieures à l'adsorption. Ce modèle est peu satisfaisant pour des concentrations élevées de solutés mais représente bien l'adsorption des solutions diluées. Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (\text{équation 11})$$

- K_F : constante de Freundlich, relative à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{1-n} \text{l}^n \text{g}^{-1}$).
- n : constante de Freundlich, relative à l'intensité de l'adsorption [144; 145].

L'équation de Freundlich est plus exploitée sous sa forme logarithmique :

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (\text{équation 12})$$

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution K_d en fonction de q_e :

$$\log K_d = (1/n) \log K_F + [n - 1/n](\log q_e) \quad (\text{équation 13})$$

Il est généralement admis que :

- $n < 1$: adsorption thermodynamiquement favorable :
 - $0.1 < n < 0.5$: bonne adsorption.
 - $0.5 < n < 1$: adsorption modérée.
- $n = 1$: adsorption linéaire (du type C).
- $n > 1$: adsorption faible [142; 146].

II.6-Cinétique : adsorption/désorption

II.6.1-Approche cinétique : la cinétique sert également à la description du phénomène d'adsorption. Elle constitue un aspect important dans l'évaluation de l'adsorption en tant qu'opération unitaire. Généralement, la cinétique d'adsorption est d'autant plus grande que :

- La taille des molécules adsorbables est faible et leurs masses molaires sont élevées;
- La concentration de l'adsorbat est élevée et sa solubilité est faible;
- La surface spécifique de l'adsorbant est importante [87; 113].

En solutions aqueuses, plusieurs processus physiques et/ou chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique ainsi que l'adsorption limite d'un adsorbant à savoir :

- ▶ Une adsorption spécifique sur les parois des pores;
- ▶ Des interactions plus ou moins fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des adsorbants;
- ▶ La diffusion de l'adsorbat dans le volume poreux d'un adsorbant [111].

La sorption à l'interface liquide-solide, avec une réaction localisée dans des pores, comprend cinétiquement trois étapes importantes (Figure 03), si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité :

- **Une diffusion extra-granulaire :** les adsorbats se déplacent à travers la solution vers la surface externe de l'adsorbant et se localisent dans la couche limite. Cette étape est influencée par l'agitation [57; 121];
- **Une diffusion inter-granulaire :** les adsorbats se déplacent de la couche limite vers les sites actifs de l'adsorbant par pénétration à travers ses pores. Ce transfert de matière est particulièrement influencé par la taille des particules de l'adsorbant et par la température. Cette étape est la plus lente, elle ne peut être accélérée artificiellement [110; 113];
- **La fixation des particules de l'adsorbat sur les sites actifs :** Cette étape extrêmement rapide représente la réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ». Elle est également influencée par la température [117; 124].

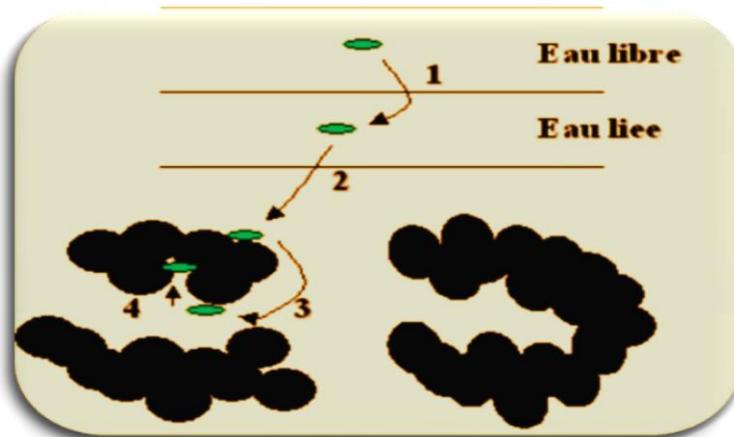


Figure 03 : Etapes de transfert de matière et de fixation d'un adsorbant sur un adsorbant dans le cas d'adsorption solide-liquide.

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante) du processus d'adsorption. Dans la plus part des cas la cinétique de l'adsorption est contrôlée par la première et la deuxième étape vu la rapidité de la réaction de surface. Ainsi deux cas peuvent se présenter :

- ☑ **La cinétique de l'adsorption est limitée par la diffusion extra-granulaire** dans les conditions suivantes :
 - ▶ Faible concentration du soluté en solution;
 - ▶ Faible agitation de la solution;
 - ▶ Particules des solutés fines;
 - ▶ Forte affinité du soluté pour l'adsorbant.
- ☑ **La cinétique de l'adsorption est limitée par la diffusion inter-granulaire** dans les conditions suivantes :
 - ▶ Forte concentration du soluté;
 - ▶ Forte agitation de la solution;
 - ▶ Taille des particules solides adsorbants importantes;
 - ▶ Faible affinité du soluté pour l'adsorbant [17; 114].

Soulignons qu'une désorption, quand elle a lieu significativement (K_L faible, $n > 1$), présente les mêmes étapes dans l'ordre inverse [57; 121].

II.6.2-Modèles cinétiques globaux : dans l'étude de la cinétique d'adsorption, chacune des étapes précédemment citées est décrite par un modèle mathématique :

❶ **Etape de diffusion extra-granulaire :** en 2007, *Bhattacharyya* et *Cupta* ont proposé le modèle :

$$\ln(1 - q_t/q_e) = -k_{fd}.t + C \quad (\text{équation 14})$$

- q_t : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à un temps t (mg/g).
- K_{fd} : constante de vitesse de la diffusion dans le film liquide (min^{-1}).
- C : constante : plus la valeur de C est petite, plus la diffusion extra-granulaire gouverne le processus d'adsorption. Dans le cas où C est nulle, la diffusion extra-granulaire est l'étape limitante de la cinétique d'adsorption [147].

❷ **Etape de diffusion intra-granulaire :** décrite par le modèle de *Weber* et *Morris* (1963) :

$$q_t = k_{id}.t^{1/2} + C \quad (\text{équation 15})$$

- k_{id} : constante de vitesse de la diffusion intra-granulaire ($\text{mg/g min}^{0,5}$).
- C : constante : dans le cas où la valeur de C est nulle, la diffusion intra-granulaire est l'étape limitante de la cinétique d'adsorption. Dans le cas contraire, la diffusion intra-granulaire et la diffusion extra-granulaire contribuent simultanément au contrôle de la cinétique. La contribution de la diffusion extra-granulaire augmente proportionnellement à la valeur de C [90; 148].

❸ **Etape de réaction de surface :** les expressions retrouvées le plus souvent dans la bibliographie :

► Expression du pseudo-premier ordre de *Lagergren* (1898) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1.t \quad (\text{équation 16})$$

- k_1 : constante de vitesse de pseudo-premier ordre (l/min) [149; 150].

► Expression du pseudo-second ordre très souvent utilisée :

$$1/q_t = 1/k_2 q_e^2 t + 1/q_e \quad (\text{équation 17})$$

- k_2 : constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg min) [95; 150].

La vitesse initiale de sorption h (mg/g min) est déterminée en employant l'équation suivante :

$$h = k_2 q_e^2 \quad (\text{équation 18})$$

II.7-Applications de l'adsorption

❶ **Application en phase liquide** : les applications de l'adsorption en phase liquide sont classées en deux domaines de séparation des composés chimiques à savoir : le domaine de traitement des solutions diluées et celui de fractionnement des mélanges.

- **Traitement des solutions diluées** : dans ce type de traitement, il faut distinguer entre l'élimination des solutés qui sont considérées comme des impuretés et c'est le domaine de purification des solvants par adsorption (cas de notre étude) ou la récupération des solutés et c'est le domaine de l'extraction par adsorption. A cet effet les applications industrielles sont très nombreuses, les plus importantes en tonnage concernent : le traitement des eaux, la décoloration des jus sucrés, la purification des produits pétroliers et des matières grasses animales et végétales.
- **Le fractionnement des mélanges liquides** : il existe peu de procédés industriels permettant des fractionnements à grande échelle par adsorption à partir des mélanges économiquement importants tels que les produits pétroliers. Cependant à l'échelle purement préparative et /ou analytique, la chromatographie liquide à haute pression se classe au premier rang pour son efficacité et ses performances [108; 112].

❷ **Application en phase gazeuse** : les principales applications en phase gazeuse concernent le séchage et la purification des gaz [40; 114].

II.8-Charbon actif

II.8.1-Définition des charbons actifs

Les charbons actifs sont des produits carbonés poreux, constitués principalement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de petites quantités de soufre et d'azote. Ils se présentent sous forme d'une poudre noire plus ou moins fine et inodore.

Le conseil Européen des fédérations de l'industrie chimique (C.E.F.I.C) les définit comme suit : « *Les charbons actifs sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Ces matériaux issus des procédés industriels peuvent adsorber une large variété de substances qui se fixent sur leurs surfaces internes, ils sont par conséquent appelés adsorbants* » [151].

II.8.2-Précurseurs des charbons actifs

Les charbons actifs sont les plus anciens adsorbants fabriqués industriellement à partir d'un grand nombre de matières carbonées d'origine organique ou minérale. Les précurseurs

les plus employées sont : l'antracite [9], le bois, la lignite [101; 121], les noix de dattes (**cas de notre étude**), les noix d'olives, les noix de pistache, les noix de coco, le coke, le bitume, les coquilles de noix d'amandes, les résidus pétroliers, les pailles, les os, la tourbe, les pâtes à papier, les houilles et les fibres [152; 168].

II.8.3-Structure du charbon actif

Un charbon actif est constitué d'un agencement désordonné de microcristaux de tailles variables (5 à 150 Å). Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å (Figure 04). La présence d'hétéroatomes conduit suivant le mode de fabrication du charbon actif à la formation de groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux [102].



Figure 04 : Structure d'un charbon actif.

Les groupements carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones sont les plus couramment rencontrés. Ces groupements de surface sont à l'origine du caractère hydrophile du charbon actif et de son potentiel électrocinétique. Ils confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques [121].

II.8.4-Texture du charbon actif

La texture poreuse d'un charbon actif est définie par la figure géométrique que constitue l'arrangement des particules microscopiques et des pores dans un grain de charbon actif. Elle dépend du précurseur employé et des techniques de préparation mises en œuvre et se caractérise principalement par la surface spécifique et la porosité [155; 169].

- **La surface spécifique (aire massique) :** la surface développée par le charbon actif et qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire. Elle est rapportée à l'unité de masse de charbon et peut atteindre $2700 \text{ m}^2/\text{g}$ [168] ;
- **La porosité :** représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique le tableau 08 et la figure 05 ci-dessous [117].

Tableau 08 : Classification de Dubinin 1960¹⁴.

Type de pores	Rayon (nm)	Surface spécifique (m^2/g)	Volume massique (ml/g)
Micropores ¹⁵	< 2	600 – 1500	0.2 – 0.6
Mesopores	2 – 50	20 – 70	0.02 – 0.1
Macropores	> 50 ¹⁶	0.5 – 2	0.2 – 0.8

Source : [150; 170].

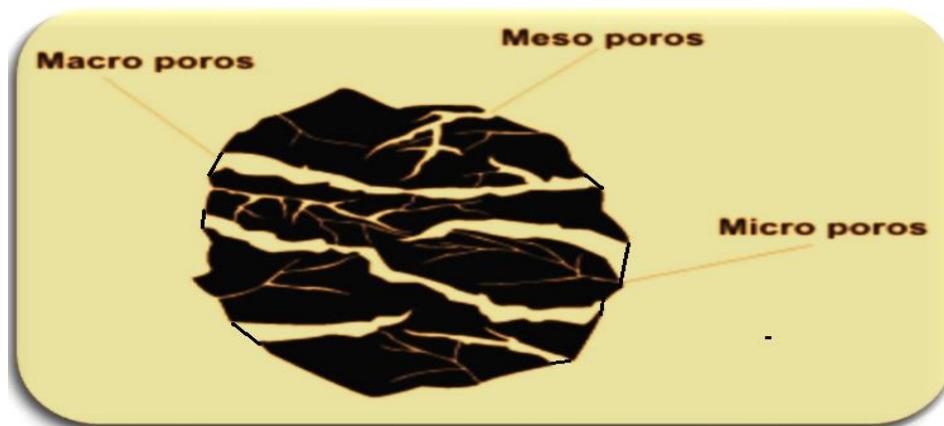


Figure 05 : Structure poreuse de charbon actif [121].

- Les micropores représentent généralement 90 à 95 % de la surface spécifique totale et sont responsable de la grande capacité d'adsorption des molécules de faibles poids moléculaire.
- Les mesopores (les pores de transition) représentent environ 5 % de l'aire massique totale du charbon. Ils sont le siège de tous les phénomènes de condensation capillaire.

¹⁴ Adoptée par l'union internationale de la chimie en 1985.¹⁵ Cette classe comporte d'autres types de pores intermédiaires à savoir : les ultramicropores < 0.5 nm, les micropores proprement dit 0.5 à 1.4 nm et les supermicropores 1.4 à 2 nm [107].¹⁶ Le rayon des macropores peut atteindre 2000 nm [121].

► Les macrospores jouent le rôle de couloir de passage vers les mesopores. Leur faible aire massique indique que leur rôle sur les capacités d'adsorption est limité [155; 121].

II.8.5-Préparation du charbon actif

La préparation d'un charbon actif comprend les deux étapes suivantes :

II.8.5.1-La carbonisation : cette étape consiste en une pyrolyse d'un précurseur préalablement déshydraté dans un milieu peu oxydant entre 200 °C et 600 °C. Une fois que les hétéroatomes sont éliminés, le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques qui s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé dont la surface spécifique est de l'ordre de 10 m²/g [121].

II.8.5.2-L'activation : le produit obtenu par pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire visant l'augmentation du volume des pores et le développement de la surface spécifique. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, la structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » de type graphitique et l'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon [121]. IL existe deux procédés d'activations :

- **L'activation physique :** consiste en une oxydation thermique d'un charbon à une température variant entre 300 °C et 1000 °C en présence de l'oxygène, du gaz carbonique ou de la vapeur d'eau. Ce traitement est relativement long et peut durer de 10 à 48 h et même plus [110; 171].
- **L'activation chimique :** est un procédé alternatif de traitement avec des produits chimiques qui favorisent la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé ci-dessus (400 à 800 °C) [121]. Les produits d'activation les plus couramment employés sont regroupés dans le tableau 01 en annexe 02.

II.8.6-Mise en œuvre du charbon actif : les charbons actifs sont commercialement disponibles sous deux formes : en poudre **CAP (0.045 à 0.14 mm)** et en grain **CAG (0.4 à 4 mm)**. Le choix d'une forme par rapport à une autre dépend des spécificités du problème à traiter et des objectifs du traitement [110; 111].

❶ **Le charbon actif pulvérulent CAP** : est disposé dans l'eau (par agitation) dans laquelle il se maintient en quasi suspension et agit en qualité d'adsorbant. A la fin du traitement il est souvent éliminé dans des décanteurs.

Le CAP présente l'avantage de permettre un surdosage en cas de pollution de pointe et d'avoir une cinétique d'adsorption très rapide car une grande surface étant directement accessible. Son inconvénient est qu'il est pratiquement impossible à régénérer. Sa mise en œuvre est simple et nécessite des coûts d'investissement peu coûteux. Il est trois fois moins cher que le charbon en grain [2; 168].

❷ **Le charbon actif en grain CAG** : est employé sous forme de lit filtrant permettant d'utiliser dans un même ouvrage les propriétés filtrante et adsorbante du charbon. La performance de ces filtres dépend de leurs profondeurs et du taux d'échange [2; 167].

II.8.7-Application du charbon actif : le charbon actif est, historiquement, le premier adsorbant utilisé à grande échelle. En effet le charbon de bois a été employé dans la décoloration et la désodorisation des liquides. Actuellement, les charbons actifs sont préférentiellement employés dans le traitement des eaux polluées, la purification des gaz, et en catalyse [172 - 174]. Dans le domaine de traitement des eaux, leurs principaux usages sont illustrés dans ce qui suit :

▶ **Traitement d'affinage des eaux potables et des eaux industrielles de hautes pureté** : dans cet usage qui représente 20 % du marché mondial, les charbons actifs fixent les composés organiques ayant échappés à la dégradation biologique naturelle de l'eau tel que les micropolluants, les substances déterminant le goût, l'odeur et la couleur ainsi que certains métaux lourds [98; 175].

▶ **Traitement des eaux résiduaires** (cas de cette étude) : lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des produits toxiques limitant l'emploi de techniques de traitement biologiques, l'utilisation de charbon actif permet souvent de retenir sélectivement ces produits et retrouver un effluent biodégradable [2; 176].

▶ **Traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles** : dans les chaînes de traitement physico-chimique, l'adsorption est appliquée lors du traitement tertiaire des effluents. A ce stade le charbon actif permet de fixer les composés organiques dissous réfractaires au traitement biologique situés en amont et permettent ainsi d'éliminer une grande

partie de la DCO qui représente le Tallon dur de la pollution organique ainsi que les métaux lourds [2; 168].

► **Oxydation biologique assistée** : la fixation d'une biomasse sur les grains de charbon actif offre des supports bactériens qui peuvent être appliqués dans le traitement biologique des eaux [110].

► **Action catalytique** : les propriétés réductrices du charbon sont utilisées soit pour catalyser l'oxydation des substances adsorbées à sa surface soit pour éliminer un oxydant résiduel [151; 167].

✎ Les techniques d'adsorption qui utilisent des déchets agricoles et forestiers comme adsorbants naturels ou comme précurseurs de charbons actifs sont avérées à la fois performantes et économiques.

☞ Actuellement, les sous-produits du palmier dattier font l'objet de recherches approfondies visant l'étude de la possibilité de leurs intégrations sous forme de charbons actifs dans les différents stades des schémas technologiques de traitement des eaux. La dernière partie de ce chapitre est consacrée au palmier dattier où une importance particulière a été accordée à la variété *Ghars* dont les noix sont employées dans cette étude pour l'élaboration des charbons actifs.

III- Palmier dattier (variété Ghars) Précurseur puissant de charbon actif

Le palmier vie les pieds dans l'eau et la tête à l'enfer.

Proverbe arabe.

III.1-Etymologie

Le palmier dattier a été dénommé *phoenix dactylifera* par *Linne* en 1734. *Phoenix* provient du latin *phœnix* qui signifie dattier chez les phéniciens et *dactylifera* dérive du grec *daktulos* qui veut dire doigt, allusion faite à la forme du fruit.

Le dattier est nommé *Nakhla* ou *tamr* en arabe, *Date palm* en anglais, *Dattel palme* en allemand, *Palmera datilera* en espagnole et *afar* en Somalie [177].

Le nom de la variété *Ghars* objet de notre étude signifie pâteux et collant en arabe [178 - 180].

III.2-Taxonomie

La classification proposée par *Moore* (1973) et *Takhtayan* (1980) se présente comme suit :

- **Règne** : plantae
- **Embranchement** : spermaphyte
- **Sous embranchement** : angiosperme
- **Division** : magnoliophyta
- **Classe** : lilliputien
- **Ordre** : arecales (palmales)
- **Famille** arécaceae (palmaceae)
- **Sous famille** : coryphoideae (coryphinées)
- **Genre** : phoenix
- **Espèce** : phoenix dactylifera.L
- **Variété** : Ghars [178 - 189].

III.3-Biogéographie

Les sources traitant l'origine du palmier dattier sont diverses. Le premier vestige du palmier fossile, pouvant être considéré comme l'ancêtre du palmier dattier a été découvert

dans une roche qui remonte au triocène inférieur et fut décrit sous le nom de *phoenicites palladianisme*.

Le palmier dattier était primitivement cultivé dans les zones arides et semi-arides chaudes (4500-5000 avant JC). Il fut répandu par la suite en dehors de son aire de culture, non seulement comme arbre fruitier, mais également comme arbre ornemental [190; 191].

Actuellement, les limites extrêmes de développement du dattier se situent entre les latitudes 10° et 39° Nord mais sa zone favorite se situe entre les latitudes 24° et 34° Nord [192 - 194].

La répartition selon les continents, montre que cet arbre prédomine avec 50 % en Asie, 26 % en Afrique du Nord et 24 % en Europe, Australie et Amérique [183; 195].

En Algérie, au sud de l'atlas saharien on rencontre les palmeraies de Biskra, Ouargla, Laghouat, Oued souf et Ghardaïa à l'Est, celles de Oued Saoura (Beni Abbas), Touat (Adrar), Gourara (Timimoune) et Tidikelt (Reggan) à l'Ouest. A l'extrême Sud du Sahara, les oasis de Janet, Ain Salah et Tamanrasset constituent la limite méridionale des palmeraies algériennes (Figure 01 en annexe 03).

Les trois quarts du patrimoine phoenicicole algérien se trouvent dans le Bas Sahara dont la cuvette de Ouargla (région de notre étude). Il s'agit d'une région phoenicicole par excellence. En effet le nombre de palmiers est de 1.020.868, soit 42,46 % du total de la wilaya de Ouargla [196; 197].

Les statistiques mettent en évidence une diversité variétale importante au niveau de la cuvette de Ouargla avec la prédominance de la variété *Ghars* et la variété *Deglet Nour*. Les variétés regroupées sous le nom de *Aoula* : *Tafzouine*, *Litime*, *Takermoust*, *Tamsuit* et *Aliwarached* y sont également cultivées [185; 198].

Les dattes de la variété *Ghars* sont employées pour la préparation de plats traditionnels et en agroalimentaire. Elles se particularisent par la possibilité de se conserver dénoyautés.

III.4-Morphologie

Le palmier dattier est un arbre à croissance lente dont le diamètre varie de **0.4 à 1 m** et la hauteur de **30 à 40 m** avec une moyenne de **10 à 20 m** (Figure 06) [199; 200].

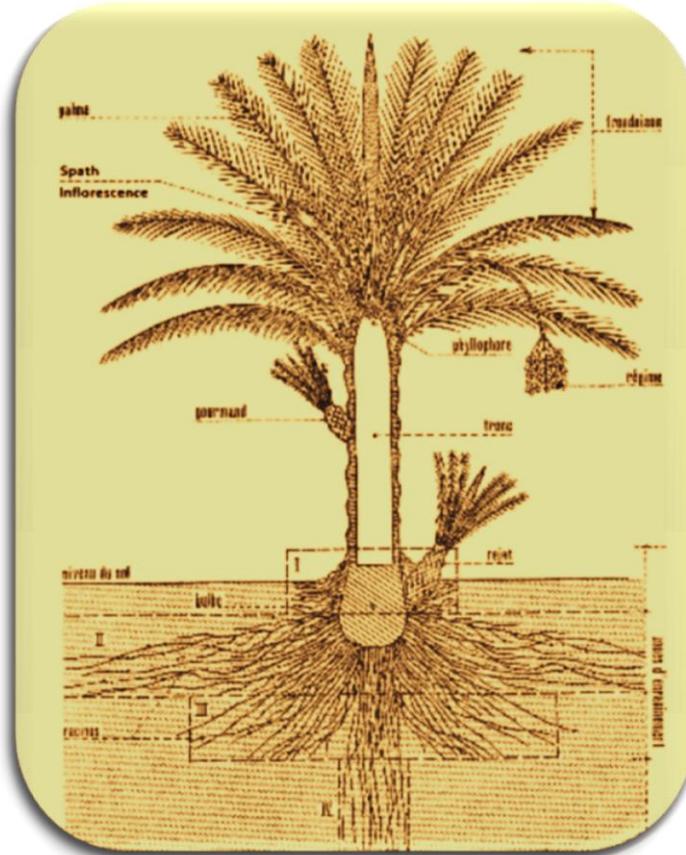


Figure 06 : *Phoenix dactylifera*.L [187].

Sur le plan morphologique, le palmier dattier et plus spécialement la variété *Ghars* est caractérisé par :

- ▶ Un système racinaire fasciculé et sans pivot ;
- ▶ Un système végétatif composé des organes suivants :
 - ❶ Le **tronc** appelée *stipe* de couleur brune [201; 202].
 - ❷ Les **palmes** sont de l'ordre de **53** en moyennes, d'un vert prononcé et ayant une longueur moyenne de **400** cm pour les pieds adultes. Les folioles sont plus abondantes de l'ordre de **200** en moyenne et de longueurs variables : **43** cm à la base, **57** cm au milieu et **30** cm à l'extrémité de la palme. Elles sont rigides et disposées par **2** ou **3**. Les épines sont disposées par **2** seulement sur une longueur de **100** cm. Elles sont au nombre de **36**, fines, flexibles atteignant une quinzaine de cm à l'extrémité de la partie épineuse [178].

❸ La datte dont le poids moyen est de 9 g environ est de forme droite, ses dimensions moyennes sont de 4/1,8 cm. Elle est composée d'une pulpe et d'un noyau (Figure 07). La proportion en poids noix/fruit varie de 1/2 à 2/3. À maturité complète, la couleur de la datte est d'un brun foncé et sa consistance est molle à demi molle. Elle se caractérise par une pulpe translucide de texture fibreuse au goût sucré, un épicarpe vitreux, lisse et brillant et un pédoncule voûté de couleur claire [178 - 183]. Sa composition chimique est présentée dans le tableau 01 en annexe 03.

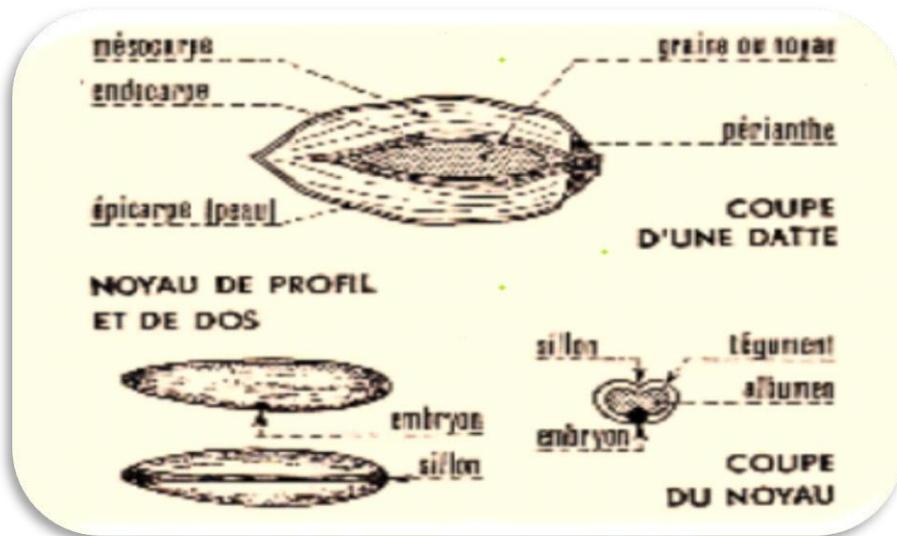


Figure 07 : Datte et noyau du palmier dattier [187].

III.5-Spécificités des noix de la variété *Ghars*

Le noyau de la variété *Ghars* est allongé et fin, de couleur marron, de surface lisse et de forme droite. Ses dimensions moyennes sont de 2,5 / 1 cm. Le sillon est de forme variable et le micropyle est central [178 - 180]. Il est constitué principalement de la cellulose comme le montre le tableau 09 ci-après.

Ces noix sont employées comme combustibles dans les fours traditionnels et servent de nourriture pour les animaux. Ils peuvent constituer un succédané du café en raison de leur saveur et odeur agréable. Les huiles extraites des noix de dattes sont utilisées pour la consommation humaine et la fabrication du savon [179; 186].

Tableau 09 : Composition chimique des noix de la variété *Ghars*.

Elément	Pourcentage par rapport à la matière froide (%)	Pourcentage par rapport à la matière sèche (%)
Humidité	11.2948	-
Lipides	5.15	5.66
Protéines	13.56	14.9
Sucre totaux	8.88	9.74
Sucre réducteur	4.7	-
Cellulose	33	36.26
Cendres	2.14	-
Na⁺	0.26	-
K⁺	0.77	-
Ca²⁺	0.32	-
P	0.45	-
Mg²⁺	0.07	-

Source : [107; 117].

Dans le domaine thérapeutique, les noix de la variété *Ghars* sont recommandées pour le traitement des maladies rénales (spécialement les calculs), les infections biliaires et les maladies de la peau. Les capsules de charbons à base de noix sont employées pour l'adsorption de gaz et des produits toxiques. La poudre carbonisée des noix est utilisée également comme fard pour les yeux en raison de ses propriétés de nettoyage reconnu. Dans le domaine artisanal, elles sont utilisées comme accessoires [179; 187].



Chapitre 2

Expérimentation

Ce n'est pas parce que les choses sont difficiles que nous n'osons pas, c'est parce que nous n'osons pas qu'elles sont difficiles.

Sénèque.

I- Présentation de la région d'étude (Cuvette de Ouargla).

Dans une région championne de l'aridité planétaire, c'est l'excès d'eau qu'on n'arrive plus à combattre.

D.Dubost.

I.1-Délimitation géographique

La cuvette de Ouargla¹⁷, est située au Nord-Est du grand Sahara algérien à 850 Km de la capital Alger. Elle est limitée au Nord par El Hadjira et Touggourt, au Sud par Hassi Messaoud, à l'Est par l'Erg oriental et à l'Ouest par Ghardaïa (Figure 08). Cette région est constituée de trois daïras regroupant six communes et dix-neuf localités.

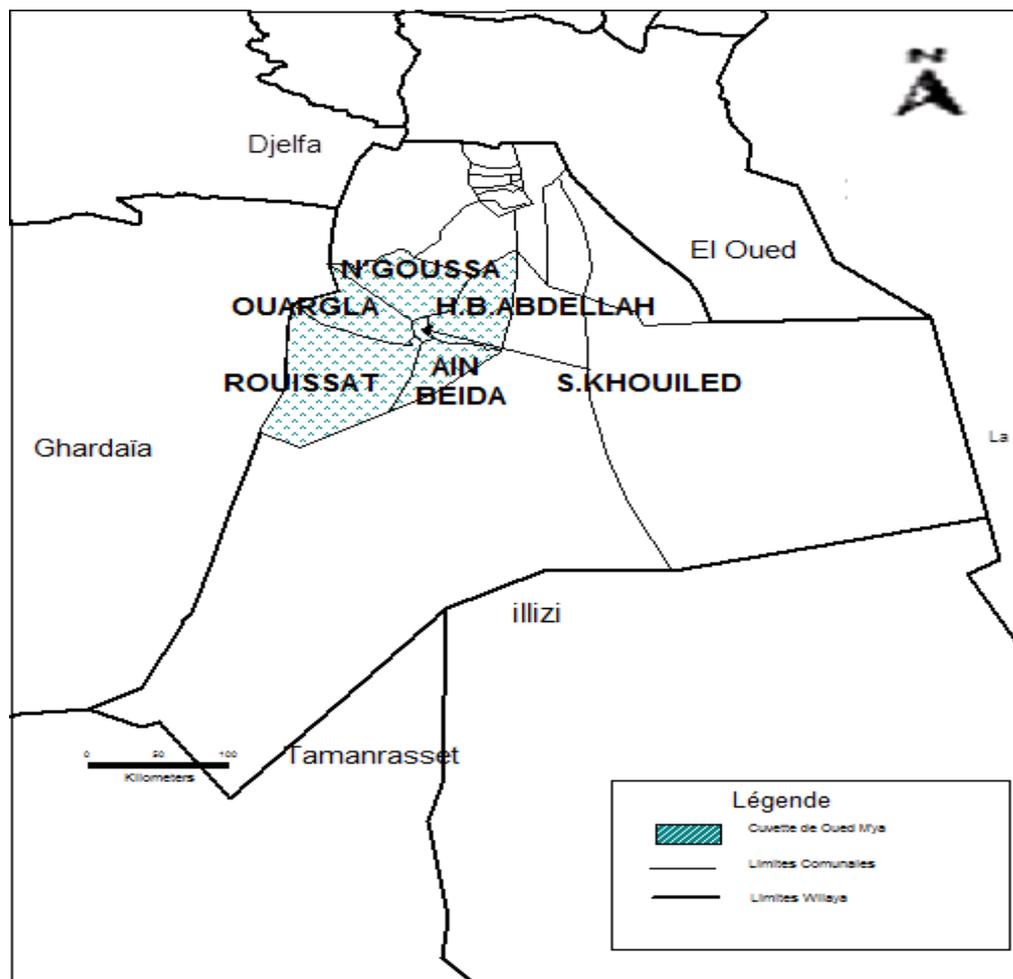


Figure 08 : Délimitation géographique de la cuvette de Ouargla [203].

¹⁷ Nommée aussi vallée de Ouargla, vallée de l'Oued M'ya et cuvette de l'Oued M'ya.

Cet espace couvre une superficie totale de 19.000 Km² et compte 253.361 habitants¹⁸ avec un taux d'accroissement annuel de 3.45 % [204]. En effet sur les 11 % de l'espace total de la wilaya de Ouargla se concentre 43.14 % de la population ce qui témoigne d'avantage de l'importance de la région d'étude.

I.2-Cartographie de la région

La cuvette de Ouargla est en fait la basse vallée de l'Oued M'ya qui se jette avec l'Oued M'zab et l'Oued N'sa dans sebkhat Sefioune. Elle commence au Sud avec les ruines de *Sédrata*, ancienne capitale des Ibadites et se termine à l'entrée de sebkhat Sefioune [203].

Cet espace est un ensemble de composantes géographiques variables dont les principales sont :

- ▶ **Le grand erg oriental** : une véritable mer de sable où les dunes peuvent atteindre une hauteur de 200 m [205];
- ▶ **Les regs (hamada)** : des plateaux caillouteux de 250 m d'altitude situés en grande partie à l'Ouest et au Sud de notre région d'étude [205];
- ▶ **Les zones humides** : la cuvette de Ouargla compte quatre (04) zones humides (Figure 09) :

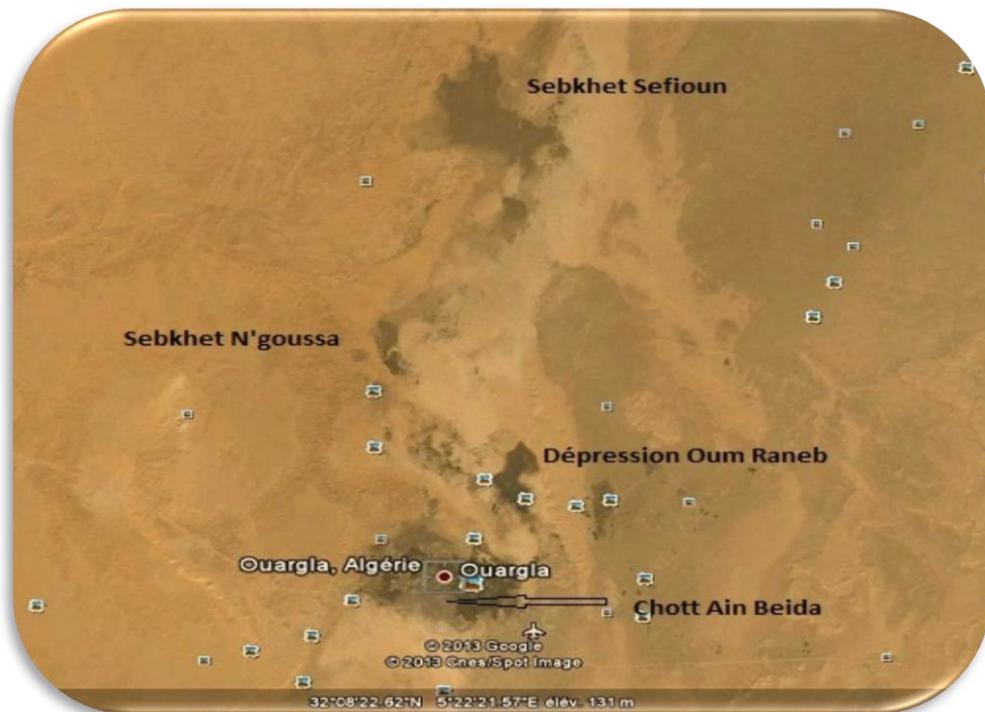


Figure 09 : Zones humides dans la cuvette de Ouargla.

¹⁸ Statistique de 2010.

- **Chott de Ain El Beida** : situé à 6 Km à l'Est du chef-lieu de la wilaya de Ouargla et à proximité du chef-lieu de la commune de Ain El Beida. Ses coordonnées géographiques sont :
 - Longitude : $5^{\circ}22'42''$ à $5^{\circ}21'52''$ Est;
 - Latitude : $31^{\circ}57'30''$ à $31^{\circ}59'2''$ Nord.

La partie inondée du chott est une sebkha de 6.853 ha située au centre de la grande palmeraie de la cuvette de Ouargla et allongée en direction Nord-Ouest et Sud-Est sur une longueur de 5.3 Km et une largeur variant de 1 à 1.5 Km à des altitudes allant de 142 m à 146 m. Le site est alimenté par les eaux de la nappe phréatique [205 - 207].

- **Dépression d'Oum Raneb** : limitée par un cordon dunaire appelé Erg Touil. Elle est située au Nord-Est du chef-lieu de la wilaya de Ouargla sur une superficie de 7.155 ha et une altitude variant de 126 à 128 m. Ses coordonnées géographiques sont :
 - Longitude : $5^{\circ}21'51''$ Est;
 - Latitude : $32^{\circ}1'31''$ Nord.

Ce site doit sa permanence à la remonté des eaux de la nappe phréatique et aux eaux des localités d'Oum Raneb et Aouinet Moussa [203; 206].

- **Sebkhat N'goussa** : située au Nord de la région à une altitude moyenne de 131 m. Elle est alimentée par les eaux de l'agglomération de N'goussa et les eaux de Oued N'sa [17; 205].

- **Sebkhat Sefioune** : située à 50 Km au Nord-Est du chef-lieu de la wilaya de Ouargla et est alimentée par Oued N'sa et Oued M'zab. Les eaux de drainage et les eaux usées urbaines traitées aux niveau de la station d'épuration de Ouargla sont également canalisées vers cette dépression [207].

I.3-Spécificités géologiques et topographiques

La région d'étude est une dépression encadrée et dominée par les plateaux du miopliocène de Hassi Messaoud au Sud-Est et ceux de la dorsale mozabite à l'Ouest. Ces plateaux ont été érodés lors des cycles pluvieux à travers le temps [203].

Elle se caractérise par la prédominance de dépôts paléo quaternaire et des affleurements éocènes et créacés (Figure 10). De point de vue lithologique et pétrographique, on rencontre des alluvions actuelles, des sebkhas et croûtes gypso-salines de sables éoliens

Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées mobiles, des regs et terrasses, des poudingues, des calcaires lacustres, des conglomérats, des calcaires marneux à rognons siliceux, des marnes et enfin des calcaires dolomitiques [208].

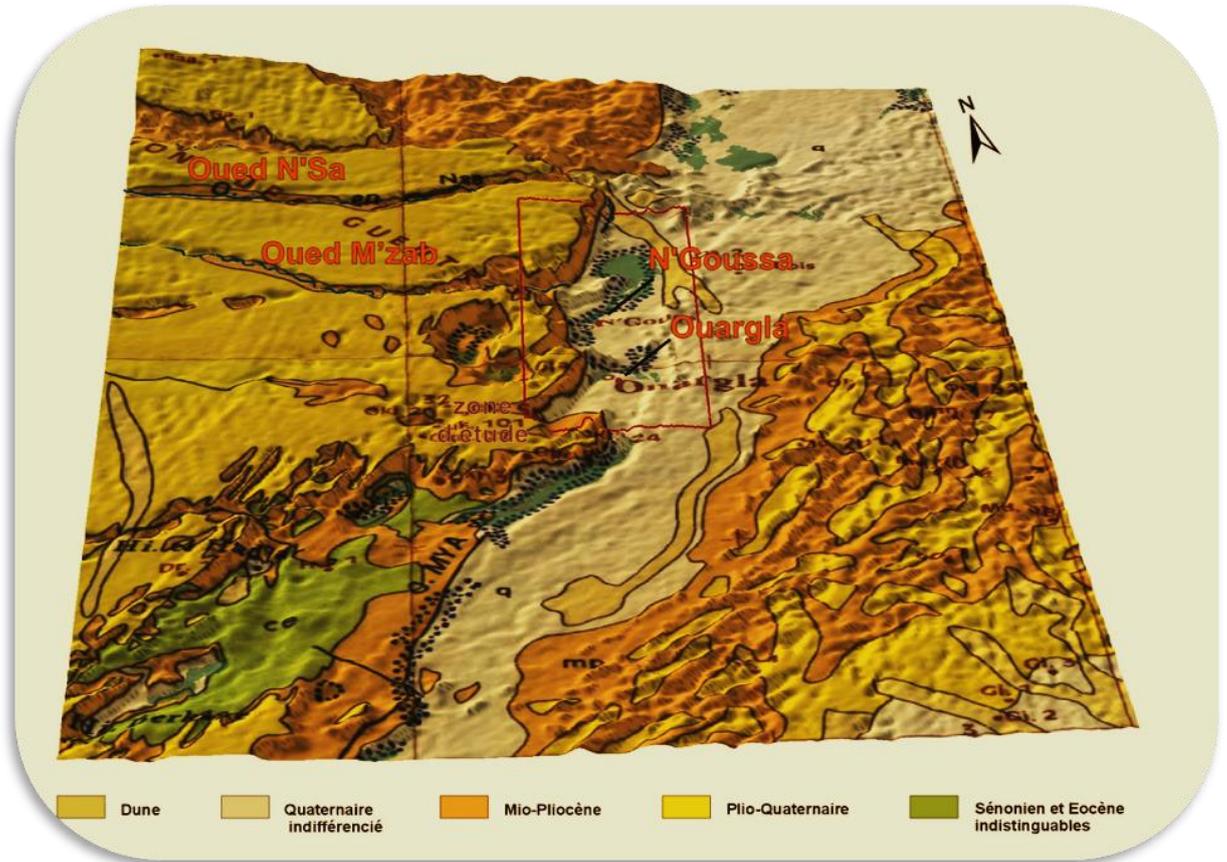


Figure 10 : Spécificités géologique et topographique de la cuvette de Ouargla [209].

Pour ce qui est de l'altitude, elle va de 105 m au centre de sebkhat *Safioune* à 225 m à l'Ouest du baten de la vallée de l'Oued M'ya [203].

I.4-Climat

L'analyse des données climatiques de Ouargla (Tableau 01 en annexe 04) permet de tirer les conclusions suivantes :

- La température moyenne annuelle est de 23.50 °C, avec un maximum de 35.24 °C au mois de juillet et un minimum de 11.86 °C au mois de janvier,
- Les précipitations sont rares et irrégulières. Elles sont de l'ordre de 56.87 mm/an concentrées surtout entre les mois d'octobre et mai,
- Les gelées sont rares avec un maximum de 5,3 jours/an [203; 210],

- Les vents dominants sont les vents N/NE et S/SE. Le siroco se manifeste principalement pendant le printemps [203; 211]. La vitesse du vent atteint un maximum de 4.81 m/s au mois de mai et un minimum de 2.72 m/s au mois de décembre,
- La durée moyenne d'insolation est de 3228.53 h/an ; soit 8.84 h/j avec un minimum de 6.6 h/j au mois de décembre et un maximum de 10.82 h/j au mois de juillet,
- L'évaporation moyenne annuelle est de 286.09 mm avec 479.86 mm au mois de juillet et 96.34 mm au mois de décembre,
- L'humidité relative moyenne annuelle est de 41.75 %. Elle diminue jusqu'à 24.86 % au mois de juillet et atteint 59.57 % aux mois de janvier et décembre.

D'après *De Martonne* l'indice de l'aridité **I** s'exprime comme suit :

$$I = P / (T + 10) \quad (\text{équation 19})$$

- **P** : précipitations moyennes annuelles (mm) ;
- **T** : température moyenne annuelle (°C).

Dans notre cas, l'indice d'aridité est de **1.69**. Ainsi, on peut affirmer en se référant au tableau N°02 en annexe 04 que le climat de la région de Ouargla est du type **hyperaride** caractérisé par un hiver sec et rude et un été excessivement chaud.

I.5-Caractéristiques édaphiques

❶ **Nature du sol** : la majorité des sols de la région d'étude se situe dans les zones planes ou les dépressions, ils se caractérisent le plus souvent par une forte hydromorphie et une salinité élevée. Toutefois chaque site a ses propres spécificités :

- à **Ouargla**, les sols sont soit halomorphes, profonds, nodal de faciès gypseux soit hydromorphes, de faciès très salé.
- à **Hassi Ben Abd Allah**, ce sont surtout des sols peu évolués, profonds, nodal à faiblement salés de faciès non gypseux.
- à **N'goussa**, on rencontre des sols de même nature que ceux de Hassi Ben Abd Allah comme, on peut trouver des sols halomorphes, peu profond de faciès gypseux [212; 213].

❷ **Structure physique** : les analyses pédologiques effectuées sur des horizons allant jusqu'à 25 cm (Tableau 03 en annexe 04) montrent que :

- à **Ouargla**, les sols sont dominés par du sable fin avec un taux de limon fin relativement élevé et une absence totale d'argile.
- à **Hassi Ben Abd Allah**, les sols sont à prédominance de sable grossier avec des taux d'argile et de limon relativement égaux.
- à **N'goussa**, les sols sont constitués principalement de sable fin avec des taux égaux de limons et d'argile.

L'analyse des sols situés à des profondeurs allant jusqu'à 3 m montre que ceux-ci sont du type sableux à dominance de sable fin à moyen avec un pourcentage faible d'argile et de limon variant de 7 à 12 % [214].

❸ **Caractéristiques chimiques** : les sols de la cuvette de Ouargla sont squelettiques. Leurs compositions en matières organiques varient de 0.2 à 0.3 ‰ avec un taux d'azote total compris entre 0.16 à 0.20 ‰ [212; 215]. Les analyses chimiques menées par la compagnie *Phosyn* courant les années 1989 et 1990 sur plusieurs sites de la région d'étude sont regroupées dans le tableau 10 suivant :

Tableau 10 : Analyses chimiques des sols de la cuvette de Ouargla.

Elément analysé	Concentration minimale (ppm)	Concentration maximale (ppm)
Calcium	1806	2947
Magnésium	62	200
Manganèse	5	19
Bore	0.4	1
Cuivre	0.7	1.2
Molybdène	0.1	0.3
Fer	15	219
Zinc	0.8	2.4
Soufre	8	122
Sodium	43	180
Potassium	4	66
Phosphore	86	179

Source : [203].

Le pH des sols de Ouargla et N'goussa est neutre à légèrement alcalin admettant un minimum de 7.06 et un maximum de 8.02, celui de H.B.A est alcalin et peut atteindre 10.9. La conductivité électrique varie de 13.6 à 48.1 mmhos (au chott) à Ouargla et de 3.9 à 7.3 mmhos à H.B.A et N'goussa [203; 212].

I.6-Richesse hydrique

I.6.1-Les Oueds : la figure 10 montre que les principaux Oueds de la région sont :

- **L'Oued M'zab**, draine un bassin de 5000 Km² avec une moyenne de 41 jours de crues par an où les eaux s'infiltrent vers la cuvette.
- **L'Oued N'sa**, situé au Nord de la région d'étude et dont les crues drainent un bassin de 7800 km² avec une moyenne de 24 jours de crues par an. Les périodes de crues sont considérables, avec une révolution de trois à six ans. Elles arrosent, en plus de la cuvette de Ouargla, l'oasis de Berrian, Oued Metlili à l'Ouest et Oued M'Zab [29].

I.6.2-L'empilement des aquifères : la région d'étude est connue par l'exploitation de trois nappes (Figure 11) dont les principales caractéristiques hydrogéologiques sont résumées dans le tableau 04 en annexe 04.

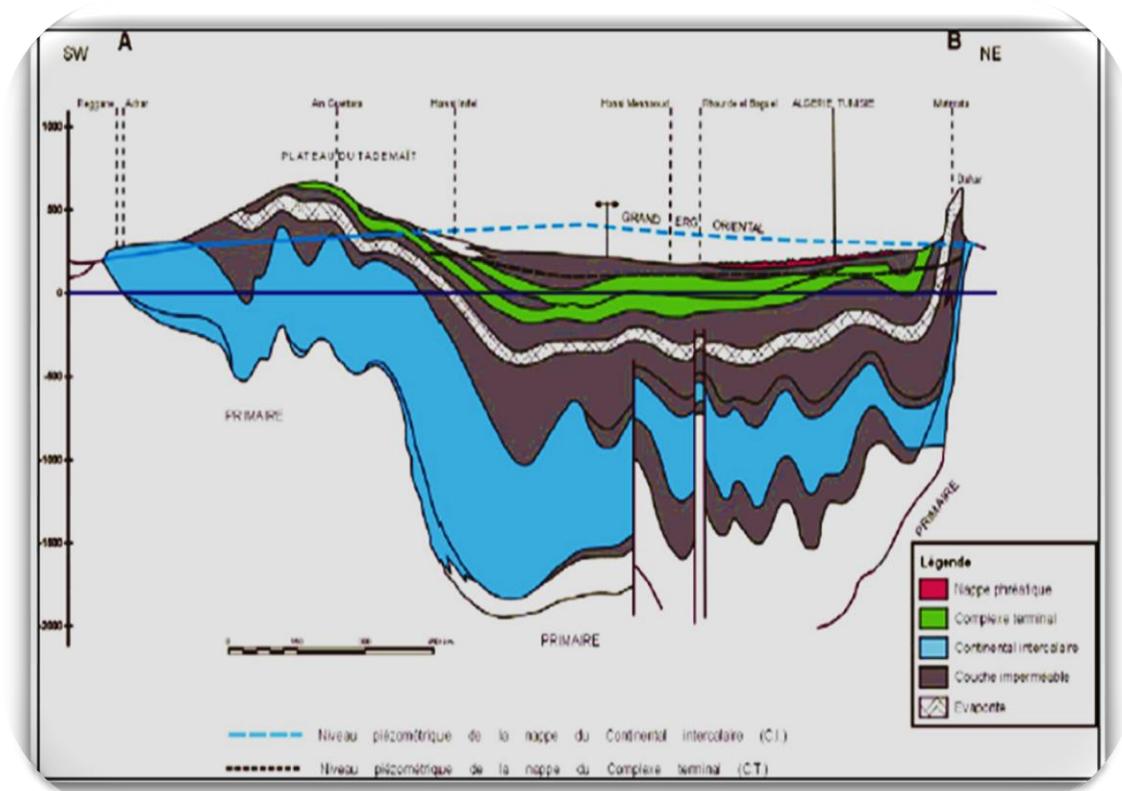


Figure 11 : Coupe hydrogéologique à travers le Sahara (UNESCO 1972).

❶ **La nappe Phréatique** : s'écoule du Sud vers le Nord suivant la pente de la vallée. Elle est alimentée par les eaux souterraines, les eaux de drainage, les eaux usées urbaines, les précipitations et les rares apports des Oueds. Cette nappe n'est pas exploitée pour la consommation humaine en raison de sa salinité élevée variant entre 7 et 25 g/l [214 - 217].

❷ **La nappe du complexe terminal** : cet aquifère couvre une superficie de 350.000 Km². Il est subdivisé en deux nappes :

▶ **La nappe du Miopliocène « nappe des sables »**

Cette nappe s'écoule du Sud-Ouest vers le Nord Est. Son épaisseur moyenne utile varie de quelques dizaines de mètres à 300 m, soit une moyenne de 100 m à travers la région. La profondeur moyenne d'un forage non jaillissant utilisé pour capter cette nappe est de 100 à 250 m. Les débits exploités sont de l'ordre de 30 l/s. Les eaux de cette nappe sont de faciès chloruré sodique ou sulfaté sodique. Elles sont caractérisées par une température variant de 23 °C à 25 °C et une salinité allant de 1,8 à 4,6 g/l [215 - 220].

▶ **La nappe Eocène-Sénonien « nappe des calcaires »**

Possède une épaisseur moyenne utile variant de 150 à 250 m. La profondeur moyenne d'un forage non jaillissant utilisé pour capter cette nappe varie de 180 à 350 m. Les débits exploités sont de l'ordre de 54 l/s. Ces eaux sont caractérisées par une température de l'ordre de 30 °C et une salinité variant de 1,8 à 4,4 g/l [28; 215].

❸ **La nappe du continentale intercalaire** : cette nappe dite Albienne s'écoule suivant deux axes principaux Nord-Ouest/Sud-Est et Nord-Ouest/Sud sur une superficie de 800.000 Km². Les débits exploités sont de l'ordre de 200 l/s. Les eaux de cet aquifère qui sont du faciès sulfaté sodique présentent une salinité variant de 1.5 à 2 g/l et une température variant de 51°C à 66°C [28; 221].

Sur les 1100 forages que renferme la wilaya de Ouargla, 480 se situent dans la cuvette, soit un taux de 43.64 %. Ces forages mobilisent un débit total de 14.802 l/s mais le débit réellement exploité est de 10.513 l/s dont 249 l/s pour l'industrie, 1574 l/s pour l'AEP et 8690 l/s pour l'irrigation [204].

La dotation moyenne en eau dans la région d'étude est de 758 l/ha/j avec un minimum de 224 l/ha/j à Ain El Beida et un maximum de 1622 l/ha/j à Sidi Khouiled [204].

I.7-Conception et fonctionnement de la station d'épuration de Ouargla

La station d'épuration (Figure 12) est située à Said Otba au Nord-Est de de la cuvette de Ouargla. Ces coordonnées géographiques sont : - Latitude : 31°59'46,23`` Nord;

- Longitude : 5°21'55,77``Est.

Construite en 2006 par l'ONA de Ouargla en collaboration avec la société DYWIDAG et mise en marche en 2009, elle vise les objectifs suivants :

- La suppression des nuisances et des risques sur la santé humaine au niveau des zones urbaines;
- La protection du milieu récepteur;
- La réutilisation des eaux épurées pour l'irrigation.

La STEP emploie le lagunage aéré comme technique d'épuration sur une surface de 80 ha avec une capacité de traitement actuelle de 37.000 m³/j. Elle est conçue pour couvrir un débit moyen 57.000 m³/j en 2015 et 74.927 m³/j en 2030 avec une possibilité d'extension par l'emploi de quatre (04) bassins supplémentaires (02 pour le premier étage, 01 pour le second étage et 01 pour le troisième). La station comporte également une administration, une salle de contrôle, un laboratoire et une salle d'exposition.

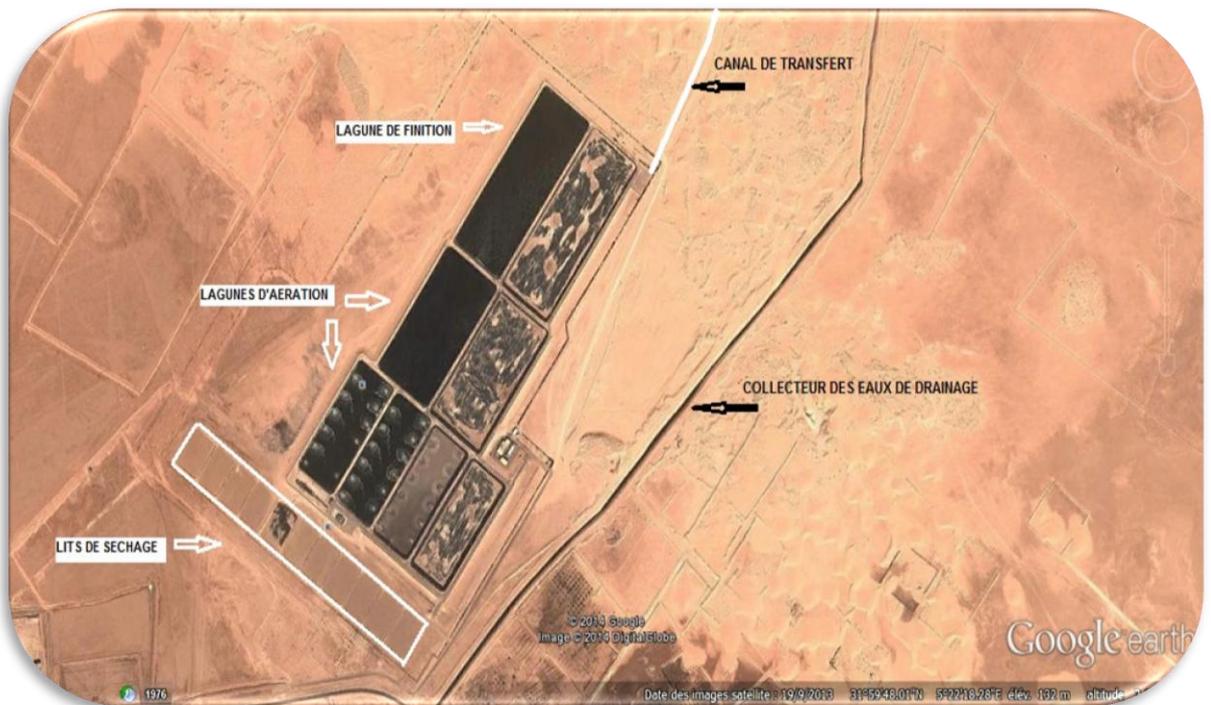


Figure 12 : STEP de Ouargla

Les eaux usées de la région d'étude sont canalisées vers la station d'épuration grâce à cinq stations de refoulement à savoir : la station de chott, la station de Sidi Khouiled, la station de la caserne et de l'hôpital, la station de la douane et la station de N'goussa.

Le schéma de traitement appliqué au niveau de la STEP comporte les opérations suivantes :

❶ **Un prétraitement** : comprend trois étapes à savoir :

▶ **Un dégazage** : cette opération qui se déroule dans un regard de dégazage (Figure 13) placé en aval de l'entrée de la STEP facilite l'élimination du CO_2 et des gaz polluants (CH_4 , SO_2 et H_2S) formés dans les conduites de refoulement.



Figure 13 : Regard de dégazage.

▶ **Un dégrillage** : les matières les plus volumineuses sont retenus lors du passage des eaux usées à travers deux dégrilleurs automatiques (l'espace entre les barreaux est de 25 mm) disposés en parallèles (Figure 14).



Figure 14 : Dégrilleur.

Un canal de secours équipé d'une grille manuelle (l'espace entre les barreaux est de 40 mm) est disposé en parallèle pour assurer le by passe en cas de mise hors service des

dégrilleurs automatiques. Les refus de l'ensemble des dégrilleurs sont acheminés vers une benne à déchets.

► **Un dessablage** : réalisé dans trois canaux rectangulaires de 2 m de large et 23 m de long placés en parallèles (Figure 15).



Figure 15 : Dessableur.

Chaque canal est équipé d'un pont racleur permettant de ramener les sables décantés dans une fosse placée à son extrémité. Une pompe d'aspiration permet de refouler l'eau vers un classificateur de sable où les particules de sables sédimentées sont extraites au fond par une vis d'Archimède et stockés dans une benne et l'eau franchi une cloison siphonoïde en direction des lagunes.

Un répartiteur à eau (Figure 16) est disposé en aval des ouvrages de prétraitement afin de répartir et canaliser les eaux usées vers les lagunes du premier étage. Cette répartition est assurée par six seuils déversant identiques de 1,5 m de largeur munis de batardeaux pour pouvoir mettre une lagune quelconque hors service en cas de nécessité.



Figure 16: Répartiteur.

❷ **Un traitement biologique par lagunage aéré** : cette filière est constituée de huit (08) bassins en cascade à trois étages : le premier étage est constitué de quatre lagunes d'aération (deux fonctionnelles), le deuxième étage est composé de deux lagunes d'aération (une fonctionnelle) et le troisième étage comprend deux lagunes de finition (une fonctionnelle). Les caractéristiques des différentes lagunes sont regroupées dans le tableau 11 :

Tableau 11 : Principales caractéristiques des lagunes.

Caractéristiques	1 ^{ère} étage	2 ^{ème} étage	3 ^{ème} étage
Volume d'un bassin (m ³)	85200	113600	74027
Surface d'un bassin (ha)	2,4	4,1	4,9
Profondeur d'un bassin (m)	3,5	2,8	1,5
Temps de séjours (jours)	05	03	02
Nombre d'aérateurs	12	07	-

► Les lagunes d'aération (Figure 17) assurent la dégradation de la matière organique grâce à un apport artificiel d'oxygène fourni par les aérateurs de surface qui fonctionnent à raison de 13 h/j. Cette aération artificielle favorise le développement des microorganismes qui dégradent la matière organique et assimilent les nutriments.

► La lagune de finition assure la séparation des phases eaux épurées et boues et une amélioration des rendements d'épuration [207].



Figure 17: Lagune d'aération.

L'eau traitée au niveau de la STEP et les eaux de drainage sont transportées séparément (Figure 18) vers sebkhet Sefioune en vue d'une réutilisation ultérieure en irrigation.



Figure 18 : Canales de transport des eaux usées (à gauche) et des eaux de drainage (à droite).

❸ **Un traitement des boues :** les lagunes doivent être régulièrement curées afin d'éviter les odeurs et la dégradation du traitement par le dépôt des boues. En effet, le curage d'une lagune devient obligatoire quand le volume occupé par les boues se rapproche de 25 % du volume totale de la lagune. La fréquence de curage programmée dans ce projet est d'une fois tous les trois ans. Les boues collectées seront transportées vers onze (11) lits de séchage (Figure 19) où l'évaporation naturelle couplée à un système de drainage favorise l'évacuation de l'eau extraite avec les boues. Cette eau sera évacuée en tête de la STEP par l'intermédiaire d'un poste de refoulement.



Figure 19 : Lits de séchage.

A l'issue de se séchage, les boues seront mise en décharge ou épandues sur des cultures pour lesquelles elles constituent un amendement organique intéressant.

II-Matériels et méthodes

Ce que d'autres ont réussi, on peut toujours le réussir.

Antoine De Saint-Exépur.

La partie expérimentale de ce travail a été réalisée dans les laboratoires des établissements suivants : l'Université Kasdi Merbah Ouargla, l'Université de Bejaia, la station de traitement des eaux (Ouargla) et l'algérienne des eaux (Ouargla).

II.1-Appareillage

Les appareils employés dans cette partie expérimentale sont :

- ▶ Une balance type KERN.
- ▶ Une étuve type MEMMERT.
- ▶ Une plaque chauffante combinée Type FALC.
- ▶ Un agitateur type FALC.
- ▶ Un broyeur type KARL KOLB (0.2 à 2 mm).
- ▶ Un four type SELECT-HORN.
- ▶ Une unité de filtration sous vide type SARTORIUS.
- ▶ Un thermostat LT 200 type HACH LANGE (37 à 150 °C).
- ▶ Une armoire thermostatique type WTW (10 à 40 °C).
- ▶ Un capteur de pression type WTW.
- ▶ Un pH mètres type HANNA HI4221.
- ▶ Un oxymètre type WTW.
- ▶ Un Spectrophotomètre DR 2800 type HACH LANGE : l'analyse par cet appareil nécessite la mise en œuvre préliminaire d'une réaction colorée spécifique de l'élément recherché. Elle s'appuie sur le principe que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ laisse passer une fraction de la lumière incidente ; la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché comme le montre la loi de Beer – Lambert :

$$DO = \log I / I_0 = \epsilon.l.C$$

(équation 20)

- **DO** : densité optique.
- **I₀** et **I** : intensité du faisceau de lumière à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence (W/cm²).
- **ε** : coefficient d'extinction molaire (l/mg cm ou l/mole cm).
- **l** : épaisseur de la cellule de référence (cm).
- **C** : concentration de l'élément recherché (mg/l ou mol/l) [2; 100].

► **Spectrophotomètre à absorption atomique** type THERMOELECTRON CORPORATION : le principe de fonctionnement de cet appareil repose sur le fait que les atomes d'un plasma obtenu par excitation thermique peuvent absorber des radiations de longueur d'onde spécifiques. Le retour de ces atomes excités à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'une radiation dont la longueur d'onde est spécifique à l'élément recherché et dont l'intensité est directement proportionnelle à sa concentration d'après la loi de Beer - Lambert [2; 100].

► **Quantachrome Novawin 2** : les mesures effectuées avec cet appareil reposent sur l'hypothèse de la formation de multicouches de molécules sur la surface d'un adsorbant. Le traitement théorique de cette hypothèse connue actuellement sous le nom de la méthode BET a été proposé par Brunauer, Emmett et Teller entre les années 1938 et 1940.

Les résultats de cette étude ont montré que le volume du gaz adsorbé **V** sous une pression **P** est donné par la relation suivante :

$$P / V (P_0 - P) = [C - 1 / V_m C] P / P_0 + 1 / V_m C \quad (\text{équation 21})$$

- **V** : volume de gaz réduit aux conditions standards (P,T) (cm³),
- **V_m** : volume nécessaire pour couvrir la totalité de l'adsorbant d'une monocouche de gaz dans les conditions standards (P, T) (cm³),
- **P₀** : pression de vapeur saturante à la température de l'expérience T (Pa),
- **C** : constante qui dépend de la température, de l'énergie de formation de la première couche **E_{ad}** et de l'énergie de liquéfaction de l'adsorbant **E_{liq}** :

$$C = \text{Exp} (E_{ad} - E_{liq} / RT)$$

L'équation de BET donne de bons résultats en accord avec l'expérience dans le domaine de pression relative compris entre 0.05 et 0.35 [112].

II.2-Produits chimiques

Les produits chimiques employés dans cette étude sont répertoriés dans le tableau 12 :

Tableau 12 : Liste des produits chimiques.

Nom	Formule chimique	Origine
Chlorure de potassium	KCl	MERCK
Nitrate de plomb	Pb(NO ₃) ₂	MERCK
Nitrate de cadmium	Cd(NO ₃) ₂	MERCK
Nitrate d'argent	AgNO ₃	MERCK
Hydroxyde de sodium	NaOH	MERCK
Hydroxyde de potassium	KOH	MERCK
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	MERCK
- LCK 314 : gamme (15 à 150 mg/l DCO)	-	HACH LANGE
- LCK 114 : gamme (150 à 1000 mg/l DCO)	-	HACH LANGE
Inhibiteur de nitrification	C ₄ H ₈ N ₂ S	WTW
- LCK 303 : gamme (2 à 47 mg/l N-NH ₄ ⁺)	-	HACH LANGE
- LCK 302 : gamme (47 à 130 mg/l N-NH ₄ ⁺)	-	HACH LANGE

II.3-Echantillonnage

II.3.1-Echantillonnage des eaux

Le prélèvement d'un échantillon d'eau conditionne les résultats analytiques et l'interprétation qui en sera donnée. A cet effet, l'échantillon doit être homogène représentatif et obtenu sans que ses caractéristiques soient altérées.

► **Localisation des points de prélèvement** : les points de prélèvements choisis dans cette étude sont :

- L'entrée de la station d'épuration de la région de Ouargla pour l'analyse des paramètres de pollution (DCO, DBO₅, NH₄⁺ et O₂ dissous) et des métaux lourds toxiques (Hg, Pb, Cd et Ag).
- La sortie de la station d'épuration de la région de Ouargla pour l'analyse des paramètres de pollution.

► **Période de prélèvement** : des prélèvements quotidiens ont été effectués du 13 juillet 2009 au 13 juillet 2010 pour l'analyse des paramètres de pollution¹⁹.

Les trois échantillons relatifs à l'analyse des métaux lourds toxiques ont été prélevés le 01 juillet 2010.

► **Mode de prélèvement** : le prélèvement des échantillons est facilité par l'emploi d'un échantillonneur automatique (Figure 20) qui fournit un prélèvement de 200 ml par heure. Après 24 heures l'ensemble des flacons fermés et étiquetés sont transportés au laboratoire pour former un échantillon représentatif par mélange.



Figure 20 : Echantillonneur moyen.

II.3.2-Echantillonnage des dattes

- **Lieux de récolte** : dans le but d'obtenir un échantillon représentatif de la région d'étude, les dattes ont été récoltées de trois zones différentes : Ouargla, Hassi Ben Abdellah et Ngoussa.
- **Période et stade de récolte** : Septembre 2009, où les dattes sont en stade de maturation.

¹⁹ La majeure partie de ces analyses a été réalisée au niveau de la STEP par les ingénieurs de laboratoires et les étudiants dans le cadre de la préparation de projets de fin d'études sous ma direction. Pour mener ce travail à terme et pouvoir exploiter les résultats relatifs à tous les paramètres, certaines analyses (par manque de réactif) ont été effectuées au niveau du laboratoire de l'AGE à Ouargla.

II.4-Techniques d'analyse des eaux

II.4.1-Mesure de la DCO : la mesure de ce paramètre consiste à :

- Ajouter le réactif DCO à 2 ml de l'échantillon disposé dans un tube,
- Agiter et placer le tube fermé dans le thermostat puis chauffer l'échantillon jusqu'à 148 °C pendant 2 heures,
- Refroidir l'échantillon à l'air libre pendant 15 minutes afin que la température atteigne 18 à 20 °C,
- Placer le tube dans le spectrophotomètre DR 2800 et lire la teneur de la DCO en mg/l.

II.4.2-Mesure de la DBO₅ : la mesure de la DBO₅ nécessite la connaissance des informations regroupées dans le tableau 13 :

Tableau 13 : Conditions de mesure de la DBO₅.

DCO (mg /l) x 0,8	Volume (ml)	Facteur de dilution	Inhibiteur de nitrification (gouttes)
0 – 40	432	1	10
40 – 80	365	2	10
80 – 200	250	5	5
200 – 400	164	10	5
400 – 800	97	20	3
800 – 2000	43,5	50	3
2000 – 4000	22,7	100	1

Les échantillons préalablement filtrés sur un filtre de 0.45 µm sont disposés dans des flacons bruns de 510 ml auxquels sont ajoutés deux capsules d'hydroxyde de sodium (pour absorber le CO₂ dégagé par les microorganismes) et quelques gouttes de l'inhibiteur de nitrification. Ces flacons sont ensuite connectés par leurs bouchons aux capteurs de pression.

L'incubation des échantillons dans l'obscurité à 20 °C dans une armoire thermostatique pendant cinq jours (05) produit une dépression proportionnelle à la quantité d'oxygène consommée. Cette différence de pression est convertie en DBO₅ (mg/l) une fois multipliée par le facteur de dilution.

II.4.3-Mesure de l'oxygène dissous : cette mesure consiste en l'introduction de l'électrode de mesure dans l'eau à analyser et la lecture de la concentration de l'oxygène dissous qui s'affiche sur l'oxymètre exprimée en mg/l.

II.4.4-Mesure de l' NH_4^+ : l'évaluation de la quantité d'ammonium consiste à :

- Ajouter le réactif NH_4^+ à 0.2 ml de l'échantillon disposé dans un tube,
- Agiter et refroidir l'échantillon à l'air libre pendant 15 minutes,
- Placer le tube dans le spectrophotomètre DR 2800 et lire la teneur de l' NH_4^+ en mg/l.

II.4.5-Dosage des métaux lourds toxiques : la spectrophotométrie à absorption atomique (S.A.A) a été choisie pour le dosage des métaux lourds toxiques en raison de sa simplicité, précision, rapidité, reproductibilité et sélectivité. Elle convient au dosage des métaux recherchés en solutions aqueuses et ceux même à l'état de traces [100; 222].

Les échantillons préalablement filtrés sur un filtre de 0.45 μm sont analysés conformément aux conditions opératoires présentées dans le tableau 14 :

Tableau 14 : Conditions d'analyses des métaux lourds toxiques par S.A.A.

Métal	Type de flamme	Longueur d'onde (nm)
Mercure	Air- H_2C_2	253.7
Plomb	Air- H_2C_2	217
Cadmium	Air- H_2C_2	228.8
Argent	Air- H_2C_2	328.1

II.5-Préparation des charbons actifs

II.5.1-Traitement des noix : le traitement des noix comporte les opérations suivantes :

- **Lavage :** les noix sont laissées bouillir dans l'eau distillée pendant 20 minutes. Cette opération est répétée cinq (05) fois.
- **Séchage :** les noix sont séchées à l'étuve à une température de 120 °C pendant 15 heures [108].
- **Broyage :** les noix sont broyées avec un mortier afin de faciliter l'emploi du broyeur KARL KOLB avec un tamis de 1 mm de diamètre.
- **Conservation :** les noix broyées sont conservées dans des bocaux en verre fermés hermétiquement.

II.5.2-Carbonisation des noix : les noix de dattes broyées sont carbonisées dans un four où la température est augmentée graduellement de 350 à 450 °C. Le temps de carbonisation dépend éventuellement de la quantité de matière employée et est de l'ordre de 90 secondes par gramme de noix sèches.

Le tamisage du charbon obtenu a montré que le diamètre de ses particules est compris entre 0.125 et 0.5 mm. La fraction dont le diamètre est inférieur à 0.125 mm ne dépasse pas les 0.2 % du charbon total c'est pour cette raison qu'elle a été exclue de cette étude.

II.5.3-Activation chimique du charbon

II.5.3.1-Choix des produits d'activation : l'activation chimique du charbon génère un rejet liquide provenant des opérations de lavage. Ce dernier ne doit en aucun cas présenter une menace ni pour le milieu récepteur ni pour le procédé de traitement une fois injecté dans la chaîne d'épuration. Ainsi trois agents d'activation ont été employés :

- Un sel : **KCl**;
- Une base : **KOH**;
- Un acide : **H₃PO₄**.

II.5.3.2-Choix du taux d'activation : le tableau 15 regroupe les conditions d'activation ayant prouvés des différences significatives lors de la caractérisation des charbons actifs.

Tableau 15 : Conditions d'activation du charbon.

Origine du charbon	Agent d'activation	Taux d'activation (%)
Noix de dattes carbonisées	KCl	20
	KCl	40
	KCl	80
	KCl	120
	KOH	10
	KOH	20
	KOH	50
	KOH	70
	H ₃ PO ₄	25
	H ₃ PO ₄	50
	H ₃ PO ₄	90
	H ₃ PO ₄	140

II.5.3.3-Mode d'activation : les noix carbonisées (10 g) sont imprégnées à température ambiante avec les solutions (60 ml) des agents d'activation précédemment choisis durant 2 heures [89; 223]. Une fois filtrés les charbons activés sont lavés à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre puis séchés à l'étuve à une température de 120 °C pendant 24 heures. Les charbons actifs obtenus sont conservés dans des flacons fermés hermétiquement jusqu'au moment de l'emploi où il est préférable de les sécher à l'étuve à 120 °C pendant 4 heures [2].

II.6-Techniques de caractérisation texturale des charbons actifs

En vue de la caractérisation texturale des charbons actifs élaborés, six (06) paramètres sont déterminés :

► **La surface spécifique S_{BET} (m^2/g) et le volume total des pores V_t (cm^3/g) :** la mesure de ces grandeurs au moyen du quantachrome Novawin 2 passe par deux étapes principales :

❶ La préparation des échantillons : consiste en la désorption d'une masse de charbon actif comprise entre **0.3349** et **0.3506** g des impuretés absorbées par un chauffage à **150 °C** sous un vide poussé de 10^{-4} Pa durant **5 à 8** heures ;

❷ La mesure proprement dite : consiste à déterminer à **77 K** la quantité de l'azote adsorbée sur la surface disponible. Cette grandeur sera employée ultérieurement pour la détermination des paramètres demandés. On suppose dans cette mesure que l'adsorption de l'azote produit d'abord un film monomoléculaire sur toute la surface du charbon avant qu'ils ne se produisent des couches multimoléculaires ou la loi de BET est appliquée aisément.

► **Le diamètre approximatif des pores D (nm) :** est estimé au moyen de l'équation suivante [224] :

$$D = 4 V_t / S_{BET} \quad (\text{équation 22})$$

► **La porosité :** la mesure de la porosité consiste à mettre dans une éprouvette, une masse de charbon actif m_1 équivalente à un volume V_1 de 1 ml à laquelle est ajouté du méthanol jusqu'à atteindre, un volume totale V_{total} de 2 ml correspondant à une masse totale m_t . La porosité est calculée au moyen de l'équation suivante :

$$\varepsilon (\%) = [((m_t - m_1) / \rho_{\text{méthanol}} - V_2) / V_{total}] \times 100 \quad (\text{équation 23})$$

- $V_2 = V_{total} - V_1 = 1$ ml
- $\rho_{\text{méthanol}}$: masse volumique du méthanol [40; 107].

► **La masse volumique apparente ρ_a (g/cm^3)** : cette grandeur est mesurée en disposant dans une éprouvette graduée, une masse d'un charbon actif m_c (g) jusqu'à occuper un volume V_T (cm^3). Une fois pesée la masse volumique apparente est calculée par l'équation suivante [225; 226] :

$$\rho_a = m_c / V_T \quad (\text{équation 24})$$

► **La masse volumique réelle ρ_R (g / cm^3)** : connaissant la masse volumique apparente et la porosité, la densité réelle est calculée comme suit [107; 109] :

$$\rho_R = \rho_a / (1 - \varepsilon) \quad (\text{équation 25})$$

II.7-Adsorption statique des métaux lourds toxiques sur charbon actif

II.7.1-Préparation des solutions tests

Sur la base des travaux antérieurs sus référenciés nous avons récapitulés les produits chimiques préférentiellement employés pour la préparation des solutions des métaux lourds toxiques dans le tableau 16 :

Tableau 16 : Produits chimiques employés pour la préparation des solutions des métaux lourds toxiques

Métal	Réactifs
Pb²⁺	Pb(NO ₃) ₂
	PbCl ₂
Cd²⁺	Cd(NO ₃) ₂
	CdCl ₂
	CdSO ₄
Ag⁺	AgNO ₃

Source : [227 - 231].

Dans notre cas, les nitrates métalliques ont été employés pour la préparation des solutions mères (1000 mg/l). Les solutions relatives à chaque étape : 5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l, 30 mg/l, 40 mg/l et 50 mg/l sont préparées par dilution.

Les pH des solutions sont ajustées avec une solution de HCl (0.1 M) et une solution de NaOH (0.1 M) ajoutées goutte à goutte au moyen d'une micropipette [89; 146].

II.7.2-Essais d'adsorption

Cette étude fondamentale consiste à l'estimation de l'effet de certains paramètres sur le processus d'adsorption des métaux lourds toxiques sur un charbon actif approprié. Les paramètres étudiés dans ce cas sont :

- ▶ Le pH,
- ▶ Le temps de contact,
- ▶ La température,
- ▶ La concentration initiale du métal.

Les essais d'adsorption sont réalisés conformément aux conditions opératoires présentés dans le tableau 17 :

Tableau 17 : Conditions opératoires des essais d'adsorption.

Paramètres étudié	Conditions opératoires	
pH	pH	2, 5, 6, 8 et 10
	Volume de la solution (ml)	20
	Concentration initiale du métal (mg/l)	50
	Masse du charbon actif (g)	0,1
	Temps de contact (min)	1440
	Température (°C)	25
	Vitesse d'agitation (tr/min)	50
Temps de contact	pH	optimal
	Volume de la solution (ml)	20
	Concentration initiale du métal (mg/l)	50
	Masse du charbon actif (g)	0,1
	Temps de contact (min)	05 – 1440
	Température (°C)	25
	Vitesse d'agitation (tr/min)	50
Température	pH	optimal
	Volume de la solution (ml)	20
	Concentration initiale du métal (mg/l)	50
	Masse du charbon actif (g)	0,1
	Temps de contact (min)	optimal
	Température (°C)	25, 35, 45 et 60
	Vitesse d'agitation (tr/min)	50
Concentration initial du métal	pH	optimal
	Volume de la solution (ml)	20
	Concentration initiale du métal (mg/l)	5, 10, 20, 30, 40 et 50
	Masse du charbon actif (g)	0,1
	Temps de contact (min)	optimal
	Température (°C)	optimale
	Vitesse d'agitation (tr/min)	50

A l'issue de chaque essai, l'analyse des filtrats au moyen du spectrophotomètre à absorption atomique permet la détermination de la concentration résiduelle du métal étudié (C_e).

La quantité de métal adsorbée par unité de masse de charbon actif est calculée par la formule suivante :

$$q = (50 - C_e) \cdot 0.02 / 0.1 \quad (\text{équation 26})$$

Les résultats sont également exprimés en pourcentage d'élimination [14] :

$$P = (50 - C_e) / 50 \quad (\text{équation 27})$$

Ces résultats sont exploités pour l'étude de l'équilibre et de la cinétique d'adsorption.



Chapitre 3

Résultats et discussions

On ne peut, je ne crois, rien connaître par la simple science. C'est un instrument trop exact et trop dur. Le monde a milles tendresses dans lesquelles il faut se plier pour les comprendre avant de savoir ce que représente leur somme.

J.Giono.

I- Problématique des eaux polluées dans la cuvette de Ouargla.

I.1-Approche de la qualité des eaux usées urbaines de la cuvette de Ouargla

Les résultats de l'analyse des eaux usées urbaines prélevées à l'entrée de la STEP sont présentés dans le tableau 18 :

Tableau 18 : Résultats de l'analyse des eaux usées urbaines de la cuvette de Ouargla.

Mois	Paramètres de pollution			
	DCO (mg/l)	DBO ₅ (mg/l)	O ₂ dissous (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)
Juillet 2009	260	71	0,46	0,052
Aout 2009	255	51	0,48	0,048
Septembre 2009	278	86	0,38	0,067
Octobre 2009	220	73	0,64	0,033
Novembre 2009	153	64	0,93	0,052
Décembre 2009	152,40	113,48	0,94	0,053
Janvier 2010	225,56	127,14	0,61	0,060
Février 2010	191,31	69,06	0,76	0,034
Mars 2010	180,43	70	0,81	0,037
Avril 2010	207,19	72,73	0,69	0,032
Mai 2010	362,81	103,13	0,72	0,202
Juin 2010	237,45	150	0,55	0,038

La comparaison des résultats obtenus avec la grille de classification des eaux (Tableau 01) permet de tirer les conclusions suivantes :

► Les teneurs moyennes de la DCO montrent que les eaux usées urbaines de la région d'étude présentent **une pollution très importante** courant l'année avec un minimum de 152,40 mg/l au mois de décembre et un maximum de 362,81 mg/l au mois de mai.

► Les teneurs moyennes de la DBO₅ affirment que les eaux usées urbaines présentent également **une pollution très importante** courant l'année avec un minimum de 51 mg/l au mois d'aout et un maximum de 127,14 mg/l au mois de janvier.

► Les concentrations moyennes de l'O₂ dissous montrent que ces eaux usées présentent **une pollution importante** courant l'année avec un minimum de 0,38 mg/l au mois de septembre et un maximum de 0,94 mg/l observé au mois de décembre.

► Les faibles concentrations moyennes de l'NH₄⁺ montrent que ces eaux usées ne présentent **aucune pollution significative** courant l'année à l'exception du mois de mai ou **une pollution modérée** a été observée. Les concentrations enregistrées varient d'un minimum de 0,032 mg/l au mois d'avril à un maximum de 0,202 mg/l au mois de mai.

A travers ces analyses, il s'avère que les eaux usées de la région d'étude sont caractérisées par une pollution importante à très importante courant l'année, elles sont de ce fait de qualité mauvaise à très mauvaise.

I.2-Approche de la qualité des eaux traitées au niveau de la STEP

Les résultats de l'analyse des eaux usées traitées prélevées à la sortie de la STEP sont présentés dans le tableau 19 :

Tableau 19 : Résultats de l'analyse des eaux traitées à la sortie de la STEP.

Mois	Paramètres de pollution			
	DCO (mg/l)	DBO ₅ (mg/l)	O ₂ dissous (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)
Juillet 2009	205	28	4,47	0,033
Aout 2009	94	24	5,10	0,034
Septembre 2009	54	16	3,66	0,032
Octobre 2009	43	19	6,48	0,042
Novembre 2009	41	23	4,35	0,033
Décembre 2009	44,70	36,36	4,28	0,033
Janvier 2010	47,54	38,25	6,13	0,037
Février 2010	39,82	8,67	6,53	0,042
Mars 2010	42,53	10,91	6,62	0,039
Avril 2010	47,25	13,90	6,30	0,043
Mai 2010	62,94	26,06	4,66	0,261
Juin 2010	49,37	53,80	6,53	0,039

► Les teneurs moyennes de la DCO varient de 39,82 mg/l au mois de février à 205 mg/l au mois de juillet. Ainsi les eaux traitées présentent :

- **Une pollution très importante** au mois de juillet et aout.
- **Une pollution nette** au mois de février.
- **Une pollution importante** les mois restants de l'année.

► Les teneurs moyennes de la DBO₅ varient de 8,67 mg/l au mois de février à 53,80 mg/l au mois de juin. Ainsi les eaux épurées présentent :

- **Une pollution très importante** au mois de janvier, mai, juin, juillet et décembre.
- **Une pollution importante** au mois de mars, avril, aout, septembre, octobre et novembre.
- **Une pollution nette** au mois de février.

► Les concentrations moyennes de l'O₂ dissous varient de 3,66 mg/l au mois de septembre à 6,62 mg/l au mois de mars. Ainsi les eaux traitées présentent :

- **Une pollution nette** au mois de mai, juillet, septembre, novembre et décembre.
- **Une pollution modérée** les mois restants de l'année.

► Les concentrations de l'NH₄⁺ fluctuent entre 0,032 mg/l au mois de septembre et 0,261 mg/l au mois de mai. A cet effet, les eaux traitées ne présentent aucune pollution significative courant l'année à l'exception du mois de mai ou une pollution modérée a été signalée.

A travers ces analyses, on remarque que les eaux traitées présentent toujours une pollution modérée à très importante courant l'année, soit une qualité assez bonne à très mauvaise en été, en hiver et au printemps et une qualité assez bonne à mauvaise en automne.

La persistance de la pollution des eaux peut être attribuée à :

- L'inefficacité du lagunage aéré due à l'absence d'un traitement physico chimique (traitement primaire) indispensable en aval des bassins de lagunage²⁰ et à l'existence de grande quantité d'algues productrice d'oxygène par photosynthèse et d'ammonium par dégradation,
- La possibilité d'existence de substances toxiques (en particulier les métaux lourds) dans la charge polluante menaçant la faune responsable du lagunage aéré,
- L'incompatibilité du procédé de traitement avec la nature de l'eau.

La vérification de ces hypothèses fera l'objet des développements ci-après.

²⁰ La vérification de cette hypothèse est techniquement impossible car il faut apporter des modifications au niveau du schéma de traitement appliqué au niveau de la STEP.

I.3-Etude de l'efficacité du lagunage aéré appliqué au niveau de la STEP

La détermination des rendements de traitement relatifs à chaque paramètre (Tableau 20) a montré que l'application exclusive du lagunage aérée aux eaux usées de la région d'étude assure :

- L'élimination de 21,15 à 82,65 % de la DCO;
- L'élimination de 52,94 à 87,44 de la DBO₅;
- L'augmentation de 355,32 à 1087,27 % de l'O₂ dissous. Cette augmentation peut être expliquée par l'aération artificielle employée au niveau de la STEP et/ou par l'action photosynthétique des algues qui se sont développées en grandes quantités dans les bassins d'aérations du deuxième étage et le bassin de finition [48];
- L'élimination de 29,17 à 52,24 % d'NH₄⁺.
- L'augmentation de l'NH₄⁺ de 2,63 à 34,37 % observée pendant le mois d'octobre et la période allant du mois de février jusqu'au mois de juin peut être attribuée à la dégradation des algues formés en excès dans les bassins du deuxième étage et le bassin de finition [48].

Tableau 20: Rendement de traitement par lagunage aéré.

Mois	Rendement de traitement (%)			
	DCO	DBO ₅	O ₂ dissous	NH ₄ ⁺
Juillet 2009	21,15	60,56	-871,74	36,54
Aout 2009	63,14	52,94	-962,50	29,17
Septembre 2009	80,57	81,39	-863,16	52,24
Octobre 2009	80,45	73,97	-912,50	-27,27
Novembre 2009	73,20	64,06	-367,74	36,54
Décembre 2009	70,67	67,96	-355,32	37,73
Janvier 2010	78,92	69,91	-904,92	38,33
Février 2010	79,18	87,44	-759,21	-23,53
Mars 2010	76,43	84,41	-717,28	-5,40
Avril 2010	77,19	80,79	-813,04	-34,37
Mai 2010	82,65	74,73	-547,22	-29,21
Juin 2010	79,21	64,13	-1087,27	-2,63

Malgré ces rendements remarquablement élevés, l'application de ce procédé biologique est loin de donner les performances souhaitées.

I.4-Mise en évidence de métaux lourds

Les résultats de l'analyse des métaux lourds toxiques de trois échantillons d'eaux usées prélevés à l'entrée de la station d'épuration sont présentés dans le tableau 21 :

Tableau 21 : Résultats de l'analyse des métaux lourds toxiques des eaux usées de la cuvette de Ouargla.

Métal	Echantillons			Moyenne
	Echantillon N°1	Echantillon N°2	Echantillon N°3	
Mercure (mg/l)	-	-	-	-
Plomb (mg/l)	4,63	4,73	4,81	4,72 ± 0,07
Cadmium (mg/l)	3,42	3,50	4,82	3,91 ± 0,64
Argent (mg/l)	1,81	1,83	2,15	1,93 ± 0,15

Les résultats des analyses dévoilent :

- ▶ L'absence du mercure dans les eaux usées de la région d'étude ou son existence à une concentration inférieure à la limite de détection du spectrophotomètre à absorption atomique employé.
- ▶ La présence du plomb à des concentrations variant de 4,63 à 4,81 mg/l, soit une moyenne de 4,72 mg/l. l'existence de cet élément peut être attribuée à :
 - La corrosion des canalisations d'eau;
 - L'emploi des pigments, des peintures anticorrosives et des produits phytosanitaires, les insecticides en particuliers [87 - 89];
 - L'atmosphère contaminée par les dérivés de plomb employés comme additifs pour améliorer la qualité des carburants [45; 75];
 - La dissolution des minerais constitutifs des différentes formations géologiques par la suite d'un contact prolongé avec les eaux.
- ▶ L'existence du cadmium à des concentrations variant de 3,42 à 4,82 mg/l, soit une moyenne de 3,91 mg/l. la source de cet élément si elle est naturelle, elle est en relation

étroite avec le plomb auquel ce métal est toujours associé. Les produits phytosanitaires peuvent constituer une source importante de ce métal dans l'eau [90; 91];

- La présence de l'argent à des concentrations variant de 1,81 à 2,15 mg/l, soit une moyenne de 1,93 mg/l. L'argent peut provenir de l'emploi de fongicides [74; 75] et de la dissolution des minerais spécialement ceux composés de plomb auquel l'argent est toujours associé.

Notons que, les sources d'émissions des métaux lourds proposés ne sont que hypothétiques. L'exactitude de ces hypothèses, l'existence d'autres sources d'émissions ainsi que le taux de leurs contributions dans la pollution produite et par conséquent dans la réduction des performances du procédé de traitement mis en place au niveau de la station d'épuration ne sont pas pris en charge par la présente étude mais méritent d'être affinées par d'autres travaux.

I.5-Choix du procédé de traitement des eaux usées urbaines

La détermination du traitement à appliquer pour une eau dépend de sa biodégradabilité. Dans notre cas, un degré de biodégradabilité mensuel **K** a été calculé en vue de choisir le procédé de traitement le plus adéquat aux spécificités des eaux usées de la région d'étude comme sus présenté dans le tableau 22 :

Tableau 22 : Type de traitement convenable pour les eaux usées urbaines

Mois	K	Type de traitement
Juillet 2009	3,66	traitement physico-chimique
Aout 2009	5	traitement physico-chimique
Septembre 2009	3,23	traitement physico-chimique
Octobre 2009	3,01	traitement physico-chimique
Novembre 2009	2,39	traitement biologique avec adaptation de souches
Décembre 2009	1,30	traitement biologique
Janvier 2010	1,77	traitement biologique
Février 2010	2,77	traitement biologique avec adaptation de souches
Mars 2010	2,58	traitement biologique avec adaptation de souches
Avril 2010	2,85	traitement biologique avec adaptation de souches
Mai 2010	3,52	traitement physico-chimique
Juin 2010	1,58	traitement biologique

Il apparaît clairement à travers le tableau, que la dépollution des eaux usées de la région d'étude nécessite l'application de trois types de traitements :

- ▶ Un traitement biologique aux mois de janvier, juin et décembre.
- ▶ Un traitement biologique avec adaptation de souches aux mois de février, mars, avril et novembre.
- ▶ Un traitement physico-chimique aux mois de mai, juillet, août, septembre et octobre.

Etant donné que les eaux usées de la cuvette de Ouargla sont contaminées par trois métaux lourds toxiques non biodégradables, aucun schéma de traitement ne peut être mis en place sans leur élimination. Le développement d'un procédé d'adsorption de ces métaux lourds sur un charbon actif à base de noix de dattes de la variété *Ghars* est une solution de choix en faveur de l'environnement. L'activation chimique met à notre disposition une série de charbons actifs dont le plus approprié pour le traitement de la pollution métallique en question sera trié après la caractérisation texturale détaillée dans la partie suivante.

II-Caractérisation textural des charbons actifs.

II.1-Caractéristiques texturales des noix de dattes broyées de la variété *Ghars*

Les caractéristiques texturales des noix de dattes broyées ayant servie de précurseurs pour l'élaboration de 12 charbons actifs sont les suivantes :

- Une surface spécifique $S_{BET} = 7,324 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Un volume total des pores $V_t = 0,0012 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- Un diamètre approximatif des pores $D = 0,6554 \text{ nm}$.
- Une porosité $\varepsilon = 0,1357$.
- Une masse volumique apparente $\rho_a = 0,7512 \text{ g/cm}^3$.
- Une masse volumique réelle $\rho_R = 0,8691 \text{ g/cm}^3$.

II.2-Caractéristiques texturales des noix carbonisées : effet de la carbonisation

La carbonisation des noix de dattes broyées a été réalisée avec beaucoup de soins afin de pouvoir déterminer la température de carbonisation qui dans ce cas est de **450 °C**.

Les caractéristiques texturales des noix de dattes carbonisées ainsi que le taux de variation relative à chaque paramètre par rapport au précurseur (noix de dattes broyées) sont présentés dans le tableau 23 :

Tableau 23 : Caractéristiques texturales des noix carbonisées

Paramètres	Noix carbonisées	Taux de variation (%)
surface spécifique S_{BET} (m^2/g)	8,363	14,19
Volume total des pores V_t (cm^3/g)	0,0015	25
Diamètre approximatif des pores D (nm)	0,7174	9,46
Porosité ε	0,4089	201,33
Masse volumique apparente ρ_a (g/cm^3)	0,5174	- 31,12
Masse volumique réelle ρ_R (g/cm^3)	0,8753	0,71

La carbonisation à 450 °C a permis l'élimination de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de certains hydrocarbures légers tel que le méthane de la

masse du précurseur [169]. Elle s'est traduite par une réduction de la masse volumique apparente et par conséquent, une augmentation de la masse volumique réelle, du volume total des pores, de la porosité, de la surface spécifique et bien entendu du diamètre approximatif des pores du charbon (Figure 21).

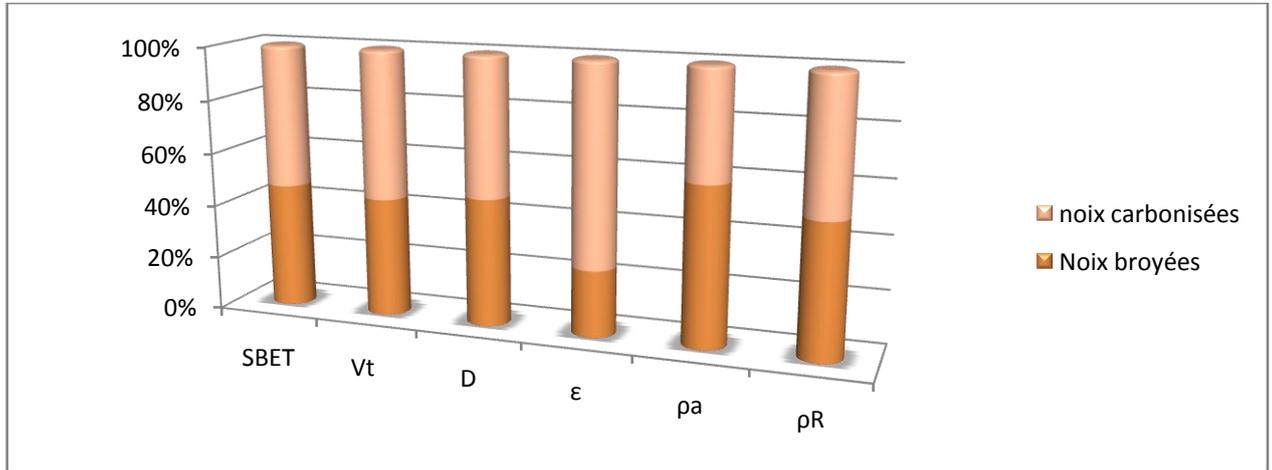


Figure 21 : Effet de la carbonisation sur la texture des noix de dattes broyées.

En termes de chiffres la carbonisation assure :

- ➡ Une augmentation de la surface spécifique de 14,19 %;
- ➡ Une augmentation du volume total des pores de 25 %;
- ➡ Un accroissement du diamètre approximatif des pores de 9,46 %;
- ➡ Une augmentation de la porosité de 201,33%;
- ➡ Une diminution de la masse volumique apparente de 31,12 %;
- ➡ Une augmentation de la masse volumique réelle de 0,71%.

II.3- Caractérisation texturale des charbons actifs : effet de l'activation chimique

Un agent d'imprégnation diminue la formation des produits goudronneux et les liquides pouvant obstruer les pores et inhiber le développement de la structure poreuse du charbon actif [169].

L'emploi de trois agents d'activation à des taux variables a généré des effets similaires avec des intensités plus ou moins différentes. La dissolution des substances qui n'ont pas été éliminées dans la phase carbonisation a provoqué la diminution de la masse volumique

apparente, l'augmentation de la masse volumique réelle, du volume total et du diamètre approximatif des pores ainsi que le développement de la porosité et de la surface spécifique.

II.3.1-Effet de l'activation avec le KCl

L'activation chimique avec du KCl à des taux variant de 20 à 120 % (Tableaux 24 à 29 et Figures 22 à 27) a provoqué des effets remarquablement positifs sur la texture des noix carbonisées. Ces effets comparables à ceux provoqués par les acides considérés comme étant les agents d'activation les plus puissants se voient à travers les observations suivantes :

- Une augmentation de la surface spécifique de 508,99 à 620,47 % ;
- Une augmentation du volume total des pores de 966,66 à 1175 % ;
- Une augmentation du diamètre approximatif des pores qui sont de type micropores de 75,14 à 76,96 % ;
- Une augmentation de la porosité de 287,69 à 329,33% ;
- Une diminution de la masse volumique apparente de 36,33 à 40 % ;
- Une augmentation de la masse volumique réelle de 16,13 à 24,24 % .

Tableau 24 : Effet de l'activation avec du KCl sur la surface spécifique.

Charbons actifs	S_{BET} (m^2/g)	Taux de variation (%)
CA-KCl-20	44,603	508,99
CA-KCl-40	48,658	564,36
CA-KCl-80	52,713	619,73
CA-KCl-120	52,767	620,47

Figure 22 : Effet de l'activation avec du KCl sur la surface spécifique.

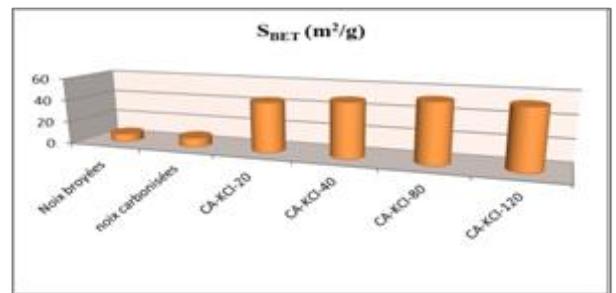


Tableau 25 : Effet de l'activation avec du KCl sur le volume total des pores.

Charbons actifs	V_t (cm^3/g)	Taux de variation (%)
CA-KCl-20	0,0128	966,66
CA-KCl-40	0,0140	1066,66
CA-KCl-80	0,0152	1166,66
CA-KCl-120	0,0153	1175

Figure 23 : Effet de l'activation avec du KCl sur le volume total des pores.

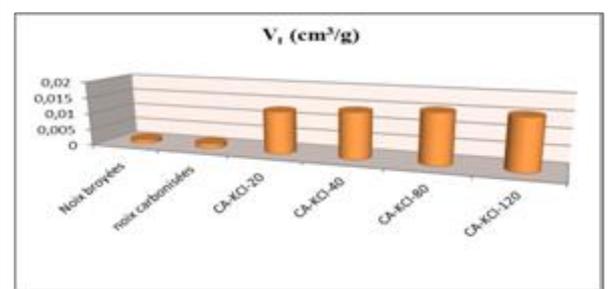


Tableau 26 : Effet de l'activation avec du KCl sur le diamètre approximatif des pores.

Charbons actifs	D (nm)	Taux de variation (%)
CA-KCl-20	1,1479	75,14
CA-KCl-40	1,1509	75,60
CA-KCl-80	1,1534	75,98
CA-KCl-120	1,1598	76,96

Figure 24: Effet de l'activation avec du KCl sur le diamètre approximatif des pores.

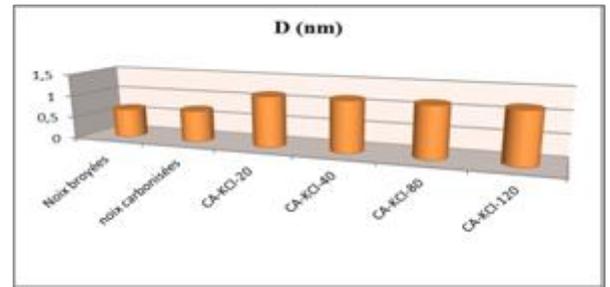


Tableau 27 : Effet de l'activation avec du KCl sur la porosité.

Charbons actifs	ϵ	Taux de variation (%)
CA-KCl-20	0,5261	287,69
CA-KCl-40	0,5552	309,14
CA-KCl-80	0,5819	328,81
CA-KCl-120	0,5826	329,33

Figure 25 : Effet de l'activation avec du KCl sur la porosité.

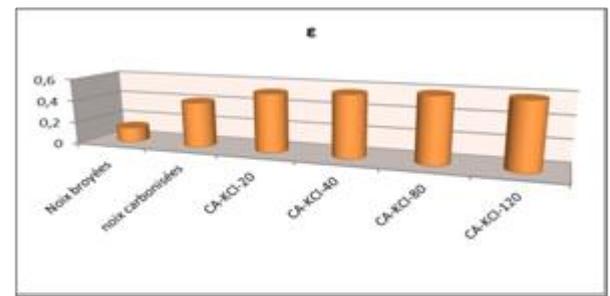


Tableau 28 : Effet de l'activation avec du KCl sur la masse volumique apparente.

Charbons actifs	ρ_a (g/cm ³)	Taux de variation (%)
CA-KCl-20	0,4783	- 36,33
CA-KCl-40	0,4602	- 38,74
CA-KCl-80	0,4511	- 39,95
CA-KCl-120	0,4507	- 40,00

Figure 26 : Effet de l'activation avec du KCl sur la masse volumique apparente.

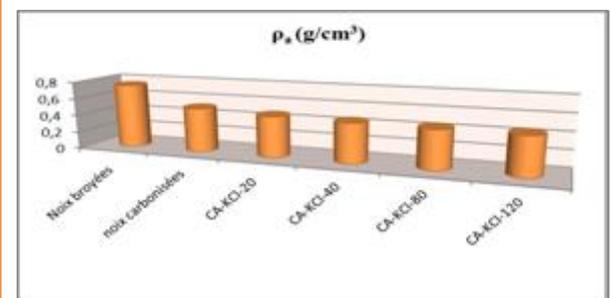


Tableau 29 : Effet de l'activation avec du KCl sur la masse volumique réelle.			Figure 27 : Effet de l'activation avec du KCl sur la masse volumique réelle.
Charbons actifs	ρ_R (g/cm ³)	Taux de variation (%)	
CA-KCl-20	1,0093	16,13	
CA-KCl-40	1,0346	19,04	
CA-KCl-80	1,0789	24,14	
CA-KCl-120	1,0798	24,24	

II.3.2-Effet de l'activation avec le KOH

En comparaison avec l'activation avec du KCl, l'emploi du KOH à des taux d'activation variant de 10 à 70 % (Tableaux 30 à 35 et Figures 28 à 33) a produit :

- Des effets plus importants sur la masse volumique réelle et la porosité;
- Un effet comparable sur le diamètre approximatif des pores;
- Des effets moins importants sur la masse volumique apparente, la surface spécifique et le volume total des pores.

Ainsi, nous avons constaté :

- Une augmentation de la surface spécifique de 28,45 à 99,82 %;
- Une augmentation du volume total des pores de 116,66 à 250%;
- Une augmentation du diamètre approximatif des pores de 68,66 à 75,14% sachant qu'un taux d'activation supérieur à 20 % ne produit pas un accroissement significatif du diamètre approximatif des pores qui sont de types micropores;
- Une augmentation de la porosité de 247,31 à 361,61 %;
- Une diminution de la masse volumique apparente de 33,03 à 38,86 %;
- Une augmentation de la masse volumique réelle de 9,49 à 41,46 %.

Tableau 30 : Effet de l'activation avec du KOH sur la surface spécifique.			Figure 28 : Effet de l'activation avec du KOH sur la surface spécifique.
Charbons actifs	S_{BET} (m ² /g)	Taux de variation (%)	
CA-KOH-10	09,408	28,45	
CA-KOH-20	11,499	57,00	
CA-KOH-50	12,544	71,27	
CA-KOH-70	14,635	99,82	

Tableau 31 : Effet de l'activation avec du KOH sur le volume total des pores.

Charbons actifs	V_t (cm^3/g)	Taux de variation (%)
CA-KOH-10	0,0026	116,66
CA-KOH-20	0,0033	175
CA-KOH-50	0,0036	200
CA-KOH-70	0,0042	250

Figure 29 : Effet de l'activation avec du KOH sur le volume total des pores.

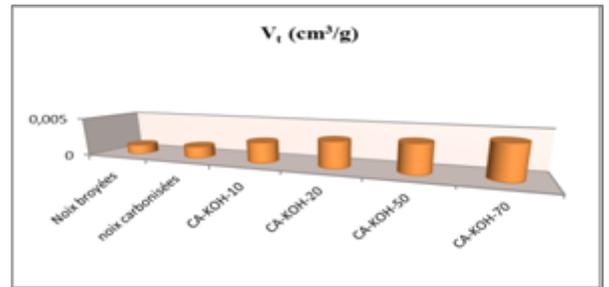


Tableau 32 : Effet de l'activation avec du KOH sur le diamètre approximatif des pores.

Charbons actifs	D (nm)	Taux de variation (%)
CA-KOH-10	1,1054	68,66
CA-KOH-20	1,1479	75,14
CA-KOH-50	1,1479	75,14
CA-KOH-70	1,1479	75,14

Figure 30 : Effet de l'activation avec du KOH sur le diamètre approximatif des pores.

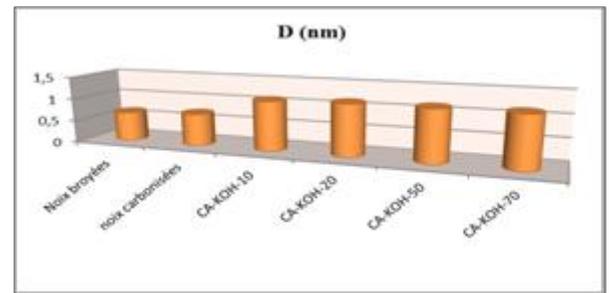


Tableau 33 : Effet de l'activation avec du KOH sur la porosité.

Charbons actifs	ϵ	Taux de variation (%)
CA-KOH-10	0,4713	247,31
CA-KOH-20	0,5322	292,19
CA-KOH-50	0,5523	307,00
CA-KOH-70	0,6264	361,61

Figure 31 : Effet de l'activation avec du KOH sur la porosité.

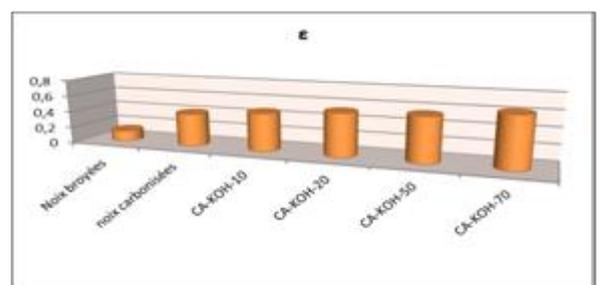


Tableau 34 : Effet de l'activation avec du KOH sur la masse volumique apparente.

Charbons actifs	ρ_a (g/cm ³)	Taux de variation (%)
CA-KOH-10	0,5031	- 33,03
CA-KOH-20	0,4797	- 36,14
CA-KOH-50	0,4687	- 37,61
CA-KOH-70	0,4593	- 38,86

Figure 32 : Effet de l'activation avec du KOH sur la masse volumique apparente.

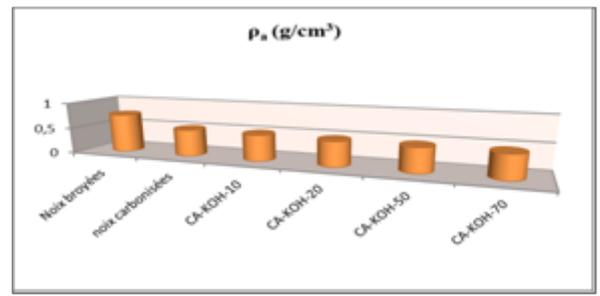
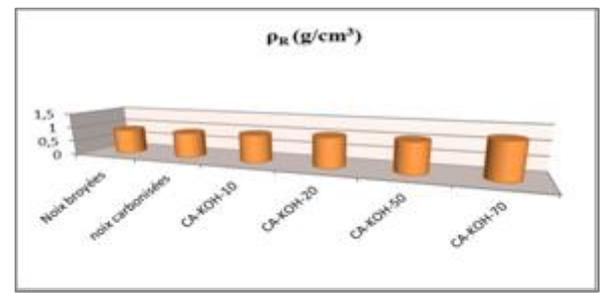


Tableau 35 : Effet de l'activation avec du KOH sur la masse volumique réelle.

Charbons actifs	ρ_R (g/cm ³)	Taux de variation (%)
CA-KOH-10	0,9516	9,49
CA-KOH-20	1,0254	17,98
CA-KOH-50	1,0469	20,46
CA-KOH-70	1,2294	41,46

Figure 33 : Effet de l'activation avec du KOH sur la masse volumique réelle.



II.3.3-Effet de l'activation avec le H₃PO₄

En comparaison avec les deux activations précédentes, l'utilisation de l'H₃PO₄ à des taux d'activation variant de 25 à 140 % (Tableaux 36 à 41 et Figures 34 à 39) a généré :

- Des effets plus importants sur la masse volumique réelle, le volume total des pores, la porosité et la surface spécifique;
- Un effet comparable sur la masse volumique apparente;
- Un effet moins important sur le diamètre approximatif des pores.

En termes de chiffres, il s'est produit :

- Une augmentation de la surface spécifique de 350,03 à 650,05%;
- Une augmentation du volume total des pores de 641,66 à 1191,66 %;
- Une augmentation du diamètre approximatif des pores de 64,80 à 72,20 %. Les pores en question sont du type micropores;
- Une augmentation de la porosité de 240,46 à 415,84 %;
- Une diminution de la masse volumique apparente de 36,47 à 39,86 %;
- Une augmentation de la masse volumique réelle de 2,05 à 73,28 %.

Tableau 36 : Effet de l'activation avec du H_3PO_4 sur la surface spécifique.

Charbons actifs	S_{BET} (m^2/g)	Taux de variation (%)
CA- H_3PO_4 -25	32,960	350,03
CA- H_3PO_4 -50	40,285	450,04
CA- H_3PO_4 -90	43,947	500,04
CA- H_3PO_4 -140	54,934	650,05

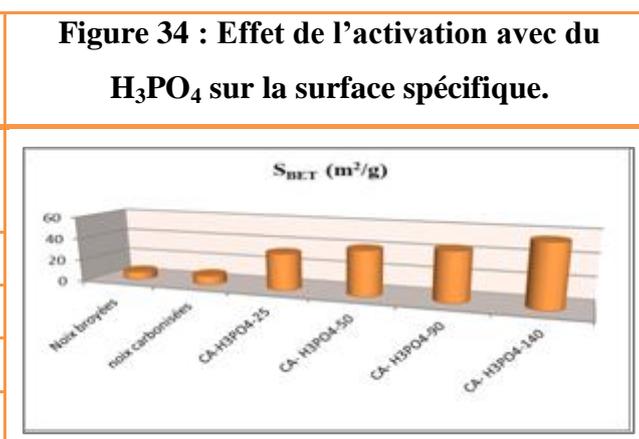


Tableau 37 : Effet de l'activation avec du H_3PO_4 sur le volume total des pores.

Charbons actifs	V_t (cm^3/g)	Taux de variation (%)
CA- H_3PO_4 -25	0,0089	641,66
CA- H_3PO_4 -50	0,0111	825
CA- H_3PO_4 -90	0,0122	916,66
CA- H_3PO_4 -140	0,0155	1191,66

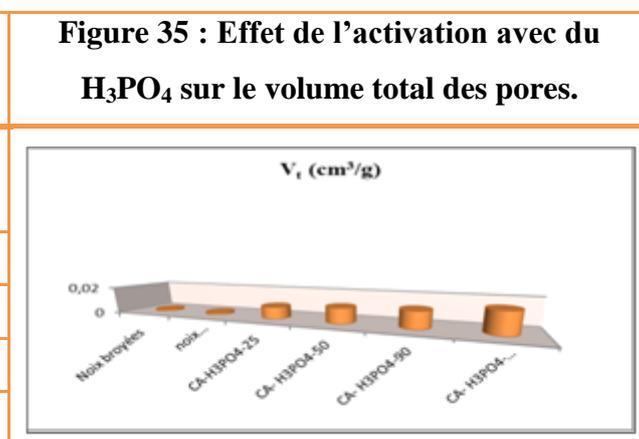


Tableau 38 : Effet de l'activation avec du H_3PO_4 sur le diamètre approximatif des pores.

Charbons actifs	D (nm)	Taux de variation (%)
CA- H_3PO_4 -25	1,0801	64,80
CA- H_3PO_4 -50	1,1021	68,16
CA- H_3PO_4 -90	1,1104	69,42
CA- H_3PO_4 -140	1,1286	72,20

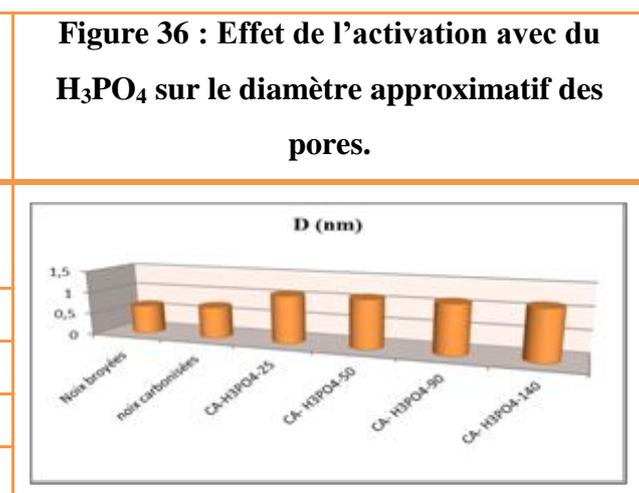


Tableau 39 : Effet de l'activation avec du H₃PO₄ sur la porosité.

Charbons actifs	ϵ	Taux de variation (%)
CA-H ₃ PO ₄ -25	0,4620	240,46
CA- H ₃ PO ₄ -50	0,5174	281,28
CA- H ₃ PO ₄ -90	0,5369	295,65
CA- H ₃ PO ₄ -140	0,7000	415,84

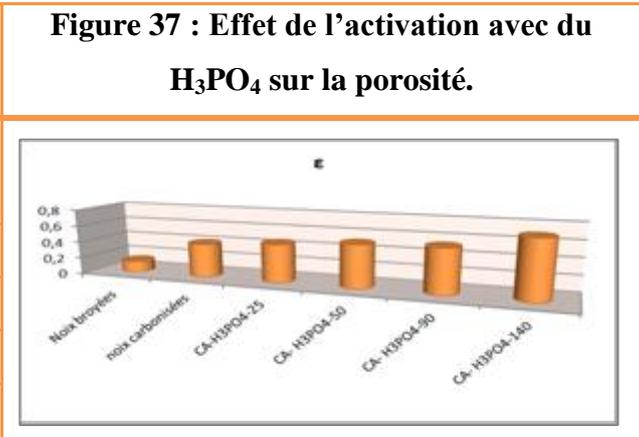


Tableau 40 : Effet de l'activation avec du H₃PO₄ sur la masse volumique apparente.

Charbons actifs	ρ_a (g/cm ³)	Taux de variation (%)
CA-H ₃ PO ₄ -25	0,4772	- 36, 47
CA- H ₃ PO ₄ -50	0,4742	- 36, 87
CA- H ₃ PO ₄ -90	0,4619	- 38, 51
CA- H ₃ PO ₄ -140	0,4518	- 39, 86

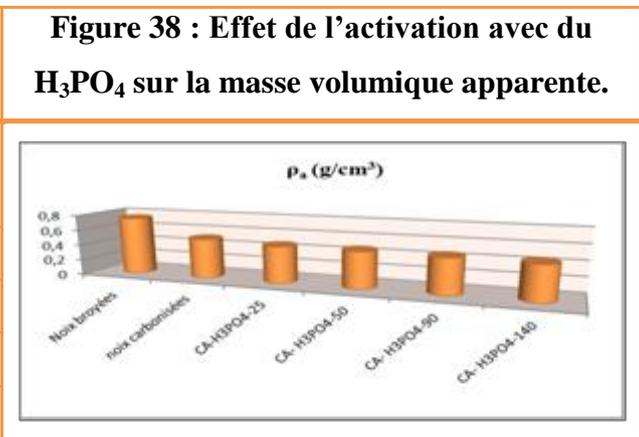
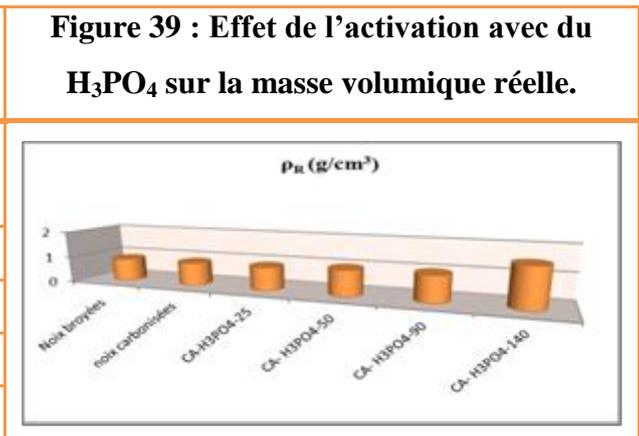


Tableau 41 : Effet de l'activation avec du H₃PO₄ sur la masse volumique réelle.

Charbons actifs	ρ_R (g/cm ³)	Taux de variation (%)
CA-H ₃ PO ₄ -25	0,8869	2,05
CA- H ₃ PO ₄ -50	0,9826	13,06
CA- H ₃ PO ₄ -90	0,9974	14,76
CA- H ₃ PO ₄ -140	1,5060	73,28



De l'analyse précédente il ressort que :

- ➡ Le KCl agit d'une manière significative sur la masse volumique apparente et le diamètre approximatif des pores. Ainsi l'emploi de ce sel en combinaison avec d'autres agents d'activation peut donner des résultats meilleurs.

- Le H_3PO_4 en revanche, agit fortement sur la masse volumique réelle. Il permet l'accroissement du volume total des pores, de la porosité et le développement de la surface spécifique.
- Le KOH et malgré les effets qu'il génère sur la texture des noix carbonisées, est loin de donner les performances assurées par l'emploi du KCl et de l' H_3PO_4 .

II.4-Choix du charbon actif

Le choix d'un charbon actif par rapport à un autre est conditionné par les exigences pratiques des expériences auxquelles il fait partie et de la finalité de son emploi (Tableau 42)

Tableau 42 : Choix des charbons actifs

		Exigence de l'expérience											
		S_{BET} réduite	S_{BET} importante	V_t réduit	V_t important	D réduit	D important	ϵ réduite	ϵ importante	ρ_a réduite	ρ_a importante	ρ_R réduite	ρ_R importante
Type de charbon actif a employé	CA-KCl-20												
	CA-KCl-40												
	CA-KCl-80												
	CA-KCl-120												
	CA-KOH-10												
	CA-KOH-20												
	CA-KOH-50												
	CA-KOH-70												
	CA- H_3PO_4 -25												
	CA- H_3PO_4 -50												
	CA- H_3PO_4 -90												
	CA- H_3PO_4 -140												

Dans notre cas, il s'agit d'étudier le pouvoir adsorbant d'un charbon actif, de ce fait, les paramètres qui déterminent notre choix sont : la surface spécifique, le volume total des pores et la porosité. Les valeurs maximales de ces trois paramètres sont rassemblées uniquement dans le charbon actif **CA- H_3PO_4 -140**.

Rappelons que ce charbon actif est caractérisé par :

- Une surface spécifique $S_{\text{BET}} = 54,934 \text{ m}^2/\text{g}$;
- Un volume total des pores $V_t = 0,0155 \text{ cm}^3/\text{g}$;
- Un diamètre approximatif des pores $D = 1,1286 \text{ nm}$;
- Une porosité $\varepsilon = 0,70$;
- Une masse volumique apparente $\rho_a = 0,4518 \text{ g/cm}^3$;
- Une masse volumique réelle $\rho_R = 1,5060 \text{ g/cm}^3$.

La faculté de ce charbon actif à adsorber les métaux lourds mis en évidence dans la région d'étude sera évoquée dans parties suivantes de ce chapitre.

III- Etude Fondamentale de l'adsorption statique du plomb sur le charbon actif CA-H₃PO₄-140.

III.1-Paramètres influençant le processus d'adsorption

III.1.1-Le pH

Les résultats relatifs à l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du plomb sur le CA-H₃PO₄-140 sont représentés dans le tableau 43 :

Tableau 43 : Effet du pH sur l'adsorption du plomb sur le CA-H₃PO₄-140.

pH	Ce (mg/l)	q (mg/g)	Taux d'élimination P (%)
02	31.38	3.72	37.24
05	3.29	9.34	93.42
06	2.73	9.45	94.54
08	10.81	7.84	78.38
10	6.07	8.79	87.86

Le pH affecte à la fois le degré d'ionisation du métal et les propriétés de la surface de l'adsorbant ce qui détermine en conséquence la quantité du métal à éliminer.

La figure 40 montre que les meilleurs taux d'adsorption du plomb se situent dans le domaine de pH variant de 5 à 6, soit un maximum de **94.54 %** à pH 6 correspondant à **9.45 mg/g**. Ainsi le pH optimal est fixé à **06**.

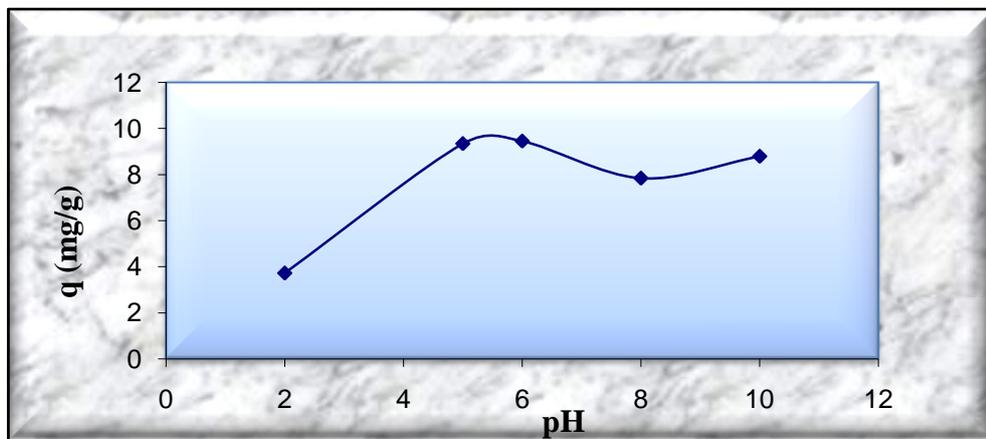


Figure 40 : Effet du pH sur l'adsorption du plomb sur le CA-H₃PO₄-140

(m_c : 0,1g, C₀ : 50 mg/l, t : 24h et T : 25°C).

La diminution de l'adsorption du plomb à pH acide est attribuée à la dissolution des groupes fonctionnels acides présents dans le charbon actif et par conséquent l'augmentation de la compétition d'adsorption entre les ions H^+ et les ions Pb^{2+} au niveau des sites actifs.

La diminution de l'adsorption du plomb à des pH alcalin a pour origine la neutralisation des sites acides présents dans le charbon actif par les ions hydroxyle OH^- et la précipitation du plomb sous forme d'hydroxydes [9; 95].

III.2.1-Le temps de contact

L'influence du temps de contact sur le processus d'adsorption du plomb sur le charbon actif **CA-H₃PO₄-140** est présentée dans le tableau 44 et la figure 41.

Tableau 44 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du plomb sur le CA-H₃PO₄-140.

t (min)	Ce (mg/l)	q (mg/g)	Taux d'élimination P (%)
05	4,26	9,15	91,48
10	3,49	9,30	93,02
15	3.17	9.37	93.66
30	1.98	9.60	96.04
60	1.81	9.64	96.38
120	0.44	9.91	99.12
180	0.44	9.91	99.12
210	0.44	9.91	99.12
300	0.44	9.91	99.12
360	0.44	9.91	99.12
600	0.44	9.91	99.12
1440	0.44	9.91	99.12

L'évolution du processus d'adsorption à pH 6 en fonction du temps montre que l'équilibre s'établit au bout de deux heures, à partir de ce temps de contact la quantité de plomb adsorbée demeure constante, soit **9.91** mg/g correspondant à un taux d'élimination de **99.12** %.

La cinétique de rétention du plomb est rapide, ce qui indique qu'il s'agit d'une adsorption physique qui va être affirmée plus loin.

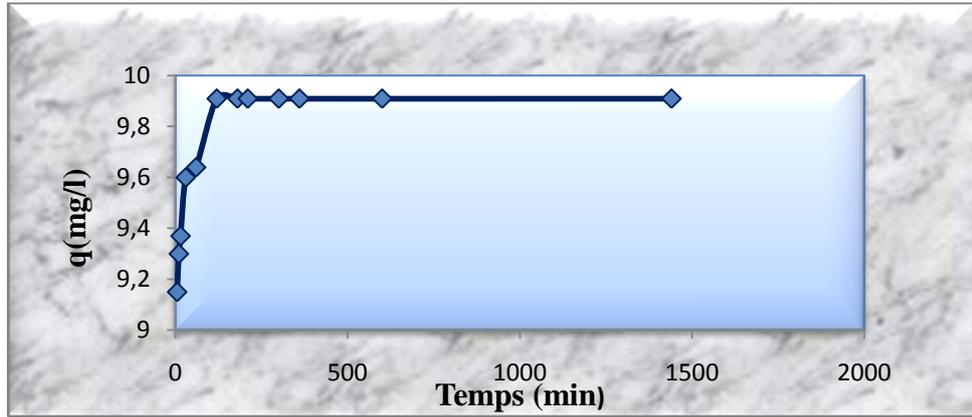


Figure 41: Effet du temps de contact sur l'adsorption du plomb sur le CA-H₃PO₄-140

(m_c : 0,1g, C_o : 50 mg/l, pH : 6 et T : 25°C).

III.3.1-La température

La température est un paramètre déterminant du type d'adsorption. Son influence sur le processus d'adsorption est montrée dans le tableau 45 et la figure 42 ci-dessous.

Tableau 45 : Effet de la température sur l'adsorption du plomb sur CA-H₃PO₄-140.

T (°C)	Ce (mg/l)	q (mg/g)	Taux d'élimination P (%)
25	0.44	9.91	99.12
35	0.56	9.88	98.88
45	0.72	9.86	98.56
60	0.89	9.82	98.22

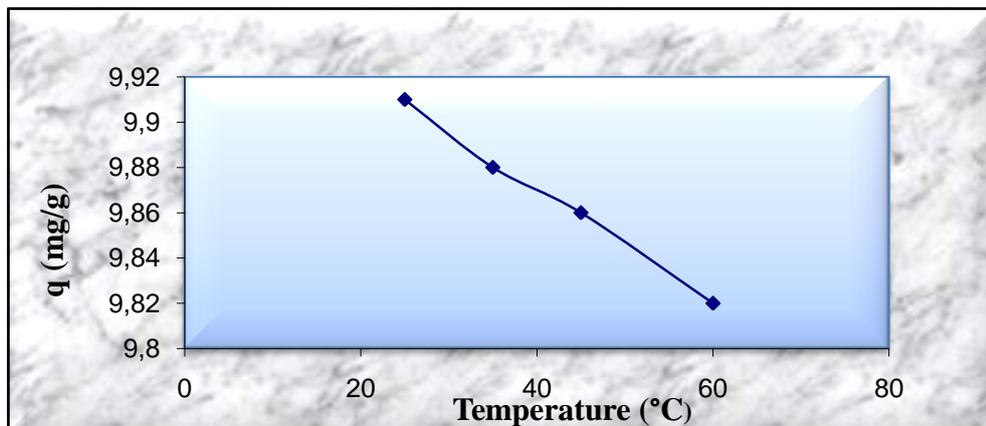


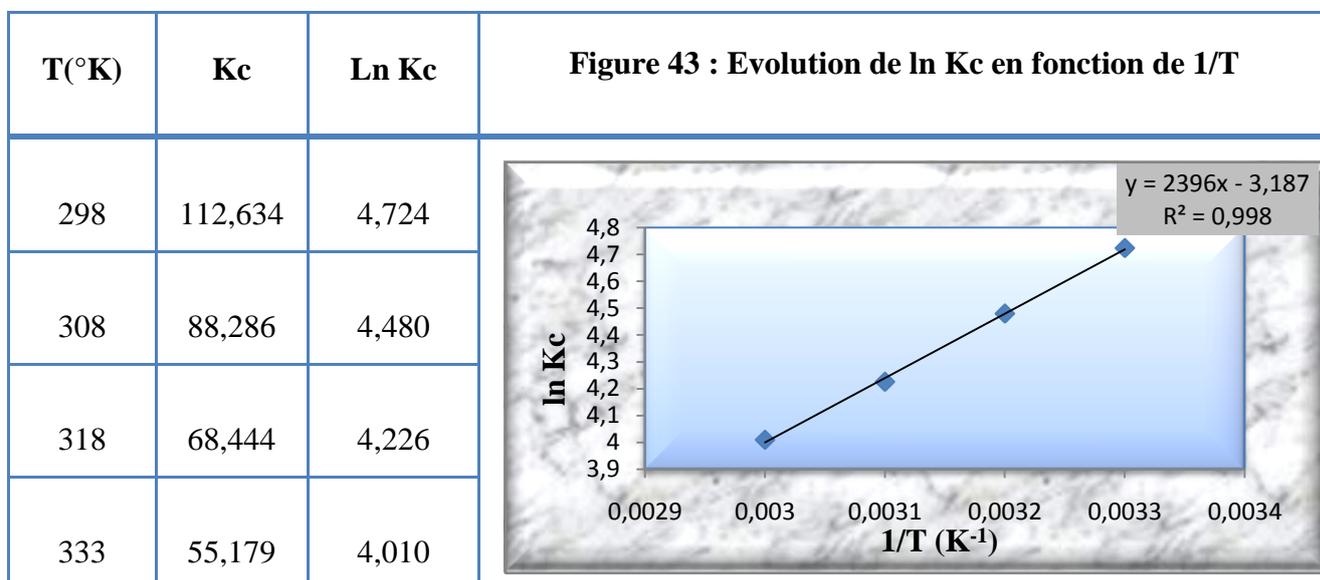
Figure 42 : Effet de la température sur l'adsorption du plomb sur le CA-H₃PO₄-140

(m_c : 0,1g, C_o : 50 mg/l, pH : 6 et t : 2h).

Les résultats obtenus montrent que :

- L'adsorption du plomb est maximale à 25 °C, elle atteint **9.91 mg/g**, soit un taux d'élimination de **99.12 %** ;
- La quantité de plomb adsorbée diminue légèrement avec l'augmentation de la température. L'adsorption de ce métal est favorisée à basse température et le processus est exothermique, fréquemment rencontrés dans le cas de la physisorption.

L'exploitation des données relatives à la régression linéaire de l'évolution de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ (Figure 43) permet de déterminer l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° . L'enthalpie libre relative à chaque température ΔG° est déterminée par calcul.



Les paramètres thermodynamiques liés à l'adsorption du plomb sur le **CA-H₃PO₄-140** sont synthétisés dans le tableau 46 :

Tableau 46 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du plomb sur le CA-H₃PO₄-140.

T(°K)	ΔG° (KJ/ mole)	ΔH° (KJ/ mole)	ΔS° (KJ/ mole K)
298	-11,70	-19,92	0,026
308	-11,47		
318	-11,17		
333	-11,10		

A travers les résultats obtenus, il ressort que l'adsorption du plomb dans le domaine de température variant de 298 à 333 K est exothermique, correspondant à une adsorption de type physique car la chaleur d'adsorption ($-\Delta H^\circ$) est inférieure à 40 KJ/mole [90].

Le désordre qui accompagne ce phénomène est négligeable à l'interface solide-liquide en raison de la faible valeur de l'entropie [87].

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre dévoilent un processus d'adsorption spontané favorisé à basse température [119; 122]. Les valeurs de ΔG° comprise entre -20 et 0 KJ/mole confirment encore qu'il s'agit d'une physisorption [90].

III.4.1-La concentration initiale du plomb

L'évolution du processus d'adsorption en fonction de la concentration initiale du plomb est présentée dans le tableau 47 et la figure 44 ci-dessous.

Tableau 47 : Effet de la concentration initiale du plomb sur le processus d'adsorption sur le CA-H₃PO₄-140.

C₀ (mg/l)	C_e (mg/l)	q (mg/g)	Taux d'élimination P (%)
5	0.08	0.98	98.40
10	0.15	1.97	98.50
20	0.28	3.94	98.60
30	0.39	5.92	98.70
40	0.43	7.91	98.92
50	0.44	9.91	99.12

Dans le domaine de concentration variant de 5 à 50 mg/l, l'augmentation de la concentration initiale du plomb produit une légère augmentation du taux d'élimination entre **98.40** et **99.12** %.

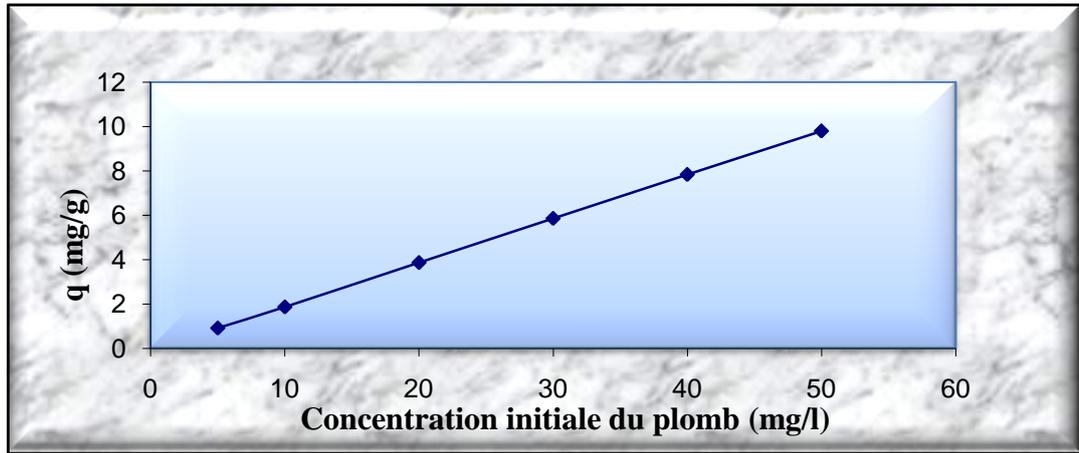


Figure 44 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du plomb sur le CA-H₃PO₄-140.

(m_c : 0,1g, pH : 6, t : 2h et T : 25 °C).

III.2-Equilibre d'adsorption

III.2.1-Isotherme d'adsorption

Les données du tableau 47 sont exploitées pour l'établissement de l'isotherme d'adsorption (Figure 45) dont l'allure correspond à une isotherme du type S selon la classification de *Giles* et *Coll*, correspondant à une augmentation de l'affinité entre le charbon actif employé et le plomb après une adsorption initial.

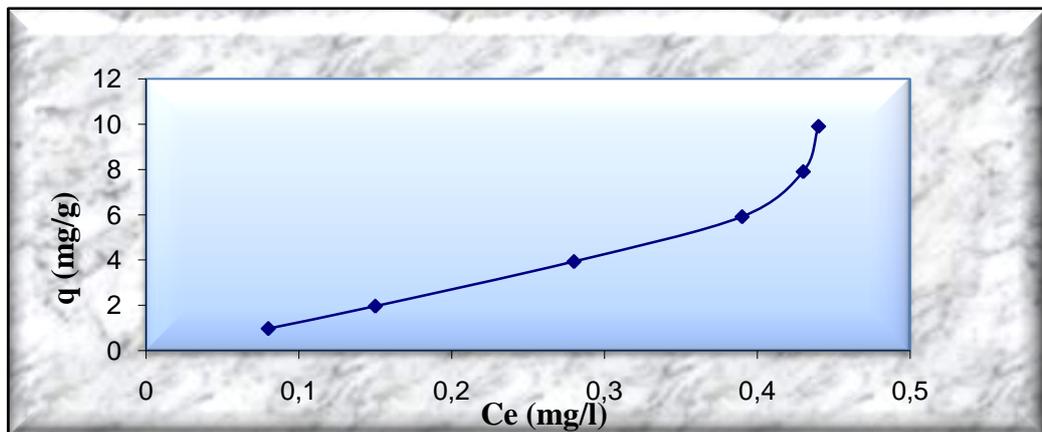


Figure 45 : Isotherme d'adsorption du plomb sur le CA-H₃PO₄-140.

III.2.2-Modélisation des résultats

Les données du tableau 48 sont utilisées également pour la modélisation des résultats. Les paramètres opérationnels et les régressions linéaires des deux modèles choisis pour la représentation des résultats de l'équilibre d'adsorption du plomb sur le charbon actif CA-H₃PO₄-140 sont illustrés dans les tableaux 48 et 49 et les figures 46 et 47 suivants :

Tableau 48 : Paramètres équationnels du modèle de Langmuir.

Ce / q (g/l)	Ce (mg/l)
0.082	0.08
0.076	0.15
0.071	0.28
0.066	0.39
0.054	0.43
0.044	0.44

Figure 46 : Isotherme de Langmuir.

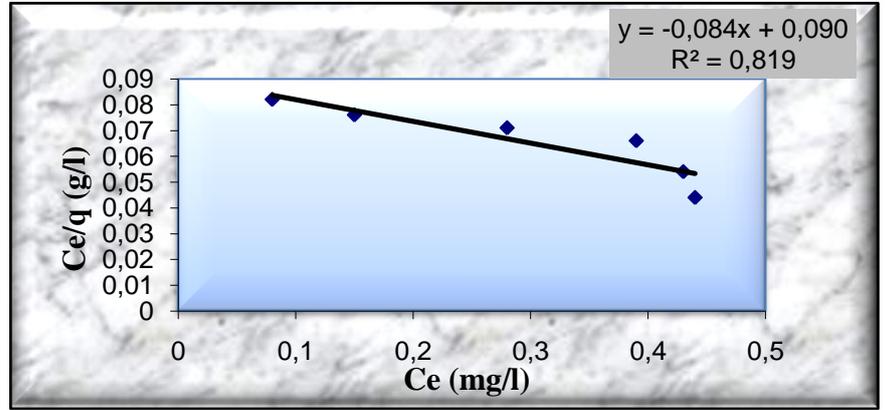
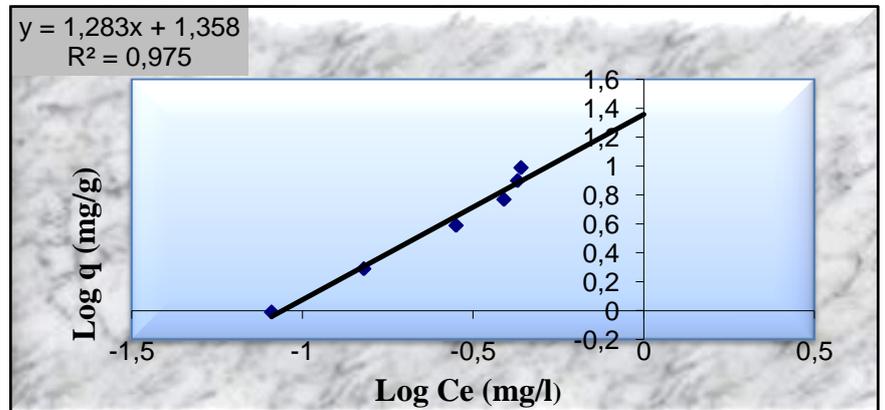


Tableau 49 : Paramètres équationnels du modèle de Langmuir.

Ce / q (g/l)	Ce (mg/l)
- 0.01	- 1.09
0.29	- 0.82
0.59	- 0.55
0.77	- 0.41
0.90	- 0.37
0,99	- 0.36

Figure 47 : Isotherme de Langmuir.



Les paramètres et les coefficients de corrélation relatifs à chaque modèle sont synthétisés dans le tableau 50 :

Tableau 50 : Constantes du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	K_f ($\text{mg}^{1-n} \text{l}^n \text{g}^{-1}$)	n	R^2
- 11.8483	- 0.9336	0.8193	22.8114	1.2831	0.9756

Mis à part le coefficient de corrélation, les valeurs négatives des constantes de Langmuir démontrent l'incompatibilité de ce modèle pour la représentation des résultats expérimentaux.

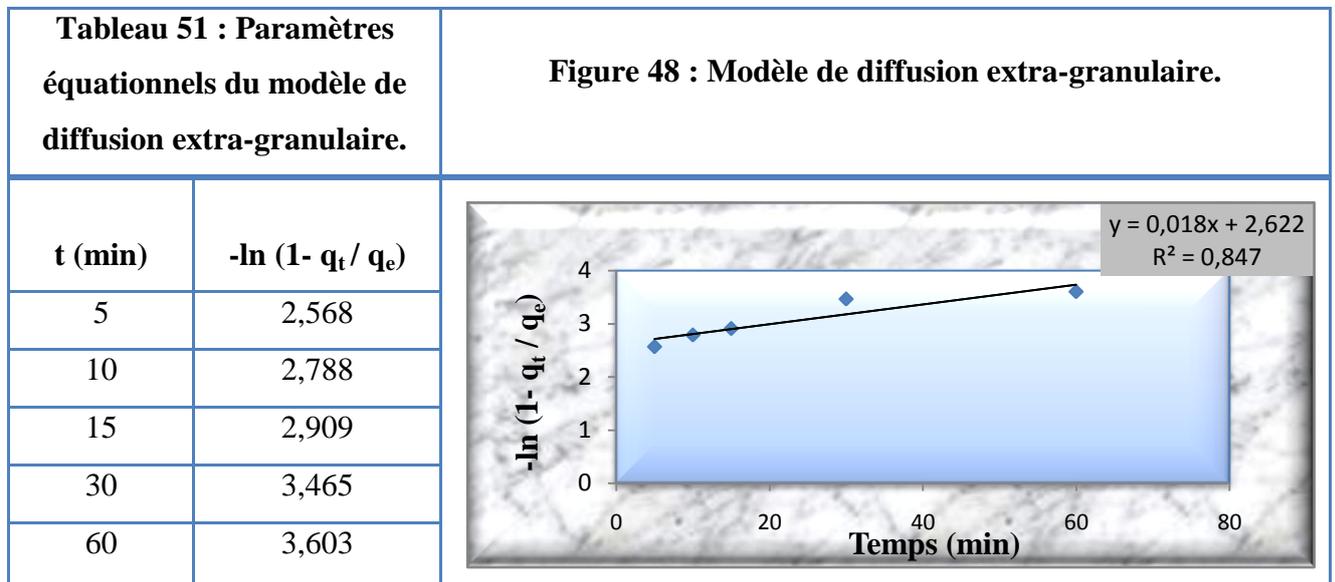
Toutefois, le coefficient de corrélation relatif au modèle de Freundlich montre que ces résultats s'adaptent bien avec ce modèle. La valeur de « n » supérieure à l'unité indique une adsorption faible du plomb sur le charbon actif **CA-H₃PO₄-140** [160].

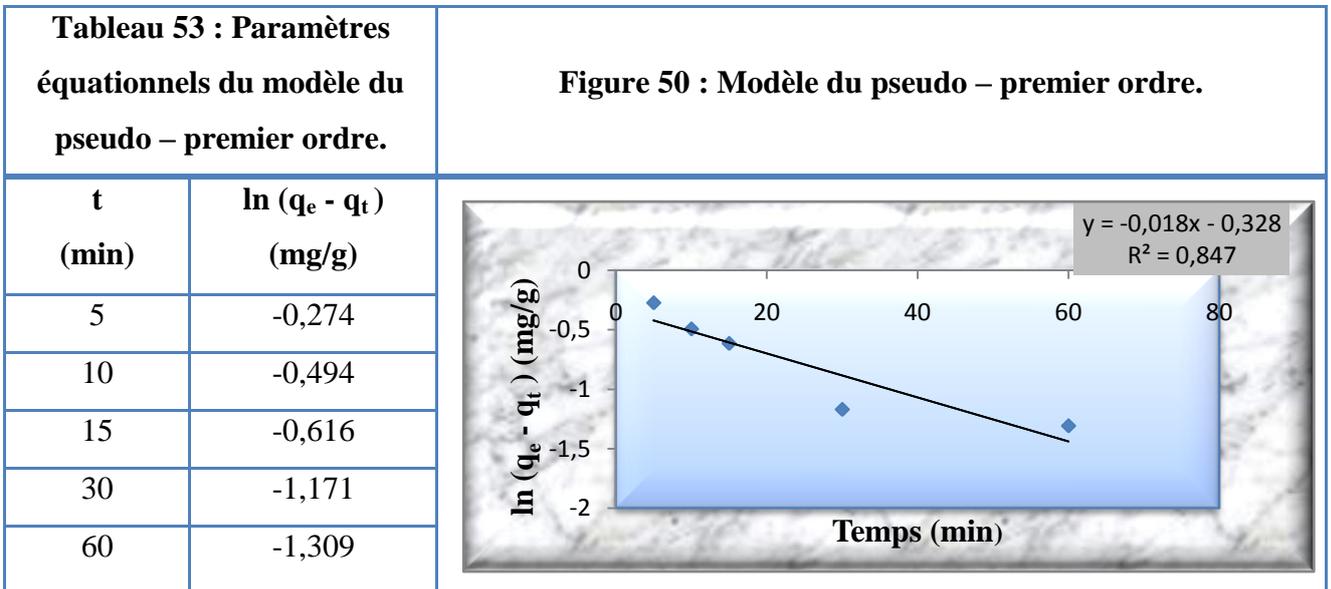
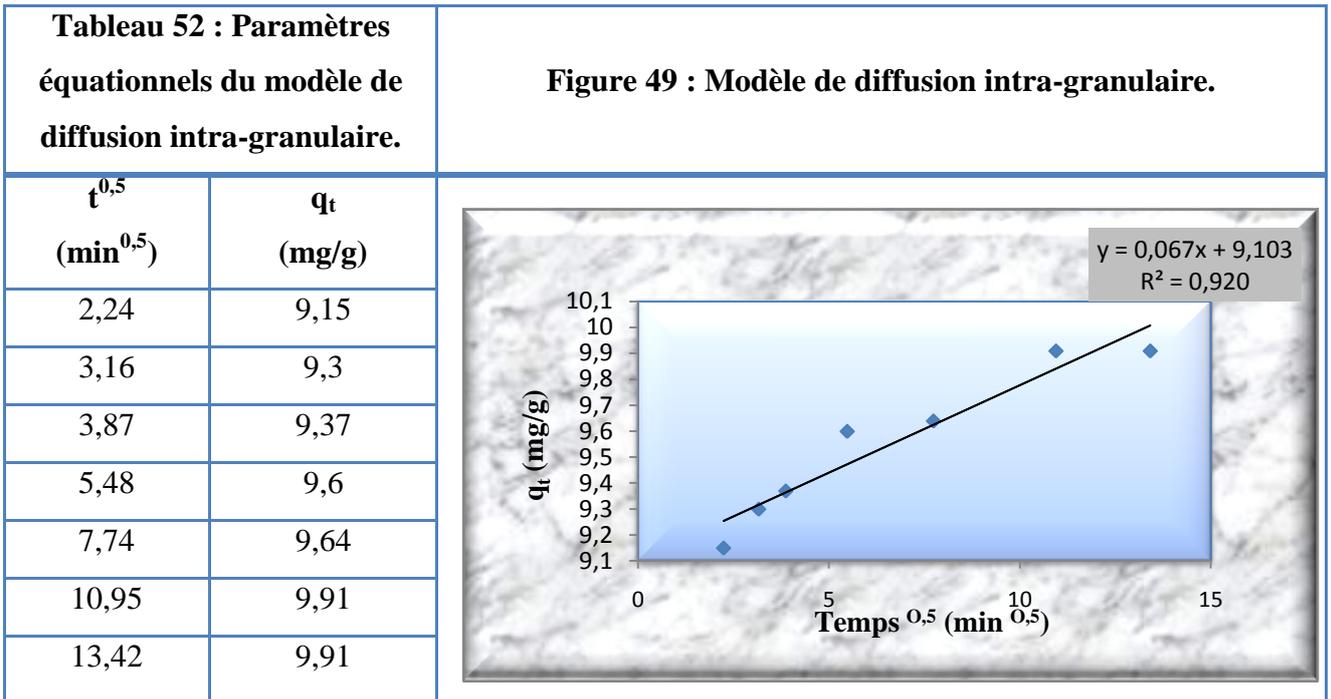
III.3-Cinétique d'adsorption

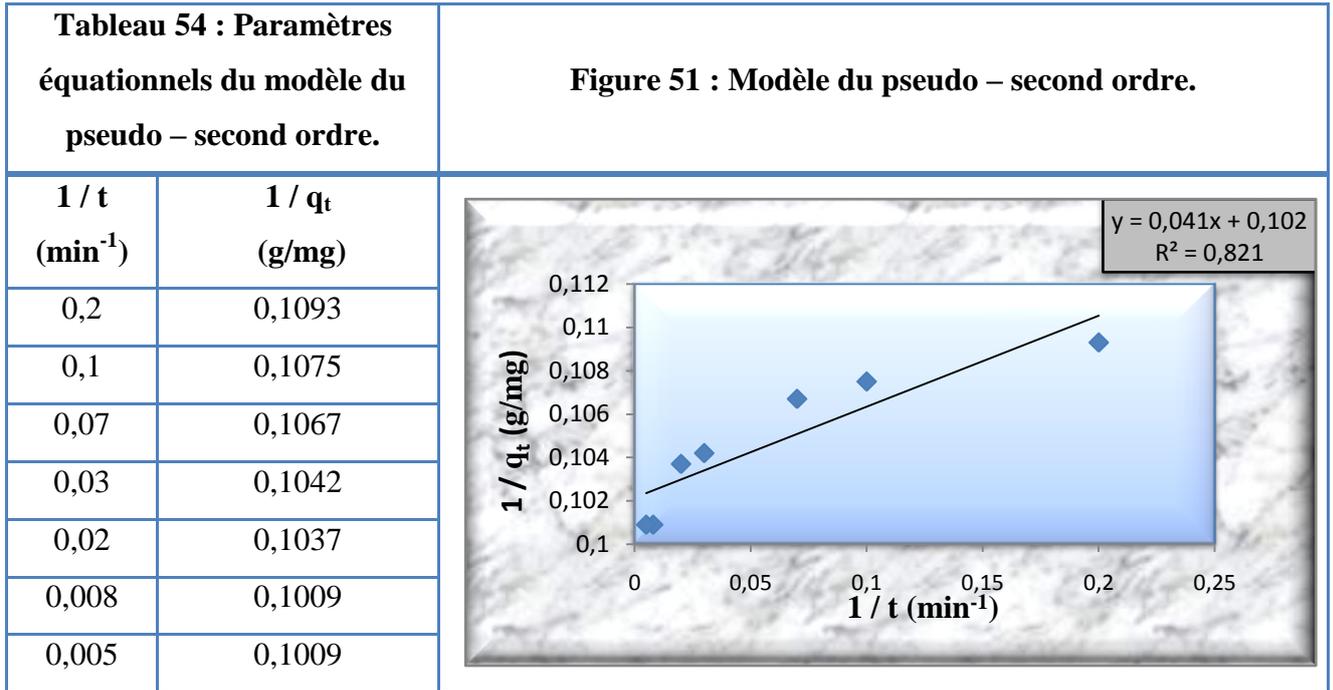
En vue de la détermination de l'étape limitante de la cinétique et le type d'adsorption du plomb sur le **CA-H₃PO₄-140**, quatre (04) modèles ont été testés à savoir :

- Le modèle de diffusion extra-granulaire;
- Le modèle de diffusion intra-granulaire;
- Le modèle du pseudo-premier ordre;
- Le modèle du pseudo-second ordre.

Les régressions linéaires relatives à chaque modèle sont illustrées dans ce qui suit :







Les paramètres ainsi que les coefficients de corrélation correspondants aux modèles étudiés sont rassemblés dans le tableau 55.

Tableau 55 : Paramètres des modèles cinétiques.

Modèle	Paramètres	Valeurs
Modèle de diffusion extra-granulaire	K_{df} (min⁻¹)	0,0185
	C	2,622
	R²	0,8477
Modèle de diffusion intra-granulaire	K_{id} (mg/g min^{0,5})	0,0674
	C (mg/g)	9,103
	R²	0,9201
Modèle du pseudo-premier ordre	q_{e cal} (mg/g)	0,720
	K₁ (l/min)	0,0185
	R²	0,8476
Modèle du pseudo-second ordre	q_{e cal} (mg/g)	9,79
	K₂ (g/mg min)	0,249
	h (mg/g min)	23,866
	R²	0,8217

Les coefficients de corrélation affirment que l'adsorption du plomb sur le **CA-H₃PO₄-140** suit une cinétique de pseudo-premier ordre selon un procédé complexe incluant aussi bien la diffusion intra-granulaire que la diffusion extra-granulaire.

La diffusion intra-granulaire est l'étape limitante de la cinétique d'adsorption. La courbe de régression représentant ce modèle et l'ordonnée à l'origine affirme la contribution significative de la diffusion extra - granulaire dans le processus de diffusion du plomb.

IV- Etude Fondamentale de l'adsorption statique du cadmium sur le charbon actif CA-H₃PO₄-140

IV.1-Paramètres influençant le processus d'adsorption

IV.1.1-Le pH

L'influence du pH sur l'adsorption du cadmium sur le CA-H₃PO₄-140 est représentée dans le tableau 56 et la figure 52 ci-dessous.

Tableau 56 : Effet du pH sur l'adsorption du cadmium sur le CA-H₃PO₄-140.

pH	Ce (mg/l)	q (mg/g)	Taux d'élimination P (%)
02	39.84	2.03	20.32
05	38.21	2.36	23.58
06	35.93	2.81	28.14
08	32.22	3.56	35.56
10	33.52	3.30	32.96

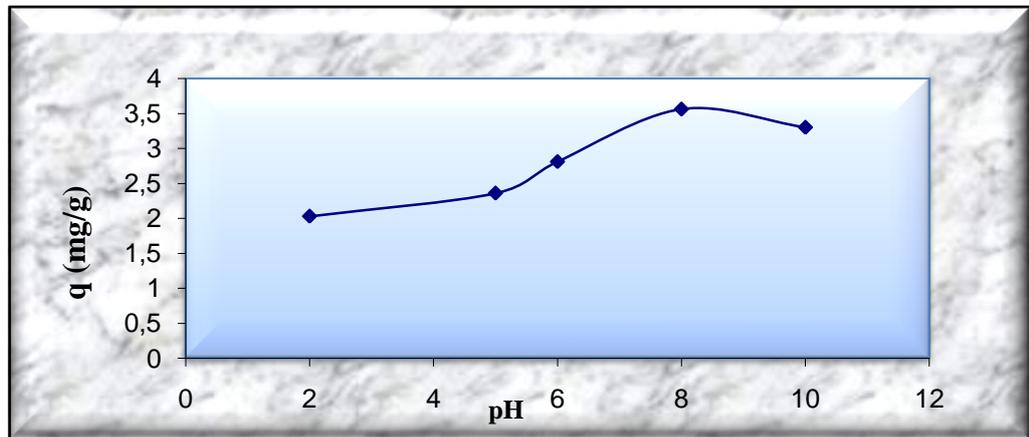


Figure 52 : Effet du pH sur l'adsorption du cadmium sur le CA-H₃PO₄-140.

(m_c : 0,1g, C_o : 50 mg/l, t : 24h et T : 25°C).

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du cadmium sur le CA-H₃PO₄-140 est favorable dans le domaine de pH variant de 08 à 10. Elle atteint un maximum de **35.56 %** à pH 8 correspondant à **3.56 mg/g**. Le pH optimal est fixé à **08** dans ce cas.

La diminution de l'adsorption de ce métal dans le domaine de pH compris entre 02 et 06 peut avoir comme origine, l'augmentation de la compétition d'adsorption entre les ions H^+ et les ions Cd^{2+} au niveau des sites actifs du charbon actif **CA-H₃PO₄-140**.

La réduction de l'adsorption à un pH supérieur à 8 est le résultat de la neutralisation des sites acides présent dans le charbon actif utilisé par les ions hydroxyle et à la précipitation du cadmium sous forme d'hydroxydes [99; 145].

IV.2.1-Le temps de contact

La cinétique d'adsorption du cadmium sur le charbon actif **CA-H₃PO₄-140** est représentée dans le tableau 57 et la figure 53.

Tableau 57: Effet du temps de contact sur l'adsorption du cadmium sur le CA-H₃PO₄-140.

t (min)	Ce (mg/l)	q (mg/g)	Taux d'élimination P (%)
05	37,65	2,47	24,70
10	36,90	2,62	26,20
15	35.68	2.86	28.64
30	35.65	2.87	28.70
60	28.57	4.29	42.86
120	28.57	4.29	42.86
180	28.57	4.29	42.86
210	28.57	4.29	42.86
300	28.57	4.29	42.86
360	28.57	4.29	42.86
600	28.57	4.29	42.86
1440	28.57	4.29	42.86

On remarque qu'à pH 8, l'équilibre d'adsorption du cadmium est atteint au bout d'une heure, à partir de ce temps de contact la quantité de cadmium adsorbée reste constante, soit **4.29 mg/g** correspondant à un taux de rétention de **42.86 %**.

Bien que ce taux indique que le charbon actif **CA-H₃PO₄-140** présente moins d'affinité pour le cadmium que le plomb, il reste très intéressant car le temps d'équilibre est l'un des paramètres déterminants lors de l'évaluation économique d'un projet de traitement des eaux usées [91].

Toutefois, la cinétique de rétention du cadmium est plus rapide que celle du plomb, on peut attribuer ce résultat à une adsorption physique qui va être confirmée ultérieurement par des expériences.

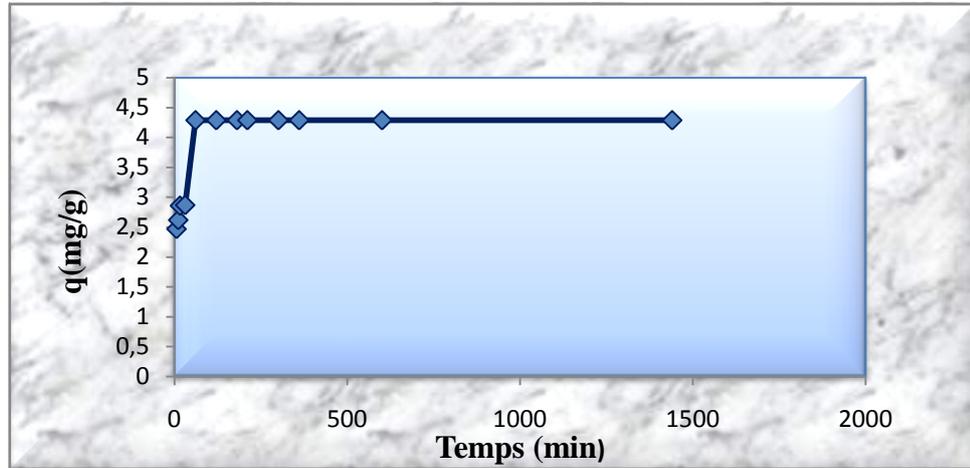


Figure 53 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du cadmium sur le CA-H₃PO₄-140.

(m_c : 0,1g, C_o : 50 mg/l, pH : 8 et T : 25°C).

IV.3.1-La température

Les résultats de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du cadmium sur le CA-H₃PO₄-140 sont représentés dans le tableau 58 et la figure 54.

Tableau 58 : Effet de la température sur l'adsorption du cadmium sur le CA-H₃PO₄-140.

T (°C)	Ce (mg/l)	q (mg/g)	Taux d'élimination P (%)
25	28.57	4.29	42.86
35	29.27	4.15	41.46
45	30.60	3.88	38.80
60	37.56	2.49	24.88

De ces résultats nous pouvons déduire ce qui suit :

- L'adsorption du cadmium est maximale à 25 °C, elle atteint 4.29 mg/g, soit un taux d'élimination de 42.86 % ;
- La quantité de cadmium adsorbée diminue au fur et à mesure avec l'augmentation de la température, elle est de ce fait favorisée à basse température ce qui montre que le processus est exothermique et on peut admettre qu'il s'agit d'une physisorption.

▪ L'adsorption du cadmium est faiblement influencée par la température entre 25 et 35°C mais à partir de 35 °C le taux d'élimination du cadmium diminue d'une façon considérable. Ceci peut être expliqué par la tendance de ce métal à s'échapper de l'adsorbant vers la phase liquide [90] et on peut admettre que la désorption est probable dans le domaine de température investigué.

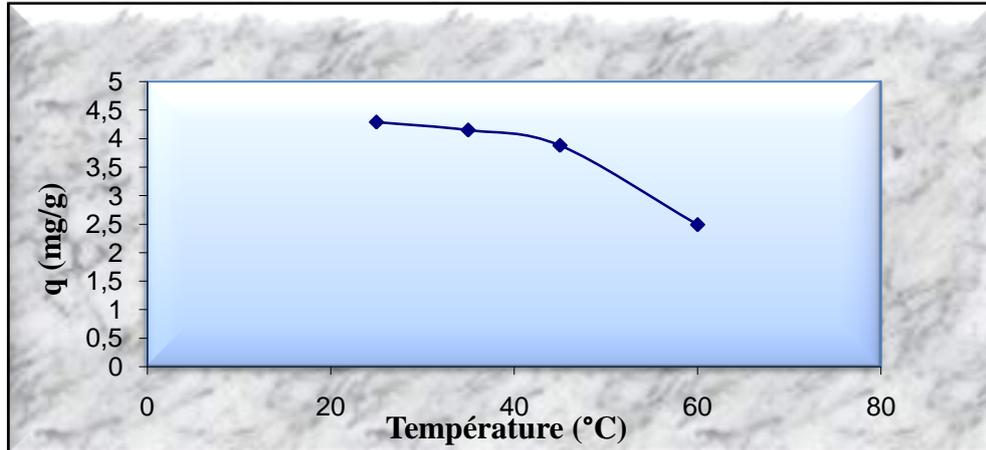
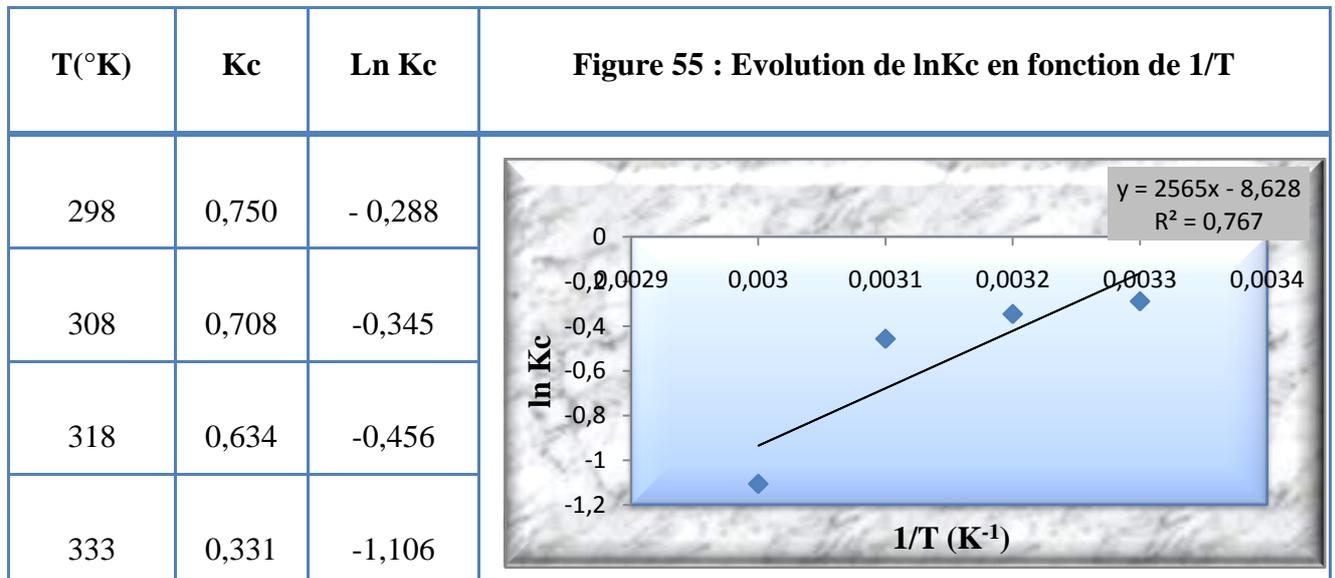


Figure 54 : Effet de la température sur l'adsorption du cadmium sur CA-H₃PO₄-140.

(m_c : 0,1g, C_o : 50 mg/l, pH : 8 et t : 1h).

Afin de confirmer les constatations précédentes, nous avons procédé à la détermination des paramètres thermodynamiques de ce processus dans l'intervalle de température étudiée en exploitant les données fournies par la régression linéaire de la courbe présentée dans la figure 55.



Les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du cadmium sur le **CA-H₃PO₄-140** sont regroupés dans le tableau 59 :

Tableau 59 : Paramètres thermodynamique relatives à l'adsorption du cadmium sur le CA-H₃PO₄-140

T(°K)	ΔG° (KJ/ mole)	ΔH° (KJ/ mole)	ΔS° (KJ/ mole K)
298	0,71	-21,32	0,072
308	0,88		
318	1,20		
333	3,06		

Conformément aux résultats précédemment obtenus, le processus est exothermique. L'adsorption dans ce cas est du type physique car la chaleur d'adsorption ($-\Delta H^\circ$) est inférieure à 40 KJ/mole [90].

Les valeurs positives et relativement faibles de ΔG° montrent que l'augmentation de la température est en faveur d'un processus de désorption dont l'intensité croît avec l'augmentation de la température, en particulier à partir de 35 °C d'où les faibles quantités de cadmium retenues par le charbon actif.

L'adsorption et/ou la désorption ayant lieu dans cet intervalle de température peuvent causer un désordre à l'interface solide-liquide, plus important que celui provoqué lors de l'adsorption du plomb mais qui reste faible dans l'ordre général.

Les résultats de cette partie doivent figurer parmi les premiers résultats à prendre en considération lors de la mise en place d'un procédé d'élimination du cadmium des eaux usées de la région d'étude surtout entre le mois d'avril et le mois d'octobre où la température connaît des variations très importantes (voir tableau 02 en annexe 04).

IV.4.1-La concentration initiale du cadmium

L'influence de la concentration initiale du métal sur le processus d'adsorption est montrée dans le tableau 60 et la figure 56 ci-après.

Dans le domaine de concentration étudié, on remarque que contrairement au plomb, l'augmentation de la concentration initiale du cadmium engendre une augmentation importante du taux d'élimination entre **24.60** et **42.86**. Ce phénomène peut avoir comme origine la diminution de la résistance d'enlèvement de ce métal de la solution et l'augmentation de la force motrice [150].

Tableau 60 : Effet de la concentration initiale du cadmium sur le processus d'adsorption sur le CA-H₃PO₄-140.

C₀ (mg/l)	C_e (mg/l)	q (mg/g)	Taux d'élimination P (%)
5	3.77	0.25	24.60
10	7.35	0.53	26.50
20	13.88	1.22	30.60
30	20.49	1.90	31.70
40	26.63	2.67	33.42
50	28.57	4.29	42.86

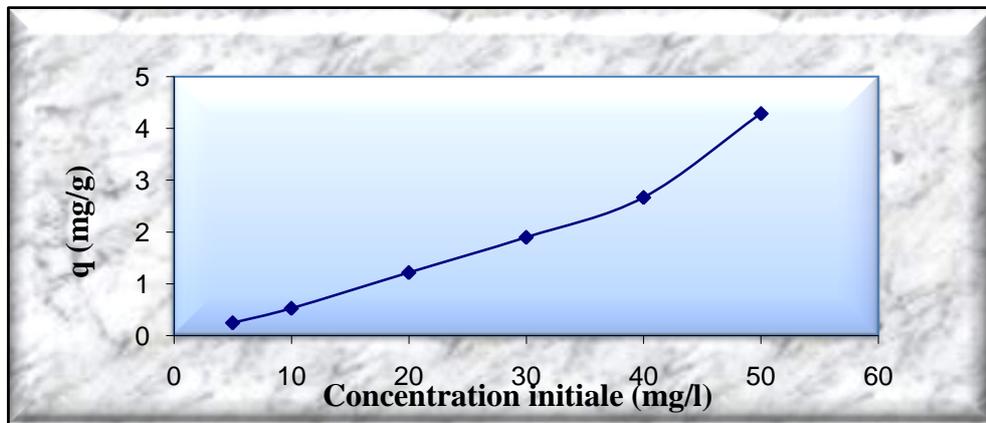


Figure 56 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du cadmium sur le CA-H₃PO₄-140.

(m_c : 0,1g, pH : 8, t : 1h et T : 25 °C).

IV.2-Equilibre d'adsorption

IV.2.1-Isotherme d'adsorption

Les données du tableau 60 sont utilisées pour l'établissement de l'isotherme d'adsorption montré dans la figure 57 :

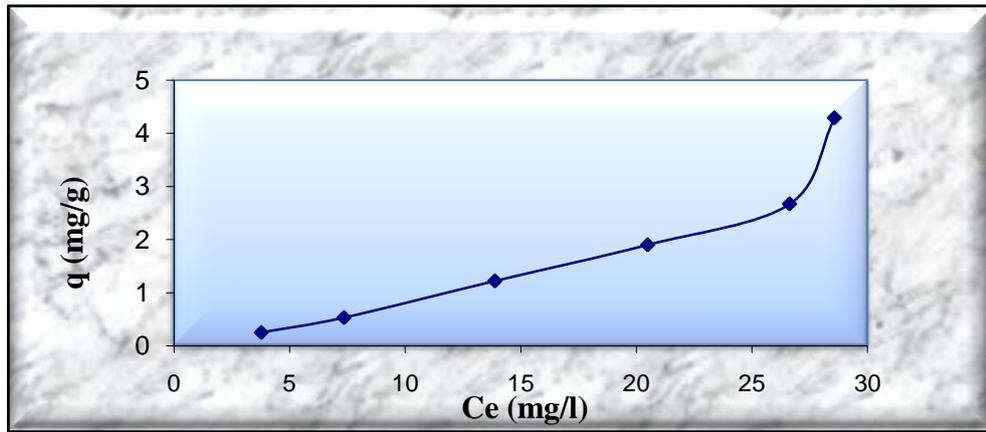


Figure 57 : Isotherme d'adsorption du cadmium sur le CA-H₃PO₄-140.

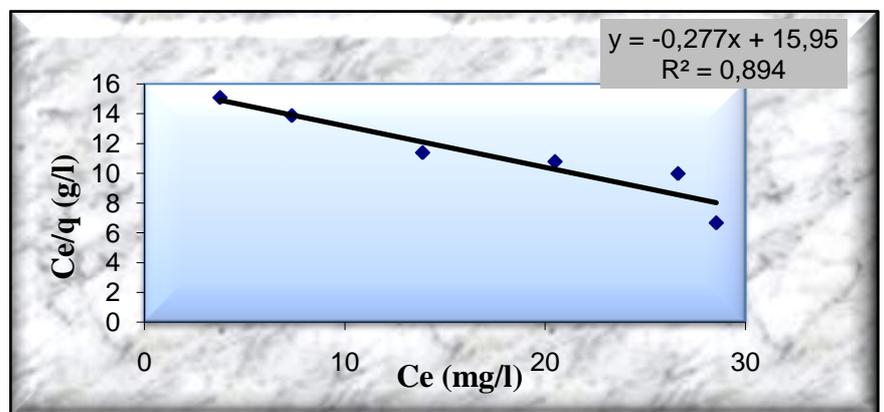
En se référant à la classification de *Giles* et *Coll*, il s'avère que l'isotherme d'adsorption du cadmium sur le CA-H₃PO₄-140 est comme pour le plomb, du type S.

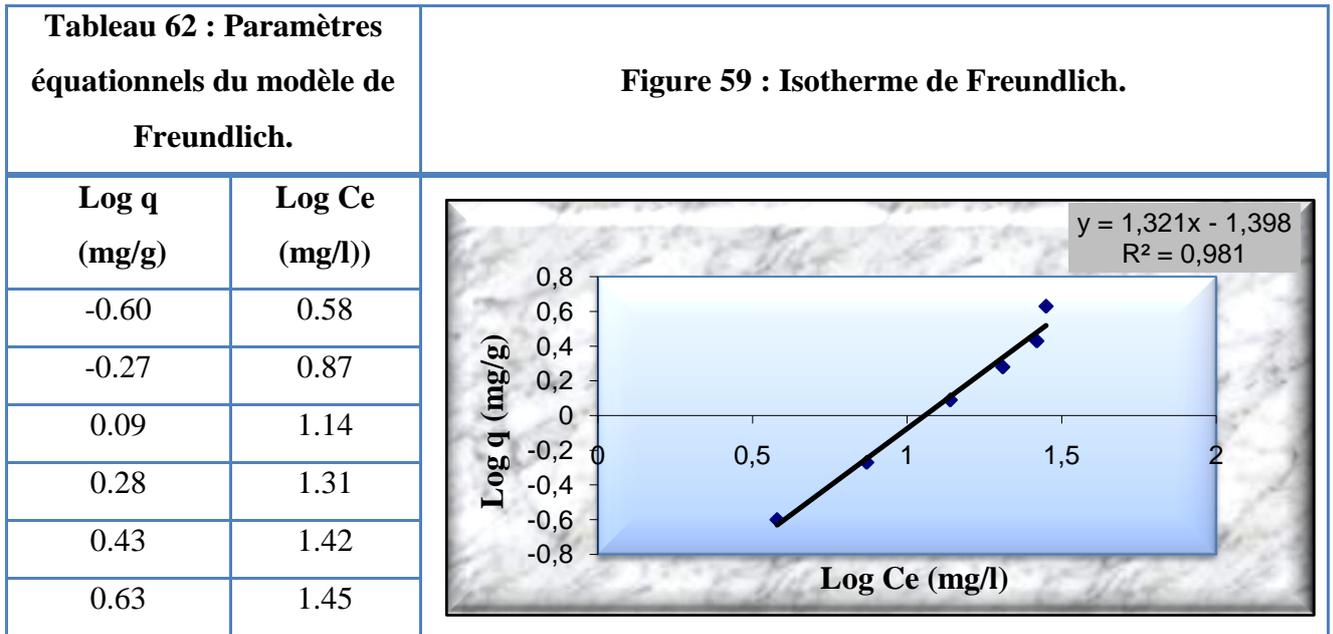
IV.2.2- Modélisation des résultats

Les données du tableau 60 sont également exploitées dans cette partie du travail pour la modélisation des résultats. Les paramètres opérationnels ainsi que les régressions linéaires des deux modèles sélectionnés pour la représentation des résultats de l'équilibre d'adsorption du cadmium sur le charbon actif CA-H₃PO₄-140 sont illustrés dans les tableaux et les figures suivantes :

Tableau 61 : Paramètres équationnels du modèle de Langmuir.	
Ce / q (g/l)	Ce (mg/l)
15.08	3.77
13.87	7.35
11.38	13.88
10.78	20.49
9.97	26.63
6.66	28.57

Figure 58 : Isotherme de Langmuir.





Les paramètres et les coefficients de corrélation relatifs à chaque modèle sont regroupés dans le tableau 63 :

Tableau 63 : Constantes du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	K_f (mg ¹⁻ⁿ l ⁿ g ⁻¹)	n	R^2
-3.5997	-0.0174	0.8948	25.0207	1,3219	0.9814

L'incompatibilité de l'isotherme de Langmuir à représenter les résultats expérimentaux de cette partie du travail se voit nettement à travers les valeurs négatives de ces constantes et le coefficient de corrélation.

Toutefois, le coefficient de corrélation correspondant au modèle de Freundlich montre que les résultats expérimentaux de l'équilibre d'adsorption du cadmium sur le **CA-H₃PO₄-140** s'ajustent bien avec ce modèle. La valeur de « n » supérieure à l'unité affirme l'adsorption faible précédemment mise en évidence.

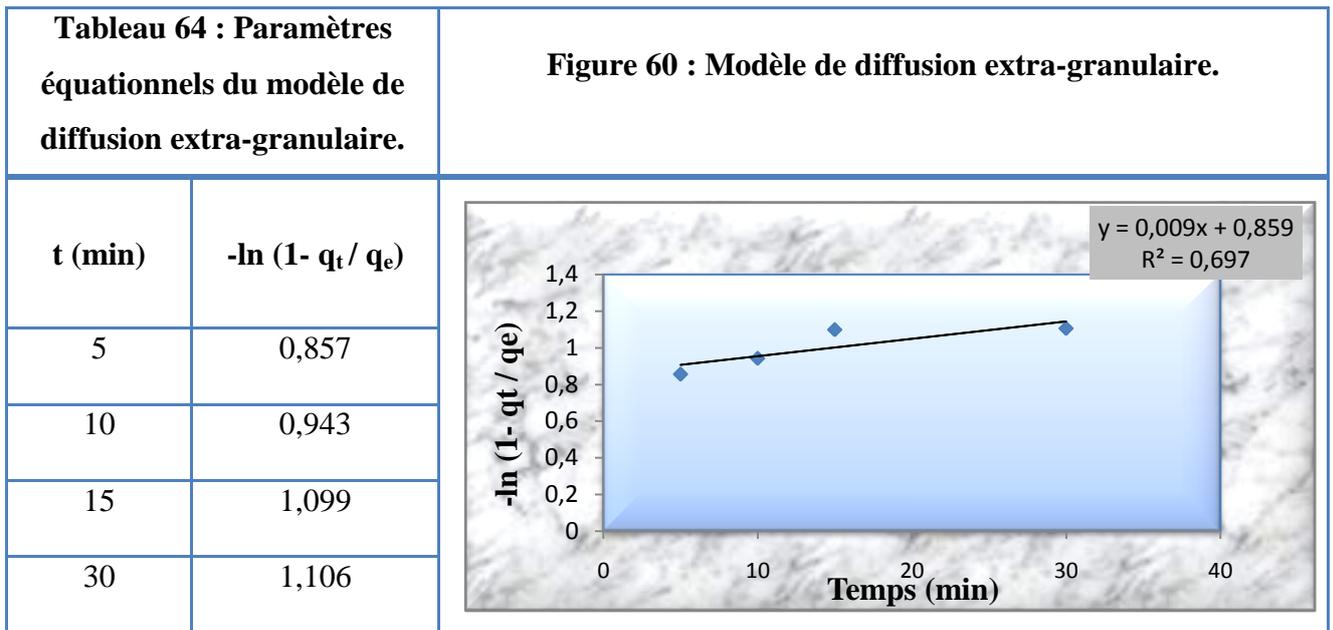
En comparaison avec le plomb, le charbon actif **CA-H₃PO₄-140** possède un pouvoir adsorbant et une meilleure affinité pour le cadmium. Ainsi, la quantité de plomb adsorbée relativement importante peut être attribuée à sa masse atomique importante.

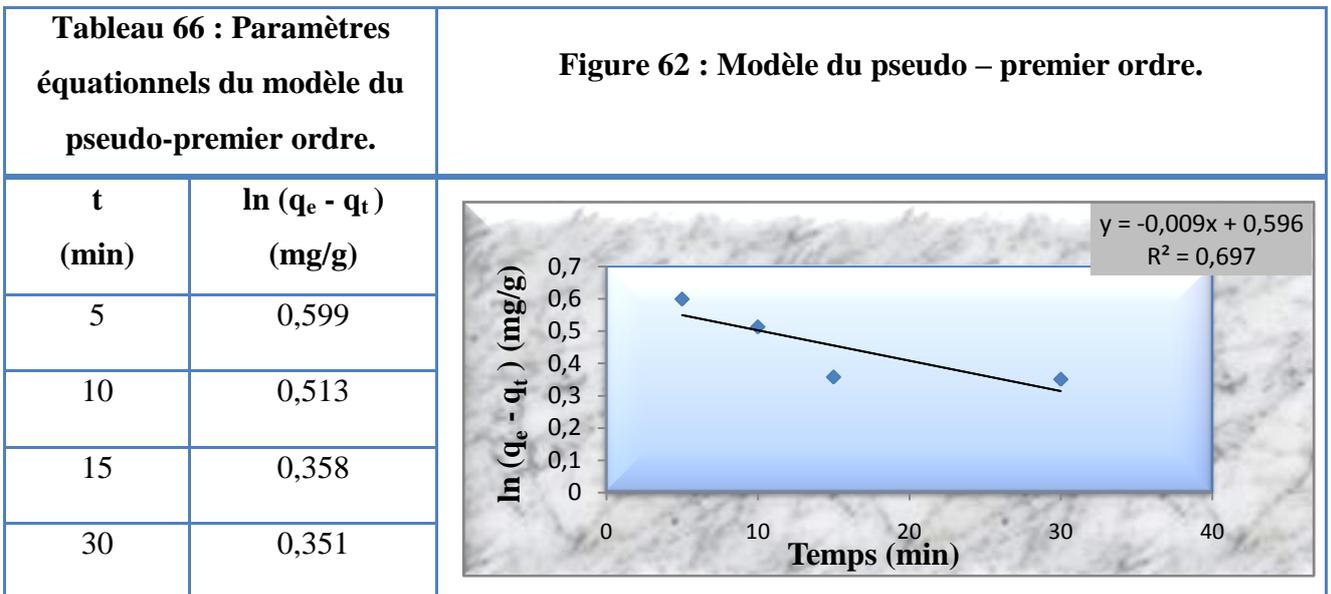
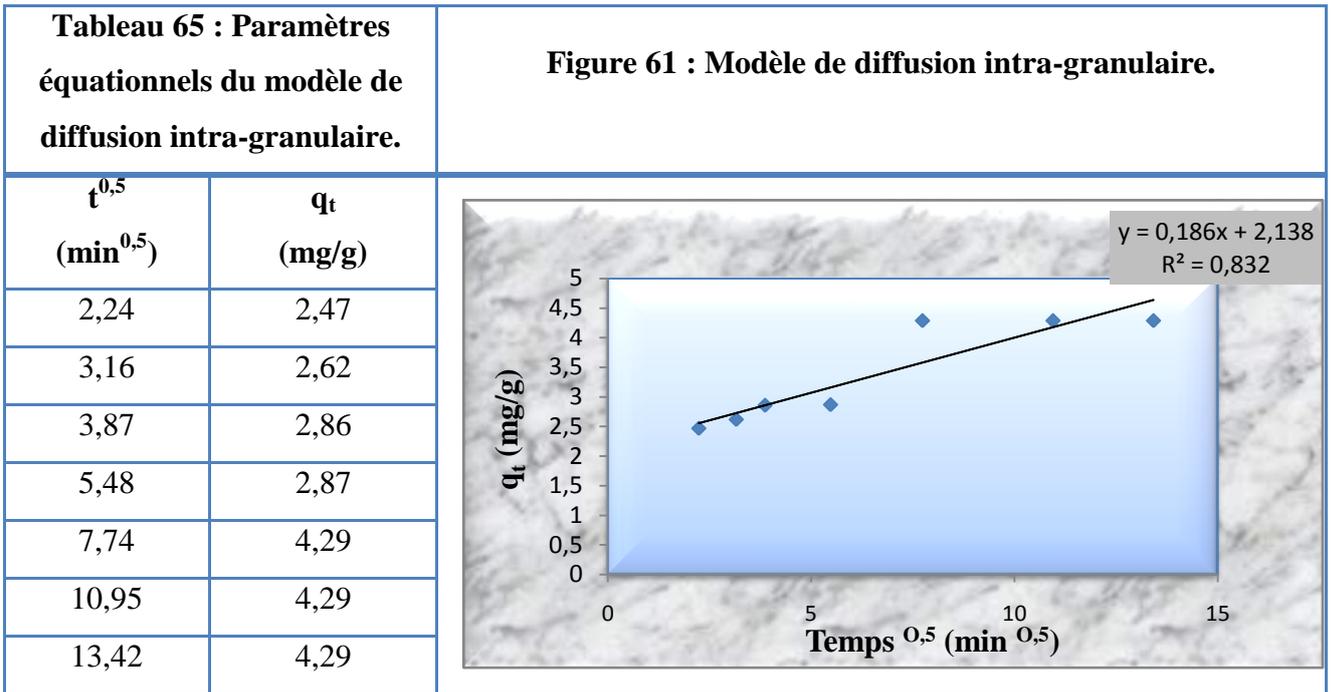
Les paramètres influençant le processus d'adsorption du cadmium ainsi que l'étude de l'équilibre d'adsorption de ce métal sur le charbon actif **CA-H₃PO₄-140** ont été publiés dans le journal : *Desalination And Water Treatment*.

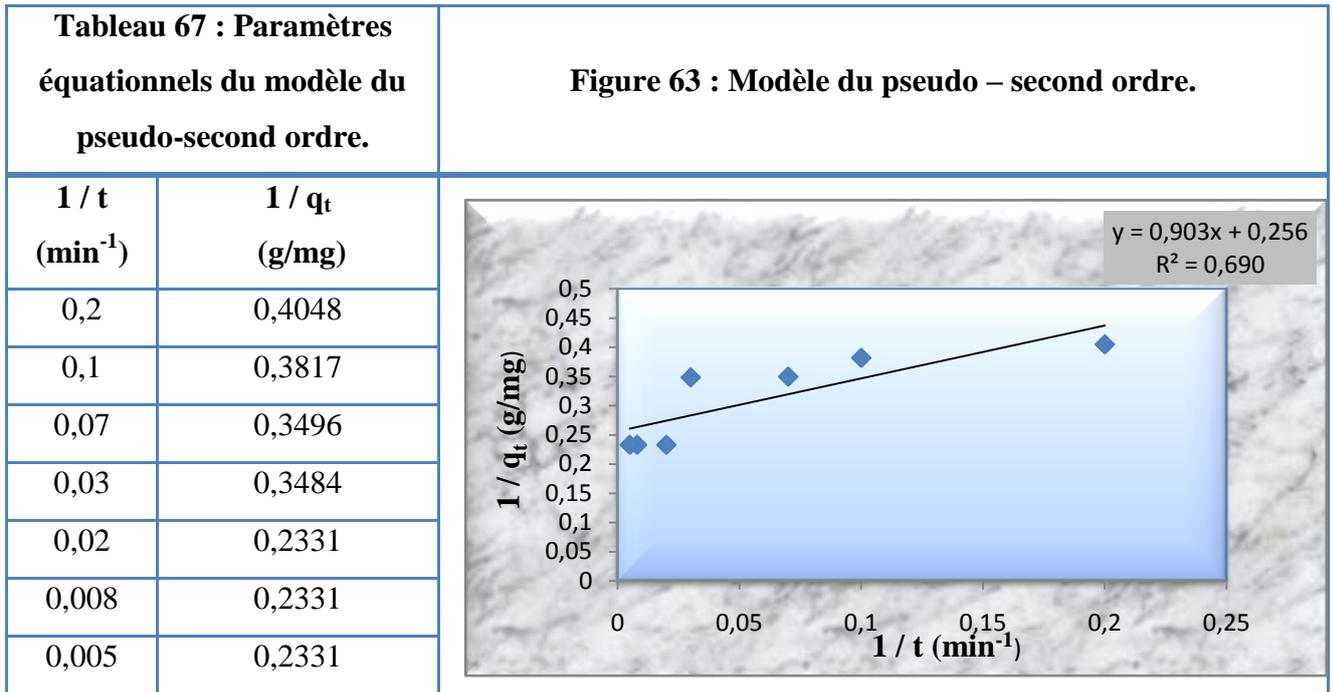
IV.3-Cinétique d'adsorption

En vue de la détermination de l'étape limitante de la cinétique ainsi que le type d'adsorption du cadmium sur le **CA-H₃PO₄-140**, quatre (04) modèles ont été vérifiés à savoir :

- Le modèle de diffusion extra-granulaire;
- Le modèle de diffusion intra-granulaire;
- Le modèle du pseudo-premier ordre;
- Le modèle du pseudo-second ordre.







Les paramètres relatifs à chaque modèle ainsi que les coefficients de corrélation sont représentés dans le tableau 68 ci-après.

Tableau 68 : Paramètres des modèles cinétiques.

Modèle	Paramètres	Valeurs
Modèle de diffusion extra-granulaire	K_{df} (min ⁻¹)	0,0094
	C	0,8596
	R²	0,6977
Modèle de diffusion intra-granulaire	K_{id} (mg/g min ^{0,5})	0,1861
	C (mg/g)	2,1382
	R²	0,8326
Modèle du pseudo-premier ordre	q _{e cal} (mg/g)	1,815
	K ₁ (l/min)	0,0094
	R²	0,6977
Modèle du pseudo-second ordre	q _{e cal} (mg/g)	3,905
	K ₂ (g/mg min)	0,072
	h (mg/g min)	1,106
	R²	0,6907

Les coefficients de corrélation affirment que la diffusion intra-granulaire est l'étape limitante de la cinétique d'adsorption du cadmium sur le **CA-H₃PO₄-140**. La courbe de régression représentant ce modèle et l'ordonnée à l'origine témoigne d'une contribution

moins significative de la diffusion extra-granulaire dans le processus de diffusion du cadmium en comparaison avec du plomb.

Malgré que les coefficients de corrélation des modèles représentant la réaction d'adsorption soient proches, les expériences précédemment menées sont en faveur d'une cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre relative à une physisorption.

V- Etude Fondamentale de l'adsorption statique de l'argent sur le charbon actif CA-H₃PO₄-140.

V.1-Paramètres influençant le processus d'adsorption

V.1.1-Le pH

Les résultats relatifs à l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption de l'argent sur le CA-H₃PO₄-140 sont représentés dans le tableau 69 et la figure 64 ci-dessous.

Tableau 69 : Effet du pH sur l'adsorption de l'argent sur le CA-H₃PO₄-140.

pH	Ce (mg/l)	q (mg/g)	Taux d'élimination P (%)
02	2.17	9.57	95.66
05	7.30	8.54	85.40
06	18.65	6.27	62.70
08	20.22	5.96	59.56
10	2.50	9.5	95.00

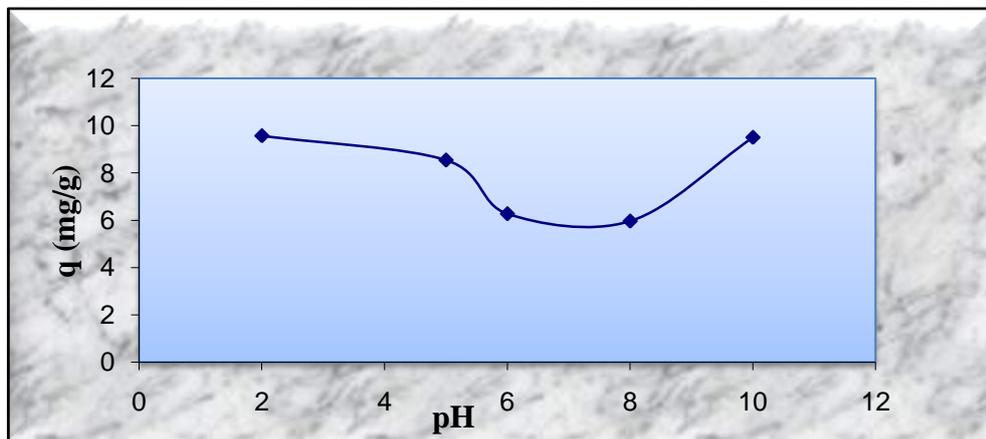


Figure 64 : Effet du pH sur l'adsorption de l'argent sur le CA-H₃PO₄-140

(m_c : 0,1g, C_o : 50 mg/l, t : 24h et T : 25°C).

Le pH conditionne les propriétés de la surface du charbon actif ainsi que la forme sous laquelle se trouve le métal dans la solution. De ce fait les éléments de la matrice intervenant dans le mécanisme d'adsorption ne sont pas les mêmes.

Contrairement au plomb et au cadmium, les meilleurs taux d'adsorption de l'argent sont obtenus à des valeurs extrêmes du pH, soit fortement acide (pH = 2) ou fortement basique (pH = 10), ils atteignent un maximum de **94.66 %** à pH 02, soit **9.45 mg/g**. Ainsi le pH optimal pour l'adsorption de l'argent est fixé à **02**.

La diminution de l'adsorption de l'argent dans le domaine de pH variant de 05 à 06 est due probablement à des phénomènes de surface complexes.

V.2.1-Le temps de contact

L'influence du temps de contact sur le processus d'adsorption de l'argent sur le charbon actif **CA-H₃PO₄-140** est montrée dans le tableau 70 et la figure 65.

Tableau 70 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'argent sur le CA-H₃PO₄-140.

t (min)	Ce (mg/l)	q (mg/g)	Taux d'élimination P (%)
05	4,47	9,10	91,06
10	4,40	9,12	91,18
15	4,34	9,13	91,32
30	2,59	9,48	94,82
60	1,01	9,80	97,98
120	1,01	9,80	97,98
180	1,01	9,80	97,98
210	1,01	9,80	97,98
300	1,01	9,80	97,98
360	1,01	9,80	97,98
600	1,01	9,80	97,98
1440	1,01	9,80	97,98

L'évolution du processus d'adsorption à pH 02 en fonction du temps montre que l'équilibre s'établit en une heure, à partir de ce temps de contact, la quantité d'argent absorbée se stabilise à **9.80 mg/g**, soit à un taux d'élimination de **97.98 %**.

Ce taux élevé comparable à celui obtenu lors de l'adsorption du plomb, prouve l'affinité de l'argent pour le charbon actif employé.

La cinétique d'adsorption de l'argent est rapide, ce qui confirme qu'il s'agit d'une adsorption physique.

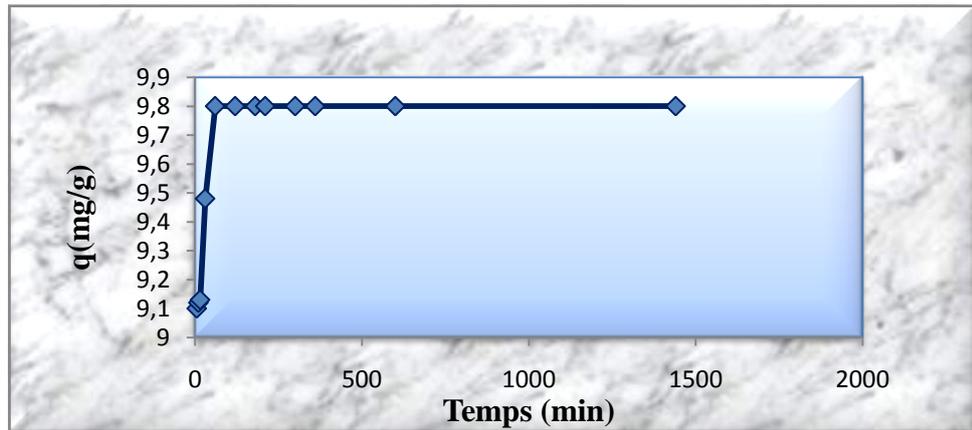


Figure 65 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'argent sur le CA-H₃PO₄-140.

(m_c : 0,1g, C_o : 50 mg/l, pH : 2 et T : 25°C).

V.3.1-La température

L'influence de la température sur l'adsorption de l'argent est exprimée par les résultats montrés dans le tableau 71 et la figure 66 ci-dessous.

Tableau 71 : Effet de la température sur l'adsorption de l'argent sur le CA-H₃PO₄-140.

T (°C)	Ce (mg/l)	q (mg/g)	Taux d'élimination P (%)
25	1.01	9.80	97.98
35	1,09	9.78	97.82
45	2,52	9.50	94.96
60	2,68	9.46	94.64

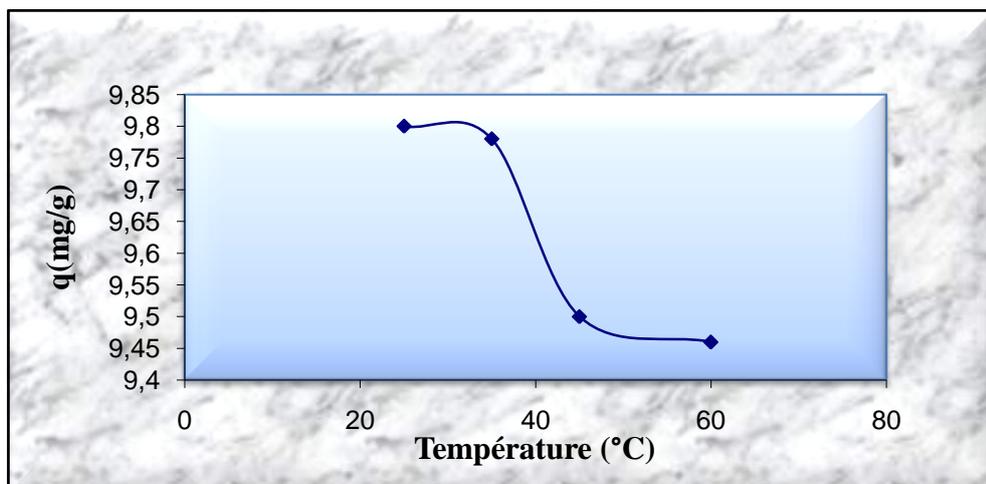


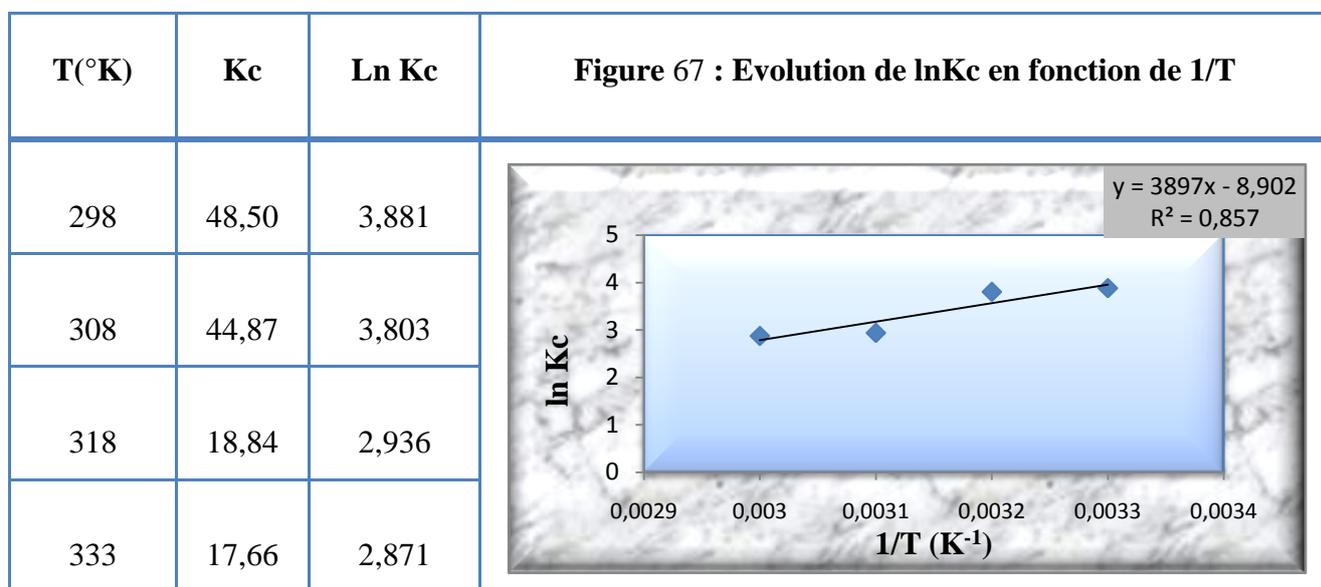
Figure 66 : Effet de la température sur l'adsorption de l'argent sur le CA-H₃PO₄-140

(m_c : 0,1g, C_o : 50 mg/l, pH : 2 et t : 1h).

Les résultats de cette étude montrent que :

- L'adsorption de l'argent est maximale à 25 °C, elle atteint 9.80 mg/g, ce qui représente un taux d'élimination de 97.98 %;
- La quantité d'argent adsorbée est favorisée à basse température, on peut admettre que l'adsorption de l'argent est exothermique et est du type physique. La quantité d'argent adsorbée diminue légèrement avec l'augmentation de la température, ce résultat est un avantage dans le cas du climat aride de la région d'étude caractérisé par des fluctuations importantes de température (voir tableau 02 en annexe 04)

Dans le but de confirmer les observations précédentes, nous avons procédé à la détermination des paramètres thermodynamiques dans l'intervalle de température investigué en exploitant les données fournies par la régression linéaire de la courbe présentée dans la figure 67 :



Les paramètres thermodynamiques spécifique à l'adsorption du l'argent sur le CA-H₃PO₄-140 sont synthétisés dans le tableau 72 :

Tableau 72 : Paramètres thermodynamique relatives à l'adsorption de l'argent sur le CA-H₃PO₄-140

T(°K)	ΔG° (KJ/ mole)	ΔH° (KJ/ mole)	ΔS° (KJ/ mole K)
298	-9,61	-32,39	0,007
308	-9,74		
318	-9,30		
333	-7,95		

L'analyse du tableau 73 affirme que l'adsorption de l'argent est un processus exothermique de type physique vu que la chaleur d'adsorption ($-\Delta H^\circ$) est inférieure à 40 KJ/mole [90].

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre indique un processus d'adsorption spontané favorisé par les basses températures [119; 122]. Les valeurs de ΔG° comprise entre -20 et 0 KJ/mole confirme encore qu'il s'agit d'une physisorption [90].

La randomisation qui accompagne l'adsorption de l'argent est faible à l'interface solide-liquide en raison de la faible valeur de l'entropie [87].

V. 3.1-La concentration initiale de l'argent

L'influence de la concentration initiale de l'argent sur le processus d'adsorption est montrée dans le tableau 73 et la figure 68 ci-dessous.

Tableau 73 : Effet de la concentration initiale de l'argent sur le processus d'adsorption sur le CA-H₃PO₄-140.

C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	q (mg/g)	Taux d'élimination P (%)
5	0.38	0.92	92.40
10	0.64	1.87	93.60
20	0.66	3.87	96.70
30	0.68	5.86	97.73
40	0.81	7.84	97.97
50	1.01	9.80	97.98

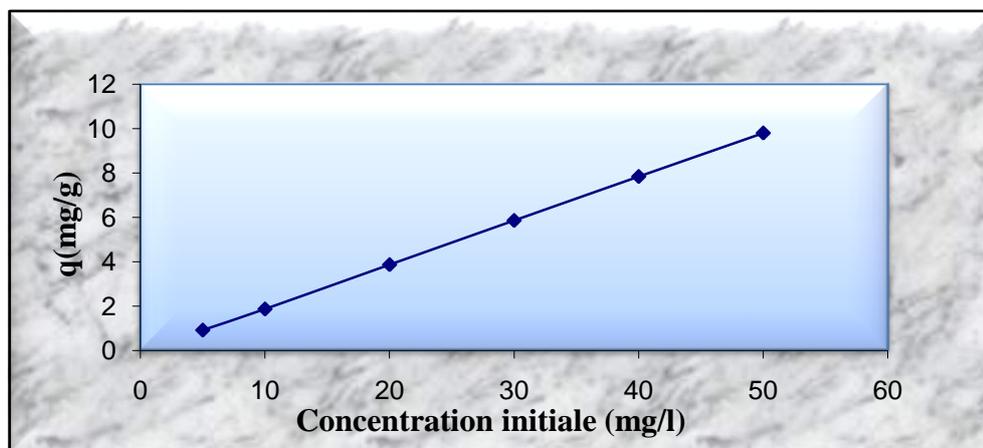


Figure 68 : Effet de la concentration initiale de l'argent sur le processus d'adsorption sur le CA-H₃PO₄-140

(m_c : 0,1g, pH : 2, t : 1h et T : 25 °C).

Dans le domaine de concentration exploré, l'augmentation de la concentration initiale de l'argent induit un accroissement du taux d'élimination entre 92.40 et 97.98 % se manifestant particulièrement entre 5 et 30 mg/l.

V.2-Equilibre d'adsorption

V.2.1-Isotherme d'adsorption

Les données du tableau 73 sont employées pour l'établissement de l'isotherme d'adsorption montré dans la figure 69 :

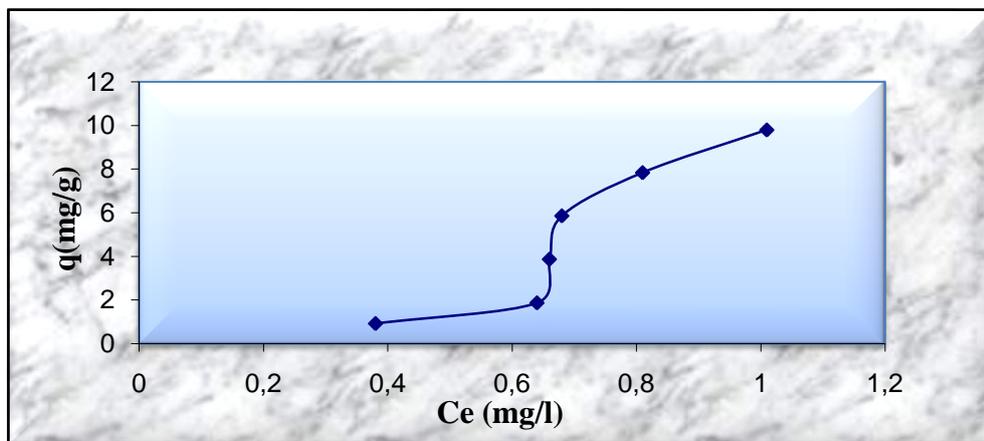
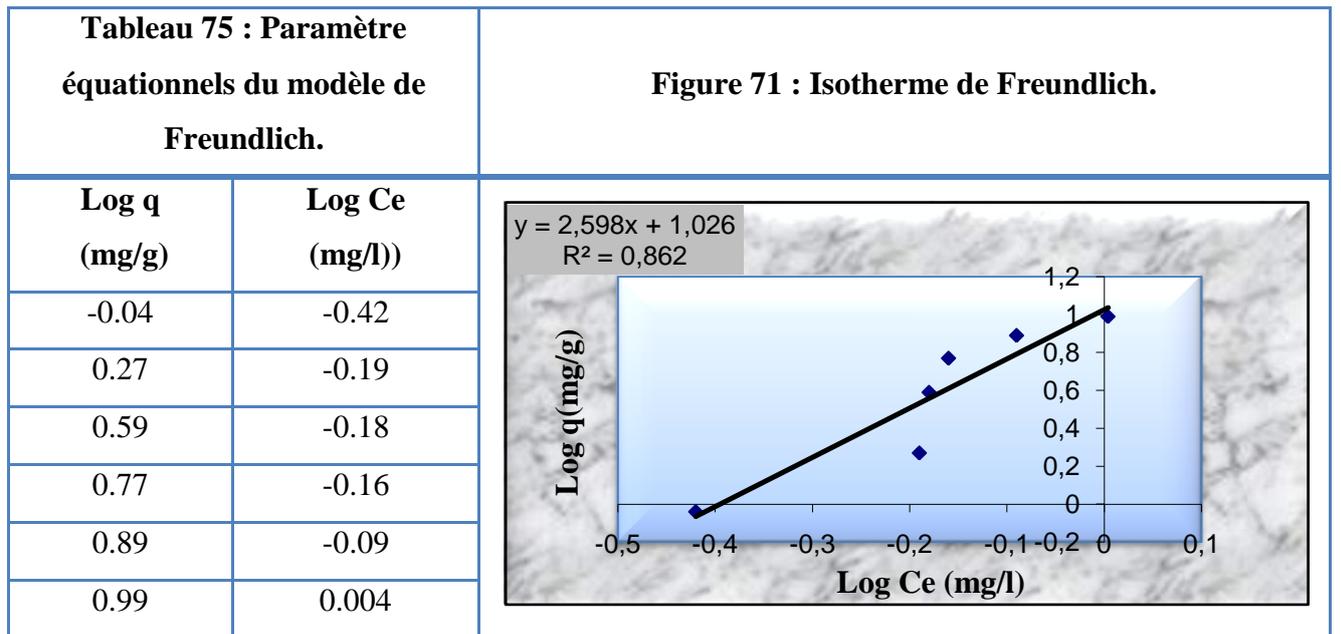
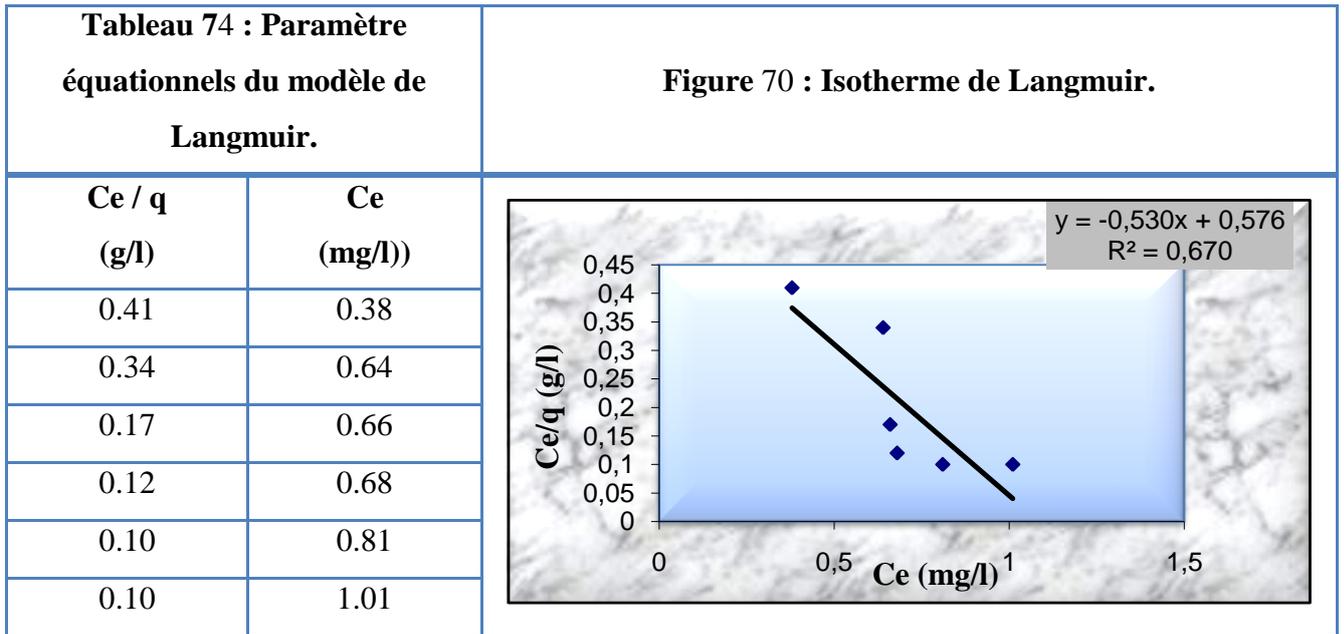


Figure 69 : Isotherme d'adsorption de l'argent sur le CA-H₃PO₄-140.

La forme de l'isotherme montre qu'il s'agit d'une adsorption du type **S** selon la classification de *Giles et Coll.* L'adsorption devient plus facile lorsque la quantité adsorbée augmente car les atomes adsorbés facilitent l'adsorption d'autres.

V.2.2-Modélisation des résultats

Les données du tableau 73 sont exploitées pour la modélisation des résultats. Les paramètres opérationnels des deux modèles choisis pour la description de l'équilibre d'adsorption de l'argent sur charbon actif **CA-H₃PO₄-140** sont illustrés dans les tableaux et les figures suivantes :



Les paramètres et les coefficients de corrélation relatifs à chaque modèle sont regroupés dans le tableau 76 :

Tableau 76 : Constantes du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
q _m (mg/g)	K _L (l/mg)	R ²	K _f (mg ¹⁻ⁿ l ⁿ g ⁻¹)	n	R ²
-1.8850	-0.9205	0.6705	10.6389	2.5981	0.8621

Le modèle de Langmuir ne peut pas être employé pour la présentation des données expérimentales relatives à l'équilibre d'adsorption de l'argent car les valeurs de ses paramètres sont négatives et le coefficient de corrélation est relativement faible.

Ainsi, le modèle de Freundlich est le mieux adapté pour la présentation de cet équilibre. La valeur de « n » supérieure à l'unité est la preuve d'une adsorption faible malgré l'affinité de ce métal au charbon employé.

En comparaison avec le cadmium ayant une masse atomique et des dimensions proches de l'argent, la quantité d'argent adsorbée peut être justifiée par son affinité pour le charbon **CA-H₃PO₄-140** et on peut admettre que la cinétique d'adsorption est gouvernée par le mécanisme de diffusion extra-granulaire.

V.3-Cinétique d'adsorption

En vue de la détermination de l'étape limitante de la cinétique d'adsorption de l'argent sur le **CA-H₃PO₄-140** ainsi que le type d'adsorption, quatre modèles ont été testés :

- Le modèle de diffusion extra-granulaire;
- Le modèle de diffusion intra-granulaire;
- Le modèle du pseudo-premier ordre;
- Le modèle du pseudo-second ordre.

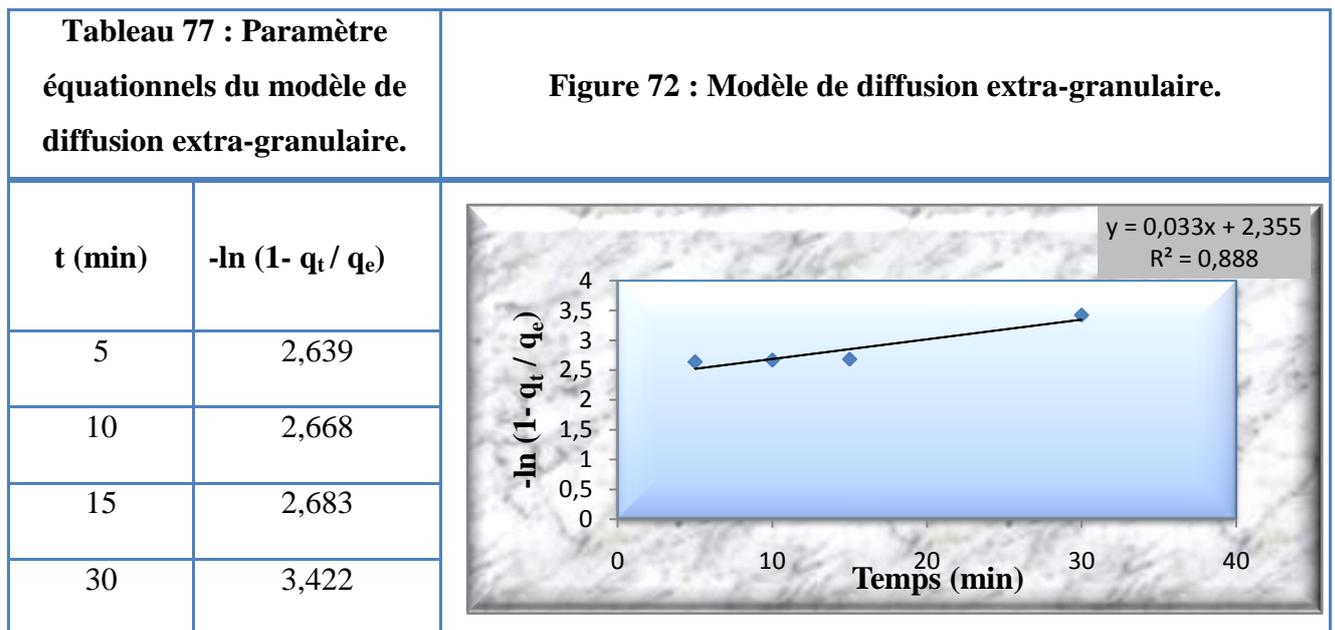


Tableau 78 : Paramètre équationnels du modèle de diffusion intra-granulaire.

$t^{0,5}$ (min ^{0,5})	q_t (mg/g)
2,24	9,10
3,16	9,12
3,87	9,13
5,48	9,48
7,74	9,80
10,95	9,80
13,42	9,80

Figure 73 : modèle de diffusion intra-granulaire.

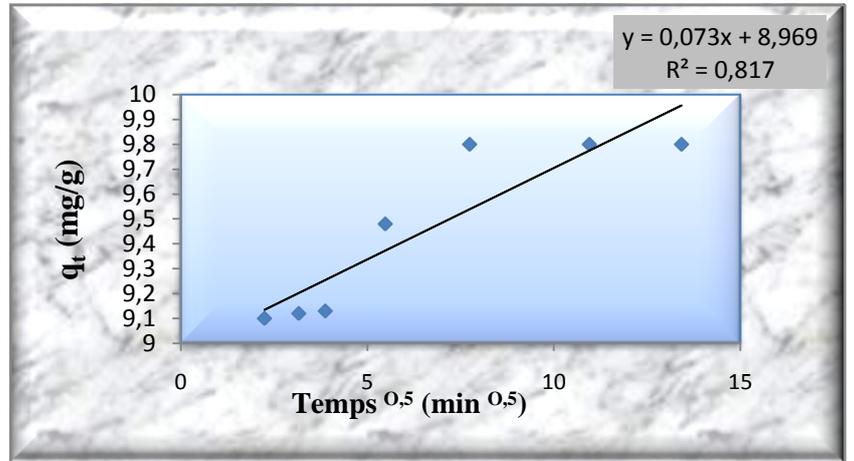


Tableau 79 : Paramètre équationnels du modèle du pseudo-premier ordre.

t (min)	$\ln(q_e - q_t)$ (mg/g)
5	-0,357
10	-0,386
15	-0,400
30	-1,139

Figure 74 : Modèle du pseudo-premier ordre.

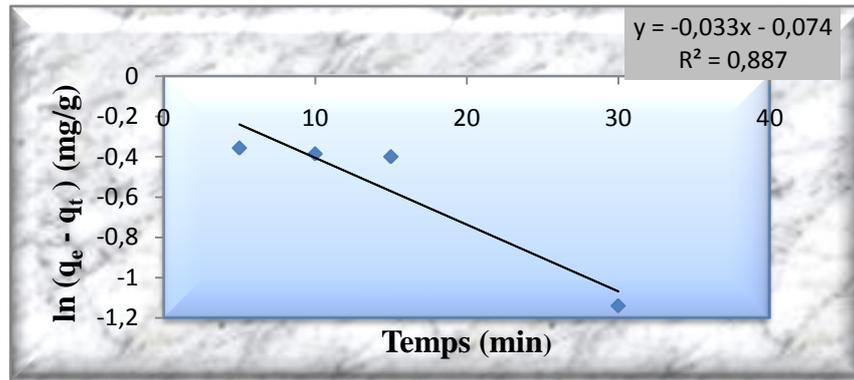
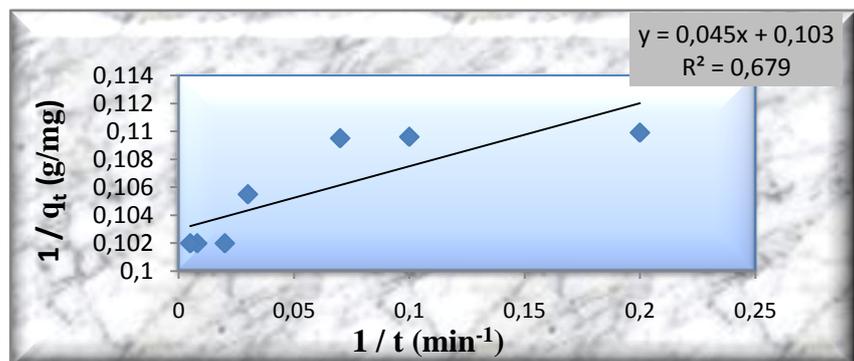


Tableau N°80 : Paramètre équationnels du modèle du pseudo-second ordre.

1 / t (min ⁻¹)	1 / qt (g/mg)
0,2	0,1099
0,1	0,1096
0,07	0,1095
0,03	0,1055
0,02	0,1020
0,008	0,1020
0,005	0,1020

Figure N°75 : Modèle du pseudo-second ordre.



Les paramètres ainsi que les coefficients de corrélation propre à chaque modèle sont rassemblés dans le tableau 81 :

Tableau 81 : Paramètres des modèles cinétiques.

Modèle	Paramètres	Valeurs
Modèle de diffusion extra-granulaire	K_{df} (min^{-1})	0,0331
	C	2,3559
	R^2	0,8885
Modèle de diffusion intra-granulaire	K_{id} ($\text{mg/g min}^{0,5}$)	0,0735
	C (mg/g)	8,9697
	R^2	0,8172
Modèle du pseudo – premier ordre	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	0,929
	K_1 (l/min)	0,0331
	R^2	0,8879
Modèle du pseudo – second ordre	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	9,708
	K_2 (g/mg min)	0,235
	h (mg/g min)	22,173
	R^2	0,6794

L'adsorption de l'argent sur le **CA-H₃PO₄-140** suit une cinétique de pseudo-premier ordre incluant simultanément la diffusion intra-granulaire et la diffusion extra-granulaire.

La diffusion extra-granulaire est l'étape limitante de la cinétique d'adsorption. La courbe de régression représentant ce modèle et l'ordonnée à l'origine montre la contribution de la diffusion intra-granulaire dans le processus de diffusion du l'argent.

Conclusion



Au terme de ce travail nous tenons à rappeler que notre étude rentre dans le cadre général de la thématique du développement durable et la protection de l'environnement notamment les ressources hydriques non renouvelables ainsi que les sites naturels protégés par la convention Ramsar. La dépollution des eaux avant leur versement dans les zones humides et/ou leur réutilisation pour l'irrigation est, en soi, un enjeu d'actualité et pour l'avenir et dès lors la valorisation des sous-produits du palmier dattier pour le traitement des eaux devient la pierre angulaire et la clé de réussite de cet enjeu.

Entamée en 2005, le but de cette recherche est l'aboutissement à une eau réutilisable par des procédés chimiques basés sur l'utilisation des noix de dattes disponibles au niveau de la région d'étude. En effet, l'évolution de la situation vers une prise en charge du problème de l'eau par les pouvoirs publics est venue en consolidation à notre projet d'étude et a confirmé son importance.

Cette importance n'est pas justifiée seulement par notre objectif initial qui est, comme sus cité, l'utilisation des sous-produits du dattier pour la dépollution de l'eau mais aussi et surtout de notre constat quant à la persistance de la pollution après le procédé actuel basé sur le lagunage aéré.

Nos premières conclusions sont donc :

- ▶ Les eaux usées urbaines de la région de Ouargla sont caractérisées par une pollution importante à très importante courant l'année, soit une qualité mauvaise à très mauvaise ;
- ▶ Après l'application du lagunage aérée au niveau de la STEP, les eaux traitées restent toujours polluées.

Deux hypothèses ont été émises pour l'explication de l'origine de la persistance de la pollution de ces eaux que nous avons attribuées à l'une ou à l'ensemble des raisons suivantes :

- ➡ L'inadaptation du processus de traitement aux spécificités des eaux à traiter. En effet, le traitement des eaux usées urbaines nécessite l'application de trois procédés de traitement à savoir le traitement physico – chimique, le traitement biologique et celui biologique avec adaptation de souches;

- ➡ La présence de polluants toxiques en particulier les métaux lourds dans la charge polluantes menaçant la population microbienne chargée du traitement biologique.

Les analyses ont démontré que les eaux usées de la région de Ouargla renferment trois métaux lourds toxiques à savoir : le plomb, le cadmium et l'argent à des taux importants.

Ce constat rejoint notre vision et la renforce d'avantage. Il ne s'agit plus, d'un simple choix entre deux méthodes réussies avec l'une qui se base sur l'utilisation intensive des produits chimiques et l'autre sur la valorisation des sous-produits mais de l'obligation de découvrir et d'opter pour un procédé pouvant être à la fois efficace et durable : C'est l'utilisation des noix de dattes pour la dépollution des eaux usées urbaines.

- ▶ Les noix de dattes broyées ayant servie de précurseurs pour l'élaboration de douze (12) charbons actifs sont caractérisées par :

- Une surface spécifique $S_{\text{BET}} = 7,324 \text{ m}^2 / \text{g}$.
- Un volume total des pores $V_t = 0,0012 \text{ cm}^3 / \text{g}$.
- Un diamètre approximatif des pores $D = 0,6554 \text{ nm}$.
- Une porosité $\varepsilon = 0,1357$.
- Une masse volumique apparente $\rho_a = 0,7512 \text{ g} / \text{cm}^3$.
- Une masse volumique réelle $\rho_R = 0,8691 \text{ g} / \text{cm}^3$.

- ▶ La carbonisation des noix de dattes broyées est réalisée à 450 °C. Elle provoque :

- ➡ Une augmentation de la surface spécifique de 14,19 %;
- ➡ Une augmentation du volume total des pores de 25 %;
- ➡ Un accroissement du diamètre approximatif des pores de 9,46 %;
- ➡ Une augmentation de la porosité de 201,33%;
- ➡ Une diminution de la masse volumique apparente de 31,12 %;
- ➡ Une augmentation de la masse volumique réelle de 0,71%.

- ▶ L'activation avec du KCl, KOH et H₃PO₄ génère une diminution de la masse volumique apparente et une augmentation de la masse volumique réelle, la porosité, le volume total des pores, la surface spécifique et le diamètre approximatif des pores. L'intensité de ces effets dépend de la nature du produit employé et du taux d'activation.

Le KCl agit d'une manière significative sur la masse volumique apparente et le diamètre des pores tandis que l' H_3PO_4 agit particulièrement sur la masse volumique réelle, le volume total des pores, la porosité et la surface spécifique.

► La caractérisation texturale de douze (12) charbons actifs élaborés a abouti à la sélection du charbon actif CA- H_3PO_4 -140 pour le développement d'une étude fondamentale sur l'adsorption statique des métaux lourds mis en évidence. Cet adsorbant est caractérisé par :

- Une surface spécifique $S_{\text{BET}} = 54,934 \text{ m}^2 / \text{g}$;
- Un volume total des pores $V_t = 0,0155 \text{ cm}^3 / \text{g}$;
- Un diamètre approximatif des pores $D = 1,1286 \text{ nm}$;
- Une porosité $\varepsilon = 0,70$;
- Une masse volumique apparente $\rho_a = 0,4518 \text{ g/cm}^3$;
- Une masse volumique réelle $\rho_R = 1,5060 \text{ g/cm}^3$.

► L'adsorption du plomb est maximale à pH 06 et à 25 °C, elle atteint 9,91 mg/g au bout de deux (02) heures.

Le taux d'élimination du plomb diminue légèrement avec l'accroissement de la température entre 25 et 60 °C, l'adsorption est du type physique, spontanée, exothermique et accompagnée d'une randomisation négligeable dans ces conditions.

L'augmentation de la concentration entre 05 et 50 mg/l à 25 °C induit une légère augmentation du taux d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption du plomb est du type S. Les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption sont en parfait accord avec le modèle de Freundlich.

La diffusion intra-granulaire est l'étape limitant la cinétique d'adsorption du plomb qui est du pseudo-premier ordre.

► L'adsorption du cadmium atteint un maximum de 4,29 mg/g à pH 08, à 25 °C et au bout d'une (01) heure.

Sous une température variant entre 25 et 60 °C, une augmentation de température à plus de 35 °C engendre une diminution importante du taux de cadmium en raison de la possibilité de désorption de ce métal. L'adsorption du cadmium dans ce domaine de température est du type physique, exothermique et accompagnée d'une randomisation négligeable à l'interface solide-liquide.

L'augmentation de la concentration entre 05 et 50 mg/l à 25 °C produit également une augmentation importante du taux d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption du cadmium est du type S. Les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption s'ajustent bien avec le modèle de Freundlich.

La diffusion intra-granulaire est l'étape limitant la cinétique d'adsorption du cadmium qui du pseudo-premier ordre.

► L'adsorption de l'argent est favorable à pH 02 et à 25 °C. Une heure de contact avec le charbon actif est suffisante pour atteindre un maximum d'adsorption de 9,80 mg/g.

Le taux d'élimination de l'argent diminue avec l'accroissement de la température entre 25 et 60 °C, l'adsorption qui du type physique est spontanée, exothermique et produite avec une randomisation négligeable dans ces conditions.

Toutefois, l'augmentation de la concentration entre 05 et 50 mg/l à 25 °C provoque un accroissement important du taux d'adsorption, en particulier entre 05 et 30 mg/g.

L'isotherme d'adsorption de l'argent est du type S. Les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption sont préférentiellement représentées par le modèle de Freundlich.

L'affinité marquée de l'argent pour le charbon actif employé a fait que la diffusion extra-granulaire soit l'étape limitant la cinétique d'adsorption qui du pseudo-premier ordre.

Enfin de cette étude nous pouvons dire que la faisabilité technique de ce procédé, sa fiabilité économique que nous pouvons attribuer à la disponibilité du matériel végétal de base et la simplicité des procédés ainsi que l'impact attendu sur l'environnement sont des arguments militants en faveur de l'étude et son application sur le terrain.



Bibliographie

- [1] : R.Salghi : Différentes filières de traitement des eaux, cours préparés, Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir. U. Ibn Zohr, 1- 22.
- [2] : Degrement : Memento technique de l'eau, Tome1 (1989) 581 p.
- [3] : N.Saffaj et al : Filtration of solution containing heavy metals and dyes by means of ultrafiltration membrane deposited on support made of Moroccan clay. Desalination 168 (2004) 301-306.
- [4] : S.Sirianuntapiboon et al : Removal of Pb^{2+} and Ni^{2+} by bio – sludge in sequencing batch reactor and granular activated carbon – SBR – (GAC – SBR) systems. Bioresource Technology 98 (2007) 2749-2757.
- [5] : S.Cetin et al : The use of fly ash as a low cost, environmentally friendly alternative to activated carbon for the removal of heavy metals from aqueous solution. Colloids and Surfaces 298 (2007) 83-87.
- [6] : A.Demirbas : Heavy metal adsorption onto agro – based waste material. Journal of Hazardous Materials 157 (2008) 220-229.
- [7] : J.Jaramillo et al : Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stone. Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 670 - 676.
- [8] : N.V.Navayanan et al : Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation. Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 575-580.
- [9] : M.Kabya et al : Adsorption of heavy metals ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. Bioresource Technology 96 (2005) 1518 - 1521.
- [10] : G.Issabayeva et al : Continuous adsorption of lead ions in a column packed with palm shell activated carbon. Journal of Hazardous Materials 155 (2008) 109-113.
- [11] : Anonyme : Eau et développement durable, (1998) 113 p.
- [12] : Abismail : Etat d'environnement de la wilaya de Ouargla, (1995) 20 p.
- [13] : A.Cross : Introduction à la chimie moderne, (1992) 20-120.
- [14] : C.Duval : L'eau, Que sais-je. 1971, 60 p.
- [15] : محمد امجد اغا: الهندسة الصحية. 2002. 47 ص.
- [16] : S.Bireche et I.Messaoudi : La contamination des eaux par les métaux cas du chott de Ain El Beida de la région de Ouargla. Thes, Ing, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla (2007) 1-34.
- [17] : W.Lannabi et B.Herga : Etude de l'efficacité de la bentonite de Maghnia dans le traitement de métaux lourds du chott de Ain El Beida (cas de la région de Ouargla. Thes, Ing, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla (2008) 67 p.
- [18] : Vuibert : Chimie des groupes principaux (2007) 574 p.
- [19] : J.C.Boeglin : Propriétés des eaux naturelles. Technique de l'ingénieur G 1110 (1-8).
- [20] : S.Mahboubi et M.Deha : Vulnérabilité a la pollution chimique des eaux souterraines, région de Ouargla, Sud Est Algérien. Thes, Ing, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla (2006) 62 p.
- [21] : K.Rezzag et R.Benyahkoum : Influence des eaux usées sur la nappe phréatique, cas de la vallée de Oued Mzab. The, Ing, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla (2005) 1-14.
- [22] : B.Perraud : Chimie de l'environnement (2001) 477 p.
- [23] : M.Oulmi : Cours de procédés unitaires biologiques et traitement des eaux. OPU, 2^{eme} édition (2008) 156 p.
- [24] : د.ناصر الحابك : تلوث المياه و تنقيتها.(1989) 3 – 63
- [25] : Anonyme : Larousse agricole (1980) p 430.
- [26] : ع بلال و ح الشين : تحليل و معالجة المياه لولاية ورقلة. أطروحة الدراسات التطبيقية. جامعة مسيلة.(1995) 99 ص
- [27] : د.ك.أحمد : قاموس الغذاء و التداوي بالنبات. (1990) 662 – 665.
- [28] : N.Chaouch : Etude de la composition chimique et approche de la qualité des eaux souterraines destinées à l'alimentation en eaux potable au niveau de la cuvette de Ouargla. Thes, Ing, CI, U.Ouargla (1996) 61 p.

- [29] : N.Chaouch : Etude des alcaloïdes dans le colocynthis vulgaris L .Schrad de la région de Oued N'sa (wilaya de Ouargla). Thes, Mag, Chimie Organique Appliquée, U.Ouargla (2001) p 13.
- [30] : A.Khettab : Traitement des eaux. OPU (1992) 151p.
- [31] : S.Abdessettar et Y.Mahjoubi : Contribution à l'élaboration d'une banque de données sur la qualité des eaux de la région Sud Est Algérien. Thes, Ing, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla (2003) 65 p.
- [32] : S.Allaoua et S.Fethallahi : Etude de la qualité des eaux de la nappe phréatique dans la région de Ouargla. Thes, Ing, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla (2006) 79 p.
- [33] : M.Lakhdari : Etude de la pollution de la nappe phréatique par les nitrates (cas de la cuvette de Ouargla). Thes. Ing, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla (2008) 1-32.
- [34] : M.Djidel : Pollution organique et minérale des eaux de la nappe superficielle de la de Ouargla (Sahara septrional – Algérie). Thes. Doct, Géologie, U.Badji Mokhtar Annaba (2008) 165 p.
- [35] : C.Boukhalfa et L.Mezaour : Optimisation des méthodes de traitement des sols contaminés par les hydrocarbures au niveau de C.I.S. The, Ing, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla (2004) 87 p.
- [36] : M.Bouhada et S.Zentar : Contribution à l'étude des caractéristiques physico-chimique des eaux usées industrielles et leurs impacts sur la nappe phréatique de Oued Mzab. The, Ing, GC, U.Kasdi Merbah Ouargla (2006) 70 p.
- [37] : T.Alliat : Etude de la composition chimique et approche de la qualité des eaux de la nappe du miopliocène destinées à l'alimentation en eaux potable (cas de la région de Ouargla. Thes, Ing, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla (2006) 89 p.
- [38] : V.Matreveli : Mécanique des fluides (1990) 4-35.
- [39] : Z.Chaich et A.Moussaoui : La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires (pollution par les pesticides). Thes, licence, GP, U.Kasdi Merbah Ouargla (2010) 21 p.
- [40] : A.Allouane : Caractérisation d'une argile (Bentonite) de la région de Maghnia pour l'adsorption du phénol. Thes, Ing, CI, U. Ouargla (2005) 22 - 40.
- [41] : I.Chaib et H.Koul : Contribution au dimensionnement d'une station d'épuration pour la station de Haoud El Hamra. Thes, Ing, GC, U.Kasdi Merbah Ouargla (2003) 3-10.
- [42] : A.Rahem : Projet d'installation d'une station de traitement des eaux huileuses au champ pétrolier de Oued Noumer. Thes. Ing, Raffinage, U.Kasdi Merbah Ouargla (2008) 33-38.
- [43] : A.Dubakeur : L'eau problème de santé publique. Technique et Sciences 2 (1990) 14-16.
- [44] : C.Djebas : Etude de la performance de la station d'épuration d'eau a Haoud Berkaoui. Thes, Ing, GC, U.Kasdi Merbah Ouargla (2004) 8 -26.
- [45] : Anonyme : Quand les toxiques se jettent à l'eau. Guide technique (2002) 1-13.
- [46] : R.Nicolau : Caractérisation et qualification des transferts dus aux petites rivières cotières méditerranéennes. Thes, Doct en chimie, U du Sud Toulon Var (2005) 14 - 28.
- [47]: تمام ندير: متابعة التصرف الهيدروجيولوجي و الهيدروكيميائي لمنطقة رمي مياه الصرف أم الراناب و علاقته بتلوث المياه الباطنية (حالة الطبقة المائية الحرة و طبقة الميوليبوسان لمنطقة عين موسى) . أطروحة مهندس في الري الصحراوي . جامعة ورقلة. (2000) 46 ص
- [48] : N.Bathahar et A.Hamouli : Traitement des eaux usées urbaine par lagunage et possibilité de valorisation de sous-produits en pisciculture. Thes, Ing, Biologie, U.Kasdi Merbah Ouargla (2011) 90 p.
- [49] : Y.Bakhaled : Etude du comportement de quelques polluants minéraux dans les eaux souterraines (cas des eaux potables) au niveau de la cuvette de Ouargla. Thes, Master, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla (2012) 34 p.
- [50] : R.Perrin et J.P Schraff : Chimie industrielle, Tome 2 (1995) 679 - 1046.
- [51] : H.Bekkouche et M.Remache : Evaluation de l'état environnemental sur un champ pétrolier, cas du champ Ourhoud. Thes, Ing, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla (2007) 90 p.
- [52] : F.Worrall et al : Quantum vs. topological description in the development of molecular models of groundwater pollution by pesticides. Chemosphere 54 (2004) 585-596.

- [53] : J.M.Doriz et al : Non point pollution and management of agricultural areas : phosphorus and nitrogen transfer in an agricultural watershed. *Water Research* 28 (1994) 295 - 410.
- [54] : F.Buzek et al : Model reconstruction of nitrate pollution of riverbank filtration using ¹⁵N and ¹⁸O data, Kananay Czech Republic. *Applied Geochemistry* 21 (2006) 656 - 674.
- [55] : C.D.Recoa et al : Overview of in situ applicable nitrate removal processes. *Desalination* 204 (2007) 46 - 62.
- [56] : M.Yan et al : Simulating the evolution of non-point source pollutants in a shallow water environment. *Chemosphere* 67 (2007) 879 - 885.
- [57] : N.Oubacha : Décontamination des eaux contenant des colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques. Thes, Master, GE, U.Mouloud Mammeri Tizi Ouzou (2011) 122 p.
- [58] : X.Z.Li et al : Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse. *Water Science and Technology* 39 (1999) 249 - 255.
- [59] : S.Al.Muzaini et al : The quality of marine water around a servage and fall. *Water Science and Technology* 40 (1999) 11- 15.
- [60] : A.S.F.Santos et al : Characterisation of effluents through a typical plastic recycling process : An evaluation of cleaning performance and environmental pollution. *Ressources Conservation and recycling* 45 (2005) 159 - 171.
- [61] : Idiko Galandos et al : High organic content industrial wastewater by membrane filtration. *Desalination* 162 (2004) 117 - 120.
- [62] : G.Klomfas et al : Fouling phenomena in unit and hybrid processes for potable water treatment. *Desalination* 163 (2004) 311 - 322
- [63] : D.Couillard : Sources et caractéristiques des eaux usées issues des différents procédés de l'industrie des pâtes et papiers. *The Science of the Total Environment* 12 (1979) 169 - 197.
- [64] : V.Nenov : Tss/Bod removal efficiency and cost comparison of chemical and biological waste water treatment. *Water Science and Technology* 32 (1995) 207 - 214.
- [65] : H.Ghoualem et al : Biological treatment of an urban sewage and analyses of sediments. *Desalination* 206 (2007) 507- 512.
- [66] : M.Ferchichi et al : Urban waste water treatment by trickling filter and rotating biological reactor. *Water Research* 28 (1994) 437 - 443.
- [67] : C.Couillard : Source et caractéristiques des eaux usées issues des différents procédés de l'industrie des pâtes et papiers. *The Science of the Total Environment* 12 (1997) 169 - 197.
- [68] : M.Olias et al : Water quality of the Guadiamar River after the Aznalcollar spi (sw. Spain). *Chemosphere* 62 (2006) 213 - 225.
- [69] : C.Fall et al : Design of monitoring network and assessment of the pollution on the Lerma river and its tributaries by wastewater disposal. *Science of Total Environment* 373 (2007) 208 - 219.
- [70] : S.K.Sarkar et al : Water quality management in the lower stretch of the river Ganges, east coast of India : An approach through environmental education. *Journal of Cleaner Production* XX (2006) 1- 9.
- [71] : G.Alabiso et al : Particulate matter and chemical – physical conditions of an inner sea : The Mar piccolo in Taranto. A new statistical approach. *Marine Chemistry* 58 (1997) 373 - 388.
- [72] : Marcel Doré : Chimie des oxydants et traitement des eaux. (1989) 60 - 61.
- [73] : N.Daoui et W.Hadji : Etude descriptive et qualitative de la station d'épuration des eaux usées de Ouargla. Thes, Ing, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla (2010) 76 p.
- [74] : J.Rodier : L'analyse de l'eau (1984) 1353 p.
- [75] : M.Di Benedetto : Les métaux lourds (1997) 49 p.
- [76] : E.Arod : Se désintoxiquer des métaux lourds, une approche alimentaire globale (extrait d'un article paru dans biocontact) (2002) 1 - 17.
- [77] : Robert Luft : Dictionnaire des corps simples de chimie (1997) 67 - 239.
- [78] : Dr.M.Boucherit : Tableau périodique. 150 p.

- [79] : J.Chen et al : Equilibrium and kinetic studies of copper adsorption by activated carbon. *Separation Technology* 6 (1996) 133 - 146.
- [80] : J.G.Lefevre : Les normes de potabilité de l'eau, causes et risques des valeurs hors normes. Extrait du guide pratique d'analyse des laboratoires Merk. 52 – 55.
- [81] : Y.Khoodakov et al : Chimie minérale (1988) 198 p.
- [82] : A.Dupont : Hydraulique urbaine, tome 1 (1981) 61 - 86.
- [83] : M.Pinta : Spectrophotométrie à absorption atomique, application à l'analyse chimique. Tome 2 (1980) 306 - 377.
- [84] : J.L.Potelon : Le guide des analyses de l'eau potable (1998) 253 p.
- [85] : J.Bontoux : Introduction à l'étude des eaux douces (1983) 169 p.
- [86] : J.A.Meech et al : Emission and stability of mercury in the Amazon. *Canadian Metallurgical Quarterly* 36 (1997) 231 - 239.
- [87] : A.K.Meena et al : Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials B*122 (2005) 161-170.
- [88] : F.Rozada et al : Adsorption of heavy metals onto sewage sludge derived materials. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6332- 6338.
- [89] : K.Zhang et al : Role of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions. *Chemosphere* 60 (2005) 1129 - 1140.
- [90] : I.Kula et al : Adsorption of Cd (II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Bioresource Technology* 99 (2008) 429 - 501.
- [91] : K.Kadirvelu et al : Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent : Adsorption of Cd (II) ions from aqueous solutions. *Advances in Environmental Research* 7 (2003) 471 - 478.
- [92] : N.Daoui : Etude descriptive et qualitative d'une station de dessalement des eaux. Thes, DEUA, TEFI, U.Kasdi Merbah Ouargla (2007) 60 p.
- [93] : R.Agraz et al : Voltammetric quantification of mercury compounds. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 390 (1995) 47- 57.
- [94] : A.Jusoh et al : A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination* 206 (2007) 9 - 16.
- [95] : O.Gercel et al : Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass material of *Euphorbia rigida*. *Chemical Engineering Journal* 132 (2007) 289 - 297.
- [96] : K.Moustaid et al : Evaluation comparée de la toxicité des moules de deux sites du littoral atlantique marocain sur les souris. *Comptes.Rendus Biologies* 328 (2005) 281 - 283.
- [97] : I.Rahouma : traitement des déblais de forage contaminé par des hydrocarbures. Thes, Ing, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla (2007) 15-21.
- [98] : T.A.Kurniawan and al : Chemical treatment technique for wastewater laden with heavy metal. *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 83 - 98.
- [99] : A.F.Tajar et al : Adsorption of cadmium from aqueous solutions on sulfurized activated carbon prepared from nut shells. *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 1159 - 1164.
- [100] : A.Louhi : Analyse par spectrométrie d'absorption atomique de 12 métaux présents dans les eaux de l'usine siderurgique d'el hadjar. Thes, Mag, U de Annaba (1989) 90 p.
- [101] : C.Namasivayan et al : Recycling of agricultural solid waste, coir pith : Removal of anions heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *Journal of Hazardous Materials B* 135 (2006) 449 - 452.
- [102] : A.M.Puziy et al : Modeling of heavy metal in binding by phosphoric acid activated carbon. *Applied Surface Science* 221 (2004) 421 - 429.
- [103] : H.G.Park et al : Activated carbon containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metal and toxic organics. *Process Biochemistry* 42 (2007) 1371- 1377.
- [104] : C.K.Ahn et al : Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 1130 - 1136.

- [105] : O.S.Amuda et al : Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon .Biochemical Engineering Journal 36 (2007) 174 - 181.
- [106] : S.Arris : Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganique par adsorption sur des sous-produits de céréales. Thes, Doct, Constantine (2008) p17.
- [107] : H.Messouk : Etude des effets du taux d'adjuvant sur la capacité d'adsorption d'un charbon actif préparé à partir de dattes locales (ghars). Thes, Ing, CI, U. Ouargla (2002) 50 p.
- [108] : M.L.Sekirifa : Etude comparative de la capacité adsorbante de charbons activés issus de noyaux de quelques variétés de dattes. Application dans le traitement des eaux. Thes, Mag, CI, U. Annaba (2000) 69 p.
- [109] : S.Dali : Caractérisation d'une argile (Kaolin) de la région de Annaba pour l'adsorption du phénol. Thes, Ing, CI, U. Ouargla (2005) 32 - 69.
- [110] : F.Eddiline : L'épuration physico chimique des eaux (1998) 251- 271.
- [111] : S.Benzerrouk : Etude de la capacité adsorbante de charbon actif commercial application au traitement des eaux. Thes, Ing, CI, U. Ouargla (2001) 47 p.
- [112] : C.Chittour : Physico chimique des surfaces.2^{ème} édition, Tome2 (2004) 461 p.
- [113] : N.Ghalousse et S.Messaoudi : Défluoration par charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes de la variété Ghars de la région de Ouargla. Thes, Ing, GC, U.Kasdi Merbah Ouargla (2009) 50 p.
- [114] : T.Bouziane : Etude de la capacité adsorbante de charbon actif commercial application au traitement des eaux. Thes, Ing, CI, U. Ouargla (2001) 47 p.
- [115] : A.Belida et A.Cherrahi : Réparation d'un charbon actif à partir de dattes locales (effets de méthodes d'activations sur les caractéristiques de l'écoulement). Thes, Ing, CI, U. Ouargla (2004) 54 p.
- [116] : Jacque oudar : La chimie des surfaces (1973) 37- 55.
- [117] : Guerrida Belkacem et Abid abd el djalil : Etude de l'efficacité d'un charbon actif a base de noix de date dans l'adsorption du calcium. Thes, Master, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla (2011) 47 p.
- [118] : V.Kireev : Cours de chimie physique.2^{ème} édition (1975) 347 - 372.
- [119] : C.Chen et al : Adsorption of Ni(II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. Industrial Engineering Chemistry Research 45 (2006) 9144 - 9149.
- [120] : E.Sabio et al : Characterisation under static and dynamic conditions of commercial activated carbons for their use in wastewater plants. Applied Surface Science 252 (2006) 6058 - 6063.
- [121] : F.Al Mardini : Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thes, Master, Chimie et microbiologie, U. Poitiers (2008) 245 p.
- [122] : K.A.Krishnan et al : Kinetic and equilibrium modelling of cobalt (II) adsorption onto bagasse pith based sulphurised activated carbon. Chemical Engineering Journal 137 (2008) 257 - 264.
- [123] : M.I.Kandah et al : Removal of Nickel ions from water by multi walled carbon nanotubes, Journal of Hazardous Material XXX (2006) XXX – XXX.
- [124] : B.Hamdi et al : Adsorption of some volatile organic compounds on geomaterials. Desalination 166 (2004) 449- 455.
- [125] : D.Mohan et al : Single component and multi - component adsorption of metal ions by activated carbons. Colloids and Surfaces A 177 (2001) 183 - 196.
- [126] : Abbassi Selwanne et Alili Salima : Etude cinétique de l'adsorption statique du 2- Nitrophenol sur le charbon actif commercial NC 60. Thes, licence, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla (2011) 13 p.
- [127] : S.Hazourli et al : Valorisation d'un résidu naturel lingo – cellulosique en charbon actif (exemple des noyaux de dattes). Revue des Energies Renouvelables ICRESD -07 Tlemcen (2007) 187-192.

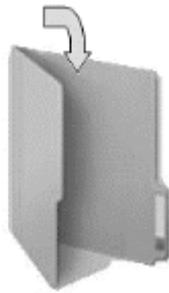
- [128] : A.R.Khan et al : Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multi-component dilute aqueous solutions. *Water Research* 31 (1997) 2102 - 2112.
- [129] : M.Boufatit et al : Development of an Algerian material montmorillonite clay. Adsorption of phenol, 2- dichlorophenol and 2,4,6- trichlorophenol from aqueous solutions onto montmorillonite exchanged with transition metal complexes. *Desalination* 206 (2007) 394 - 406.
- [130] : M.L.Zhou et al : Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon. *Water Research* 32 (1998) 1109 - 1118.
- [131] : O.Hocine et al : Use of montmorillonite clays as adsorbents of hazardous pollutants. *Desalination* 167 (2004) 141 - 145.
- [132] : D.C.Seo et al : Phosphorus retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed Wetland. *Water Research* 39 (2005) 2445 - 2457.
- [133] : J.Fripiat et al : Chimie physique des phénomènes de surfaces, application aux oxydes et aux silicates (1971) 84 - 87.
- [134] : M.Binding and al : Arsenic binding mechanisms on natural red earth a potential substrate for pollution control. *Science of the Total Environment* XX (2006) XXX – XXX.
- [135] : S.Sohn et al : Modification of Langmuir isotherm in solution systems – definition and utilization of concentration dependent factor. *Chemosphere* 58 (2005) 115- 123.
- [136] : S.Samatya et al : Removal of nitrate from aqueuse solution by nitrate selective ion exchange resins. *Reactive and Functional Polymers* 66 (2006) 1206 - 1214.
- [137] : A.Ucer et al : Immobilisation of tannic acid onto activated carbon to improve Fe (III) adsorption. *Separation and Purification Technology* 44 (2005) 11 - 17.
- [138] : K.G.Sreejale Kshmi et al : Adsorption of Pb (II) and Pb (II) – citric acid on sawdust activated carbon : Kinetic and equilibrium isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1506 - 1513.
- [139] : V.P.Ravi et al : Adsorption of phenol, cresol isomers and benzyl alcohol from aqueous solutions activated carbon at 278, 298 and 323 K. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 71 (1998) 173 - 179.
- [140] : J.M.Li et al : Adsorption of phenol, p – chlorophenol and p – nitrophenol onto functional chitosan. *Bioresource Technology* 100 (2009) 1168 - 1173.
- [141] : M.Valix et al : Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. *Chemosphere* 56 (2004) 493 - 501.
- [142] : M.A.Ahmad Zaini et al : Adsorption of aqueous metal ions on cattle – manure – compost based activated carbons. *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 1119 - 1124.
- [143] : B.H.Hameed et al : Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4 – pesticide on activated carbon derived from date stones. *Journal of Hazardous Materials* 163 (2003) 121 - 126.
- [144] : M.L.Sekirifa et al : Etude comparative de la capacité absorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dates et un charbon actif commercial. *Sciences et Technologie B* 23 (2005) 55 - 59.
- [145] : A.Ucer et al : Adsorption of Cu (II), Cd (II), Zn (II), Mn (II) and Fe (III) ions by tannic acid immobilized activated carbon. *Separation and Purification Technology* 47 (2006) 113- 118.
- [146] : K.Kadirvelu et al : Removal of Cu (II), Pb (II) and Ni (II) by adsorption onto activated carbon cloth. *Langmuir* 16 (2000) 8404 - 8409.
- [147] : X.S.Wang et al : Removal of Cr (VI) from aqueous solution by the nonliving biomass of alligator weed : Adsorption 14 (2008) 823 - 830.
- [148] : J.P.Chen et al : Surface modification of granular activated charbon by citrc acid for enhancement of copper adsorption *Carbon* 41 (2003) 1979 - 1986.
- [149] : K.Mohanty et al : Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solution by activated carbon developed from Terminalia Arjuna nuts activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 3049 - 3059.
- [150] : V.C.Srivastava et al : Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon study of sorption behavior through characterization and kinetics. *Chemical Engineering and Processing* 47 (2008) 1269 - 1280.

- [151] : F.R.Reinoso et al : The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. Carbon 36 (1998) 159 - 175.
- [152] : A.Bacaoui et al : Optimisation of conditions for the preparation of activated carbon from olive waste cakes. Carbon 39 (2001) 425 - 432.
- [153] : K.Kadirvelu et al : Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. Bioresource Technology 87 (2003) 129 -132.
- [154] : U.Richard et al : Adsorption characteristics of carbonized bark for phenol and pentachlorophenol. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 71 (1998) 27 - 34.
- [155] : N.Spains : Etude comparative de l'activation chimique d'un composé ligno cellulosique local (noyaux d'olives) par le chlorure de zinc et l'hydroxyde de potassium. Thes Mag, U.S.T.H.B.Alger (1997) 51 p.
- [156] : T.Yong et al : Characteristics of activated carbons prepared from pistachio – nut shells by physical activation . Journal of Colloid and Interface Science 267 (2003) 408 - 417.
- [157] : M.Guo et al : Poultry litter – based activated carbon for removing heavy metal ions in water. Waste Management XXX (2009) XXX – XXX.
- [158] : N.H.Phan et al : Production of fibrous activated carbons from naturel cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. Carbon 44 (2006) 2569 - 2577.
- [159] : I.M.lina et al : Adsorption of selected environmentally important metals by poultry manure based granular activated carbons. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 80 (2005) 1054 - 1061.
- [160] : C.Faur – Brasquet et al : Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths : Adsorption competition with organic matter. Carbon 40 (2002) 2387 - 2392.
- [161] : H.Yanagisawa et al : Adsorption of Zn (II) and Cd (II) onto magnesium and activated carbon composite in aqueous solution. Applied Surface Science XXX (2009) XXX – XXX.
- [162] : J.J.Pis et al : Preparation of active carbons from coal. Part III : activation of char. Fuel Processing Technology 57 (1998) 149- 161.
- [163] : A.Ahmadpour et al : The preparation of active carbon from coal by chemical and physical activation. Carbon 34 (1996) 471 - 479.
- [164] : T.H.Usmani et al : Preparation and characterisation of activated carbon a low rank coal. Carbon 34 (1996) 77- 82.
- [165] : S.Rio et al : Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation – application to air and water treatment. Chemosphere 58 (2005) 423 - 437.
- [166] : H.Teng et al : Preparation of activated carbons from bituminous coals with CO₂ activation-influence of coal oxidation. Carbon 35 (1997) 275 - 283.
- [167] : P.Mouchet : Traitement des eaux avant utilisation, substances dissoutes. Technique de l'ingénieur, traité environnement, pp G1 171-8-11.
- [168] : JC Boeglin : Traitement physico chimique de la pollution soluble.Technique de l'ingénieur, traité environnement, pp G2 271-8-10.
- [169] : J.Gua et al : Textural and chemical characterisation of activated carbon prepared from oil palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation. Microporous and Mesoporous Materials 32 (1999) 111- 117.
- [170] : J.P.Villegas et al : Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 76 (2006) 103 - 108.
- [171] : C.M.Castilla et al : Chemical and physical activation of olive – mill waste water to produce activated carbons. Carbon 39 (2001) 1415 - 1420.
- [172] : C.J.Mon et al : Use of curdlan and activated carbon composed adsorbents for heavy metal removal. Process biochemistry 40 (2005) 1279 - 1283.

- [173] : A.Afkhami et al : Effect of treatment of carbon cloth with sodium hydroxide solution on its adsorption capacity for the adsorption of some cations. *Colloids and Surface A* 304 (2007) 36 - 40.
- [174] : A.Ahmadpour et al : Characterisation of modified activated carbons : Equilibria and dynamics studies. *Carbon* 33 (1995) 1393- 1398.
- [175] : C.Allègre et al : Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science* 269 (2006) 15 - 34.
- [176] : M.Imamoglu et al : Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination* 228 (2008) 108 - 113.
- [177] : G.Peyron : Cultiver le palmier dattier (2000) 110 p.
- [178] : M.Belguedj : Caractéristiques des cultivars du dattier du sud est du sahara algérien. volume 1 (1996) p 3 et p 51.
- [179] : مصطفى بوقادة : دراسة فيتوكيميائية للبيدات و الفينولات في بعض انواع نوى التمر المحلي . اطروحة م اجستير . جامعة قاصدي مرياح ورقلة. (2008) 4 - 13
- [180] : W.Slimani et F.Ziad : Production d'un bioéthanol par fermentation alcoolique des dattes de la variété Ghars. *Thes. Ing. Gh, Université de Ouargla* (2009) 1-3.
- [181] : حي مصطفى : عزل تشخيص دراسة فيروسية و مقاومة حيوية للفطر المسبب لمرض خياط طلع النخيل (الخمج). مذكرة مهندس في الفلاحة . معهد الفلاحة الصحراوية بجامعة ورقلة. (2002) 3 - 11.
- [182] : عزاوي مبروك : دراسة ميدانية حول واقع مرض البيوض لولاية ادرار. مذكرة مهندس في الفلاحة . معهد الفلاحة الصحراوية بجامعة ورقلة. (2003) 3 - 24.
- [183] : I.Inidjel : Contribution à l'étude de l'évolution des techniques culturales en palmeraies cas de la cuvette de Ouargla. *Thes, Ing, Agr, ITAS, Université de Ouargla* (2001) 14 - 20.
- [184] : S.Feddane : Contribution à l'élaboration d'un descripteur du palmier dattier (phoenix dactylifera.L). *Thes, Ing, Agr, ITAS, Université de Ouargla* (2002) 3 - 17.
- [185] : I.Hadou : Etude comparative entre 15 variétés des dattes et leurs taux d'infestation par *Ectomyela Ceratoniae zeller* (Lepidoptera – pyralidae) dans la région de Ouargla. *Thes, Ing, Agr, ITAS, Université de Ouargla* (2005) 3- 28.
- [186] : عاطف محمد إبراهيم : محمد نضيف حجاج خليفة نخلة التمر زراعتها رعايتها و إنتاجها في الوطن العربي (2004) 789 ص
- [187] : P.Munier : Le palmier dattier (1973) 221p.
- [188] : E.Mahma : Elevage des Coccinelles Coccidie phages (Coleoptera coccinellidea) et leurs utilisations dans un essai de lutte biologique contre la cochenille blanche parlatonia blanchardi targ (homoptera – Diaspididae) du palmier dattier dans la région de Ouargla. *Thes, Ing, Agr, ITAS, Université de Ouargla* (2003) 3- 6.
- [189] : S.Siboukeur : Etude préliminaire sur la situation des palmiers males (Dokkars) dans la cuvette de Ouargla et essai de pollinisation avec du pollen conserve chez trois variétés de palmier dattier : Baydir, Ghars et Tanslit. *Thes, Ing, Agr, ITAS, Université de Ouargla* (2005) 4 - 7.
- [190] : L.Aouidane : Essai de lutte chimique a base d'un acaricide (BYEBYE 200) contre boufaroua oligonychus afrasiaticus Mc Gregor de l'ITDAS Ouargla. *Thes, Ing, Agr, ITAS, Université de Ouargla* (2001) 3- 5.
- [191] : احمد قدامة : قاموس الغذاء و التداوي بالنباتات. (1990) 113 - 116.
- [192] : M.Seggai : Effet de trois degrés de ciselage combine et de deux types de pollen sur la production dattiere chez deux cultivars Ghars et Deglet Nour dans la région de Ouargla. *Thes, Ing, Agr, ITAS, Université de Ouargla* (2001) 11 - 24.
- [193] : H.Beggar : La biomasse phoenicole un savoir faire local a promouvoir (cas de la région de Oued Righ). *Thes, Ing, Agr, ITAS, Université de Ouargla* (2006) 14 - 27.
- [194] : S.Magori : Contribution à la connaissance et la promotion de la culture du palmier dattier (phoenix dactylifera.L) au Niger : Inventaire et caractérisation des cultivars du palmier dattier de

- la région de Magaria, Sud Est du Niger (cuvette de ouacha). Thes, Ing, Agr, ITAS, Université de Ouargla (2001) 3 - 10.
- [195] : Anonyme : Larousse agricole (1981) 390 - 391.
- [196] : A.Hammoudi: Comparaison de colonisation et dagressivité de souches de *Fusarium oxysporum* fsp *albedinis* (Killian et Maire) gordon collectees au niveau du Sud Ouest vis-à-vis des plantules de palmier dattier (*Phoenix Dactylifera*. L) . Thes, Ing, Agr, ITAS, Université de Ouargla (2001) 5 - 15.
- [197] : Anonyme : DPAT 2010.
- [198] : Anonyme : Sud magazine 2 (2008) 1- 41.
- [199] : M.Belahbib et F.Atla : Etude de l'impact de certaines contraintes physiques et chimiques du sol sur la morphologie et la composition chimique des racines de Deglet – Nour cas de la région de Ouargla. Thes, Ing, Agr, ITAS, Université de Ouargla (2005) 3 - 37.
- [200] : M.Ould Mohamed lamine : Contribution à l'étude du savoir-faire local et des techniques culturelles pratiquées en palmeraies (cas de l'Adar Mauritanien). Thes, Ing, Agr, ITAS, Université de Ouargla (2003) 24 - 54.
- [201] : H.Kharoubi : Essai comparatif de l'effet de deux méthodes de ciselage avec tris degrés sur les caractères biométriques, biochimiques, phréologiques et sur le rendement des dattes de deux cultivars Deglet Nour et Ghars. Thes, Ing, Agr, ITAS, Université de Ouargla (1996) 6 - 14.
- [202] : H.S.Bagnou : Dynamique des sels solubles en sols irrigue et leurs impacts sur la composition minérale du palmier dattier cas de la région de Ouargla. Thes, Ing, Agr, ITAS, Université de Ouargla (2001) 15- 21.
- [203] : S.Chaouch : Développement agricole durable au sahara, nouvelles technologies et mutations socio – économiques. Le cas de la région de Ouargla. Thes. Doct .Univ Aix Marseille I (2006) 21 - 96.
- [204] : Anonyme : Annuaire statistique de la wilaya de Ouargla (2007) 7-18.
- [205]: عبد الحفيظ فاتح : المساهمة في دراسة فعالية نواة التمر و تميمها في نزع ملوحة مياه الطبقة الحرة لحوض ورقلة. أطروحة مهندس في الري الصحراوي. جامعة ورقلة. (2002) 47 ص
- [206] : Anonyme : Atlas (IV) des zones humides algériennes d'importance internationale (2004) 37- 49.
- [207]: Anonyme : Vallée de Ouargla : mesures complémentaires contre la remonté de la nappe phréatique, étude d'assainissement des eaux résiduaires pluviale et d'irrigation. Etude réalisée par BG/ONA (2003) 110 p.
- [208] : مريم. شاوش و اسماء. شاوش : تأثير ثلاثة مواعيد للبذر على مردود بات الحلبة المناطق الصحراوية منطقة حاسي بن عبد الله ورقلة. أطروحة تقني سامي في الفلاحة الصحراوية. (2008) ص 12
- [209] : D.Chaouch : Caractérisation physico-chimique des eaux de la nappe phréatique de la cuvette de Ouargla. thes, Ing, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla (2006) 1 - 44.
- [210] : S.Chaouch : Effet de trois doses de semis sur six variétés de blé dur sous pivots dans la région de Ouargla. Thes, Ing, Agr, ITAS Ouargla (1988) 4 - 5.
- [211] : Anonyme : Annuaire statistique de la wilaya de Ouargla (2003) 7-18.
- [212] :A.Kafi et al : Politique de réaménagement de la palmeraie de Beni Thour (1977) p 3.
- [213] : Anonyme : Schéma directeur de la wilaya de Ouargla (1992).
- [214] : K.chaich : La nappe phréatique de Ouargla, bilan hydrique, problèmes engendres et possibilité de dessalement. Thes, Mag, Agronomie Saharienne, U.Ouargla (2004) 78 p.
- [215] :Anonyme : Schéma directeur de la wilaya de Ouargla (1994) 4-7.
- [216] : S.Kbaili : Les propriétés et les limites de mises en valeurs dans les régions sahariennes, cas de la région de Ouargla. Thes , Ing , Agr , ITAS Ouargla (1995) 1 - 9.
- [217] : N.Chaouch : Analyse chimiques des eaux de la région de Ouargla, situation et critique (1995) 36 p.
- [218] : M.Laour : Etude du comportement de quelques polluants minéraux dans les eaux souterraines (cas des eaux non potables) au niveau de la cuvette de Ouargla. Thes, Master, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla (2012) 34 p.

- [219] : Anonyme : Les risques liées à l'exploitation des nappes d'eau dans le Sahara septentrional (1993) 3 p.
- [220] : R.Brigol : Le pays de Ouargla (1975) 36 p.
- [221] : Anonyme : Etude des ressources en eaux du Sahara septentrional (1972).
- [222] : S.A.E.Kools et al : Glyphosate degradation as a soil health indicator of heavy metal polluted soils. *Soil Biology and Biochemistry* 37 (2005) 1303 - 1307.
- [223] : G.A.Toles et al : Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds. *Carbon* 35 (1997) 1407- 1414.
- [224] : W.T.Tsai et al : Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace. *Journal of Analytique and Applied Pyrolysis* 63 (2002) 157- 170.
- [225] : R.Baccar et al : Preparation of activated carbon from Tunisian olive – waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 1522 - 1529.
- [226] : A.Moussaoui : Valorisation des palmes sèches du palmier dattier dans le traitement des eaux contaminées par le phénol. Thes. Master. GE, Université de Kasdi Merbah Ouargla (2012) 3-21.
- [227] : S.J.Park et al : Influence of anodic treatment on heavy metal ion removal by activated carbon fibers. *Journal of Colloid and Interface Science* 278 (2004) 276 - 281.
- [228] : Y.kikuchi et al : Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb(II) adsorption from aqueous solution. *Carbon* 44 (2006) 195- 202.
- [229] : J.D.Celis et al : In situ modification of activated carbons developed from a native invasive wood on removal of trace toxic metals from wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 217- 223.
- [230] : S.Sato et al : Influence of activated carbon surface acidity on adsorption of heavy metal ions and aromatics from aqueous solution. *Applied Surface Science* 253 (2007) 8554 - 8559.
- [231] : C.Gabaldon et al : Single and competitive adsorption of Cd and Zn onto a granular activated carbon. *Water Research* 30 (1996) 3050 - 3060.
- [232] : J.Avon et al : Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. *African Journal of Science and Technology* 2 (2001) 1 - 7.
- [233] : I.M.Lima et al : Granular activated carbons from broiler manure : physical, chemical and adsorptive properties. *Bioresource Technology* 96 (2005) 699 - 706.
- [234] : J.A.Macia agullo et al : Activation of coal tar pitch carbon fibres : physical activation vs. chemical activation. *Carbon* 42 (2004) 1367 - 1370.
- [235] : D.Ozcimen et al : Removal of copper from aqueous solutions onto chestnut shell and grapeseed activated carbons. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 1118- 1125.
- [236] : I.A.Rahman et al : Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks prepared by chemical thermal process. *Bioresource Technology* 96 (2005) 1578 - 1583.
- [237] : J.A.F.Mac Donald et al : Adsorbents for methane storage made by phosphoric acid activation of peach pits. *Carbon* 34 (1996) 1103- 1108.
- [238] : R.A.Shawabkeh et al : Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells. *Carbon* 40 (2002) 781- 786.
- [239] : C.M.Castilla et al : Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide and ammonium peroxydisulfate treatment. *Langmuir* 11 (1995) 4386 - 4392
- [240] : B.M.Vanderborgh et al : Enrichment of trace metals in water by adsorption on activated carbon. *Analytical Chemistry* 49 (1977) 311 - 316.



Annexes

**Annexe 01 : Données sur l'eau****Tableau 01 : Composition isotopique moyenne de l'eau.**

Molécule	Abondance relative (% en masse)
$^1\text{H}_2^{16}\text{O}$	99.7
$^1\text{H}_2^{18}\text{O}$	0.20
$^1\text{H}_2^{17}\text{O}$	0.04
$^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$ ou HDO	0.03
$^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ ou D ₂ O	0.000002
$^3\text{H}_2^{18}\text{O}$ ou T ₂ O	Traces

Source : [19].



Annexe 02 : Données sur le charbon actif

Tableau 01 : Produits chimiques employés dans l'activation chimique du charbon.

Classe de composés	Produits d'activation
Sels	ZnCl ₂ CaCl ₂ K ₂ S MgCl ₂ NaCl KCl AlCl ₃ K ₂ CO ₃ Na ₂ CO ₃ ZnO
Bases	NaOH KOH
Acides	H ₃ PO ₄ H ₂ SO ₄ HNO ₃ HF HCl H ₃ BO ₃ H ₂ O ₂ CH ₃ COOH

Source : [232 - 240].



Annexe 03 : Données sur le palmier dattier

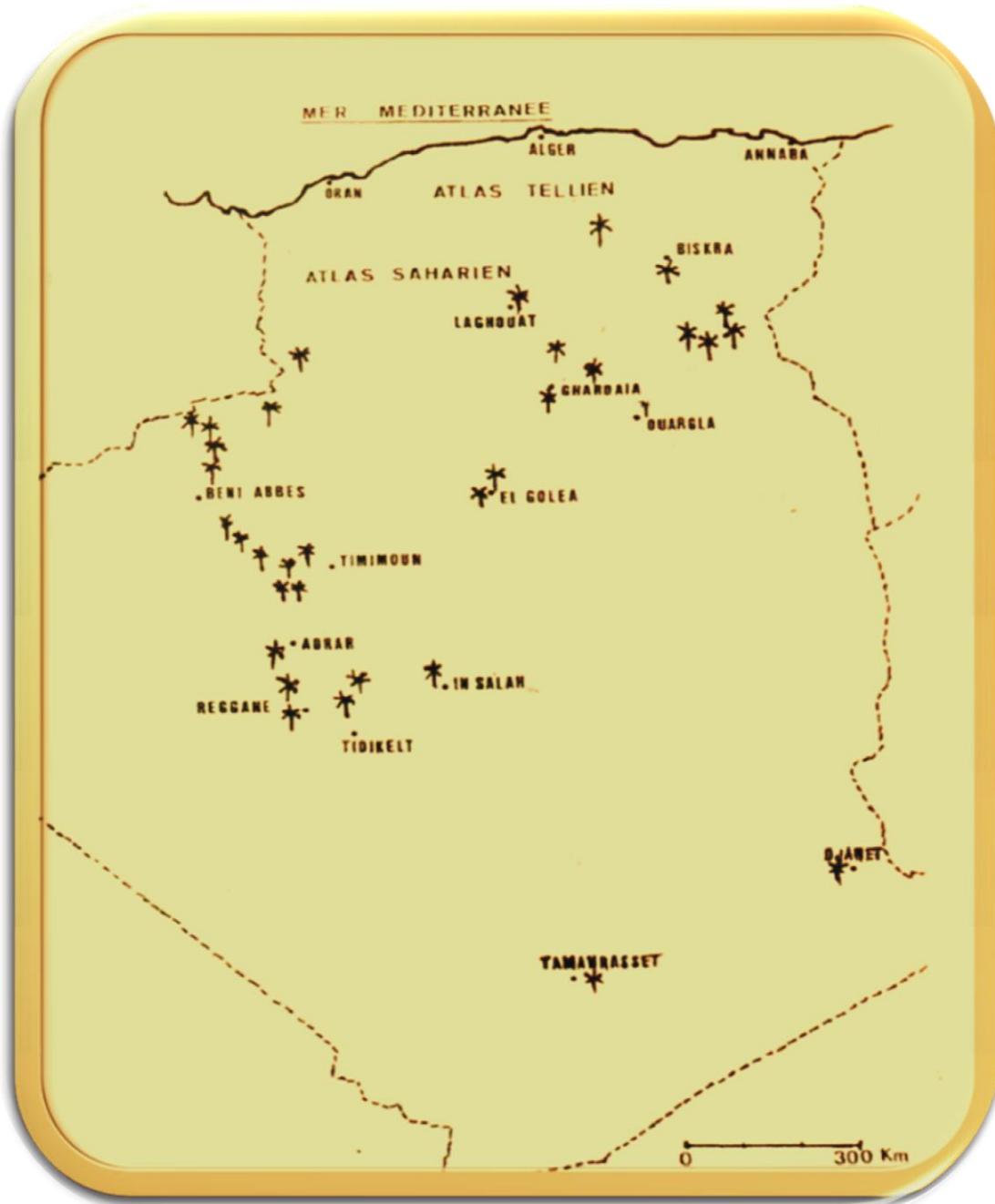


Figure 01 : Répartition géographique du palmier dattier en Algérie [181; 182].

Tableau 01 : Composition chimique des dattes de la variété *Ghars*.

Elément	Pourcentage par rapport a la matière froide (%)
Humidité	23
Cendres	1.0
Acides g/kg	2.8
Pectines	4.1
T.S.S	53.75
Sucre réducteur	57.4
Sacharose	5
Sucre totaux	62.4
Sucres / eau	2.7

Source : [178].



Annexe 04 : Données sur la cuvette de Ouargla

Tableau 01 : Données météorologiques de la région de Ouargla (1997-2010).

Paramètres	Humidité (%)	Température (°C)	Pluviométrie (mm)	Insolation (h)	Vitesse du vent (m/s)	Evaporation (mm)
Mois						
Janvier	59.57	11.86	13.71	246.46	2.80	102.50
Février	51.93	13.93	0.90	242.09	3.25	139.07
Mars	41.71	18.17	3.72	260.18	3.83	215.93
Avril	35.57	22.66	2.28	281.27	4.44	284.07
Mai	32.43	27.49	4.18	282.64	4.81	338.64
Juin	26.43	32.92	0.51	289.82	4.62	430.36
Juillet	24.86	35.24	0.66	335.38	4.16	479.86
Août	28.00	34.24	3.98	322.69	3.98	447.21
Septembre	38.43	30.67	5.78	255.92	3.79	312.14
Octobre	46.29	25.41	11.74	259.85	3.44	235.14
Novembre	56.21	16.92	6.46	247.38	2.80	135.86
Décembre	59.57	12.25	2.32	204.85	2.72	96.34
Moyenne	41.75	23.50	56.87*	3228.53*	3.72	286.09

* : cumule

Source : O.N.M.

Tableau 02 : Classification du climat en fonction de la valeur de l'indice de De Martonne

Indice d'aridité	Type de climat
$0 < I < 5$	Hyperaride
$5 < I < 10$	Aride
$10 < I < 20$	Semi-aride
$20 < I < 30$	Semi humide
$30 < I < 55$	Humide

Source : [209].

Tableau 03 : Analyses pédologiques des sols de la cuvette de Ouargla.

Dairas	Ouargla	H.B.A	N'goussa
Composante	(%)	(%)	(%)
Argile	0	3	1
Limon fin	12	3	1
Limon grossier	2	3	1
Sable fin	29	41	72
Sable grossier	20	51	25

Source : [213].

Tableau 04 : Principales caractéristiques hydrogéologiques des nappes exploitées dans la cuvette de Ouargla

Nappes	Nappe phréatique	Nappe du complexe terminal	Nappe du continentale intercalaire
Paramètres			
Epaisseur utile (m)	-	30 – 450	200 – 500
Profondeur du toit (m)	Moins de 1 à 8	50 – 150	1000 – 1200
Transmissivité (m ² /s)	$2 - 9 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3} - 30 \cdot 10^{-3}$
Porosité (%)	-	20 – 30	-
Coefficient d'emmagasinement (%)	$10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$	$0.5 \cdot 10^{-3} - 150 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$
Coefficient de perméabilité (m/s)	$1.27 \cdot 10^{-3} - 5.6 \cdot 10^{-3}$	-	$2 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-5}$
Rabattement spécifique (m/l/s)	-	0.04 – 1	1

Source : [203 ; 215].

Résumé

Le présent travail porte sur l'étude de la qualité des eaux usées urbaines traitées au niveau de la station d'épuration de la cuvette de Ouargla et la prospection des causes de la persistance de la pollution des eaux auxquelles est appliqué un lagunage aéré.

L'existence de métaux lourds toxiques dans la charge polluante est mise en évidence par des analyses préliminaires, il s'agit de plomb, cadmium et argent.

L'utilisation d'un sous-produit du dattier, notamment les noix de la variété *Ghars*, largement produite et consommée dans ladite région est expérimentée dans l'objectif de normaliser le taux de métaux lourds toxiques mis en évidence par adsorption, employées pour la production de charbons activés par voie chimique.

La caractérisation texturale des charbons actifs élaborés permet de choisir le mieux adapté pour le traitement de la pollution métallique existante.

Une étude fondamentale de l'adsorption statique spécifique à chaque métal est développée. Elle comporte l'influence du pH, du temps de contact, de la température et de la concentration initial du métal sur le processus d'adsorption et une étude de l'équilibre et de la cinétique d'adsorption.

Mots clés : cuvette de Ouargla, pollution, palmier dattier, noix de datte, adsorption, charbon actif, activation chimique, plomb, cadmium, argent.

Abstract

This work focuses on the study of the quality of urban wastewater treated at the treatment station of the bowl Ouargla and exploration of the causes of the persistence of water pollution which is applied an aerated lagoon.

The presence of toxic heavy metals in the pollution load is highlighted by preliminary analysis, it comes to lead, cadmium and silver.

The use of a byproduct of the date palm, especially the coconut Ghars variety, widely grown and consumed in that region is experienced with the aim of normalizing the levels of heavy metals toxic highlighted by adsorption, used to produce of chemically activated carbon.

The textural characterization of the prepared activated carbon is used to select the best suited for the treatment of existing metal pollution.

A fundamental study of the static adsorption specific to each metal is developed. It has the effect of pH, contact time, temperature and initial metal concentration on the adsorption process and a study of the equilibrium and kinetics of adsorption.

Keywords : bowl Ouargla, pollution, date palm nuts, dates, adsorption, activated carbon, chemical activation, lead, cadmium, silver.