

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Génie civil et hydraulique
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الهندسة المدنية والري
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat LMD en : HYDRAULIQUE

Spécialité (Option) : Hydraulique Urbaine

**Influence de la présence des métaux lourds au
cours de l'élimination des substances humiques
sur charbon actif dans des milieux de
minéralisation variable**

Présentée par :

Mohamed Mahdi MISSAOUI

Soutenue publiquement le : 13 Mai 2018

Devant le jury composé de :

YOUCEF Leila	Professeur	Président	Université de Biskra
GUERGAZI Saâdia	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
OUNOKI Samira	MCA	Examineur	Université de Biskra
SAGGAI Sofiane	MCA	Examineur	Université d'Ouargla
SEKIOU Fateh	MCA	Examineur	Université d'Oum El Bouaghi

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Génie civil et hydraulique
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الهندسة المدنية والري
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat LMD en : HYDRAULIQUE

Spécialité (Option) : Hydraulique Urbaine

**Influence de la présence des métaux lourds au
cours de l'élimination des substances humiques
sur charbon actif dans des milieux de
minéralisation variable**

Présentée par :

Mohamed Mahdi MISSAOUI

Soutenue publiquement le : 13 Mai 2018

Devant le jury composé de :

YOUCEF Leila	Professeur	Président	Université de Biskra
GUERGAZI Saâdia	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
OUNOKI Samira	MCA	Examineur	Université de Biskra
SAGGAI Sofiane	MCA	Examineur	Université d'Ouargla
SEKIOU Fateh	MCA	Examineur	Université d'Oum El Bouaghi

Remerciement

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire LARHYSS, à l'université Mohamed Khider de Biskra,

Je remercie en premier lieu dieu de nous avoir donné la force et la patience de terminer ce travail. Ce mémoire n'aurait pas pu voir le jour sans l'aide de nombreuses personnes que je tiens à remercier chaleureusement.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon encadreur mademoiselle le professeur **Guergazi Saâdia** de son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, sa patience sa gentillesse son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui m'ont amené à réaliser ce travail.

Mes sincères remerciements vont à Madame **YOUCEF Leila**, Professeur à l'Université de Biskra, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de ce mémoire. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail.

Je voudrais aussi remercier Madame **OUENOUKI Samira**, Maitre de conférences A à l'Université de Biskra, Monsieur **SAGGAI Sofiane**, Maitre de conférences A à l'Université de Ouargla et Monsieur **SEKIOU Fateh**, Maitre de conférences A à l'Université d'Oum El Bouaghi pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

J'exprime également ma gratitude à Madame **OUENOUKI Samira** pour ses connaissances, pour ses conseils judicieux et surtout ses encouragements et pour sa présence en tant qu'examinatrice.

Mes remerciements vont aussi à mes collègues **DRIDI Chafika**, **LAIADI Adel** et **CHABBI Fouad** pour leur encouragement, ainsi que pour leur nombreux et précieux conseil.

Je remercie sincèrement la petite famille du laboratoire qualité et traitement des eaux (LARHYSS) qui m'a accueilli et intégré pendant

Remerciement

toute la durée de ma thèse. **ACHOUR Samia, ACHOUR Bachir, YUCEF Leila** et **GUERGAZI Saadia** ont tous contribué à leur manière à cette thèse. Que dire sinon leur témoigner toute ma gratitude pour tout le bonheur qu'ils m'ont apporté. Merci aussi pour la bonne humeur que vous avez assurée tout au long de ses années.

Je souhaite associer à ces remerciements le responsable de département de génie civil et d'hydraulique monsieur **BOUZIANE Toufik**.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à tous qui ont joué un rôle dans cette thèse mon frère **Hamza**, mes amies : **Issam, Hakim, Mahdi** aussi **SAADI Farid** et les autres. Mes collègues des années de **LICENSE** et de **MASTER** spécialement **Walid KARA**.

إلى روح أمي

A la mémoire de ma mère

Résumé

L'objectif de ce travail était d'apporter une contribution à la connaissance de la performance du charbon actif en poudre et en grains dans la rétention des substances humiques en présence des métaux lourds à savoir, *le plomb, le cuivre et le zinc*. Ces essais ont été réalisés en solutions synthétiques d'eau distillée et d'eaux minéralisées exemptes initialement de toute trace de substance humique et métal. Il s'agit d'une eau commerciale (eau de Youkous) et une eau de Robinet (Université de Biskra).

Les essais d'adsorption en réacteur statique des trois milieux de dilution testés ont montré que, les forts rendements d'élimination des substances humiques ont été obtenus avec l'eau faiblement minéralisée de Youkous aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains et en présence du Zinc. De même, l'ensemble de nos résultats ont bien montré que la présence des métaux lourds comme co-adsorbats conduit à une diminution dans la capacité d'adsorption des substances humiques et freine le mécanisme d'adsorption.

L'application du modèle de la diffusion intra particulaire a montré la présence de deux étapes distinctes : une rapide de l'ordre de 60 minutes suivie par une autre lente. Les modèles de pseudo-première ordre et pseudo deuxième ordre ont bien suggéré que les capacités d'adsorption expérimentales et les celles calculées sont très adéquates au modèle de pseudo deuxième ordre. Le procédé est plus efficace à pH égal à 7 et l'efficacité du traitement diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en substances humiques dans l'intervalle allant de (8 à 10 mg/l). Les rendements d'élimination des substances humiques en présence individuellement du plomb, cuivre et zinc augmentent avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant. Bien que cette augmentation mais la présence des métaux lourds n'entraîne pas la création de nouveaux sites d'adsorption pour les substances humiques, ce qui induit par la suite à une diminution du pouvoir adsorbant de ces macromolécules quel que soient les concentrations des charbons actifs utilisés. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables aux résultats obtenus.

Mots Clés : Adsorption, charbon actif en poudre, charbon actif en grains, substances humiques, plomb, cuivre, zinc

Abstract:

The objective of this work was to contribute to the knowledge of the performance of the powdered and granular activated carbon in the retention of humic substances in the presence of heavy metals as *lead, copper and zinc*. These tests have been carried out in synthetic solutions of distilled water and mineralized waters initially free of any trace of humic substance and metal. A commercial water (Youkous) and a water tap (University of Biskra).

The tests of adsorption had been made with a static reactor of the three tested mediums of dilution have shown that, the strong yields of humic substances elimination have been obtained with the water weakly mineralized Youkous as well for the powdered active carbon than that of the granular and in the presence of zinc. Similarly, the whole of our results has shown that the presence of the heavy metals as co-adsorbates leads to a decrease in the adsorption capacity of the humic substances and slows the adsorption mechanism.

The application of the model of the intra-particle diffusion has shown the presence of two distinct steps: a fast step of the order 60 minutes followed by another slow. The models of pseudo-first order and pseudo-second order have well suggested that the experimental capacity of adsorption and the calculated are very appropriate to the model of Pseudo-second order. The process is more efficient at pH equal to 7 and the effectiveness of treatment decreases with the increase of the initial content of humic substances in the range (8 to 10 mg/l). The yields of elimination of humic substances in the individual presence of lead, copper and zinc increase with the increase in the dose of the adsorbent. Although this increase, this presence of heavy metals does not drive to the creation of new sites of adsorption for the humic substances, which induced by following a decrease in the adsorbing power of these macromolecules whatsoever the concentrations of the active coals used. The models of Langmuir and Freundlich are perfectly applicable to the results obtained.

Key words: Adsorption, powdered activated carbon, granular activated carbon, humic substances, lead (Pb), copper (Cu), zinc (Zn)

ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو المساهمة في معرفة أداء الكربون المنشط (الحبيبي والمسحوق) في ازالة المواد الدبالية مع وجود المعادن الثقيلة **الرصاص، النحاس، الزنك**. لقد أجريت هذه الاختبارات في محاليل اصطناعية للمياه المقطرة والمياه المعدنية الخالية تماما من أي أثر للمواد الدبالية والمعادن الثقيلة. هذه المحاليل هي النتج التجاري (ماء اليوكوس (ومياه صنبور (جامعة بسكرة).

أظهرت تجارب الامتزاز للأوساط الثلاثة المختارة أن أكبر مردودية لإزالة المواد الدبالية تحصلنا عليها كانت بمياه يوكوس خفيفة التمعدن لكل من الكربون المنشط الحبيبي والمسحوق بوجود الزنك. كما أظهرت مجموعة النتائج أن وجود المعادن الثقيلة أدى إلى بطء في قدرة امتزاز المواد الدبالية، انخفاض في مردوداتها وكبح مكنزمات ظاهرة الامتزاز. تطبيق نموذج الانتشار داخل الجسيمات أبدي وجود مرحلتين مستقلتين: واحدة سريعة تكتمل في حوالي 60 دقيقة متبوعة بأخرى بطيئة. نماذج المعاينة الزائفة من الدرجتين الاولى والثانية أكدت أن قدرات الامتزاز التجريبية وتلك المحسوبة مناسبة جدا لنموذج الزائفة الثانية النظام. العملية أكثر كفاءة في الرقم الهيدروجيني 7 وفعالية المعالجة تنخفض مع الزيادة الأولية في المواد الدبالية وخاصة في المجال من 8 إلى 10 ملغ/ل. إن مردودية ازالة المواد الدبالية في وجود فردي للمعادن الثقيلة (الزنك، النحاس والرصاص) يرتفع مع زيادة تراكيز الكربون المنشط المستعمل. على الرغم من هذه الزيادة إلا أن وجود المعادن الثقيلة لا يرتكز على إنشاء مواقع جديدة لامتصاص المواد الدبالية وهذا الاخير أدى إلى انخفاض كبح آلية امتزاز الجزينات مهما كانت كمية تراكيز الكربون المنشط المستعمل. نماذج لانغموير وفريندليتش قابلة للتطبيق بالنسبة للنتائج المتحصل عليها. للتمعدن أثر كبير على مردود ازالة الرصاص عامة أو من خلال العناصر المعدنية الموجودة. نماذج لانغموير وفريندليتش قابلة للتطبيق بالنسبة للنتائج المتحصل عليها.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الفحم الناشط المسحوق والحبيبي، المواد الدبالية، والرصاص، النحاس والزنك

Sommaire

Introduction générale	1
<i>Partie I: Partie Bibliographique</i>	
Chapitre I : Généralités sur les substances humiques et les métaux lourds	
I.1. Introduction	4
I.2. Généralités sur les substances humiques	5
I.2.1- Origines et processus de formation des substances humiques	6
I.2.2. Caractérisation des substances humiques	9
I.2.3. Propriétés structurales et compositions élémentaires des substances humiques	10
I.2.3. 1. Propriétés structurales des substances humiques	10
I.2.3. 2. Compositions élémentaires des substances humiques	11
I.2.4. Effets néfastes des substances humiques	12
I.2.5. Bonnes utilisations des substances humiques	13
I.2.6. Substances humiques dans les eaux de surface algérienne	14
I.3. Métaux lourds	16
I.3.1. Propriétés générales des métaux lourds	16
I.3.2. Sources de métaux lourds	18
I.3.3. Contamination de l'eau par les métaux lourds	18
I.3.4. Toxicité des métaux lourds	19
I.3.5. Normes des rejets d'effluent industriels	20
I.4. Interactions des métaux avec les matières organiques du sol (MOS)	21
II.6. Influence de la matière organique sur la toxicité des métaux	22
I.6. Pollution des eaux par le Plomb	23
I.6.1. Généralités sur le plomb	23
I.6.2. Propriétés générales du plomb	23
I.6.3. Source de pollution des eaux par le plomb	25
I.6.4. Plomb dans l'eau potable	26
I.6.5. Effet du plomb sur la santé humaine	26
I.6.6. Normes de potabilité de plomb dans l'eau	27
I.7. Pollution des eaux par le zinc	27
I.7. 1. Généralités sur le zinc	27
I.7.2. Propriétés générales du zinc	28
I.7.3. Source de pollution des eaux par le zinc	29
I.7.3.1. Source naturelle	29
I.7.3. 2. Source anthropique	30
I.7.4. Comportement du zinc dans l'eau et dans les sols	30
I.7.4.1. Zinc dans l'eau	30
I.7.4.2. Zinc dans les sols	31
I.7.5. Effet du zinc sur la santé humaine	33
I.7.6. Normes de potabilité de zinc dans l'eau	34
I.8. Pollution des eaux par le cuivre	34
I.8.1. Généralités sur le cuivre	34
I.8.2. Propriétés générales du cuivre	35

I.8.3. Source de pollution des eaux par le cuivre	37
I.8.3.1. Cuivre dans les eaux naturelles	37
I.8.3.2. Effets du cuivre sur la santé humaine	38
I.8.3.3. Normes de potabilité de cuivre dans l'eau	39
I.9. Conclusion	39

Chapitre II : Généralités sur le procédé d'adsorption

II.1. Introduction	40
II.2. Généralités sur le procédé l'adsorption	40
II.2.1. Définition générale de l'adsorption	40
II.2.2. Description du phénomène d'adsorption	41
II.2.3. Différents types d'adsorption	42
II.2.4. Facteurs influençant l'adsorption	43
II.2.4.1 Température	43
II.2.4.2 Nature de l'adsorbant	43
II.2.4.3. Nature de l'adsorbat	43
II.2.4.4 Orientation des molécules	44
II.2.4.5 Surface spécifique	44
II.2.4.6. pH	44
II.2.5. Cinétique d'adsorption	44
II.2.5.1. Modèles de la cinétique d'adsorption	45
II.2.5.1.1. Modèle de la cinétique du premier ordre de Lagergren	45
II.2.5.1.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre de Lagergren	46
II.2.5.2. Modèle basé sur la diffusion moléculaire (intra particule)	47
II.2.6. Isotherme d'adsorption	47
II.2.7. Modélisation des isothermes de Langmuir et de Freundlich	50
II.2.7. 1. Isotherme de Langmuir	50
II.2.7.2. Isotherme de Freundlich	51
II.2.8. Les adsorbants	52
II.2.8. 1. Structure de l'adsorbant	53
II.2.8.2. Les charbons actifs	54
II.2.8.3. Production et activation du charbon	55
II.2.8.4. Différentes formes du charbon actif	56
<i>Le charbon actif en poudre (CAP)</i>	56
Avantages du charbon actif en poudre	56
Inconvénients du charbon actif en poudre	56
<i>Le charbon actif en grains (CAG)</i>	56
Avantages du charbon actif granulé	57
Inconvénients du charbon actif granulé	57
<i>Le charbon actif extrudé</i>	58
II.2.9. Mise en œuvre du charbon actif dans la station	58
II.3. Conclusion	59

Partie II: Partie expérimentale

Chapitre I : Procédure expérimentale

I.1. Introduction	60
I.2. Préparation des solutions mères des composés testés	60
I.2.1. Solution mère des substances humiques	60
I.2.2. Solution mère des métaux lourds testés	61
I.3. Méthode de dosage des substances humiques	61
I.4. Caractéristiques des milieux de dilution	62
I.4.1. Détermination des paramètres physicochimiques	62
a) pH	63
b) Conductivité	63
c) Dureté totale (TH)	63
d) Mesure du TAC	63
e) Dosage des sulfates	63
f) Dosage des ions Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^-	63
g) Détermination de la teneur de magnésium	65
h) Dosage du sodium et du potassium	65
I.4.2. Etude de la qualité des eaux testées	66
I.5. Essais d'adsorption	69
I.5.1. Caractéristiques des adsorbants utilisés	69
a) Caractéristiques du charbon actif en grains (CAG)	69
b) Caractéristiques du charbon actif en poudre (CAP)	69
I.5.2. Description des essais d'adsorption	69
I.6. Conclusion	70

Chapitre II : Elimination des substances humiques par adsorption sur charbon actif

II.1. Introduction	71
II.2. Cinétique d'adsorption	71
II.2.1. Effet du temps d'agitation	71
II.2.2. Modélisations de la cinétique d'adsorption	75
II.2.2.1. Modèle de la diffusion intra particulaire	75
II.2.1.2.2. Modèle du cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption des substances humiques	78
II.2.2.3. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre d'adsorption des substances humiques	80
II.3. Effet du pH sur l'adsorption des composés organiques testés dans des milieux de minéralisation variable	83
II.4. Effet de la variation de la teneur initiale de la matière organique testée	85
II.5. Effet de la variation de la masse du charbon actif sur l'adsorption des substances humiques testés dans des milieux de minéralisation variable	86
II.6. Étude de l'équilibre d'adsorption	90
II.6.1. Isotherme expérimentale d'adsorption des substances humiques	90
II.6.2. Application des modèles de l'isotherme d'adsorption	91
Loi de Langmuir :	91

Loi de Freundlich :	91
II .7. Conclusion	

Chapitre III : Elimination des substances humiques en présence des métaux lourds par adsorption sur charbon actif

III.1. Introduction	97
III.2. Cinétique d'adsorption des substances humiques en présences des métaux lourds sur charbon actif dans différents milieux de dilution	97
III.2.1. Evolution de la capacité d'adsorption des substances humiques en fonction de la variation du temps d'agitation	97
III.2.2. Etude de la cinétique	104
III.2.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre	104
III.2.2.2. Modèle de pseudo-second ordre	108
III.2.2.3. Modèle basé sur la diffusion moléculaire (intra particule)	113
III.3. Effet du pH de traitement sur l'élimination des substances humiques en présence des métaux lourds sur charbon actif	118
III.4. Effet de la variation de la teneur initiale en substances humiques sur charbon actif en présence des métaux lourds dans des milieux de minéralisation variable	121
III.5. Effet de la variation de la masse du charbon actif sur l'élimination des substances humiques en présence des métaux lourds	125
III.6. Étude de l'équilibre d'adsorption	127
III.6.1. Isotherme expérimentale d'adsorption des substances humiques en présence des métaux lourds	127
III.6.2. Application des modèles de l'isotherme d'adsorption	129
III.7. Conclusion	136
Conclusion générale	137
Références bibliographiques	144

Liste des figures

Partie Bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les substances humiques et les métaux lourds

Figure 01	Mécanismes de formation des substances humiques du sol	7
Figure 02	Structure des substances humiques	8
Figure 03	Modèle des acides humiques selon Stevenson (1982)	9
Figure 04	Modèle des acides fulviques selon (Buffle 1988)	10
Figure 05	Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH	24
Figure 06	Spéciation du Zn ²⁺ (1 10 ⁻⁸ M~635.8 µg/l) dans les eaux naturelles	31
Figure 07	Spéciation du Cu dans des eaux naturelles	38

Chapitre II : Généralités sur le procédé d'adsorption

Figure 08	Différents modes de rétention d'un élément au sein d'un solide	41
Figure 09	Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption.	48
Figure 10	Allure d'une isotherme de Freundlich	51
Figure 11	Structure du charbon actif.	54

Partie Expérimentale

Chapitre I : Méthodologie Expérimentale

Figure 12	Courbe d'étalonnage des substances humiques en eau de Youkous	62
Figure 13	Courbe d'étalonnage de chaque élément (Ca ²⁺ , Cl ⁻ et NO ₃ ⁻)	64
Figure 14	Courbes d'étalonnage pour le sodium et pour le potassium	65
Figure 15	Titre hydrométrique (TH), alcalinité complète (TAC), calcium (Ca ²⁺) et magnésium (Mg ²⁺) des deux eaux testées	67
Figure 16	Concentration en sodium, potassium, nitrates et nitrites dans l'eau de Youkous et de Robinet	68

Chapitre II : Elimination des substances humiques par adsorption sur charbon actif

Figure 17	Évolution de la quantité de substances humiques adsorbée sur charbon actif en poudre en fonction de temps d'agitation ([SH] ₀ = 10 mg/L, CAP = 1g/L).	72
Figure 178	Évolution de la quantité de substances humiques adsorbée sur charbon actif en grains en fonction de temps d'agitation ([SH] ₀ = 10 mg/L, CAG = 1g/L).	72
Figure 19	Diffusion-adsorption des substances humiques en eau distillée et minéralisées sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG).	76
Figure 20	Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable	79
Figure 21	Modèle de la cinétique selon le pseudo-Deuxième ordre des substances humiques en eau distillée	81
Figure 22	Modèle de la cinétique selon le pseudo-Deuxième ordre des substances humiques en eau de robinet	81
Figure 23	Modèle de la cinétique selon le pseudo-Deuxième ordre des substances humiques en eau de Youkous	82

Figure 24	Effet du pH sur l'élimination des substances humiques sur charbon actif en poudre dans des milieux de minéralisation variable, $[SH]_0=10\text{mg/l}$; $[CAP]=[CAG]=1\text{g}$	83
Figure 25	Effet de la Variation de la teneur initiale des substances humiques sur l'élimination des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains, $[CAP]=1\text{g}$.	85
Figure 26	Effet de la Variation de la teneur initiale des substances humiques sur l'élimination des substances humiques sur charbon actif en grains, $[CAG]=1\text{g}$.	85
Figure 27	Effet de la Variation de la masse du charbon actif en poudre sur l'élimination des substances humiques, $[SH]_0 = 10 \text{ mg/l}$.	87
Figure 28	Effet de la Variation de la masse du charbon actif en grains sur l'élimination des substances humiques, $[SH]_0 = 10 \text{ mg/l}$.	88
Figure 29	Isotherme expérimentale d'adsorption du substances humiques sur charbon actif en poudre dans les différents milieux testés ($[SH]=10 \text{ mg/l}$)	90
Figure 30	Isotherme expérimentale d'adsorption du substances humiques sur charbon actif en grains dans les différents milieux testés ($[SH]=10 \text{ mg/l}$)	90
Figure 31	Isothermes de Langmuir et de Freundlich ($[SH]=10 \text{ mg/l}$; $[CAP]=\text{variable}$)	92
Figure 32	Isothermes de Langmuir et de Freundlich ($[SH]=10 \text{ mg/l}$; $[CAG]=\text{variable}$)	93

Chapitre III : Elimination des substances humiques en présence des métaux lourds par adsorption sur charbon actif

Figure 33	Evolution de la capacité d'adsorption des substances humiques en présence des métaux lourds (Pb, Cu et Zn) sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG) en eau distillée et en eaux minéralisées ($[SH]=10 \text{ mg/L}$; $[Pb]=[Cu]=[Zn]=5 \text{ mg/l}$; $[CAP]=[CAG]=1\text{g/l}$).	99
Figure 34	Evolution des rendements d'élimination des substances humiques en présence des métaux lourds (Pb, Cu et Zn) sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG) en eau distillée et en eaux minéralisées ($[SH]=10 \text{ mg/L}$; $[Pb]=[Cu]=[Zn]=5 \text{ mg/l}$; $[CAP]=[CAG]=1\text{g/l}$).	100
Figure 35	Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution ($[SH]=10 \text{ mg/l}$; $[Pb]=5 \text{ mg/L}$; $[CAP]=[CAG]=1\text{g/l}$).	105
Figure 36	Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution ($[SH]=10 \text{ mg/l}$; $[Cu]=5 \text{ mg/L}$; $[CAP]=[CAG]=1\text{g/l}$).	106
Figure 37	Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution ($[SH]=10 \text{ mg/l}$; $[Zn]=5 \text{ mg/l}$; $[CAP]=[CAG]=1\text{g/l}$).	107
Figure 38	Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de ($[SH]=10 \text{ mg/l}$; $[Zn]=5 \text{ mg/l}$; $[CAP]=[CAG]=1\text{g/l}$).	109
Figure 39	Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution ($[SH]=10 \text{ mg/l}$; $[Zn]=5 \text{ mg/l}$; $[CAP]=[CAG]=1\text{g/l}$).	110

Figure 40	Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution ([SH] = 10 mg/l; [Zn] = 5 mg/l; [CAP] =[CAG] =1g/l).	111
Figure 41	Modèle de la diffusion intra-particule de l'adsorption des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution ([SH] = 10 mg/l; [Zn] = 5 mg/l; [CAP] =[CAG] =1g/l).	114
Figure 42	Modèle de la diffusion intra-particule de l'adsorption des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution ([SH] = 10 mg/l; [Zn] = 5 mg/l; [CAP] =[CAG] =1g/l).	115
Figure 43	Modèle de la diffusion intra-particule de l'adsorption des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution ([SH] = 10 mg/l; [Zn] = 5 mg/l; [CAP] =[CAG] =1g/l).	116
Figure 44	Effet du pH sur l'élimination des substances humiques par adsorption sur charbon actif en présence des métaux lourds dans des milieux de minéralisation variables ([SH] = 10 mg/l; [Zn] = 5 mg/l; [CAP] =[CAG] =1g/l).	119
Figure 45	Effet de la variation de la teneur initiale en substances humiques sur l'élimination des substances humiques en présence individuellement des métaux lourds dans des milieux de minéralisation variable([Pb] = [Cu]= [Zn] = 5 mg/l; [CAP] =[CAG] =1g/l).	122
Figure 46	Histogrammes présentent la différence entre les rendements d'éliminations des substances humiques seuls et en présence des métaux lourds testés (DR%) dans les différents milieux testés	123
Figure 47	Effet de la variation du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination des substances humiques (10 mg/l) en présence individuellement des métaux lourds dans des milieux de minéralisation variable (5 mg/l).	126
Figure 48	Isotherme expérimentale d'adsorption des substances humiques en présences du plomb sur le CAP et le CAG en eau distillée et eaux minéralisées ([SH] = 10 mg/l; [Pb ²⁺] ₀ = 5 mg/l) .	128
Figure 49	Isotherme expérimentale d'adsorption des substances humiques en présences du cuivre sur le CAP et le CAG en eau distillée et eaux minéralisées ([SH] = 10 mg/l; [Cu ²⁺] ₀ = 5 mg/l).	128
Figure 50	Isotherme expérimentale d'adsorption des substances humiques en présences du zinc sur le CAP et le CAG en eau distillée et eaux minéralisées ([SH] = 10 mg/L ; [Zn ²⁺] ₀ = 5 mg/l).	129
Figure 51	Isothermes d'adsorption des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains par le modèle de Langmuir dans différents milieux de dilution	130
Figure 52	Isothermes d'adsorption des substances humiques en présence du cuivre sur charbon actif en poudre et en grains par le modèle de Langmuir dans différents milieux de dilution	130
Figure 53	Isothermes d'adsorption des substances humiques en présence du zinc sur charbon actif en poudre et en grains par le modèle de Langmuir dans différents milieux de dilution	131
Figure 54	Isothermes d'adsorption des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains par le modèle de Freundlich dans différents milieux de dilution	132

Figure 55	Isothermes d'adsorption des substances humiques en présence de cuivre sur charbon actif en poudre et en grains par le modèle de Freundlich dans différents milieux de dilution	132
Figure 56	Isothermes d'adsorption des substances humiques en présence du zinc sur charbon actif en poudre et en grains par le modèle de Freundlich dans différents milieux de dilution	133

Liste des tableaux

Partie Bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les substances humiques et les métaux lourds

Tableau 01	Composition des acides humiques (AH) et fulviques (AF) des sols, des milieux aquatiques et des lixiviats	12
Tableau 02	Substances humiques dans les eaux de surface algériennes	15
Tableau 03	Plomb, Zinc et cuivre dans le tableau périodique	17
Tableau 04	Effets de certains métaux lourds sur la santé	19
Tableau 05	Normes des rejets d'effluent industriels en Algérie	21
Tableau 06	Normes des rejets industriels (mg/l) de quelques pays industriels	21
Tableau 07	Propriétés chimiques du Zinc	29
Tableau 08	Propriétés physiques du Cuivre	35
Tableau 09	Propriétés chimiques de cuivre	36

Chapitre II : Généralités sur le procédé d'adsorption

Tableau 10	Différentes étapes du phénomène d'adsorption	42
------------	--	----

Partie Expérimentale

Chapitre I : Procédure expérimentale

Tableau 11	Caractéristiques des substances humiques étudiées	60
Tableau 12	Résultat de l'étalonnage de substance humique eau distillée	61
Tableau 13	Caractéristiques et conditions d'utilisation des électrodes combinées pour les éléments Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^-	64

Chapitre II : Elimination des substances humiques par adsorption sur charbon actif

Tableau 14	Résultats optima des rendements et de temps d'équilibre d'élimination des substances humiques sur charbon actif	73
Tableau 15	Constantes de vitesse K_{int} et coefficients de corrélation r^2 au cours de l'adsorption des substances humiques sur charbon actif en eau distillée et en eaux minéralisées.	77
Tableau 16	Les constantes de la cinétique selon le premier ordre	80
Tableau 17	Les constantes de la cinétique selon le pseudo deuxième ordre	82
Tableau 18	Constantes de l'isotherme de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption des substances humiques sur charbon actif dans différents milieux de dilutions.	94

Chapitre III : Elimination des substances humiques en présence des métaux lourds par adsorption sur charbon actif

Tableau 19	Rendement maxima (R%), capacité maximale d'adsorption et temps d'équilibre dans les différents milieux de dilutions. ($[SH] = 10 \text{ mg/L}$; $[Pb] = [Cu] = [Zn] = 5 \text{ mg/L}$; $[CAP] = [CAG] = 1 \text{ g/L}$).	101
Tableau 20	Résultats optima des rendements optima et de temps d'équilibre d'élimination des substances humiques sur charbon actif	102
Tableau 21	Les constantes de la cinétique selon le pseudo-premier ordre des substances humiques en présence des métaux lourds dans des milieux de minéralisation variable.	108
Tableau 22	Les constantes de la cinétique selon le pseudo-seconde ordre des substances humiques en présence des métaux lourds dans des milieux de minéralisation variable.	112
Tableau 23	Paramètres du modèle de la diffusion intra-particule de l'adsorption du plomb sur charbon actif dans les différents milieux de dilution	117
Tableau 24	Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains et dans les différents milieux de dilution	133
Tableau 25	Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains et dans les différents milieux de dilution	134
Tableau 26	Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains et dans les différents milieux de dilution	134

Introduction générale

Les stations de production d'eau potable sont constituées de filières plus ou moins complexes selon la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine. Dans le cas des eaux de surface qui contiennent une grande variété de polluants. L'adsorption est apparue un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. En effet, l'adsorption sur charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour la méthode la plus utilisée et la plus efficace pour éliminer des molécules indésirables contenu dans une eau avant consommation. Des résultats remarquables ont été enregistrés lorsqu'il s'agit d'éliminer des composés organiques. En effet, pour la purification de l'eau potable, le charbon actif est utilisé en association avec d'autres procédés et l'introduction discontinue de charbon actif en poudre en tête de la filière de traitement a été alors complétée par la mise en œuvre des procédés de traitement par adsorption sur lit de charbon actif en grains.

Dans ce contexte, les eaux de surface sont constituées par une matrice assez complexe de composés organiques, des éléments minéraux et des métaux lourds. Les substances humiques (SH) sont les constituants majeurs de la matière organique. Elles sont présentes dans tous les écosystèmes, sous forme de macromolécules carbonées complexes provenant de la dégradation et de la transformation de la matière organique. Elles présentent de nombreux effets sur l'environnement au niveau du sol, des plantes ou des microorganismes. Elles sont décrites comme des molécules stimulantes. Elles ont une influence favorable sur la structure du sol, sur la croissance et sur le développement des plantes (*Canellas et al., 2008* ; *Xiaoli et al. 2008* ; *Badis et al., 2009*).

Les substances humiques génèrent des molécules variables et complexes composées principalement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de soufre et de groupements fonctionnels (COOH, OH, C=O). Ces substances sont connues pour influencer les propriétés du sol et interagir avec la croissance et le développement des plantes ou avec l'activité des micro-organismes. À très fortes concentrations, les substances humiques peuvent procurer à l'eau une couleur jaunâtre ou brunâtre, ainsi qu'un goût amer ou une odeur désagréable (*Edwards et Amirtharajah, 1985*). Il en découle que ce type de composé organique présente souvent des potentiels de réactivité considérables vis-à-vis du chlore accompagné par la formation de composés organohalogénés, en particulier les trihalométhanes. Ces composés ont une toxicité

chronique (effet mutagènes et cancérogènes). S'ils sont formés aucun traitement Classique ne pourra les éliminer (*Guergazi et al, 2014*).

Néanmoins, les résultats de diverses études (*Guergazi, 2006 ; Achour et al., 2009, Amimeur, 2012 ; Harrat, 2013*) ont pu donner un aperçu sur les concentrations en substances humiques dans différents types d'eaux de surface algériennes, ces travaux ont bien montré que la concentration des substances humiques oscille entre 1,57 et 27,41 mg/L. D'autre travaux (*Achour et Moussaoui, 1993 ; Guergazi et al, 2014*) ont enregistré la présence des composés organohalogénés en particulier les trihalométhanes dans les eaux de surface testées et même au niveau des robinets de consommateurs.

Conjointement à la substance humique des eaux de surface, les éléments traces, appelés aussi métaux lourds, comprennent non seulement les métaux présents à l'état de trace (cadmium, cuivre, mercure, plomb, etc.), mais aussi des éléments non-métalliques, comme l'arsenic, le fluor... La plupart d'entre eux, les oligo-éléments, sont nécessaires à la vie en faible dose. Ils peuvent cependant se révéler très nocifs en quantités trop importantes. C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti). D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et sont préjudiciables dans tous les cas, comme le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb). Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et ont des effets toxiques à court et long terme. Certains, comme le cadmium, le chrome et le plomb, sont cancérigènes. Le développement des activités industrielles a entraîné d'importants rejets en métaux lourds et par conséquent l'augmentation de leurs concentrations dans les réserves d'eaux naturelles et potables .

L'objectif global de notre étude est de tester les performances de deux types de charbon actif l'un en poudre et l'autre en grains dans l'élimination des substances humiques en présence de trois métaux lourds à savoir le Plomb, le Cuivre et le Zinc, tout on observe l'incidence de la minéralisation totale. Différents paramètres réactionnels vont être testés.

Pour aboutir à notre objectif, notre étude sera présentée en deux parties :

La première partie sera une approche bibliographique permettant de replacer les connaissances de bases et le contexte de l'étude. Cette partie est constituée en deux chapitres.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur la pollution des eaux par les substances humiques et les métaux lourds. Dans ce chapitre nous allons donner d'une part, une description générale sur les substances humiques leurs caractéristiques, leurs effets vis-à-vis de l'eau et de l'environnement ainsi que leurs présences dans les eaux de surface algériennes. D'autre part, un état de connaissances va être également marqué sur les métaux lourds à savoir le plomb, le cuivre et le zinc. Dans ce chapitre nous allons noter l'origine des métaux lourds dans les eaux et leurs effets néfastes vis-à-vis de la santé humaine. Des propriétés et des caractéristiques physico-chimiques ainsi que des réglementations nationales et internationales vont être présentées. Au cours de cette partie, on donnera dans le deuxième chapitre un aperçu sur la théorie de l'adsorption et son application dans le domaine de traitement des eaux. Plusieurs modèles et lois gouvernant le phénomène d'adsorption vont être présentés.

La deuxième partie de la thèse concerne l'étude expérimentale. Cette partie sera présentée en trois chapitres. Dans le premier chapitre nous décrirons la procédure expérimentale suivie et la qualité des eaux testées. Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les résultats des essais d'adsorption des substances humiques seuls sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de minéralisation variable. Différents paramètres réactionnels seront étudiés (cinétique d'adsorption, teneur initiale en substances humiques, pH de traitement et dose de l'adsorbant introduit) et différents modèles et lois seront appliqués.

Le troisième chapitre de notre étude sera consacré à l'évaluation de la capacité d'élimination des substances humiques en présence des métaux lourds (plomb, cuivre et zinc) sur charbon actif dans les différents milieux de minéralisation. Divers paramètres réactionnels ayant une influence sur les rendements des substances humiques en présence des métaux lourds seront pris en considération.

A la fin, notre travail se termine avec une conclusion générale.

- Achour, S. (2001).** *Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tizi-Ouzou.*
- Achour, S., Harrat, N., Guergazi, S., (2009).** *L'état des ressources en eau au Maghreb en 2009, Chapitre 14 : Pollution organique des eaux de barrage de l'est algérien et effet de la chloration, 241-256, Ed. GEB-Environnement, Maroc.*
- Achour, S., Moussaoui, K., (1993).** *La chloration des eaux de surface algériennes et son incidence sur la formation de composés organohalogénés, Environ. Technol., 14, 885-890.*
- Amimeur, D., (2012).** *Elimination de la matière organique des eaux de surface par adsorption sur différents matériaux. Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Bejaia, Algérie.*
- Badi, A., Laouabdia-Sellami, N., Guetarni, D., Kihal, M., & Ouzrout, R. (2005).** *caractérisation phénotypique des bactéries lactiques isolées à partir de lait cru de chèvre de deux populations caprines locales "Arabia et kabyle". Sci et Technol. 23 ,pp.30-37.*
- Canellas, LP., Olivares, FL., Okorokova-Façanha. AL. & Façanha, AR. (2002).** *Humic acids isolation from earthworm compost enhance root elongation, lateral root emergence, and plasma membrane H⁺-ATPase activity in maize roots. Plant Physiol. 130:1951–1957. doi: 10.1104/pp.007088.*
- Edwards, G. A., & Amirtharajah, A. (1985).** *Removing Color Caused by Humic Acid. JAWWA 77, 3, 50-57.*
- Guergazi, S. Yahiaoui, K & Achour, S. (2014).** *Incidence of Adsorption Process on the Reduction of Trihalomethanes Precursory in Algerian Surface Water journal of Advanced Materials Research. DOI.10.4028/www.scientific.net/AMR.Vols 1065-1069, pp. 3065-3070.*
- Guergazi, S., (2006),** *Influence de la minéralisation sur l'action d'oxydants vis-à-vis de la matière organique des eaux naturelles, Thèse de Doctorat en Sciences en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.*
- Harrat, N. (2013).** *Elimination de la matière organique naturelle dans une filière conventionnelle de potabilisation d'eaux de surface. Thèse de Doctorat en Sciences Hydraulique. Université de Biskra. Algérie .186 P*
- Xiaoli ,X., Yang, L., Hua, S., Li, W., Sun, Y., Ma, H., Zhang, J & Xiong, ZX (2008)** *Determination of oligosaccharide contents in 19 cultivars of chickpea (Cicer arietinum L.) seeds by high performance liquid chromatography. Food Chem. 111:215-219.*

Partie I : Partie Bibliographique

Chapitre I :

Généralités sur les substances humiques et les métaux lourds

I.1. Introduction

Les substances humiques, sont l'ensemble des substances organiques issues de la transformation chimique et biologique des résidus d'origine animal, végétal ou microbienne.

Ces composés peuvent avoir donc des origines très diverses : dérivés de charbon, lignite, léonardite, ou toute matière organique d'origine animale, végétale ou bactérienne (*Eyheraguibel, 2004 ; Canellas et al, 2008 ; Tahiri et al, 2014*).

Ils sont caractérisés par un haut poids moléculaire, un haut contenu de groupes carboxyliques, phénolique, et aussi d'une couleur qui varie d'un marron clair au noir. Selon la taille des molécules produites, et de beaucoup d'autres caractéristiques physiques et chimiques, il s'agira de composés insolubles (humines) ou solubles (Acides humiques et acides fulviques). Dans les eaux de surface la concentration de ces composés dépasse généralement 1mg/l (*Eyheraguibel, 2004 ; Guergazi, 2006*).

De même, l'accroissement du nombre de sites industriels et des activités humaines, a eu un impact néfaste sur l'environnement, suite aux quantités importantes d'espèces toxiques générées et émises dans la nature, sous différents états : gazeux, solides ou liquides.

Les métaux sont présents à l'état naturel dans les roches, l'eau, l'air et le sol ; ils sont également produits par les activités humaines, notamment les activités industrielles et minières. Certains métaux sont des oligo-éléments essentiels à l'homme, tel le chrome et le zinc, dont leur déficit provoque des problèmes de santé (*Stumm et Morgan, 1996 ; Safa, 2015*). D'autres peuvent être toxiques, entraînant des pathologies aiguës ou chroniques tels que le mercure, le plomb, cadmium, arsenic,...etc. Cette toxicité est très dépendante du type d'élément concerné, de la dose et de la durée de l'exposition. Les métaux sont rejetés dans l'atmosphère, où ils peuvent couvrir de grandes distances, s'accumuler sur certains sites et contaminer sols, rivières ou nappes d'eau souterraines (*Safa, 2015*).

Dans ce contexte, l'objectif principal de ce chapitre est de faire une synthèse bibliographique sur la pollution des eaux par les substances humiques et les métaux lourds. En effet, nous avons choisi d'étudier trois métaux traces le plomb(II), le zinc et le cuivre, en raison de leur présence sur les listes prioritaires de suivi de la contamination dans les cours d'eaux et a cause de leur grande toxicité vis-à-vis de la santé humaine.

I.2. Généralités sur les substances humiques

Les substances humiques sont des mélanges complexes et hétérogènes de matériaux poly dispersés résultant de la décomposition et de la transformation de la matière organique. Elles se trouvent naturellement de manière diffuse dans les sols, dans les eaux de surface et surtout dans les produits de transformation de matières organiques liées aux activités humaines comme le compost, le fumier, les décharges et le lixiviat. Elles sont aussi concentrées sous forme de gisements fossilisés comme la léonardite actuellement exploitée commercialement (*Rupiasih et Pandit, 2008 ; Canellas et al, 2008 ; Xiaoli et al, 2008; Badis et al, 2009*).

Donc, elles présentent les constituants majeurs de la matière organique. Elles sont présentes dans tous les écosystèmes, sous forme de macromolécules carbonées complexes provenant de la dégradation et de la transformation de la matière organique. Elles présentent de nombreux effets sur l'environnement au niveau du sol, des plantes ou des microorganismes. Elles sont décrites comme des molécules stimulantes. Elles ont une influence favorable sur la structure du sol, sur la croissance et sur le développement des plantes (*Eyheraguibel, 2004 ; Tahiri et al, 2014*).

Les substances humiques sont connues d'une masse moléculaire poly-hydroxy-carboxylates élevée contient des sous unités poly aromatique et aliphatique. La classification la plus connue est basée sur la solubilité dans des différentes valeurs de pH, comme les acides humiques : insoluble au pH < 2 (sous conditions acides), les acides fulviques : soluble dans toutes les valeurs de pH et l'humine est insoluble dans toutes les valeurs de pH (*Rupiasih et Pandit, 2008*).

Les substances humiques ont une absorbance très élevée à la lumière solaire. Ils contiennent des chromophores qui donnent la capacité d'absorber un large spectre des radiations électromagnétiques, Rayons X, UV, la gamme visible et infra rouge. Ces propriétés les permettent d'émettre la chaleur vers l'environnement et peuvent aussi être des agents photo actives (*Eyheraguibel, 2004 ; Tahiri et al, 2014*).

En raison de leurs propriétés, les substances humiques ont fait l'objet de nombreuses études développées globalement autour de (*Eyheraguibel, 2004*) :

- L'étude de la nature chimique et de la structure des molécules humiques, dont le but est de comprendre leurs propriétés physiques, chimiques et agronomiques.
- Études traitant le rôle et des modes d'action des matières humiques sur les organismes et l'environnement.
- Étude des substances humiques s'avère complexe en raison de leur variabilité de structure, induite par l'origine et la nature du matériel humique ou par les conditions environnementales.

I.2.1- Origines et processus de formation des substances humiques

Grâce au processus d'humification, la décomposition des débris organiques constitue un processus de base permettant de garder un niveau de matières organiques constant en fonction du type de sol. Le processus d'humification fait partie des cycles de minéralisation du carbone, de l'azote ou du soufre assurant un remplacement continu de ces éléments passant de l'élément constitutif à l'élément nutritif. Il permet aussi l'enrichissement du sol en éléments minéraux, en azote par l'intermédiaire des décompositions de protéines ou d'acides ribonucléiques (*Balesdent, 1996*).

Tahiri et al, (2014), ont bien indiqué que, les substances humiques résultent de mécanismes d'humification ou de genèse complexes impliquant une variété de réactions chimiques et de procédés de transformation biologiques (*Stevenson, 1982 ; Berthe, 2006*). Parmi les nombreux facteurs qui les influencent, se trouvent l'origine et la nature de la matière organique, les micro-organismes qui en assurent la dégradation et la microfaune comme facteurs biologiques. Cette dégradation de la biomasse produit d'abord des matériaux facilement dégradables, servant de substrats aux micro-organismes du sol. La décomposition plus lente des autres débris induit la formation de substances humiques. La durée de ce processus varie de quelques mois à quelques années et aboutit à la minéralisation complète des résidus organiques (*Vaughan et Malcom, 1986*).

Les théories citées dans la littérature font intervenir que, l'origine des SH a longtemps été liée à la dégradation de la lignine (figure 1) des résidus de plantes (*Flaig, et Zoschke, 1988 ; Waksman, 1932*). Ces tissus lignifiés résistant à la dégradation microbienne sont altérés superficiellement dans le sol. Exempte des liaisons avec les polysaccharides pariétaux, la lignine subit des transformations incluant la perte de groupes méthoxyles (-OCH₃), la formation d'hydroxyphénols et l'oxydation des chaînes latérales aliphatiques pour constituer

des groupements carboxyliques (-COOH). Les fragments de lignine, partiellement dégradés par les microorganismes s'oxydent pour former des unités structurales primaires de l'humus de sol, *Felbeck (1971)* souligne la formation de substances humiques de hauts poids moléculaires (acides humiques et humines) dans les premiers temps de l'humification. L'hypothèse de formation des SH à partir de la lignine repose sur les nombreuses similitudes existantes entre ces deux composés tel que, leur faible dégradabilité, leur propriété de solubilité, la nature acide de leurs constituants ou leur réactivité chimique (*Eyheraguibel, 2004*).

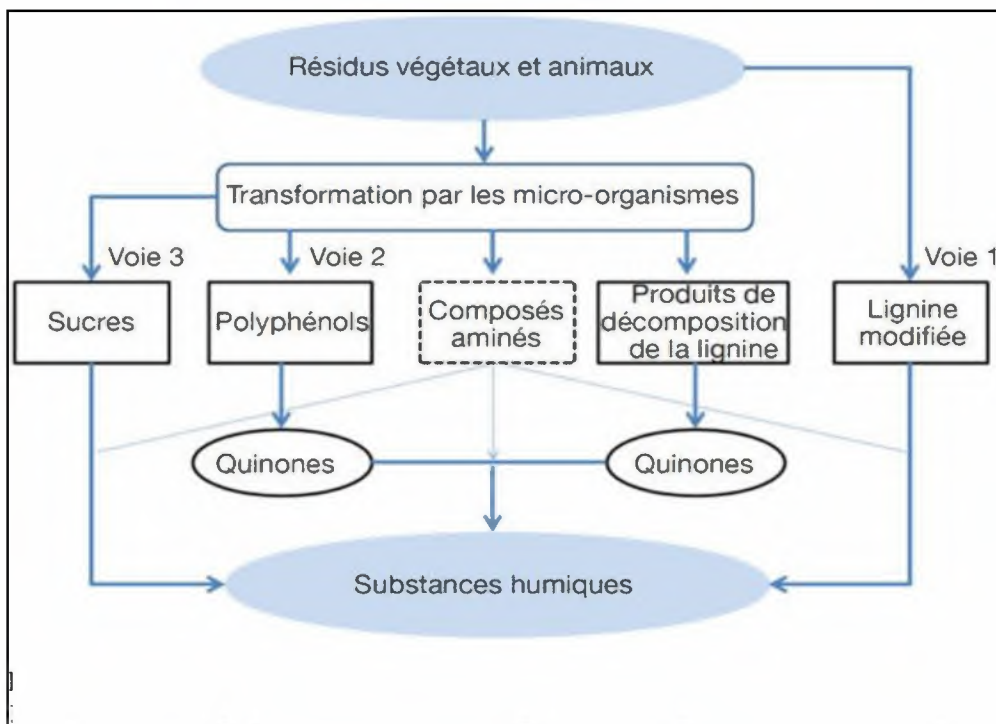


Figure 1: Mécanismes de formation des substances humiques du sol (*Stevenson, 1982*)

En effet, les substances humiques sont très hétérogènes en raison de la nature des constituants qui les composent et de leur stade de décomposition. Ces constituants varient selon la diversité de la biomasse et la composition des sols qui en résulte. De plus, la dégradation des débris organiques est influencée par les conditions pédoclimatiques (pH, température, humidité et aération du sol) et la variabilité de la flore microbienne (*Vaughan et Malcom, 1985*).

En conséquence, le processus de formation de substances humiques est créé par l'association des différents composants présents dans le procédé d'humification, tels que les acides aminés, les lignines, les pectines ou les hydrates de carbone, et par le biais intermoléculaire forces (donneur-accepteur, ionique, hydrophile, et hydrophobe). Il est évident que, les mécanismes de la formation de substances humiques peuvent être légèrement différents, selon les conditions géographiques, climatiques, circonstances physiques et biologiques, respectivement. Ces composés peuvent être formés de plusieurs façons, et le rôle de la lignine est important dans la majorité de ces processus (*Barancikova, et al, 1997 ; Gaëlle, 2010*).

Depuis plusieurs dizaines d'années, de nombreuses recherches ont été entrepris, par des méthodes très diverses, pour déterminer la structure des substances humiques. Malgré l'actualisation des techniques d'investigation, leur structure chimique n'est toujours pas complètement éclaircie. Les modèles proposés tiennent compte de la nature hétéro poly-condensée, aromatique et phénolique des molécules, de la présence d'acides hydroxy benzoïques liés par des liaisons hydrogène impliquant des groupes, -O-, -NH₂-, -N= et -S-, et de la présence de groupements carboxyliques, de dérivés aminés et peptidiques (*Sauret, 2002 ; Rastrelli, 2002 ; Richard et al 2004*). La figure 2 présente la structure des substances humiques (*Schulten et Leinwebe, 1996*).

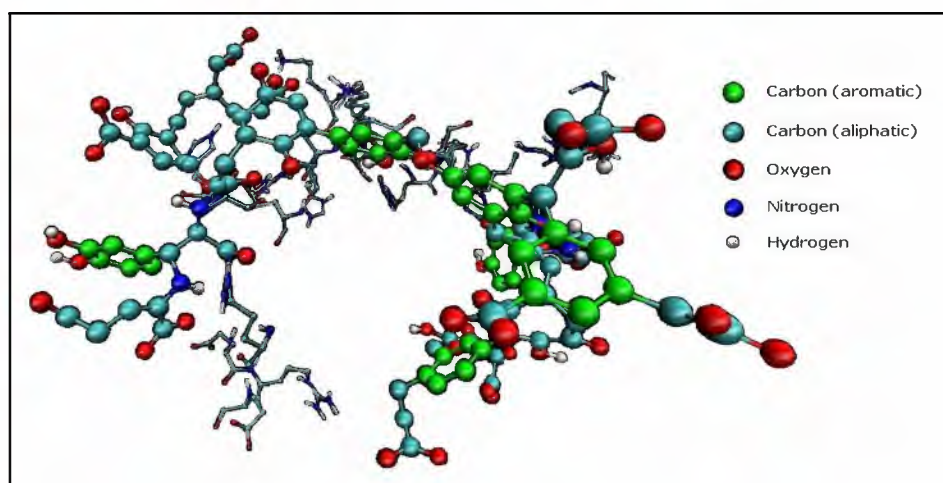


Figure 2: Structure des substances humiques (*Schulten et Leinwebe, 1996*).

I.2.2. Caractérisation des substances humiques

Les SH sont caractérisés par un haut poids moléculaire, un haut contenu de groupes carboxyliques, phénolique, et aussi d'une couleur qui varie d'un marron clair au noir. Selon la taille des molécules produites, et de beaucoup d'autres caractéristiques physiques et chimiques, il s'agira de composés insolubles (humines) ou solubles (Acides humiques et acides fulviques). Donc, la manière la plus simple qui caractérise les substances humiques est basée sur les différents niveaux de solubilité : Ce qu'on appelle acide humique, c'est la fraction soluble dans un milieu alcalin (pH basique) et insoluble en milieu acide. C'est la fraction la plus abondante dans le sol. Les acides humiques au début de leur formation sont plus proches des acides fulviques (*Berthe, 2006*).

Ils sont d'autant plus polymérisés, que la « charge minérale » est plus forte. Leurs chaînes sacchariques ou peptidiques latérales sont moins importantes par rapport au noyau phénolique. La distinction entre acide fulvique - acide humique dans la première phase d'évolution de ces substances, apparaît donc comme artificielle. Par contre, c'est au sein de l'ensemble des acides humiques qu'intervient une distinction fondamentale. Car il existe deux groupes d'acides humiques (*Eyheraguibel, 2004*). La figure 3 présente un modèle général d'un acide humique.

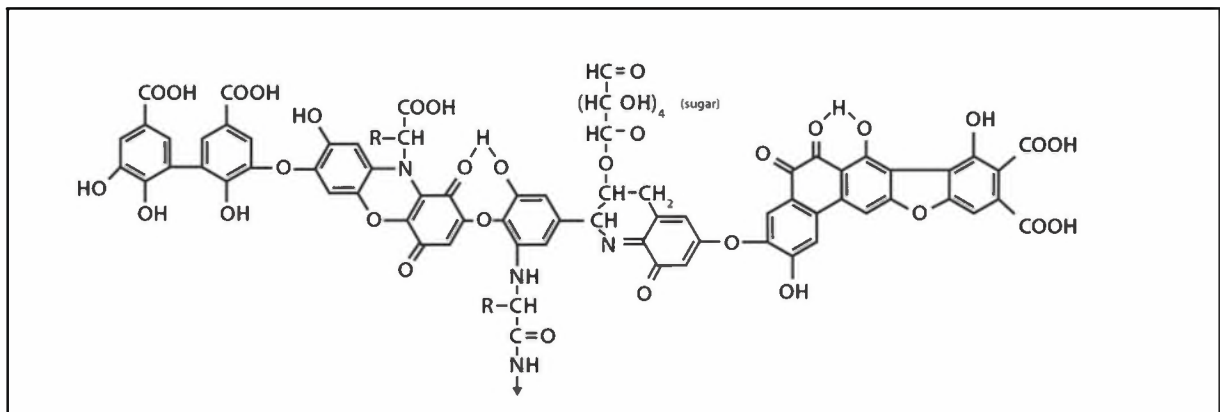


Figure 3: Modèle des acides humiques selon *Stevenson (1982)*

Par contre, les acides fulviques sont solubles dans l'eau à n'importe quelle condition de pH, milieu alcalin et milieu acide. La figure 4 présente un modèle général d'un acide humique.

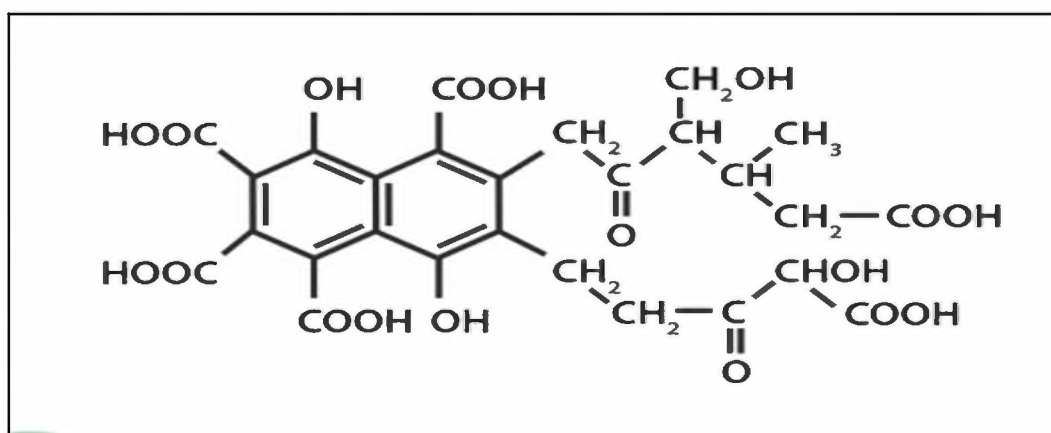


Figure 4 : Modèle des acides fulviques selon (*Buffle 1988*)

Les acides humiques et fulviques ont certaines des caractéristiques communes. Cependant, ils présentent aussi des différences importantes. Plusieurs scientifiques pensent que la différence entre les acides humiques et les acides fulviques peuvent être expliqués par la variation des groupes fonctionnelles (carboxyliques, OH et phénoliques) ainsi que, le degré de polymérisation. Les proportions de ces dernières changent en augmentant le poids moléculaire. L'importance de ces groupements fonctionnels COOH, OH phénoliques et C=O, et la richesse en oxygène (O) va conditionner l'aptitude à former des composés (*Buffle 1988 ; Eyheraguibel, 2004 ; Berthe, 2006*).

Notons enfin que, la fraction appelée humine, n'est pas soluble dans l'eau quel que soit le pH utilisé.

I.2.3. Propriétés structurales et compositions élémentaires des substances humiques

I.2.3. 1. Propriétés structurales des substances humiques

Depuis une dizaine d'années et par utilisation de diverses méthodes spectroscopiques non destructives (RMN, IR, UV-Visible) ou des méthodes destructives (analyse élémentaire, pyrolyse, GC-MS, HPSEC), plusieurs chercheurs cités dans les travaux de (*Eyheraguibel, 2004 ; Canellas et al, 2008 ; Chung et al, 2011 ; Saqib et al, 2011, Tahiri et al, 2014*) ont menées pour caractériser et déterminer la structure des SH. Ces chercheurs ont enregistré que, les méthodes précitées fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur la

structure moléculaire des SH. Mais la structure chimique des SH reste encore mal définie, principalement en raison de leurs divers processus de formation.

Actuellement, *Eyheraguibel, (2004) et Trevisan, (2010)*, ont bien admis que les SH sont formés par une association de molécules hétérogènes maintenues ensemble par des interactions hydrophobes de types van der Waals, π - π , ion-dipôle. Elles consistent en des noyaux aromatiques oxydés (phénols, méthoxyphénols, furanes, pyrroles et pyridine) liés par des chaînes aliphatiques (alcanes, alcènes, acides, esters) comportant des groupements acides et alcools (*Trevisan, 2010*).

Généralement, les modèles proposés (figures 1 et 2) présentent uniquement des séquences de structures humiques. Donc, *Stevenson (1982), Buffle (1988), Eyheraguibel, (2004) et Trevisan, (2010)* ont considérés dans ces derniers des molécules de nature aromatique et phénolique, de la présence de groupement carboxyliques, quinones ainsi que de dérivés aminés et peptidiques.

I.2.3. 2. Compositions élémentaires des substances humiques

Cependant, il est important de définir que, quelle que soit leur origine (sol, eaux ou lixiviats), les SH sont des composées principalement de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O), d'azote (N) et de groupements fonctionnels qui sont responsables de sa réactivité. Il s'agit essentiellement des groupements carboxyliques (-COOH), phénoliques et alcooliques (OH), carbonyles (CO), des quinones, des cétones (-CO-) et amines (-NH-). Le pourcentage et la concentration de ces éléments varient en fonction du type et de l'origine des SH (tableau 1) présente la composition élémentaire des acides humiques et fulviques des sols, des milieux aquatiques et de lixiviats (tableau1).

Généralement, les AH sont plus riches en carbone qu'en oxygène ($O/C = 0,6$), tandis que les AF possèdent un taux de carbone relativement faible et un taux d'oxygène élevé ($O/C = 1,1$) (tableau 1). Cette relative richesse en oxygène des AF par rapport aux AH est due à la prépondérance de groupements fonctionnels de nature acide et une abondance d'hydrates de carbone (*Guivarch et al, 2003 ; Chen et al., 2003*). Les rapports atomiques montrent que les AH présentent des rapports faibles par rapport aux AF, notamment le rapport N/C (tableau 1).

Tableau 1 : Composition des acides humiques (AH) et Fulviques (AF) des sols, des milieux aquatiques et des lixiviats (*Filella et al., 1995 ; Kang et al., 2002 ; Xiaoli et al., 2008*)

Paramètres		AH			AF		
		Sols	Milieu aquatique	Lixiviats	Sols	Milieu aquatique	Lixiviats
Composition élémentaire (% poids)	C	54-62	51-60	56,1-57,1	43,55	42-51	45,6-36,5
	O	29,5-36,8	33,4-40,8	26,7-30,2	42,9-51,4	44,2-53,2	32,8-35,2
	H	2,9-5,8	3,7-5,1	7,0-8,8	3,3-5,9	3,6-4,3	6,4-9,6
	N	1,6-4,8	2,0-2,1	5,7-8,3	0,7-4,1	1,0-1,6	2,4-12
	S	-	-	-	0,1-3,5	-	3,4-5,1
Groupes fonctionnels (meq.g ⁻¹ C)	Acidité Totale	5,6-8,9	5,9	7,1-8,9	6,4-14,2	6,2	9,6-16,6
	COOH	1,5-5,7	3,4	4,5-5,9	6,1-11,2	3,9	6,5-10,7
	OH phénolique	2,1-5,7	2,5	2,2-3,7	1,2-5,7	2,3	1,0-4,7
Composition structurelle (%)	C aromatique	41	-	26,2-36,2	21-35	22,3	27,2-29,9
	C carboxylique	-	-	16,4-19,0	10-30	16,1	14,8-27,5

I.2.4. Effets néfastes des substances humiques

La présence des acides humiques dans les eaux potables est indésirable pour plusieurs raisons (*Rupiasih et Pandit 2007*)

- Ils augmentent le niveau de pollution organique, l'intensité de couleur, la capacité d'absorbances et les activités chimiques.
- Ils sont susceptibles d'absorber les polluants organiques et inorganiques et de stabiliser les colloïdes minéraux.
- Ils augmentent la photo dégradation des contaminants et diminuent la demande biologique et la toxicité (*Almendros et Dorado, 1999*).
- Ils mènent aussi à la formation des composés biodégradables au cours de l'ozonation et supportent l'évolution des micro-organismes dans les réseaux d'adduction d'eau potable.
- Bon pouvoir à se complexer avec les métaux traces (*Leenheer, 2004*).
- Outre ces aspects, les réactions entre les substances humiques et les oxydants à base d'halogène et en particulier le chlore, ils peuvent causer la formation des trihalométhanes (THM) produits potentiellement cancérigènes (*Slawinska et al, 2002*).

- Les composés insolubles dans l'eau tels que les hydrocarbures polycycliques aromatique (PAH) sont présents dans les acides humiques, sont des composés toxiques et beaucoup entre eux peuvent être cancérigène et mutagène (*Heymann et al., 2005*).
- Les acides humiques ont montré d'avoir une capacité de causer des cytotoxicités pour beaucoup des mammifères.
- Les propriétés redox ont montré que les substances humiques sont capables de réduire le Fe^{3+} au Fe^{2+} dans une gamme de pH allant de (4,0 – 9,0).

Par ailleurs, l'agence américaine de la protection de l'environnement (EPA) a listée les substances humiques comme des polluants prioritaires (*Cheng et al., 1999*). Il a été rapporté que, les substances humiques jouent un rôle important dans le transport des contaminants organiques et non organiques, et se complexent avec les métaux lourds pour former des métaux organiques solubles dans l'eau partiellement toxiques (*De Simone et al., 2005*).

I.2.5. Bonnes utilisations des substances humiques

Dans un autre part, les propriétés spécifiques des acides humiques permettent de les utiliser dans l'industrie, l'agriculture, dans les domaines environnementaux et biomédicaux.

- *Dans l'agriculture*, les substances humiques jouent un rôle important en influençant de manière significative la qualité et la productivité du sol. Les acides humiques sont les composés les plus importants des substances humiques qui aide à briser l'argile et les sols compactés, assistent au transport des nutriments du sol au plante, augmentent la rétention de l'eau dans le sol et la germination des graines. Ils diminuent l'évaporation de l'eau du sol, notamment dans les sols ayant une faible concentration d'argile tels que, les zones arides et les terres sableuses (*Pena-Mendez et al., 2005*).

Debska et al., (2002), ont indiqué que, lorsque les groupes carboxyles fonctionnels dans l'acide humique sont important, plus qu'il y'a une augmentation dans la capacité d'échange des cations dans le sol. Ceux-ci, est particulièrement intéressant dans la procédure de rétention des métaux lourds.

En effet, les effets indirects des substances humiques sont importants. Ils intègrent le fer que les chélates et le fait disponible pour les plantes. Ils augmentent d'une part, les nombres des composés de la matière organique dans les sols et améliorent l'aération, la rétention de

l'humidité, la structure des sols. D'autre part, il était prouvé qu'ils diminuent les maladies des plantes et contrôlent les herbes sauvages plus efficacement que les fertilisants et les herbicides commerciales (*Alexander, 1999*).

- *Dans le domaine de l'industrie*, les matériaux humiques ont été utilisés pour des buts variés comme additives pour contrôler le taux d'ajustement du ciment, pour préparer un indigo naturel pour colorer le revêtement en bois, pour améliorer la force mécanique de la céramique non traitée (*Wershaw, 1999*), utilisés comme un agent pour le tannage du cuir et ils ont aussi plusieurs utilisations dans la fabrication des papiers (*Pena-Mendez et al., 2005*).

- *Dans les applications environnementales*, le rôle principal des substances humiques est l'élimination des métaux lourds, les polluants anthropogéniques-organiques-chimiques et d'autres polluants comme les herbicides, fongicides, insecticides, dioxines et aussi quelques produits pharmaceutiques comme les composés oestrogéniques de l'eau.

- *Dans la biomédecine*, le gouvernement Américain a publié un rapport qui montre qu'il y a une corrélation directe entre les substances naturelles du sol (humus, acides humiques et acides fulviques) et l'absence de la tuberculose chez les êtres humains. Ce rapport a montré que certains composants humiques, spécialement les acides fulviques ont une forte gamme des agents physicochimiques, antibiotique et antiviral qui détruit et inhibe les pathogènes des maladies, en même temps renforce le système d'immunité et le régularise (*Martin et al., 1959*).

I.2.6. Substances humiques dans les eaux de surface algérienne

Rappelant que dans les eaux de surface, les substances humiques proviennent de l'accumulation et de la réaction chimique naturelle des sous-produits résultant de la décomposition des matières organiques. L'on retrouve fréquemment ces substances dans les sols, les eaux de surface, les eaux usées, le compost, les sédiments marins et ceux des lacs, les tourbières, les schistes carbonneux et les lignites.

Les substances humiques, les tannins et les lignines se trouvent le plus souvent dans l'eau de surface ainsi que dans les nappes phréatiques peu profondes qui sont reliées à des eaux de surface ou à des marécages de façon hydraulique. Ces substances organiques peuvent être

également présentes à l'occasion dans l'eau de puits, surtout si celui-ci n'a pas été bien construit.

Selon les travaux qui ont été réalisés dans le laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface de l'Université de Biskra par (*Guergazi, 2006 ; Achour et al, 2009 ; Amimeur, 2012 ; Harrat, 2013 ; Masmoudi, 2014 et Yahiaoui, 2015*), ils ont bien enregistré que, dans les eaux de surface algériennes la concentration des substances humiques peut dépasser les 1 mg/l. Les différentes concentrations des substances des substances humiques dans les eaux de surface algériennes sont présentées dans le tableau 2 (*Hamzaoui, 2017*).

Tableau 2 : Substances humiques dans les eaux de surface algériennes (cités par *Hamzaoui, 2017*)

Eaux de surfaces	Substances humiques (mg/l)	Références
Barrage Ain Zada	4,95 à 8,50	Achour et al. 2009, Harrat, 2013
Hammam Ghrouz	4,80	
Barrage de Beni Zid	3,94	
Barrage de Zit Emba	5,11	
Barrage d'Ain Dalia	3,80	
Barrage de Hammam Debagh	4,64	
Barrage de Cheffia	11,25	
Barrage de Mexa	27,41	Guergazi, 2006 ; Achour et al. 2009, Harrat, 2013, Amimeur 2012 ; Yahiaoui, 2015
Barrage de Fontaine des Gazelles	1,57 à 3,32	
Barrage de Fom El Gherza	7,10	Amimeur, 2012
Tichy Haf	5,25	
Kherrata	8,50	

Ces substances jouent un rôle non négligeable dans les filières de production d'eau potable à cause de :

- Leur participation à la coloration des eaux (jaune brun) et à l'acidification des eaux faiblement minéralisées.
- Leur propriété d'accumulation et de transport des micropolluants organiques (pesticides, hydrocarbures etc...) et minéraux (métaux lourds).
- Leur consommation en réactifs chimiques au cours des étapes de la potabilisation des eaux (clarification, oxydation, désinfection).

I.3.Métaux lourds

Les métaux lourds constituent un groupe d'éléments très différents. Tous ces éléments peuvent se présenter sous un grand nombre de formes de composés différents. Le comportement et les risques dépendent fortement des conditions de l'environnement. Certains métaux sont des éléments nutritifs essentiels, d'autres connus comme étant toxiques. Un aspect particulier est que, tous les métaux lourds sont naturellement présents dans le sol (*Steketee, 2010*).

En effet, les métaux sont largement trouvés dans les couches terrestres et sont non biodégradable dans la nature. Ils entrent dans le corps humain via l'air, l'eau et les aliments, un certain nombre à un rôle dans le métabolisme humain et animal, avec des quantités traces. Mais avec une concentration plus élevée ils peuvent causer des intoxications et des risques sur la santé. La nature risquée des métaux lourds était connue à cause de leur nature accumulative dans les systèmes biotiques. Ils peuvent entrer dans l'environnement par les activités de minières, les décharges industrielles et les activités anthropiques près des ressources hydriques (*Sharma, 2014*).

I.3.1. Propriétés générales des métaux lourds

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie (*Gérard, 2001*).

Généralement, on appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels, de densité supérieure à 5 g/cm^3 , et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$). Les métaux lourds illustrer dans le tableau 3, sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbital d'insaturée y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain (*Fourest, 1993*).

Tableau 3: Plomb, Zinc et cuivre dans le tableau périodique (Fourrest, 1993)

Bloc s		Métaux lourds de densité > 5										Bloc p					
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

Niebaer et Richardson, (1980) ont proposé une nouvelle classification des éléments, basée sur des propriétés de complexation. Ils distinguent trois classes d'éléments :

Classe A : regroupe les éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'oxygène.

Classe B : regroupe les éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'azote et du soufre

Classe C (intermédiaire) : regroupe les éléments ayant une affinité à la fois pour l'oxygène, l'azote et le soufre.

Les métaux les plus souvent impliqués dans la pollution, appartiennent aux classe B et intermédiaire, comme Hg^{2+} , Ag^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . Les métaux de la classe intermédiaire peuvent interagir avec tous les groupements fonctionnels. L'intérêt de ce type de classification est qu'elle permet de prévoir les sites de fixation potentiels des métaux au sein du matériel biologique.

Selon la littérature (*Le Goff et Bonnet, 2004 ; Campbell et al., 2004 ; Gagneux, 2006 et Gunnar al., 2007*), la plupart de ces métaux sont des oligo-éléments, nécessaires à la vie en faible dose. Ils peuvent cependant se révéler très nocifs en quantités trop importantes. C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti). D'autres, ne sont pas nécessaires à la vie et sont préjudiciables dans tous les cas, comme le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb). Les métaux lourds

s'accumulent dans les organismes vivants et ont des effets toxiques à court et à long terme. Certains, comme le cadmium, le chrome et le plomb sont cancérigènes.

I.3.2. Sources de métaux lourds

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes. Leur entrée peut être le résultat soit de déversements effectués directement dans les écosystèmes marins et dans les eaux douces, soit d'un cheminement indirect comme dans le cas des décharges sèches et humides et du ruissellement agricole (*Le Goff et Bonnomet, 2004*). Parmi, les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses mais sporadiques dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma (*Zoller, 1984*). Les principales sources de mercure atmosphérique, par exemple, proviennent du dégazage des terres et des océans (*GESAMP, 1988*). Compte tenu de la toxicité des métaux lourds, il est important d'en connaître la source et de savoir ce qu'ils deviennent dans l'environnement.

Les sources anthropogènes sont les suivantes :

- Effluents d'extractions minières
- Effluents industriels
- Effluents domestiques et ruissellements orageux urbains
- Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides
- Apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple métaux contenus dans les pesticides
- Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles
- Activités pétrochimiques

I.3.3. Contamination de l'eau par les métaux lourds

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solutions. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption (*Gaujous, 1993 ; Le Goff et Bonnomet, 2004*).

Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous, et température) (*Gaujous, 1993*). Donc, il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations : réduction par processus biochimique, méthylation, déméthylation et oxydation d'espèces de métaux isolées. Des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations. Les processus biochimiques sont effectués par des micro-organismes et par des algues.

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes (*Fishbein, 1981 ; Gaujous, 1993*):

- Les eaux usées domestiques et industrielles,
- La production agricole,
- Les polluants atmosphériques,
- Les anciennes décharges,

I.3.4. Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à diminuer les émissions en fixant des teneurs. Par ordre décroissant de toxicité spécifique, les métaux sont classés comme suit :



Les effets néfastes des métaux sur la santé peuvent être résumés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Effets de certains métaux lourds sur la santé (*Galsomies, 1999*).

Métaux	Effet sur la santé
Arsenic	<ul style="list-style-type: none"> • Cancérogène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau...); • Pas d'organes ciblent pour les expositions de longues durées.
Cadmium	<ul style="list-style-type: none"> • Potentiel toxique élevé ; • Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose ; • Oxydes, chlorures, sulfates et le cadmium sont classés cancérogènes

Suite du tableau 4 : Effets de certains métaux lourds sur la santé (*Galsomies, 1999*).

Chrome	<ul style="list-style-type: none"> • Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme ; • Trouble dermatologiques, anémie ; • Composés avec du chrome VI responsable d'eczéma ; Cr^{VI} cancérigène (groupe A1: cancer prouvé chez l'homme)
Cuivre	<ul style="list-style-type: none"> • Effet irritant par inhalation, allergie par contact ; • Lésion du foie par voie orale sur période longue
Mercure	<ul style="list-style-type: none"> • Tous les composés du mercure sont toxiques à de faibles doses ; • Cerveau et rein touchés ; • Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système nerveux central et périphérique ; • Sous la forme organique peut perturber le développement du fœtus
Nickel	<ul style="list-style-type: none"> • Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible ; • Composés du nickel sont cancérigènes (groupe A1) pour le nez, poumon
Plomb	<ul style="list-style-type: none"> • Entraîne l'anémie forte dose ; • Perturbe le système nerveux et les reins ; • Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale)
Vanadium	<ul style="list-style-type: none"> • Effet irritatif à forte dose pour les yeux, le nez, les bronches
Zinc	<ul style="list-style-type: none"> • Pas d'effet cancérigène du zinc par voie orale ou par inhalation ; • Mais, le chromate de zinc est cancérigène

I.3.5. Normes des rejets d'effluent industriels

L'industrialisation des pays développés et en voie de développement a multiplié les unités de production, qui rejettent des déchets sous forme solides, liquides ou gazeux souvent nocifs à l'environnement. Cette fin de siècle a été marquée sur le plan politique par l'apparition de mouvements écologiques dans tous les pays industrialisés ; l'influence grandissante de ces mouvements a forcé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement. Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant en particulier les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels (*Tizaoui, 2013*).

Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 1993 a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux comme suit :

Le tableau 5, présent les normes des rejets d'effluent industriels en Algérie (*JORA (2011)*). Tandis que, le tableau 6 présente les normes adoptées en 1985 par des rejets industriels (mg/l) de quelques pays industriels (*Grine, 1993*).

Tableau 5 : Normes des rejets d'effluent industriels en Algérie (*JORA (2011)*).

Métal	Al	Cd	CrIII	CrIV	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Concentration mg/l	5	0.2	0.3	0.1	5	1	0.01	5	1	3	5

Tableau 6 : Normes des rejets industriels (mg/l) de quelques pays industriels (*Grine, 1993*)

Métal Pays	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sr	Cr	Hg
CCE	5	2	5	5	0.2	1	5	2	3	0.05
France	5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	5	2	0.5	0.005
Belgique	2	2	3	5	1	1	2	--	2	0.1
Allemagne	3	0.5	0.5	1	0.2	0.5	3	1	0.5	--
Suisse	1	1	2	2	1	1	10	--	2	0.1

I.4. Interactions des métaux avec les matières organiques du sol (MOS)

De nombreux travaux ont permis de mettre en évidence l'affinité des métaux pour les matière organique du sol (*Morin et al., 1999 ; Lamy, 2002, Dumat et al., 2006; Cecchi, 2008*). Cette affinité se traduit par des réactions d'absorption, qui sont contrôlées par des complexes de sphère interne ou externes ou bien par des mécanismes d'échanges ionique (*Evans, 1989 ; Kinniburgh et al., 1996*).

Les métaux se complexent à des matières organiques de poids moléculaires variables (*Stevenson, 1982*), par exemple aux substances humiques, qui sont les constituants majeurs de la fraction organique de la plupart des sols. Ces substances possèdent une capacité à fixer des métaux, qui a été mise en évidence dans de nombreux travaux (*Hatira et al., 1990 ; Tipping et al., 1995*). Les interactions entre cations métalliques et substances humiques font intervenir des groupements fonctionnels : -COOH (carboxyles), -NH₂ (amines), >C=O

(carbonyles), >N-H (imines) et -S-H (thiols) (*Alloway, 1995*). La lignine est un composé parmi les plus persistants dans le sol, qui possède également une capacité de fixation des métaux (*Cecchi, 2008*).

Enfin, d'autres matières organiques peuvent fixer des métaux, telles que des acides organiques de faible poids moléculaire (acide acétique, oxalique...), des sucres (formation de complexes entre les métaux et les groupements hydroxyles des monosaccharides) ou des protéines.

Selon *Cecchi (2008)*, des corrélations entre le taux de la matière organique du sol et leur effet sur l'adsorption du plomb ont été établies dans le cadre de plusieurs travaux (*Zimdahl et Hasset, 1977 ; Gerritse et al., 1982*). Ils ont montré que les concentrations en plomb trouvées dans les sols étaient étroitement corrélées à la teneur en matière organique du sol, l'adsorption du plomb augmentant avec la teneur en matière organique. Les travaux de *Morin et al (1999)* et *Dumat et al., (2001)* sur des sols pollués du nord de la France ont montré une forte association entre le plomb et la matière organique dans la fraction <2 μ m.

I.6. Influence de la matière organique sur la toxicité des métaux

L'effet de la matière organique sur la biodisponibilité des métaux est reconnu *Erickson et al., (1996)* ont observé une diminution de la toxicité du cuivre (exprimée en concentration de cuivre total) vis-à-vis de *Pimephales promelas* (poisson d'eau douce) lors de l'augmentation de la concentration en carbone organique dissous (COD). Ces auteurs ont considéré que, les complexes formés entre le cuivre et les ligands organiques sont comme étant moins biodisponibles pour les organismes vivants. L'ajout de matières organiques à une concentration de 5 mg/L a entraîné, dans cette étude, une complexation du cuivre à 90% et une baisse de la toxicité d'un facteur 4. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par *Welsh et al., 1993* sur des larves de la même espèce. Bien que, dans cette dernière étude, l'effet de la matière organique sur la toxicité du cuivre était encore plus prononcé (*Le Goff et al., 2004*).

De même, les travaux de *Kim et al., (1999)* ont bien montré qu'une diminution de la toxicité des métaux a souvent été associée à la présence de matières organiques. Ces chercheurs ont indiqué que, ces ligands organiques réduisent les concentrations en ions métalliques libres (espèce majoritairement responsable de la toxicité des métaux) dans l'environnement

aquatique. Ce sont ces premières observations qu'une baisse de la toxicité associée à une baisse de la concentration en ions métalliques libres qui ont conduit à l'élaboration des FIAM (*Free Ion Activity Model*) (*Le Goff et al., 2004*).

I.6. Pollution des eaux par le Plomb

I.6.1. Généralités sur le plomb

Le plomb est un métal utilisé par l'homme depuis des millénaires. La production et l'utilisation du plomb ont augmenté de façon spectaculaire durant la Révolution Industrielle entraînant une libération intense de ce métal indestructible et son accumulation massive dans l'environnement (*Pascal, 1963*).

I.6.2. Propriétés générales du plomb

Le plomb est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques, où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (galène). Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (cérusite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique (*Caillère et al., 1982*).

Il est solide dans les conditions habituelles de température et de pression. Son point de fusion est assez bas, environ 327,46 °C. Il est malléable, déformable, souple, et résiste bien à la corrosion et aux UV. En revanche, il conduit mal l'électricité

Le plomb existe sous forme métallique, inorganique et organique. Le plomb métallique est insoluble dans l'eau. Très malléable et résistant à la corrosion, il a longtemps été utilisé dans la fabrication de conduites d'eau. De même, dans les alliages utilisés pour la soudure de la tuyauterie. Le plomb prend une forme inorganique lorsqu'il s'associe à certains composés pour former des sels de plomb (*Pascal, 1963*).

Le symbole du plomb est Pb. Il fait partie de la famille du carbone et du silicium. Son numéro atomique est 82 et sa masse atomique est de 207,19. Il est attaqué par l'acide nitrique. Il est peu réactif avec les différents éléments chimiques, mais peut tout de même se combiner avec différents atomes et donner divers composés : oxyde de plomb (PbO, PbO₂), carbonate de plomb, chromate de plomb.

Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux du chlorure, du chromate, du nitrate, de l'oxyde, du phosphate et du sulfate (*California Environmental Protection Agency, 1997*).

Quant au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle ($\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$) et de plomb tétraéthyle ($\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$). Ces deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans l'essence (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999*). Le Règlement sur la qualité de l'eau potable prévoit la mesure du plomb comme contaminant inorganique (*Santé Canada, 1999*).

Le plomb a deux états d'oxydation $2+$ et $4+$. L'état tétravalent est un très fort oxydant, mais il n'est pas fréquent dans l'environnement, en revanche l'état divalent est le plus stable dans l'environnement (*Callender, 2003 ; Salvarredy Aranguren, 2008*). Le plomb en solution dans les eaux naturelles va être complexé par les carbonates, parce que ces eaux se trouvent en général dans un domaine de pH entre 6 à 8 unités (*Hem, 1976*). Toutefois dans les eaux acides, le plomb sera associé aux sulfates (PbSO_4), alors que pour des pH élevés (plus de 8 unités), il se trouvera sous forme complexe avec des hydroxydes (figure 5).

Toutefois, la spéciation peut varier de manière importante en fonction des concentrations en chlore et phosphore (*Nriagu, 1974, Salvarredy Aranguren, 2008*).

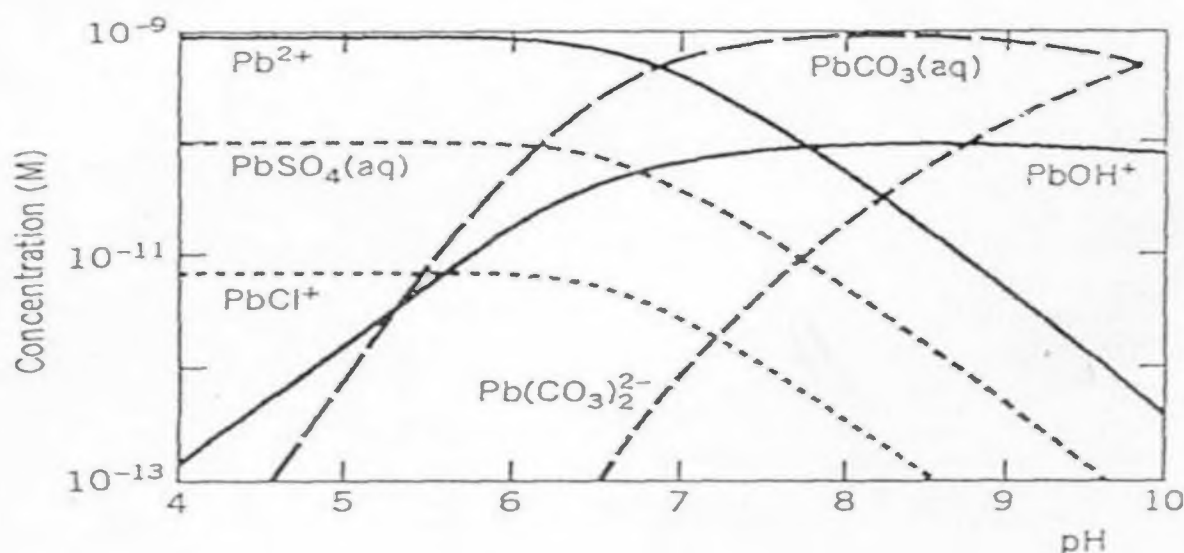


Figure 5 : Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH (*Stumm et Morgan, 1996*).

I.6.3. Source de pollution des eaux par le plomb

Bien qu'on le retrouve de façon naturelle dans l'environnement, des concentrations très faibles de plomb sont mesurées dans les eaux de surface et souterraines, qui servent à alimenter la population en eau potable (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999*). Selon *Viraraghavan et al., (1999)*; *Schock, (1990)*; *Gardels et Sorg, (1989)* et (*INSP, 2016*). La présence du plomb dans l'eau de consommation est habituellement attribuable au phénomène de corrosion qui survient dans les composantes structurales des réseaux de distribution et dans la tuyauterie domestique qui contiennent du plomb.

En effet, plusieurs sources d'exposition au plomb sont décrites, notamment les activités minières, la pollution de l'essence au plomb, les émissions industrielles, les cosmétiques et la peinture à base de plomb (*Cabridenc, 1993* ; *Soulaymani, 2014*).

En plus d'autres causes pourraient venir s'ajouter à l'exposition des eaux au plomb comme (*Soulaymani, 2014*):

- L'utilisation d'ustensiles de cuisine à base de plomb,
- L'utilisation de remèdes et cosmétiques contenant le plomb notamment le Khôl (ce produit est utilisé d'une manière intensive dans les pays maghrébines et en particulier en Algérie).
- L'existence des anciennes canalisations qui peuvent également dans certaines conditions, entraîner des niveaux d'exposition dangereux de l'eau de boisson.
- D'autre part, la présence d'usines à activités industrielles et artisanales, utilisant le recyclage du plomb d'une façon non réglementaire, constitue une source majeure d'intoxication chez les habitants autour des sites industriels, surtout chez l'enfant.

C'est pourquoi les pays, producteur et utilisateur de métaux lourds, soumis à la réglementation internationale, est amené à répertorier les sources d'exposition, contrôler les teneurs de ces métaux lourds dans l'environnement, dans les produits de consommation y compris l'eau potable et les produits de fabrication des ustensiles.

I.6.4. Plomb dans l'eau potable

La teneur en plomb de l'eau potable est très variable. Parmi les facteurs qui influencent les niveaux de plomb dans l'eau, il y a les caractéristiques physico-chimiques de l'eau à savoir, (pH, alcalinité, température, dureté, quantité d'oxygène dissous et présence de chlore) (*Churchill et al., 2000 ; Schock, 1990; Gardels et Sorg, 1989*), l'âge de la tuyauterie, le temps de contact entre l'eau et les conduites de même, que la longueur des canalisations (*Schock, 1990 ; INSP, 2016*).

Le risque de contamination de l'eau par le plomb est plus important si l'eau est agressive (pH < 7 et alcalinité totale < 30 mg/l de CaCO₃), si elle séjourne longtemps à l'intérieur de la tuyauterie ou encore, si la tuyauterie et les soudures contiennent du plomb et sont récentes (<5 ans) (*Lavoie et al., 1991 ; INSP, 2016*).

Lorsque la présence de plomb dans l'eau est attribuable aux soudures plomb/étain récentes et à la distribution d'une eau agressive, c'est l'eau de premier jet, soit l'eau qui est stagnée dans les canalisations domestiques pendant quelques heures, qui contient les plus fortes concentrations de plomb. Après un écoulement de quelques minutes, les niveaux de plomb dans l'eau potable sont généralement réduits de façon significative (*Levallois et Menapace, 1993; Gardels et Sorg, 1989*).

Par ailleurs, comme il y a formation d'une couche protectrice d'oxyde à l'intérieur des tuyaux (*Santé Canada, 1999*), et que l'utilisation de soudures contenant plus de 0,2 % de plomb est désormais interdite, ce type de contamination ne devrait théoriquement plus exister. Si la contamination résulte de la présence d'entrée de service en plomb, le temps nécessaire pour effectuer une vidange complète de la tuyauterie sera beaucoup plus important. Même si ces conduites ont été installées il y a très longtemps, elles peuvent encore entraîner un risque de contamination de l'eau de consommation (*INSP, 2016 ; Douard, 2015*).

I.6.5. Effet du plomb sur la santé humaine

Le plomb est l'un des quatre métaux nocifs pour la santé. Ces effets sont multiples et liés à des intoxications aiguës (fortes doses sur un court terme) ou des intoxications chroniques (petites doses sur le long terme) des atteintes du système nerveux, notamment pour les enfants (maladie du saturnisme) des atteintes sur les systèmes sanguin (anémie), rénal et hépatique (*Campbell et al., 2004 ; Belkhouche, 2006 ; Dhaou-Eldjabine, 2005*).

Par ailleurs, la toxicité causée à long terme par le plomb est communément appelée «saturnisme». Elle peut avoir des effets sur les systèmes nerveux, hématopoïétique et cardiovasculaire. A forte dose, le plomb provoque des troubles neurologiques, hématologiques et rénaux. Il peut entraîner chez l'enfant des troubles du développement cérébral, avec des perturbations psychologiques et des difficultés d'apprentissage scolaire (*Campbell, et al 2004 ; Ghali, 2008*).

Il est important de marquer qu'en 1980, le groupe d'experts réunis par le Centre international de recherche sur le cancer conclu que, le plomb et ses dérivés inorganiques étaient potentiellement cancérigènes pour l'homme (groupe 2B) (*IARC, 1980*). Ce jugement était principalement fondé sur la connaissance du pouvoir cancérigène des sels de plomb chez le rat et la souris (rein et gliomes) (*INSP, 2016*).

I.6.6. Normes de potabilité de plomb dans l'eau

Les normes algériennes de potabilité sont fixées à 10 $\mu\text{g. L}^{-1}$ pour les eaux souterraines et 50 $\mu\text{g. L}^{-1}$ pour les eaux destinés au usage potable (*JORA, 2011*).

La valeur guide pour les eaux de consommation est fixée par l'Organisation mondiale de la Santé (OMS) est de 10 $\mu\text{g/l}$ (*OMS, 2004*).

La recommandation canadienne (concentration maximale acceptable) est de 10 $\mu\text{g/l}$ (*Santé Canada, 2002*).

I.7. Pollution des eaux par le Zinc

I.7. 1. Généralités sur le zinc

Le zinc est l'un des éléments les plus abondants dans la croute terrestre. Il est présent dans l'air, le sol et l'eau et est présent dans tous les aliments.

Le zinc est présent dans tous les compartiments de l'environnement : l'hydrosphère, la lithosphère et l'atmosphère. Les échanges entre ces compartiments se font à travers la précipitation (sèche ou humide), le ruissellement, l'érosion, l'évaporation, la sédimentation et la remise en suspension dans l'environnement aquatique (*Amiard, 2011*).

Il est bien connu que, le Zinc est un oligo-élément nécessaire au métabolisme des êtres vivants, essentiel pour de nombreux métallo enzymes et les facteurs de transcription qui sont

impliqués dans divers processus cellulaires tels que, l'expression des gènes, transduction du signal, la transcription et la réplication (*Pichard, 2005*).

Le zinc est utilisé comme revêtement anti-corrosion (galvanoplastie, métallisation, certaines peintures) et revêtement protecteur dans le bâtiment. Il entre dans la composition de certains alliages (ex. laiton), de piles électriques et de pigments pour peinture. Il est également utilisé dans l'industrie textile et papier, dans les batteries en tant qu'électrolyte, mais aussi comme conservateur du bois, engrais, fongicide et insecticides (*INRS, 2002*).

I.7.2. Propriétés générales du zinc

Le nom zinc dérive du nom zinke en ancien allemand, lié à l'apparence du zinc refroidi dans un récipient de coulée exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable (*Arris, 2008*).

Le Zinc est un élément chimique de symbole Zn et de numéro atomique 30. Il appartient au bloc des éléments de transition du tableau périodique. Sa structure électronique est de $[Ar]3d^{10}4s^2$. Le zinc possède 5 isotopes : ^{64}Zn (48%), ^{66}Zn (27%), ^{67}Zn (4,1%), ^{68}Zn (18,8%), et ^{70}Zn (0,6%). Sa masse molaire est de $65,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, il fond vers 420°C et il bout vers 907°C et sa densité est de $7,11 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 20°C (*Mahan, 1987 ; Moore, 1991*).

Le zinc est un métal ductile de couleur bleu gris, il réagit avec les bases et les acides au contact de l'air. Il est classé comme le 24^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec une concentration moyenne de 70 mg/kg de matière sèche. Les principaux minerais de zinc sont le sulfure tel que la sphalérite (ZnS cubique) et la wurtzite (ZnS hexagonal), des carbonates ($ZnCO_3$), smithsonite ou calamine et des silicates tel que la willémitte ($ZnSiO_4$) (*Moore, 1991*).

Il est aussi, un métal moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène (*Mahan, 1987*).

L'état d'oxydation unique du Zinc est + 2 (appelé ion zincique).

Le zinc pur ne montre pratiquement aucune réaction avec l'eau ou les acides dilués, à cause de la formation d'une fine couche de gaz d'hydrogène à sa surface, ou «polarisation». Impure, le zinc en présence de cuivre ou de platine, réagit facilement avec l'évolution de l'hydrogène. Le tableau 7 présente quelques caractéristiques chimiques du Zinc. Ainsi, la géochimie du zinc est

relativement peu complexe et il note un comportement chalcophile assez marqué par une association fréquente avec le soufre (*Mahan, 1987*).

Tableau 7 : Propriétés chimiques du Zinc

Paramètres	Zinc (Zn ³⁰)
Symbole chimique	Zn
Numero atomique	30
Configuration electronique	[Ar] 3d10 4S2
Densite à 20° (Cg.cm-3)	7,11
Masse atomique (g/mol)	65,37
Rayo de van de walls (nm)	0,138
Rayon d ionique(nm)	0,074
Electronegativite de pauling	1,6
Potentiel standar (V)	0,763
Temperature de fusion (°C)	1083
Temperature d'ébullition (°C)	2595

I.7.3. Source de pollution des eaux par le zinc

Le zinc principalement sous forme de sulfure (blende) est assez uniformément distribué dans les roches magmatiques (40 à 120 mg/kg). Sa concentration est un peu plus élevée dans les sédiments argileux (80 à 120 mg/kg) et les schistes alors qu'elle est plus faible dans les roches-mères sableuses. Bien que, le zinc soit présent à l'état naturel, les principales sources de ce métal dans l'eau potable sont artificielles (*Pichard, 2005*). Mais sa présence peut être :

I.7.3.1. Source naturelle

Le zinc entre naturellement dans l'atmosphère à partir :

- Du transport par le vent de particules du sol.
- Des éruptions volcaniques.
- Des feux de forêts.
- D'émission d'aérosols marins.

I.7.3. 2. Source anthropique

Les apports anthropiques de zinc dans l'environnement résultent de trois groupes d'activités :

- Les sources minières et industrielles : Traitement du minerai, raffinage, galvanisation du fer, construction de toitures, fabrication de gouttières, piles électriques, pigments, matières plastiques, caoutchouc etc...
- Les épandages agricoles : Le zinc ajouté volontairement à l'alimentation des animaux, surtout les porcs se retrouvent en abondance dans les lisiers.
- Autres activités : De nombreuses activités urbaines et le trafic routier libèrent du zinc dans l'environnement : érosion des toitures et gouttières, usure des pneumatiques, poussières d'incinération des ordures, etc...

I.7.4. Comportement du zinc dans l'eau et dans les sols

I.7.4.1. Zinc dans l'eau

L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevée lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques.

Le zinc existe dans l'eau sous diverses formes : ion hydraté ($Zn(H_2O)^{2+}$), zinc complexé par les ligands organiques (acides fulviques et humiques), zinc adsorbé sur la matière solide, oxydes de zinc,...

La spéciation du zinc dans le compartiment aquatique est un phénomène très complexe qui dépend de nombreux facteurs abiotiques tels que le pH, la quantité de matière organique dissoute, le potentiel redox, ...

Le chlorure de zinc et le sulfate de zinc sont très solubles dans l'eau, mais peuvent s'hydrolyser en solution pour former un précipité d'hydroxyde de zinc, sous conditions réductrices. Un pH faible est nécessaire pour maintenir le zinc en solution (*Pichard, 2005*).

Dans ce contexte, le cation libre Zn^{2+} prévaut dans les eaux de surface pour les conditions environnementales de pH au-dessous de 8 (figure 6), tandis que l'espèce neutre $ZnCO_3$ (smithsonite) est abondant dans les eaux à pH supérieur à 8 (*Hem, 1972 ; Stumm et Morgan,*

1996). Sous l'ancien vocable de calamine, on trouve ce carbonate de zinc (smithsonite) et l'hémimorphite (silicate de zinc, $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Les deux minéraux peuvent être associés, et le premier était une des premières sources exploitées pour l'obtention de Zn. En outre, quand les eaux sont acides, Zn va être complexé avec les sulfates (SO_4^{2-}). Si les conditions environnementales sont extrêmes en acidité ou en évapotranspiration, elles peuvent provoquer la précipitation de sels sulfatés (Nordstrom et Alpers, 1999 ; Jambor et al., 2000 ; Swedlund et Webster, 2001 ; Callender, 2003 ; Hammarstrom et al., 2005; Salvarredy Aranguren, 2008)

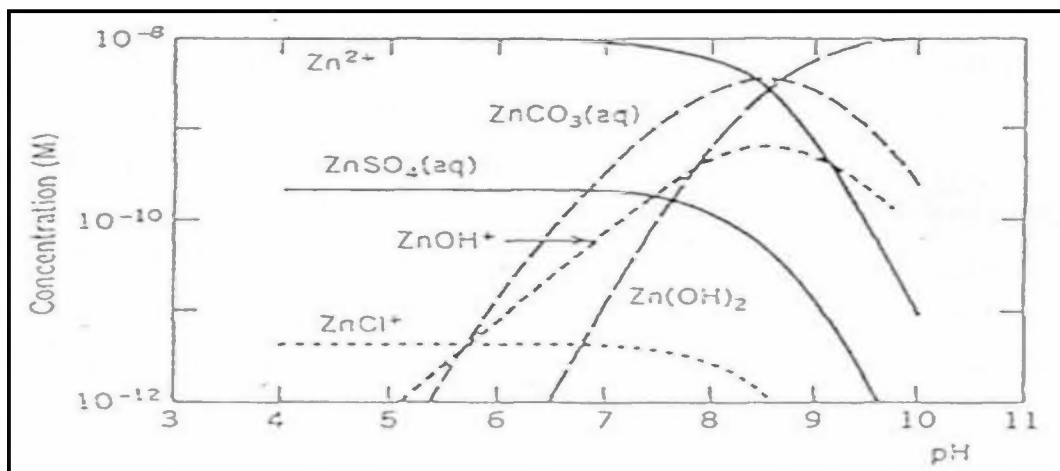


Figure 6: Spéciation du Zn^{2+} ($1 \cdot 10^{-8}$ M ~ 635.8 $\mu\text{g/l}$) dans les eaux naturelles (C_T $2 \cdot 10^{-3}$ M) selon Stumm et Morgan (1996).

I.7.4.2. Zinc dans les sols

Dans l'environnement, le zinc se trouve principalement à l'état d'oxydation +2 (souvent sous la forme ZnS). Mais plusieurs autres formes ioniques peuvent se trouver dans le sol, (Kabata-Pendias et Pendias ; 1992) :

Le zinc s'accumule à la surface des sols. Dans les cas de contamination superficielle, rares sont ceux où le zinc a migré en profondeur. Le gradient de zinc diminue puis croît avec la profondeur parallèlement avec la teneur en argile et en fer.

L'adsorption du zinc, dans le sol, peut se faire selon deux mécanismes :

- En milieu acide, par échange de cations,
- En milieu alcalin, par chimio sorption, sous l'influence des ligands organiques.

Les échanges de cations après adsorption du zinc se font dans l'ordre préférentiel suivant :



La matière organique du sol retient le zinc sous des formes stables (complexes avec les acides humiques et fulviques). Les minéraux argileux, les hydroxydes, le pH et la salinité sont les principaux facteurs qui contrôlent la solubilité du zinc (*Claisse, 1995 ; Dhaou-Eldjabine, 2005*).

Un pH élevé (> 7) permet une meilleure adsorption du zinc. Une augmentation de la salinité du milieu entraîne la désorption du zinc dans les sédiments. La matière argileuse peut retenir le zinc assez fortement. Cette adsorption sur les surfaces argileuses peut expliquer la forte dépendance au pH de la rétention du zinc sur les sols. A pH élevés, où la concentration en composés organiques est forte, le zinc se complexe dans la matière organique.

Les oxydes ou hydroxydes de fer et de manganèse et certaines argiles ont la capacité d'adsorber le zinc et ont tendance à retarder sa mobilité dans le sol.

Sous conditions anaérobies et en présence d'ions sulfure, la précipitation de sulfure de zinc limite la mobilité du zinc (le sulfure de zinc étant insoluble).

Le zinc sous forme soluble, comme le sulfate de zinc, est assez mobile dans la plupart des sols. Cependant, relativement peu de sols présentent du zinc sous forme soluble et la mobilité du zinc est donc limitée par un faible taux de dissolution.

Par conséquent, le déplacement du zinc vers l'eau souterraine est très lent. Même s'il a été apporté au sol sous forme soluble (irrigation avec de l'eau usée), il est rapidement converti dans ses formes chimiques les moins actives (complexes organiques et surtout précipités minéraux) (*Dhaou-Eldjabine, 2005*).

I.7.5. Effet du zinc sur la santé humaine

Le zinc est un élément essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir les symptômes suivants qui sont dus à une carence en zinc (*Pichard, 2005 ; Gunnar et al., 2007*):

- Fatigue
- Rhumes et refroidissements fréquents
- Une perte de l'appétit
- Dépression
- Engourdissement cérébral
- Acné et certains problèmes de peau
- Petites taches blanches sur les ongles
- Perte de cheveux
- Une diminution des sensations de goût et d'odeur
- Les blessures cicatrisent légèrement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances.

Ces symptômes peuvent également être associés à d'autres problèmes de santé. Mais s'ils proviennent d'une carence en zinc, une modification du régime ou la consommation d'un supplément de zinc, corrigeront rapidement le problème.

Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie (*Foster et al, 2010*). De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artériole. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires (*Gilmour et al., 2006*).

Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou la consommation de lait (*Johnson et al, 2011*).

En outre, des problèmes non résolus persistent dans des domaines importants en santé publique : maladie d'Alzheimer, patients diabétiques ou séropositifs (*Gunnar et al., 2007 ; Pichard, 2005*).

I.7.6. Normes de potabilité de zinc dans l'eau

Les normes de qualité de l'eau potable sont très rigoureuses. C'est la garantie d'une eau de qualité. Les normes s'appuient en général sur les nombreux travaux médicaux établissant les doses maximales admissibles (DMA), c'est-à-dire la quantité de telle ou telle substance qu'un individu peut absorber sans danger quotidiennement tout au long de sa vie. Sur cette base, que les traiteurs d'eaux prennent en considération ces normes en vue de protéger la santé des usagers d'eaux.

Sur ceux-ci on trouvera le journal officiel de la république algérienne (*JORA, 2011*), la concentration maximale du zinc ne doit pas dépasser les 5 mg/l en eau de source. De même, les normes Françaises et canadiennes exigent une concentration maximale de 5 mg/l dans l'eau potable. Par contre l'OMS en 2008 a exigé une concentration minimale est de 3 mg/l.

I.8. Pollution des eaux par le Cuivre

I.8.1. Généralités sur le cuivre

Le cuivre est un métal largement utilisé notamment en raison de ses propriétés conductrices (électriques et thermiques). Il est utilisé en métallurgie pour la fabrication de nombreux alliages : avec l'étain (le bronze), avec le zinc (le laiton), avec le nickel ou un mélange cuivre-nickel-zinc, avec l'aluminium et le zinc, en joaillerie avec l'argent et l'or. Il est également utilisé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements des moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie (*Hurlbut et Klein, 1982; Mahan et al., 1987*).

Les dérivés du cuivre sont utilisés en tant que catalyseur (ex. fabrication du caoutchouc), en tant que pigment ou colorant (céramiques, verre, émaux, textiles, encres, peintures, photographie, pyrotechnie), en tant que biocide (algicide, insecticide, peinture antifouling, antiseptique contre la prolifération des microorganismes dans les filets de pêche, bactéricide, herbicide, fongicide -ex. la bouillie bordelaise-) ou encore en tant qu'agent conservateur du bois. Donc, le cuivre est rarement exploité seul, le cuivre dans la plupart des gisements, s'associe au fer, au nickel, au zinc, au plomb, à l'étain, au molybdène (*INERIS, 2005; Gagneux, 2006*).

I.8.2. Propriétés générales du cuivre

Le cuivre est un métal de couleur rougeâtre, rouge ou rouge orangée. Il possède une exceptionnelle conductivité thermique et électrique. Le métal très pur est résistant à la corrosion atmosphérique et marine. Il figure parmi les métaux les plus ductiles et les plus malléables, tenace et ductile. Relativement mou, ce métal peut aisément être étiré, laminé et tréfilé (*Hong et al, 1996 ; David, 2009*).

Frotté, ses surfaces dégagent une odeur particulière et désagréable, effet indirect de la densité d'électrons libres au sein du réseau cristallin métallique. Le cuivre peut s'altérer superficiellement après une longue exposition à l'air en une fine couche de carbonates de cuivre basique d'un beau vert ou vert-de-gris, qui forme la « patine » de certains toits recouverts de cuivre. Cette couche peut parfois comporter de la malachite et de l'azurite. Des propriétés physiques sont présentées dans le tableau 08.

Tableau 8: Propriétés physiques du Cuivre (*David, 2009*)

Elément	Propriétés physiques
Cuivre	<p>État ordinaire Solide</p> <p>Poids Atomique :63.54</p> <p>- Densité : 8.92 (selon une autre source 8.86 à 15°C et 8.36 à 1100°C)</p> <p>-Température de fusion : 1084 °C</p> <p>-Température ébullition :2305 à atm</p> <p>Point de fusion 1 084,62 °C (congélation)</p> <p>Point d'ébullition 2 562 °C</p> <p>Énergie de fusion 13,05 kJ·mol⁻¹</p> <p>Énergie de vaporisation 300,3 kJ·mol⁻¹</p> <p>Volume molaire 7,11×10⁻⁶ m³·mol⁻¹</p> <p>Pression de vapeur 0,0505 Pa à 1 084,45 °C</p> <p>Vitesse du son 3 570 m·s⁻¹ à 20 °C</p> <p>Resistivite : 1.7347 micro ohm par cm³ à 20°C</p> <p>-Potentiel électrode :Cu cristallise -0.3472V à25°C</p> <p>-Coefficient de poisson 0.34 à 20°C</p> <p>-Solubilité dans l'eau à 30°C après 6 jours : 170.10-6g/l</p> <p>-Solubilité dans l'eau à 30°C après 29 jours : 180.10-6g/l</p>

Chimiquement, le cuivre est un élément de symbole Cu et de numéro atomique 29. Dans les documents de *Coppenet et al., (1996), David (2009)*, ils ont bien enregistré que le cuivre n'est pas altéré dans l'air sec, ni dans l'oxygène gazeux. Seules des traces d'eau et surtout la présence indispensable de dioxyde de carbone ou anhydride carbonique initie une réaction. Le cuivre ne réagit pas avec l'eau, mais réagit lentement avec l'oxygène de l'air en formant une couche d'oxyde de cuivre brun-noir, de nature passivant. Contrairement à l'oxydation du fer par une atmosphère humide, cette couche d'oxyde empêche toute corrosion en masse (*Coppenet et al, 1996*).

En absence de dioxyde de carbone, l'oxydation du cuivre à l'air ne commence qu'à 120 °C. Il est facile de comprendre que l'action de l'eau n'est observable surtout qu'à l'état de vapeur d'eau et à haute température (*David, 2009*).

Le cuivre est au contraire altéré au contact de l'air et de l'eau acidulée, l'air accélérant l'oxydation initiée. Quelques caractéristiques chimiques sont regroupées dans le tableau 9.

Tableau 9 : propriétés chimiques de cuivre

	Cuivre (²⁹Cu)
Symbole chimique	Cu
Structure électronique	1s ² , 2s ² , 2p ⁶ , 3s ² , 3p ⁶ , 3d ¹⁰ , 4s ¹
- Isotopes :	- Cu ⁶³ (69.2%); Cu(30.8%)
Numéro atomique	29
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Abondance naturelle	92.23%
Masse atomique (g/mol)	63.546
Rayon atomique (nm)	0.128
Rayon ionique (nm)	0.096(+1) : 0.069(+3)
Oxyde	Faiblement basique
-Solubilité dans l'eau à 30°C après 6 jours :	170.10-6g/l
-Solubilité dans l'eau à 30°C après 29 jours :	180.10-6g/l

I.8.3. Source de pollution des eaux par le cuivre

Le cuivre (Cu) est présent à l'état naturel dans les roches, le sol, les plantes, les animaux, l'eau, les sédiments et l'air. Le cuivre est souvent présent sous forme de minéraux, et les principaux minerais de cuivre sont les sulfures, les oxydes et les carbonates (*Timberlake et Prag, 2005*).

Le cuivre est souvent présent dans les nappes phréatiques à l'état naturel, mais à des concentrations généralement très faibles. Les sources synthétiques de cuivre les plus courantes sont les engrais, les systèmes septiques, les parcs d'élevage pour les animaux, les déchets industriels et les déchets provenant de la transformation des aliments. Dans les maisons d'habitation, les tuyaux et les robinets sont souvent faits en cuivre. La présence de cuivre dans l'eau potable provient donc avant tout de la corrosion des tuyaux. La concentration de cuivre dans l'eau dépend de certains facteurs comme le pH, la température et l'alcalinité de l'eau, ainsi que de la longueur des tuyaux et du temps pendant lequel l'eau stagne à l'intérieur de ces derniers.

I.8.3.1. Cuivre dans les eaux naturelles

La présence du cuivre dans les eaux est très diverse, outre les teneurs naturelles provenant principalement des roches et des retombées atmosphériques, son usage par l'homme provoque des rejets dans l'environnement. Ces rejets peuvent être ponctuels (rejets d'usine...) ou diffus suite au lessivage par les pluies des sols, routes et toitures (*TDC environnemental, 2004*).

Dans l'eau, le cuivre dissous peut avoir un goût, une odeur et une couleur particulières, mais pas toujours. Seule l'analyse chimique qui permet de détecter la présence de cuivre dans l'eau. Selon les recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada, l'objectif esthétique (OE) pour le cuivre est inférieur ou égal à 1 milligramme par litre (mg/L). Cet objectif est suffisamment faible pour réduire le plus possible le goût désagréable que le cuivre procure à l'eau, les taches sur le linge et les tuyaux, ainsi que les effets nocifs pour la santé.

(www.gov.ns.ca/nse/water/waterlabs.asp).

Dans les eaux, les modèles chimiques du cuivre montrent que, ce métal reste à l'état d'ion $2+$ jusqu'à un pH de 6. Pour la plupart des eaux neutres, $\text{Cu}(\text{CO}_3)^{2-}$ et CuCO_3 sont également importants (Millero, 1975; Salvarredy-Aranguren, 2008). La forme CuCO_3 est plus important entre pH 7 et 8 (figure 7). Ensuite, à pH au-dessus de 8 le complexe de dihydroxide de cuivre ($2+$) prédomine. Le cuivre forme aussi plusieurs complexes avec des ligands organiques (Callender, 2003 ; Salvarredy-Aranguren, 2008).

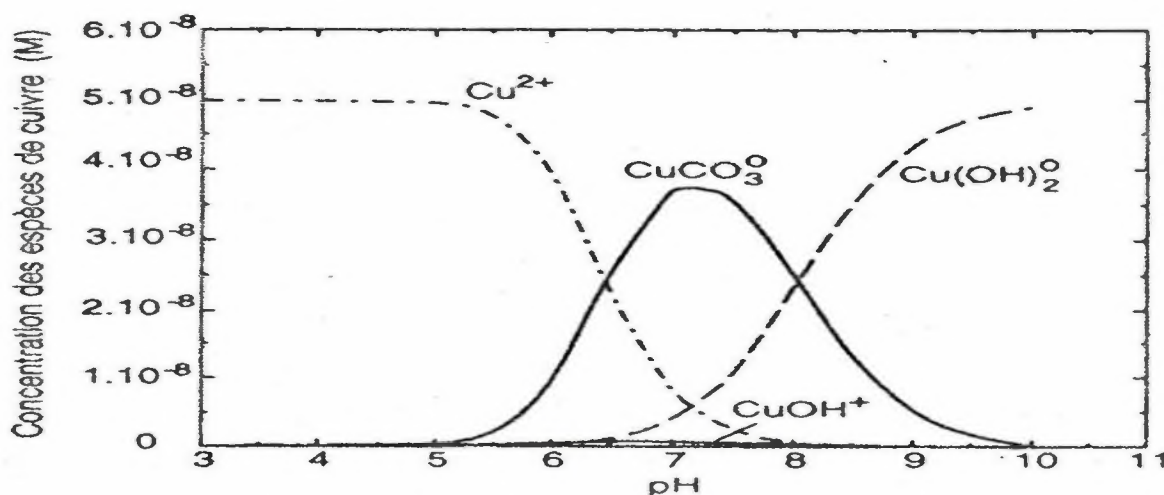


Figure 7 : Spéciation du Cu dans des eaux naturelles d'après Sigg et al., (2000).

I.8.3.2. Effets du cuivre sur la santé humaine

Si le cuivre est à très faible dose, un oligo-élément indispensable à la vie, à des doses plus élevées, il présente une action toxique très importante sur les algues et les mousses. Comme c'est un produit non biodégradable, il peut s'accumuler et finir par atteindre des taux toxiques. Pour l'homme, le cuivre ingéré à très haute dose, en particulier sous ses formes oxydées (vert-de-gris, oxyde cuivreux, oxyde cuivrique) ou sous des formes souvent chroniques de poussières de composés de cuivre peut se révéler nocif. Quelques cas d'exposition prolongée au cuivre ayant entraîné des désordres sur la santé ont été observés (Fergusson, 1990 ; Alloway et Ayres, 1997).

L'exposition quotidienne au cuivre, à long terme peut provoquer une irritation des zones affectées pour les particules ou poussières, les muqueuses, les fosses nasales et la bouche, sans oublier les yeux. De même, la consommation d'eau contenant du cuivre à des concentrations supérieures aux limites recommandées à des effets immédiats. Elle entraîne

maux de tête, maux d'estomac, vertiges, ainsi que vomissements et diarrhées. Les prises volontaires de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages irréversibles aux reins et au foie et conduire à la mort. Ces effets peuvent être ressentis à partir de 4 mg/L (*Alloway et Ayres, 1997 ; Plumlee et Ziegler, 2003*).

I.8.3.3. Normes de potabilité de cuivre dans l'eau

Parallèlement au plomb et au zinc, dans le journal officiel *JORA (2011)* préconise une valeur maximale de 2 mg/L de cuivre dans les eaux de surface et de 0,05 mg/L dans les eaux souterraines. L'Organisation mondiale de la santé a établi une valeur guide de 2 mg/l pour le cuivre présent dans l'eau potable (*OMS, 2004*). Cette valeur a été déterminée à partir de plusieurs études épidémiologiques où la présence de cuivre dans l'eau potable a mené ou non à des symptômes gastro-intestinaux (*Pizarro et al., 1999 ; Araya et al., 2001; Araya et al., 2004; Olivares et al., 2001; Zietz et al., 2003*). Cette valeur permet également une consommation quotidienne de 2 à 3 litres d'eau. L'OMS n'a pas jugé nécessaire d'appliquer un facteur de sécurité sur cette valeur.

En effet, l'organisme de l'*United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA, 1991)* a établi une valeur de 1,3 mg/l. Cette valeur est dérivée à partir d'une étude où des femmes (10/15) ont présenté des nausées, des vomissements et de la diarrhée moins d'une heure à la suite de l'ingestion d'une boisson préparée dans un contenant à base de cuivre (*Wylie, 1957*).

I.9. Conclusion

Selon l'objectif qui a été fixé à ce chapitre. Nous avons pu indiquer d'une part, que la présence de la matière organique en particulier de type humique dans les eaux de surface peut avoir comme source naturel ou artificiel. Ces composés sont des macromolécules poly aromatiques, ils jouent un rôle non négligeable dans les filières de production d'eau potable.

D'autre part, les métaux lourds tels que, le plomb ; le zinc et le cuivre peuvent avoir comme origine naturel et / ou anthropique. Ces métaux présentent certains inconvénients ayant des effets néfastes et mortels vis-à-vis à la santé humaine. Les normes des métaux dans l'eau potable à ne pas dépasser ont été également marqués.

Pour préserver la santé des consommateurs d'eaux il est indispensable de les éliminer avant distribution.

- Achour, S., Harrat, N., Guergazi, S., (2009).** *L'état des ressources en eau au Maghreb en 2009, Chapitre 14 : Pollution organique des eaux de barrage de l'est algérien et effet de la chloration*, 241-256, Ed. GEB-Environnement, Maroc.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1999).** *Toxicological profile for lead*. Atlanta: US Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Alexander, M., (1999).** *Biodegradation and Bioremediation, second ed.* San Diego CA, USA: Academic, Press.
- Alloway, B.J. & Ayres, D.C. (1997).** *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 pp.
- Alloway, B.J. (1995).** *Heavy metals in soils*. Blackie Academic & Professional, London, 2nd Edition.
- Almendros, G. & Dorado, J. (1999).** *Molecular characteristics related to the biodegradability of humic acid preparations; European journal of soil sciences; Volume 50, Issue 2, P. 227–236.*
- Amiard, J.C. (2011).** *Les risques chimiques environnementaux: Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes ; Lavoisier, 782 P.*
- Amimeur, D., (2012).** *Elimination de la matière organique des eaux de surface par adsorption sur différents matériaux. Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Bejaia, Algérie.*
- Araya, M., McGoldrick, M.C., Klevay, L.M., Strain, J.J., Robson, P., Neilsen, F., Olivares, M., Pizarro, F., Johnson, L.A. & Poirier, K. A. (2001).** *Determination of an acute no-observed-adverse-effect-level (NOAEL) for copper in water. Regul Toxicol Pharmacol. ;34: P. 137–1345.*
- Araya, M.; Olivares, M., Pizarro, F., Llanos, A., Figueroa, G., & Uauy, R. (2004).** *Community-Based Randomized Double-Blind Study of Gastrointestinal Effects and Copper Exposure in Drinking Water. Environ Health Perspect. 112(10): P. 1068–1073.*
- Arris, S., Bencheikh, L., & Miniai, H.A. (2012).** *Preparation and Characterisation of an Natural Adsorbent used for Elimination of Pollutants in Wastewater ; journal of Energy Procedia, Volume 18, P. 1145-1151.*
- Badis, A., Ferradji, F. Z., Boucherit, A., Fodil, D. & Boutoumi, H. (2009).** *Characterization and biodegradation of soil humic acids and preliminary identification of decolorizing actinomycetes at Mitidja plain soils (Algeria). Afr. J. Microbiol. Res., 3(13), 997-1007.*
- Balesdent, J. (1996).** *Un point sur l'évolution des réserves organiques des sols de France. Etud et Gestion des sols 3(4): 245-260.*
- Barancikova, G., Senesi, N. & Brunetti, G. (1997).** *Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types." Geoderma78(3-4): 251-266.*
- Belkhouche, N. (2006).** *Extraction liquide-liquide et par membrane liquide supportée des métaux lourds des extractants organophosphores synthétisés sous irradiation micro-ondes Etude de l'effet synergique. Thèse de Doctorat en Sciences de l'université de Tlemcen-Algérie.*
- Berthe, C. (2006).** *Étude de la matière organique contenue dans des lixiviats issus de différentes filières de traitement des déchets ménagers et assimilés. Thèse de Doctorat: Université de Limoges, France.*
- Buffle, J. (1988).** *Complexation Reactions in Aquatic Systems; Analytical Approach*. Chichester, J. Wiley & Sons.
- Cabridenc, R. ; (1993).** *La pollution par les métaux et leurs risques pour l'environnement. Apport de la spéciation à l'évaluation des risques toxiques des métaux pour l'homme et l'environnement. Chimie et Ecologie. 26mai 1993, p 157-164.*

- California Environmental Protection Agency (1997)** Health effects of exposure to environmental tobacco smoke; *Journal of Tob Control*; v.6(4); 346–353.
- Callender, E., (2003).** Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford*, P. 67- 105.
- Campbell, J.R., Rosier, R.N., Novotny, L. & Puzas, J.E. (2004).** The association between environmental lead exposure and bone density in children. *Environ Health Perspect*, 112, 11, 1200- 1203.
- Canellas, LP., Zandonodi, D. B., Busato, J. G., Baldotto, Maribus. A., Simoes, M. L., Martin-Neto, L., Faqonho, A. R., Spaccini, R. & Piccolo, A., (2008).** Bioactivity and chemical characteristics of humic acids from tropical soils sequence. *Soil Sci.*, 173(9), 624-637.
- Cecchi, M., Dumat, C., Alric, A., Felix-Faure, B., Pradère, P., Guisresse, M. (2008).** Multi-metal contamination of a calcic cambisol by fallout from a lead-recycling plant. *Geoderma*,; in press.
- Chen, J., Le Bœuf, E.J., Dai, S. & Gu, B., (2003).** Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphère*, 50, 639-647.
- Cheng-Feng, L., Yuh-Jay, H. & Oliver J. H. (1999).** Ultrafiltration processes for removing humic substances : effect of molecular weight fractions and PAC treatment, *Wat. Res.*, 33(5), 1252-1264, P.
- Chung, T.L., Chen, J.S., Chiu, C.Y. & Tian, G. (2011).** ¹³C-NMR spectroscopy studies of humic substances in subtropical perhumid montane forest soil. *J. For. Res.*, 17, 1-10.
- Churchill, D. M., Mavinic, D. S., Neden, D. G. & Mac Quarrie, D. M. (2000).** The effect of zinc orthophosphate and pH alkalinity adjustment on metal levels leached into drinking water, *Can. J. Civ. Eng.*, 27, 33-43.
- Claisse, D. (1995).** Surveillance du milieu marin « Les métaux lourds dans les sédiments de la baie de Seine ». *Travaux Du RNO* ; 1995 : p 25.
- De Simone, C. Angelucci, R. Francesca Errichetti, M. Simona M., Rossi, M. & Selvi. S. (2005).** A statistical approach to evaluate compost genotoxicity. *Boil Fertil Soils* 41, 9-14 P.
- Coppenet, M., Golven, J., Simon, J.C. & Le Roy, M., (1993).** Évolution chimique des sols en exploitations d'élevage intensif : exemple du Finistère, *Agronomie*, 13, P. 77-83.
- David W.H. Rankin (2009).** *CRC handbook of chemistry and physics*, 89th edition, edited by David R. Lide.
- Wershaw, R.L. (1999).** Molecular aggregation of humic substances. *journal of Soil Science: Volume 164 - Issue 11 – P. 803-813.*
- www.gov.ns.ca/nse/water/waterlabs.asp.
- Wylie, J. (1957).** Copper poisoning at a cocktail party. *Am J Publ Health* 47: P 617.
- Xiaoli, Shimaoka, C., Qiang, T., & Youcai, Z., (2008).** Characterization of humic and fulvic acids extracted from landfill by elemental composition, ¹³C CP/MAS NMR and TMAH-Py-GC/MS. *Waste Manage.*, 28, 896-903.
- Zietz, BP., Dieter, H., Lakomek, M., Schneider, H., Kessler-Gaedtke, B., & Dunkelberg, H. (2003).** Epidemiological investigation on chronic copper toxicity to children exposed via the public drinking water supply. *Sci Total Environ.* 302: P. 127–144.
- Zimdahl, R.L., & Hasset, J.J. (1977).** Lead in soil. In *Lead in the environment*. W.R. Boggess and B.G. Wixson Eds., 93-98.

Zoller, W.H. (1984). Anthropogenic perturbations of metal fluxes into the atmosphere. Dans Changing metal cycles and human health, édité par J.O. Nriagu. Dahlem Konferenzen. Berlin, Springer, pp 27–34.

Chapitre II :

Généralités sur le procédé d'adsorption

II.1. Introduction

L'adsorption est une technique de séparation de molécules d'un gaz ou d'un liquide par attraction sur un solide poreux. C'est un phénomène de surface qui fait intervenir des interactions physiques et chimiques. La rétention des molécules a lieu essentiellement sur la surface interne de l'adsorbant. Cette technique est utilisée pour la séparation et la purification de molécules dans des domaines très variés : la pétrochimie, l'agroalimentaire, le traitement des effluents ...

Notre présent chapitre présente les bases théoriques de l'adsorption pour le domaine du traitement des eaux : les matériaux utilisés, les équilibres en jeu, les mécanismes de transferts et les comportements dynamiques.

Récemment l'adsorption a obtenu une grande signification comme une des plus fiables méthodes alternatives de traitement des eaux contaminées par la matière organique non biodégradable et les métaux lourds (*Lo et al, 1999*). C'est un procédé où les adsorbats sont sélectivement transférés de la phase fluide à la surface des particules rigides insolubles, suspendues ou compactés dans des matériaux poreux (*Raghuvanshi et al, 2011*). L'adsorbant le plus utilisé pour l'élimination de l'intoxication avec les métaux lourds toxiques ainsi que la matière organique est le charbon actif. En générale, les applications techniques et l'efficacité économiques étaient les facteurs essentiels de la sélection du charbon actif comme l'adsorbant le plus favorable pour l'élimination de la pollution organique et métalliques des eaux contaminées.

II.2. Généralités sur le procédé l'adsorption

II.2.1. Définition générale de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz). Très souvent l'adsorption de molécules organiques par les sols est caractérisée au laboratoire à l'aide de la technique appelée en "batch" qui consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients fermés jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption (*Robert, 1989 ; Manceau et al, 2002*). Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations entre la solution initiale et celle à l'équilibre. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase

liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention (*Robert, 1989 ; Leclerc, 1995*).

II.2.2. Description du phénomène d'adsorption

Il est bien connu que l'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses (*Stoekli et al, 1999*).

Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux. La surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases, par fixation d'un élément dissous dans l'eau sur la surface d'une particule solide et qui met en jeux des mécanismes et des énergies bien différentes : liaisons covalentes, interactions électrostatiques et forces de Van Der Waals (*Robert, 1989 ; Chitour,1992 ; Laurette, 2004 ; Manceau et al, 2002*) (figure 8).

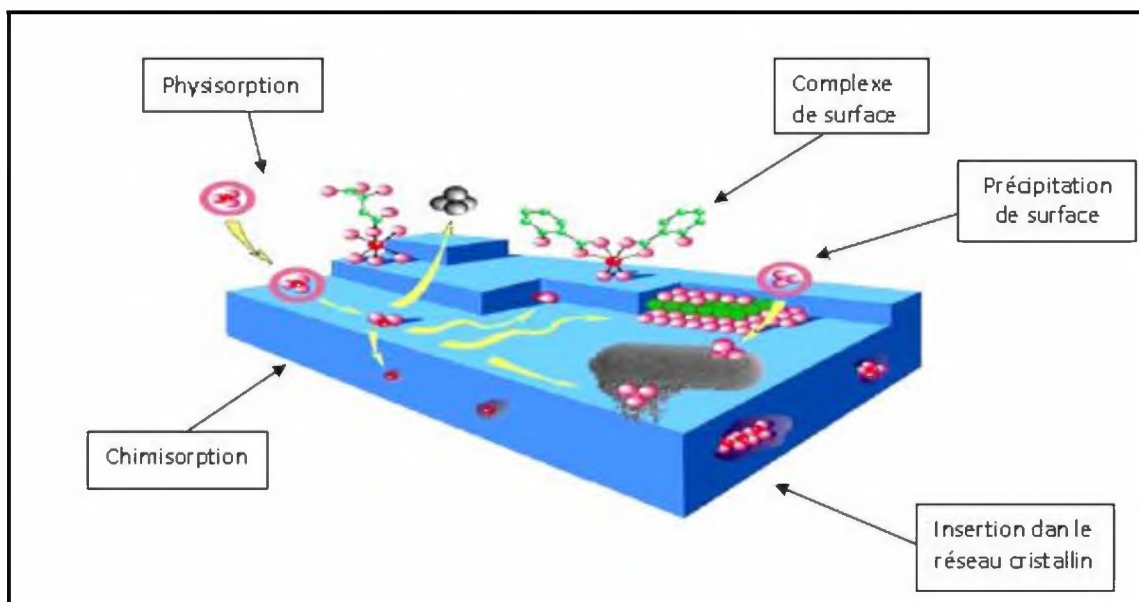


Figure 8 : Différents modes de rétention d'un élément au sein d'un solide (*Manceau et al, 2002*)

En effet, au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en quatre étapes et qui peuvent être résumées dans le tableau 10 (*Weber et Smith, 1987 et Cardot, 2002*).

Tableau 10 : Différentes étapes du phénomène d'adsorption

Etapes	Description	Nature
Etape 1	Transfert de la particule	Très rapide
Etape 2	Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du charbon	Rapide
Etape 3	Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration.	Lente
Etape 4	Adsorption dans une micropore	Très rapide

II.2.3. Différents types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique (*Leclerc, 1995*).

➤ L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique (*Young et Crowell, 1962 ; Papin, 1965*).

L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 KJ.mol⁻¹ et considérée comme faible : la désorption peut se produire et être même totale (*Israelachvili, 1991*).

➤ L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées

lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 KJ.mol⁻¹: la désorption est difficile (*Rill, 2009*).

Il est important de signaler que, l'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires.

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

II.2.4. Facteurs influençant l'adsorption

Le niveau de la performance de l'adsorption est basé sur la concentration de la substance dans l'eau, la température, la nature de l'adsorbant, la polarité de la substance et d'autres paramètres. Donc, quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. De ce fait, la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

II.2.4.1. Température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température (*Rao et al, 2005*).

II.2.4.2 Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée (*Edeline, 1998*).

"moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'après la règle de Traube (*Adamson, 1960*), l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues.

Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé (*Zabbat, 2000*).

II.2.4.3. Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. Une substance polaire (soluble dans l'eau) ne peut pas ou est très mal supprimée par le charbon actif, alors qu'une substance non polaire peut être totalement supprimée par le charbon actif. L'adsorption est moins efficace contre les solvants polaires et les composés chlorés avec une faible charge moléculaire. L'adsorption des composés ionisés est faible (*Abdelouahab, 1987*).

II.2.4.4 Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$ dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est 20.5 \AA^2 par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat 114 \AA^2 , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H (*Cardot, 1999*).

II.2.4.5 Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant (*Bougdah, 2007*).

II.2.4.6. pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides (*Masschelein, 1996*).

II.2.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est un paramètre indicateur de la performance d'un adsorbant à éliminer un polluant. D'une part, elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. D'autre part, elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

De ce fait, la connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible (*Koller, 2009*).

Plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire le mécanisme de transport de l'adsorbat à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre.

Dans cette optique, deux trois modèles sont les plus utilisés et ils sont basés sur :

- La composition des milieux ou la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre.
- Sur la diffusion, la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire

Nous présentons quelques modèles de cinétique.

II.2.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

II.2.5.1.1. Modèle de la cinétique du premier ordre de Lagergren

Ce modèle a été proposé par *Lagergren (1898)*. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e et à la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible.

Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre.

Selon ce modèle la cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites suivantes :

$q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, devient

$$\log (q_e - q) = \log (q_e) - \frac{K_1 \cdot t}{2,303}$$

Avec :

K_1 : constante de vitesse de Lagergren pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), Avec $q_e = C_0 - C_e$

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g). Avec $q_t = C_0 - C$

C_0 : Concentration initiale (mg/l).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l).

C : Concentration résiduelle au temps ti (mg/l).

t : Temps (min).

II.2.5.1.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre de Lagergren

Selon la bibliographie de (*Mekaoui, M, 2001 ; Ho et McKay, 1999*) ont bien enregistré que la vitesse de réaction de pseudo-deuxième ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

L'intégration de l'équation avec les conditions aux limites, $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

II.2.5.2. Modèle basé sur la diffusion moléculaire (intra particule)

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par *Weber et Morris (1963)*. Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} t^{1/2}$$

Où :

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g min^{1/2}).

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

II.2.6. Isotherme d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des **isothermes d'adsorption** déterminées à une température donnée (*Lian-Ming et Meunier, 2003*).

Dans ce contexte, il est bien connu aujourd'hui qu'il existe de nombreux modèles permettant de décrire, au moins sur une portion, une isotherme de sorption. Les plus connus et utilisés sont les modèles corrélatifs de type adsorption, par exemple le modèle de Langmuir qui est à la base du modèle BET dont la validité a été étendue à tout le domaine d'activité par le modèle de Guggenheim- Anderson-Boer (GAB) (*Lowell et Shields, 1991 ; Hunter, 2001*). On a aussi des modèles corrélatifs de type solution comme le modèle de Flory-Huggins ou ENSIC utilisés pour la sorption dans des polymères par exemple (*Gubbins et al., 1997 ; Hunter, 2001*).

Il existe également aujourd'hui des modèles moléculaires d'adsorption basés sur la mécanique statistique des fluides confinés, qui demandent une bonne connaissance des caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant et dont la validité est dépendante de la précision de la description des potentiels d'interaction fluide-solide et fluide-fluide (*Nicholson et Pellenq,*

1998) ; *Steel et Bojan, 1997*). Une alternative à ces modèles moléculaires est la théorie DFT, density functional theory, basée sur la dérivation du profil de densité du fluide près d'une surface solide dont découlent les autres calculs dont celui de l'isotherme d'adsorption (*Gubbins et al., 1997*).

De ce fait, les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption (*Sun et Meunier, 2003*).

Donc, l'isotherme d'adsorption est le reflet des interactions entre un solide et un adsorbat. On admet généralement la classification présenter sur la figure 9 (*Weber et al., 1991 ; Krupka 1999*).

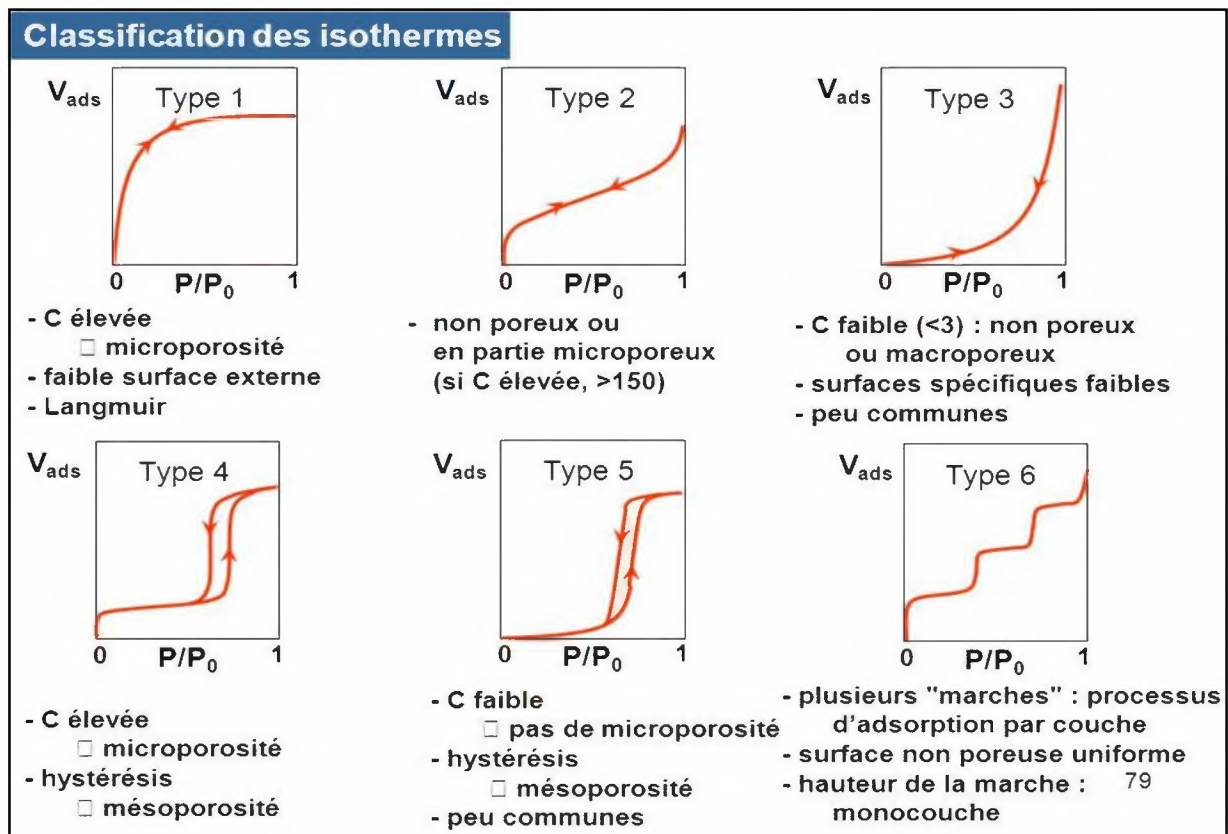


Figure 9 : Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption.

Type I : présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation $P/P_0=1$. Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores (de dimension moléculaire, Ia, ou de dimension plus élevée, Ib) à faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. Ici, il peut y avoir de fortes interactions en jeu (éventuellement chimisorption). C'est une adsorption essentiellement monomoléculaire.

Type II : ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point B clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche), et une montée continue de la quantité adsorbée est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis à vis des interactions adsorbat/adsorbant. Contrairement au cas où un point B est identifiable, ici il y a superposition de l'adsorption monocouche et multicouche.

On distingue le type IIa qui est une isotherme réversible sur une surface externe stable et le type IIb qui peut être obtenu pour des agrégats ou des particules en feuillets présentant des pores en fentes non stables.

Type III : ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface. La constante C de la théorie BET reste inférieure à 2.

Type IV : Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores. On verra que ce type d'isotherme peut présenter différents types d'hystérèses : H1 (type IVa) où les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles, H2 (type IVb) où la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption. Le type IVc, peu fréquent, ne présente pas d'hystérèse et est complètement réversible ; il serait dû à des pores cylindriques, monodisperses.

Type V : Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.

Type VI : Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

II.2.7. Modélisation des isothermes de Langmuir et de Freundlich

II.2.7. 1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir constitue un moyen pratique pour étudier l'adsorption sur une surface. Il a considéré que l'adsorption de molécules au contact d'une surface sur laquelle ils peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes (*Weber et al., 1991; Safa, 2015*).

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber ;
- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques ;
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche ;
- L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de site identique. Elle s'exprime par :

$$q = \frac{x}{m} = q_m \frac{b C_e}{1 + b C_e}$$

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b : constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir (l/mg).

C_e : la concentration de soluté à l'équilibre (mg/l).

Pour obtenir les paramètres d'équilibre du modèle de Langmuir (q_m et b), on peut exploiter l'équation de Langmuir sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \left(\frac{1}{C_e} \right)$$

La "favorabilité" de l'isotherme de Langmuir est vérifiée par le paramètre adimensionnel R_L de Hall (*Merzougui et Addoun, 2008*) et qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0}$$

b : constante de Langmuir (1/mg)

C_0 : concentration initiale (mg/L)

Lorsque R_L est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque

$R_L = 1$, défavorable pour $R_L > 1$ et irréversible si $R_L = 0$.

II.2.7.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich (*Van Bemmelen, 1888 ; Freundlich, 1909*) est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée.

Le modèle de Freundlich a été suffisamment représenté, il est défini par la relation suivante :

$$q = \frac{x}{m} = k \cdot C_e^{1/n}$$

$q = x/m$: quantité de soluté adsorbée (x) par unité de masse adsorbante (m) à l'équilibre

C_e : concentration de la substance restée en solution à l'équilibre.

K, n : constantes d'isothermes sont déterminées graphiquement après linéarisation de la relation le Freundlich sous forme logarithmique :

$$\text{Log} \left(\frac{x}{m} \right) = \text{Log } K + \frac{1}{n} \text{Log } C_e$$

La pente de la droite est la constante $1/n$ et l'ordonnée à l'origine $\text{Log } K$. La figure 10 montre l'allure d'une isotherme de Freundlich.

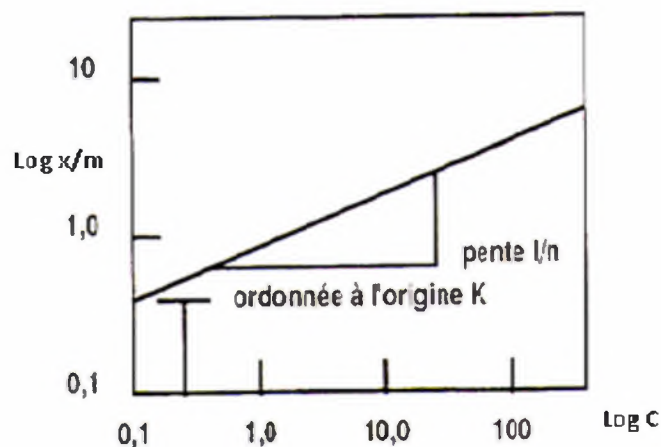


Figure 10 : Allure d'une isotherme de Freundlich (*Freundlich, 1909*).

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis (*Hamdaoui et Naffrechoux, 2007*) que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » dépend du système adsorbant/molécule étudié (*Giles et al., 1974; Edeline, 1989*) ainsi que des conditions physico-chimiques du milieu (Température, pH...). La constante n est un indice d'affinité de la molécule pour l'adsorbant. On note dans la littérature que ce paramètre est très souvent situé entre 0,75 et 0,95. De même, la constante de Freundlich K est un indicateur de la capacité d'adsorption d'un solide. Elle représente la teneur en polluant dans l'adsorbant à l'équilibre pour une concentration unitaire en solution. Plus K est élevé, plus la capacité d'adsorption est importante (*Ozacar et Sengil, 2003 ; Gourdon, 1997*).

II.2.8. Les adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, atteignant même quelques milliers de m^2/g . Ces adsorbants sont nécessairement **microporeux**, avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou **mésoporeux** avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées (*Lian -Ming et Meunier, 2003*). Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques. Il est à noter que, les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte : résistances mécanique, chaleur d'adsorption, résistance et conductivité....

De même, le prix constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant. Le choix d'un adsorbant est souvent limité à des matériaux poreux dont les plus traditionnels sont : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines et les argiles activées (*Terzyk, 2003*).

II.2.8. 1. Structure de l'adsorbant

L'adsorption ne dépend pas uniquement de la nature chimique des deux phases en présence, elle varie également en fonction de la structure de l'adsorbant. Pour tenir compte de ce second paramètre, le terme de surface doit donc être étendu à la totalité de la surface externe géométrique, à laquelle s'ajoute, la **surface interne** due aux pores, aux cavités ou capillarités accessibles aux molécules gazeuses, pour un solide poreux (*Mouton-Chazel, 1994*).

L'interface n'est donc pas plane quand les adsorbants développent une porosité importante. Signalant que, la porosité est le volume des pores (c'est à dire des interstices ou cavités), rapporté au volume total du grain de l'adsorbant. Selon la nature des adsorbants, on parle de solide macroporeux, mésoporeux ou microporeux.

Les différents types de pores définis par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (*I.U.P.A.C*), sont les suivantes :

- Les macropores dont le rayon est compris entre **quelques micromètres** et **30 nm**. En présence d'une phase gazeuse, ils peuvent être remplis par le processus de condensation capillaire.

Il s'agit de la condensation de l'adsorbat recouvrant les parois du capillaire à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante du gaz (*Jankowska et al., 1991*).

Les macropores jouent un rôle important dans la pénétration des gaz venant s'adsorber au sein des particules du solide. Ils sont le plus souvent le lieu de passage forcé pour atteindre les pores les plus fins qui contiennent la plus grande part de la surface adsorbante.

- Les **mésopores** dont le rayon va de 1,5 à 1,6 **nm** jusqu'à **100 à 200 nm**. La condensation capillaire y est également prédominante.
- Les **micropores** de rayon **inférieur à 1,5 nm**. Leur taille devient comparable à celle des molécules adsorbées. Ce sont eux qui ont la part la plus importante du volume poreux total dans des solides microporeux tels que zéolithes ou charbons actifs. L'épaisseur d'une couche monomoléculaire adsorbée dépend de la nature de l'adsorbant, mais elle se situe entre 0,4 et 0,6 nm pour un grand nombre de molécules. Dans ces conditions le nombre de couches sur les parois des micropores ne peut dépasser 2 à 4.

II.2.8.2. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation bien contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores (< 2 nm) aux mésopores (2 à 50 nm) et aux macropores (> 50 nm) (figure 11). Les charbons actifs utilisés pour la **séparation en phase liquide** ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nm tandis que ceux utilisés en **phase gazeuse** ont des tailles de pores inférieures (*Lian -Ming et Meunier, 2003*).

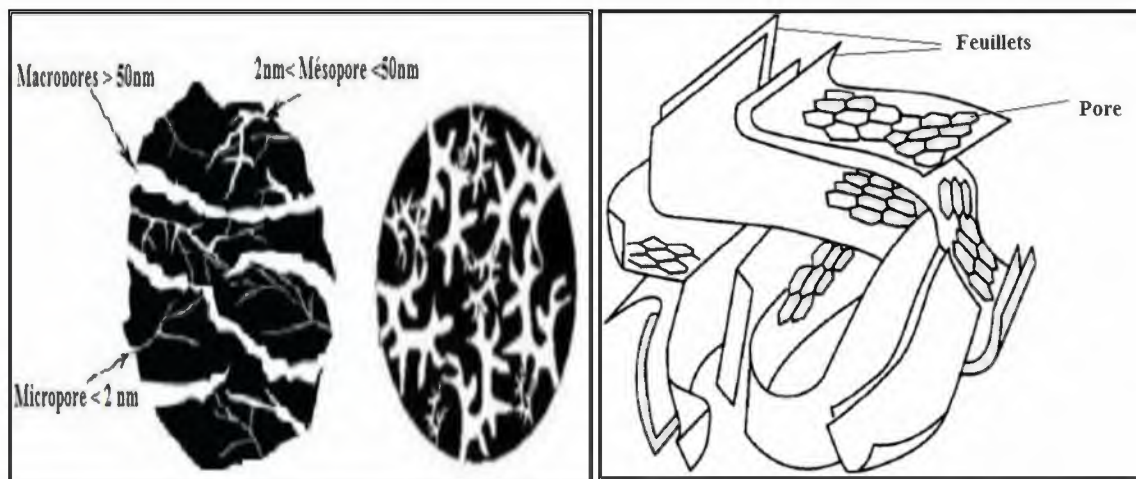


Figure 11 : Structure du charbon actif.

La surface des charbons actifs est essentiellement non polaire, même si une légère polarité peut se produire par une oxydation de surface. En conséquence, ils n'ont pas besoin de séchage préalable sévère et adsorbent de préférence les composés organiques non polaires ou faiblement polaires. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur, etc (*Coulson et al., 1979 ; Teng et Wang, 2000*).

Les charbons actifs sont des adsorbants carbonés. Une très grande variété des matières organiques et non organiques peut être éliminés des eaux naturelles ou usées par adsorption

sur charbon actif. La surface poreuse du charbon actif peut adsorber et retenir les solutions et les gazes, la quantité des matériaux adsorbés peut être très élevée à cause de la surface interne du charbon actif. Le charbon actif a une surface absorptive très élevée (500-1500 m²/g), tant que le volume des pores est entre 0,7 et 1,8 cm³/g. Il est essentiellement utilisé sous forme poudre ou grains (*Ozgu" r Aktas- and Ferhan, 2012*).

II.2.8.3. Production et activation du charbon

Le charbon actif est un matériau carboné poreux. Il peut être préparé à partir de plusieurs types de matières premières telles l'antracite (*Castello et al, 2001*), les schistes bitumineux, le bois, la lignine, la bagasse, la mélasse, la coque de noix de coco, et autres (*El-hendawy, 2003*). Tous ces matériaux peuvent servir à produire, après carbonisation, le charbon brut. Ce dernier est activé pour dégager les cavités remplies de goudron issues de la carbonisation et pour développer des pores. Ce qui augmente la surface spécifique et le volume poreux du matériau (*Ozgu" r et Ferhan, 2012*).

Il existe deux méthodes pour activer le charbon : la méthode physique et la méthode chimique.

- **La méthode dite physique** consiste en un traitement thermique sous un gaz réactant, en l'occurrence, le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau (*Wu et al., 2005*).
- **La méthode chimique**, quant à elle, consiste à imprégner le matériau carboné avant ou après carbonisation, par une solution d'un agent chimique, en l'occurrence, des bases minérales telles la potasse (*Legrouri et al., 2005*) ou la soude, des acides minéraux comme l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique (*Girgis et al., 2002*), ou encore des sels métalliques tel le chlorure de zinc. Cette imprégnation est suivie d'un traitement thermique dans une atmosphère inerte.

Récemment, une nouvelle technique sert pour l'activation du charbon. Rien qu'avec un traitement mécanique (*Welham et Chapman, 2000*), elle permet d'accroître légèrement la surface spécifique du charbon ; cette technique n'a pas eu d'application industrielle et est restée à l'échelle du laboratoire.

II.2.8.4. Différentes formes du charbon actif (*Cardot, 2002 et Boulkrah, 2008*)

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont :

- **Le Charbon actif en poudre (CAP)**

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situe entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide.

En vue d'optimiser l'utilisation du CAP consiste à le coupler avec l'utilisation des membranes de micro et d'ultrafiltration. Celles-ci vont éliminer la pollution particulaire alors que, le CAP éliminera la pollution dissoute par adsorption.

Avantages du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.
- Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.
- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

Inconvénients du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
- La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée.

Le charbon actif en grains (CAG)

Le charbon actif en grain est utilisé dans les filtres. Il peut être utilisé, soit en première étape de filtration, en remplacement du filtre à sable ou dans un filtre bicouche sable/ charbon. Soit en deuxième étape de filtration pour l'affinage.

On utilise principalement le charbon actif en grain (CAG) en deuxième étage car en premier étage la saturation des filtres est trop rapide donc son utilisation beaucoup plus onéreuse.

Le charbon actif en grains est utilisé pour éliminer les micropolluants, par l'adsorption, ou pour diminuer la matière organique (essentiellement biodégradable et non biodégradable). Il permet alors d'avoir une eau plus stable dans le réseau.

Les filtres à CAG sont la meilleure solution technico-économique pour faire face à une pollution chronique d'une ressource. Lorsqu'un pic de pollution est présent dans l'eau à traiter, il pourra être plus ou moins écrêté en fonction de l'âge de charbon actif.

Avantages du charbon actif granulé

- La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.
- Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.
- Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.
- Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.
- Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.
- Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.
- Il est facilement disponible et de bon marché.

Inconvénients du charbon actif granulé

- Durée de vie limitée.
- Préfiltration : Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.
- Coût : Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.
- Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisqu'il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du

charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.

- **Le charbon actif extrudé**

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières.

II.2.9. Mise en œuvre du charbon actif dans la station

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines.

Il est très utilisé dans les stations d'épuration et de traitement d'eau potable (*Otowa et al, 1997*). C'est un bon adsorbant qui peut stabiliser le pH (*Wadhawa et al, 1997*), capter plusieurs types de polluants tels les matières organiques (*Castilla, 2004*), les métaux lourds (*Lyubchik et al 2004*), les pesticides (*Pelekani et Snoeyink, 2000*), les entités biologiques, les colorants et d'autres matières minérales, les chlorures et les nitrates en l'occurrence (*Rajeshwarisivaraj, 2002*).

Dans les installations de production de l'eau potable le charbon actif est employé sous ces trois formes ; le charbon actif en grains et le charbon actif en poudre ou sous forme de fibres (CAF) (*Dabrowski et al, 2005*). Le charbon actif en grains (CAG) possède des propriétés absorbantes pour les micropolluants et il constitue un bon support pour le développement bactérien (*Le Cloirec, 1985*). Le charbon actif en grains est utilisé comme filtre, dans le but est de retenir par adsorption une partie de la pollution organique qui n'a pas pu être éliminée par les premières étapes de traitement de clarification en particulier l'étape de la coagulation floculation.

Tandis que, le charbon actif en poudre est souvent employé sous forme libre (mis en suspension), il peut être injecté directement durant la phase de la floculation pour améliorer l'élimination des odeurs et de la matière organique. C'est une technique couramment employée afin d'améliorer la qualité des eaux. Il pourra être ajouté, directement dans les bassins de boues activées pour l'épuration des eaux usées (*Dégremont, 2005*).

La capacité d'adsorption du charbon actif diminue au fur et à mesure de son utilisation et son

coût va obliger ses utilisateurs à le régénérer après usage. Après utilisation, le charbon actif en poudre (CAP) est incinéré ou placé en décharge. Par contre, le charbon actif en grains (CAG) il est régénérable.

En effet, trois techniques sont employées à cet effet, afin de nettoyer les pores des charbons (*Le Cloirec, 1985 ; Degremont, 2005*) :

- La régénération thermique qui perturbe la porosité initiale,
- La régénération chimique faite soit à l'eau, à des acides, ou à des bases et par oxydoréduction ou par des solvants organiques.
- La régénération biologique qui permettra de prolonger la durée de vie de matériau.

- Le charbon actif peut être utiliser aussi dans :
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique. Sachant que, ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.

- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).

II.3. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était donner une description générale sur l'adsorption. Nous avons pu décrire que :

- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide.
- La capacité d'adsorption dépend de trois facteurs : la surface spécifique, la polarité, et la porosité du matériau.
- L'adsorption se modélise en générale par plusieurs lois à savoir les modèles de la diffusion intra-particule, les modèles appliqué à la cinétique d'adsorption. Ainsi que la loi de Freundlich et loi de Langmuir.
- Les adsorbants plus importants et qui pourront être mis en œuvre dans les opérations industrielles sont le charbon en poudre ou en grains.

- Abdelouahab, C., Ait Amar, H., Obretenov, T.Z., Gaid, A. (1987).** Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles. Cas du Cd(II) et du Zn(II), *Rev. Sci. Eau.*, Vol 3 (2), 33 – 40 P.
- Adamson, A. W. (1960).** *Physical Chemistry of Surface*, Inter Science Publishers, Inc. New York.
- Bougdah, N. (2007).** Etude d'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister en chimie. Université de Skikda. Algérie.
- Boulkrah, H. (2008).** Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de Magister en chimie. Université du 20 août 1955 Skikda. Algérie.
- Cardot, C. (1999).** Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques. Ellipses Edition Marketing S.A.
- Cardot, C., (2002).** Les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus, Génie de l'environnement, Ed ellipses. France.
- Castello, D.L., Rodens, M. A. L., Amoros, D. C. & Solano, A. L. (2001).** Preparation of activated carbons from Spanish anthracite, I. Activation by KOH. *Carbon*. Vol.39, 741-749 P.
- Castilla, C. M. (2004).** Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*. Vol.42, 83-94 P.
- Chitour, C.E. (1992).** Physico-chimie des surfaces. Les interfaces gaz-solide et liquide solide, Ed.OPU, Alger, 462 P.
- Coulson, J.M. & Richardson, J.F. (1979).** *Chemical Engineering*, Vol 3 2nd Edition. Publisher: Pergamon.
- Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z. & Barczak, M. (2005).** Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review, *Chemosphere*, Vol.58, 1049-1070. - DE MARSILY G. La qualité de l'eau et de l'assainissement en France. Assemblée nationale N°705, Sénat N°215, Tome 1, 195 P.
- Degremont. (2005).** Mémento technique de l'eau. 10^{ème} Ed. Degremont-Suez: Rueil Malmaison, 1718 p.
- Edeline, F. (1998).** L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie ,4eme editions, CEBEDOC. spril, Liège, P.280-287.
- El-Hendawy, A. A. (2003).** Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. *Carbon*, Vol.41, 713-722 P.
- Freundlich, H.M.F. (1906).** Uber die adsorption in losungen. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie (Leipzig)*, Vol 57 (A), 385–470 P.
- Giles, C.H. Smith, D. & Huitson, A. (1974),** A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, *Colloid Interface Science*, 47, 755–765 P.
- Girgis, B., Yunis, S. & Soliman, A.M. (2002).** Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Materials letters*, (57), 164-172 P.
- Gourdon, R. (1997).** Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques, 223 P.
- Gubbins, K. E., Fraissard, J. & Connor, C. W. (1997).** *Physical Adsorption: Experiment, theory and applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Pays-Bas).
- Hamdaoui, O. & Naffrechoux, E. (2005).** Étude des équilibres et de cinétique d'adsorption du cuivre Cu (II) sur des particules réactives dans un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté. *Libanaise Science Journal*, Vol. 6 (1), 59-68 P.
- Ho, Y. S. & Mckay, G. (1999).** The sorption of lead (II) ions on peat, *Water Res.*, Vol 33 (2), 578-584 P.

- Hunter, R. J. (2001).** *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, New York, 2nd edition.
- Israelachvili J. N. (1991).** *Intermolecular and surface forces*, Academic Press Ltd, London, 2nd edition.
- Jankowska, H., Swiatkowski, A. & Choma J. (1991).** *Active Carbon. Ellis Horwood series in physical chemistry*, Editions KEMP TJ. 121 P.
- Koller, E. (2009).** *Aide-mémoire Génie chimique. 3eme édition. Edition Dunod. Paris.*
- Krupka, K. M. (1999).** *Understanding variation in partition coefficient, K_d, Values. Environmental protection Agency.*
- Lagergren, S. (1898).** About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, Vol.24, (4), 1-39 P.*
- Laurette, S. (2004).** *Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de Doctorat ; université de Limoge, France.*
- Le Cloirec, P. (1985).** *Etude des interactions soluté charbon actif. Modélisation de réactions biotiques et abiotiques. Mémoire de Docteur Es-Sciences Physiques, ENSCR, Université de Rennes, France.*
- Leclerc, V. (1995).** *Etude de la co-adsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbon actif. Thèse de Doctorat, Université de Limoges. France.*
- Legrouri, K., Khouya, E., Ezzine, M., Hannache, H., Denoyel, R., Pallier, R., & Naslain, R. (2012).** *Characterization and evaluation performance of activated carbon prepared from coconut shell argan. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, Vol.4, (12), 5081-5088 P.*
- Lian-Ming, S. & Meunier, F. (2003).** *Adsorption - Aspects théoriques Spectrométrie de masse - Principe et appareillage. Article Techniques De l'Ingénieur. Article fait partie de la base documentaire : Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines.*
- Lo, W., Chua, H., Lan, K.H. & Bi, H. (1999).** *A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass. Chemosphere, 39, 2723-2736 P.*
- Lowell, S. & Shields, J. E. (1991).** *Powder Surface Area and Porosity, Chapman & Hall Ltd., London, 3rd edition.*
- Lyubchik, S.I., Lyubchik, A.I., Glushko, O.L., Tikhanova, L.P., Vital, J., Fonseca, I.M., & Lyubchik, S.B. (2004).** *Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on activated carbons from co-mingled wastes, Colloids and Surfaces A. Physicochemical Engineering Aspects, Vol.242, 151-158 P.*
- Manceau, A., Lanson, B. & Drits, V.A. (2002).** *Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III: Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta 66, 2639e2663.*
- Masschelein, W. J. (1996).** *Processus unitaire du traitement de l'eau potable, Ed. Cebedoc, Liège.*
- Mekaoui, M. (2001).** *Etude de l'adsorption de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Mémoire de Doctorat d'état. Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc.*
- Merzougui, Z. & Addoun, F. (2008).** *"Effect of oxidant treatment of date pit activated carbons. Application to the treatment of water". Desalination 222, 394-403.*
- Mouton – Chazel, V. (1994).** *Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide – gaz par l'étude du phénomène de polarisation. Thèse de Doctorat, l'Université de Montpellier, France.*
- Nicholson, D. & Pellenq R.J.-M. (1998).** *Advances of Colloids and Interface Science, Vol. 76 and 7. 76 P.*

- Otowa, T., Nojina Y., and Miyazaki, T. (1997). Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification, *Carbon* 35(5), 1315-1319 P.
- Ozacar, M. & Sengil, I. A. (2003). Adsorption of reactive dyes on calcinated alunite from aqueous solution using activated clay. *J. Separ. Sci. Technol.*, 36, 2473 -2488 P.
- Ozgu" r, A. & Ferhan, C. (2012). *Activated Carbon For Water And Wastewater Treatment : Integration Of Adsorption And Biological Treatment*, Wiley-VCH Verlag & Co.KGaA, Boschstr.12, 69469, Weinheim, Germany.
- Papin, R. (1965). Adsorption. *Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés*, n° J2730, P. 1-12.
- Pelekani, C. & Snoeyink, V.L. (2000). Competitive adsorption between atrazine and methyleneblue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, Vol.38, (14), 1423-1436 P.
- Raghuvanshi, S., Majumder, S. & Gupta, S. (2011). In *Bioremediation and sustainability*, ed, R. Mohee and A. Mudhoo, John Wiley and Sons, Inc, Hoboken, New Jersey and Scrivener Publishing LLC, Salem.
- Rajeshwarisivaraj, V. Subburam. (2002). Activated parthenium carbon as an adsorbent for the removal of dyes and heavy metal ions from aqueous solution. *Bio resource Technology*, Vol.85, (2), 205-206.
- Rao, M.M., Ramesh, A., Rao, G.P.C. & Seshaiiah, K. (2006). Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B129, P. 123–129.
- Rill, C. (2009). Kinetics and thermodynamics of adsorption on hydroxyapatite of the [¹⁶⁰Tb] Terbium complexes of the bone-targeting ligands DOTP and BPPED, *Langmuir.*, 25 (4): P. 2294-2301.
- Robert, L. (1989). *Opérations unitaires, Adsorption. Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques*, J 2730-2731.
- Safa, M, (2015). *Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels.*Thèse Doctorat en Sciences, Université de Mustapha Stambouli, Mascara. Algérie.
- Steele, W.A. & Bojan, M J.(1997). *Advance of Colloids and Interface Science*, vol. 76 and 77 p. 153 P.
- Stoekli, F., Daguerre, E. & Guillot, A. (1999). Development of micropore volumes and widths during physical activation of various precursors; *Carbon* 37(12): P.2075–2077.
- Sun, L.M. & Meunier, F. (2003). *Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur - Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, Traité Génie des procédés.*
- Teng, H. & Wang, S-C. (2000). Preparation of porous carbons from phenol form aldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon* 38: 817-824 P.
- Terzyk, A.P. (2003). Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 268, 301–329 P.
- Van Bemmelen, J.M. (1888), *Die Adsorption Verbindungen und das Adsorption vermo"gen der Ackererde. Die Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen*,35, 69–136 P.
- Wadhawa, P.N., Matviya, M.T., Kovacic, L.S., Farmer, W.R. & Pinker, L.B. (1997). An activated carbon treated by carbon dioxide for the stabilization of treated water pH and the control of aluminum in the treated water. *Demande de brevet d'invention international publication.*
- Weber, W. G. & Smith, E.H. (1987). *Simulation and models for adsorption process*, *Environ. Sci. Technol.*, 11, 1040-1050 P.
- Weber, W.J. & Morris, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* No 89, 31–60 P.

- Weber, W.J., Mc Ginlet, P. & KTZ, L. E. (1991).** *Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport, Water Research, 2, 499-528 P.*
- Welham, N.J. & Chapman, P.G. (2000).** *Mechanical activation of coal. Fuel processing technology, Vol.68, 75-82 P.*
- Wu, F., Tseng, R. & Hu, C. (2005).** *Microporous and mesoporous materials. Carbon, Vol.80, 95- 106 P.*
- Young, D.M., & Crowell, A.D. (1962).** *Physical adsorption of gases. Edition Butterworths.*
- Zabbat, A. (2000).** *Etude de l'adsorption de composés organiques aromatiques sur des alumino-silicates naturelles traitées, Thèse de magister. Université d'Annaba, Algérie.*

Partie II : Partie expérimentale

Chapitre I :

Procédure expérimentale

I.1. Introduction

La pollution des eaux de surface par la matière organique et les métaux lourds est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée globalement par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques ; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel. Donc, les eaux de surface doivent être traitées pour pouvoir atteindre la qualité requise. Parmi, les procédés de traitement on trouvera le procédé d'adsorption qui est un traitement efficace pour enlever la matière organique, particulièrement quand la charge moléculaire est importante et la polarité est faible. Ce procédé dépend adéquatement à la qualité des eaux et à la nature des composés à éliminer. De ce fait, l'objectif de ce chapitre, est de décrire les principales techniques expérimentales utilisées au cours de notre étude à savoir :

- Préparation des solutions mères des composés testés
- Méthode de dosage des substances humiques
- Caractéristiques des milieux de dilution et leurs principaux paramètres physicochimiques
- Description des essais d'adsorption

I.2. Préparation des solutions mères des composés testés

I.2.1. Solution mère des substances humiques

Les substances humiques utilisées sont obtenues à partir des substances humiques commerciales de pureté élevée et de marque Aldrich. Les substances humiques sont préparées par dissolution de 100 mg du produit dans un litre d'eau distillée (1000 ml). Ces composés présentent les caractéristiques présentées dans le (tableau 11).

Tableau 11 : Caractéristiques des substances humiques étudiées (*Achour, 2001*)

Analyse élémentaire	Fonction carboxyles (méq/g)	Fonction hydroxyles (méq/g)	Aromaticité unité DO mg ⁻¹ SH
C= 51,50 ; O=29,30 H=4,60 ; N=0,70	3,40	0,80	0,015

I.2.2. Solution mère des métaux lourds testés

Tous les métaux lourds que nous avons testés sont dissolus dans l'eau distillée. La solution mère de zinc à 1000 mg/l a été préparée par dissolution du sulfate de zinc hydraté ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) de masse molaire 278,39 g/mole. Pour le plomb, nous avons préparé une solution 1000 mg Pb / litre d'eau distillée. Nous avons fait dissoudre 2,3 g de perchlorate de plomb ($\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dans l'eau distillée pour avoir 1 litre de cette solution. En ce qui concerne le cuivre nous avons préparé une solution mère de 1000 mg de Cu^{2+} /l d'eau distillée. Le sel utilisé est le sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de masse molaire 249,69 g/mol.

I.3. Méthode de dosage des substances humiques

Le dosage de substances humiques est effectué par spectrophotomètre à une longueur d'onde de 254 nm. Le spectrophotomètre utilisé est de type (JENWAY 6305 UV/Visible).

Les teneurs résiduelles en substances humiques sont évaluées grâce à des courbes d'étalonnage de l'absorbance en fonction des concentrations en mg/l de substance humique de chaque milieu. Il est important de signaler que l'étalonnage est répété avant chaque série d'essais, le (tableau 12), ainsi que la (figure 12) présente un exemple de calcul.

Tableau 12 : Résultat de l'étalonnage de substance humique eau de Youkous

La courbe d'étalonnage de substance humique	
SH	Abs
2	0,058
4	0,096
6	0,145
8	0,194
10	0,237
12	0,282
14	0,33

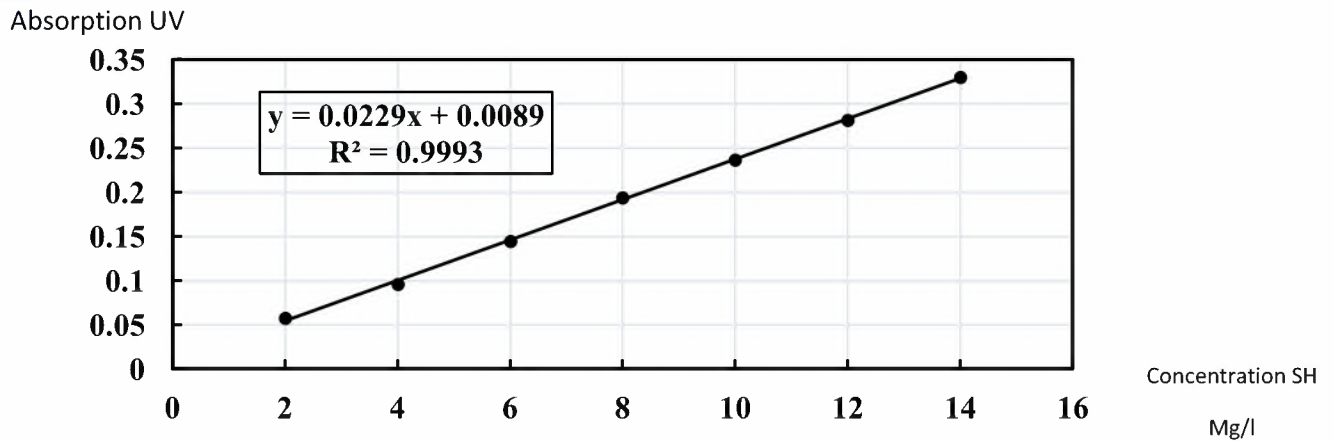


Figure 12: Courbe d'étalonnage des substances humiques en eau de Youkous

I.4. Caractéristiques des milieux de dilution

Pour la préparation des solutions synthétiques des substances humiques et des métaux lourds (plomb, zinc et cuivre) et pour la préparation des réactifs, nous avons utilisé une eau distillée caractérisée par un pH variant entre 5,5 et 6,8 et une conductivité comprise dans la gamme 3 et 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

Afin d'étudier l'effet de la minéralisation totale sur l'efficacité de l'élimination des substances humiques en présence des métaux lourds, nous avons choisi l'eau minérale commercialisée de Youkous (située à Hammamet– wilaya de Tebessa), eau faiblement minéralisée et une eau fortement minéralisée de robinet de l'université de Biskra. Il est important de signaler que ces eaux sont dépourvues de toutes trace de métaux et de la matière organique.

I.4.1. Détermination des paramètres physicochimiques

La détermination des paramètres physicochimiques a été réalisée sur la base des méthodes de dosage standards décrites par *Rodier (1996)*, *Tardat-Henry, (1984)* et selon les catalogues des instruments de mesures. Les principaux paramètres physico chimiques qui nous avons déterminés au cours de notre étude sont :

a) pH

On a mesuré le pH des échantillons à l'aide d'un pH mètre de laboratoire (HANNA instruments, pH 210). L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des solutions tampons de pH égal à 4,01 et 9,18.

b) Conductivité

La conductivité a été mesurée à l'aide d'un conductimètre électrique de type LF 315.

La conductivité s'exprime en siemens/cm (le sou multiple le plus employé et le micro siemens/cm).

c) Dureté totale (TH)

La dureté totale ou titre hydrométrique (TH) est la somme des concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} . Le dosage a été effectué par complexation à l'EDTA en présence du Noire Eriochrome T à pH 10 (*Tardat-Henry, 1984 ; Rodier, 1996*).

d) Mesure du TAC

L'alcalinité totale d'une eau correspond à sa concentration en ions bicarbonate HCO_3^- carbonate CO_3^{2-} et hydroxyde OH^- .

La méthode de dosage du TAC est basée sur le principe de neutralisation par l'acide sulfurique (N/50) en présence de méthylorange (*Tardat-Henry, 1984*).

e) Dosage des sulfates

On a dosé la teneur en sulfates dans les échantillons d'eau par colorimétrie en utilisant un photomètre PALINTEST à une longueur d'onde 520 nm en présence du chlorure de baryum (catalogue de l'appareil).

f) Dosage des ions Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^-

Pour le dosage des ions Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^- , nous avons utilisé la méthode potentiométrique.

Pour chaque élément, le dosage a été effectué grâce à une électrode spécifique combinée (tableau 13). L'électrode est branchée à un multiparamètre CONSORT C933. Pour mesurer la teneur de l'élément dans un échantillon, on doit procéder à l'étalonnage de l'électrode spécifique, en mesurant le potentiel pour différentes solutions étalons avec des concentrations

variables en cet élément. La force ionique de chaque étalon, ainsi que celle des échantillons, est maintenue constante en ajoutant à 100 ml de l'échantillon 2 ml de la solution stabilisante(ISA).

Tableau 13: Caractéristiques et conditions d'utilisation des électrodes combinées pour les éléments Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^-

Eléments	Modèle de L'électrode (CONSORT)	Gamme de linéarité	Code de la solution ISA	Gamme des solutions étalons
Ca^{2+}	ISE23B	0.2 – 40000 (ppm)	ISA23	10 - 300 (mg/l)
Cl^-	ISE24B	1.8 – 35500 (ppm)	ISA24	50 - 1000 (mg/l)
NO_3^-	ISE31B	0.5 – 62000 (ppm)	ISA31	2 - 40 (mg/l)

Nous mesurons le potentiel de chaque solution étalon. Nous traçons ensuite une courbe d'étalonnage (potentiel = f (concentrations de l'élément)) en utilisant une échelle semi logarithmique. Sur la figure 13 apparait la courbe d'étalonnage obtenue pour chaque élément.

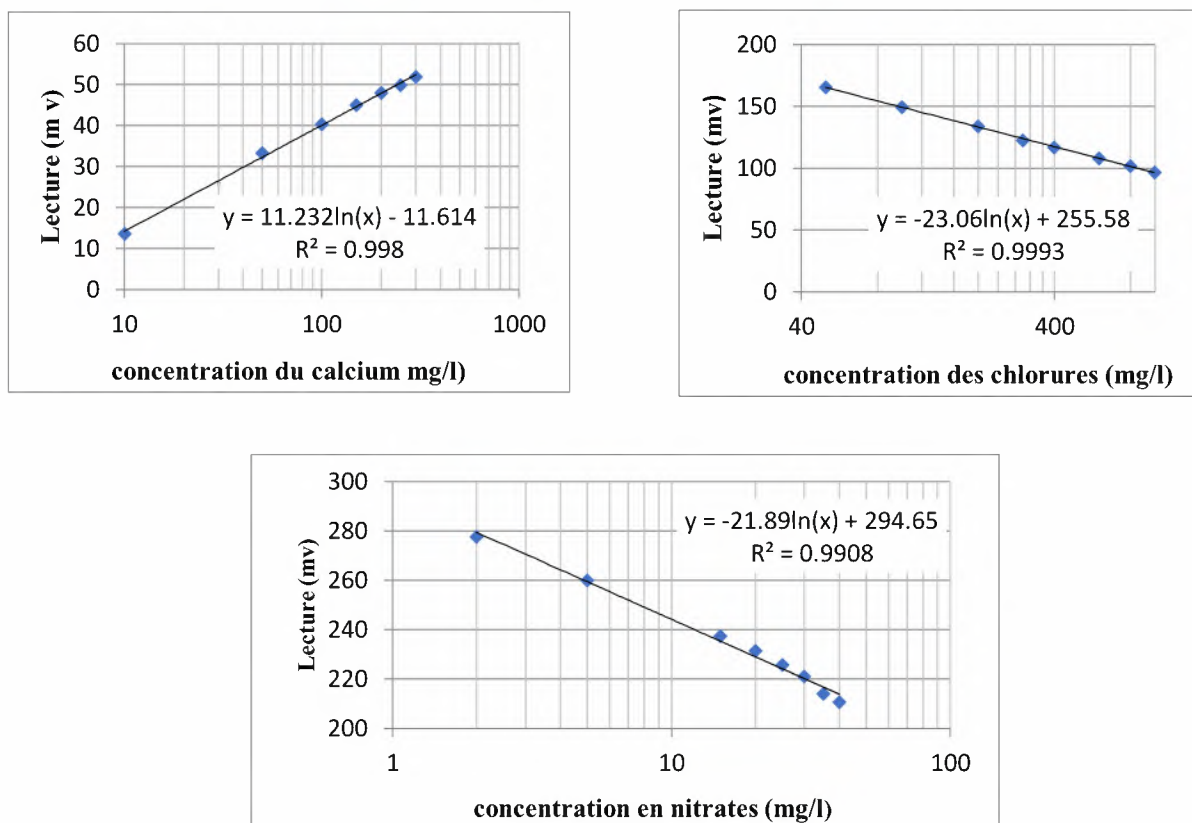


Figure 13 : courbe d'étalonnage de chaque élément (Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^-)

En utilisant un ajustement des points par la méthode des moindres carrés, chaque droite obtenue a alors pour équation : $Y = a \ln(X) + b$

Où Y : lecture (mV)

(X) : la concentration de l'élément.

Pour déterminer la teneur de l'élément dans l'échantillon à analyser, nous procédons de même que pour les étalons. Nous mesurons le potentiel puis, en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage, nous calculons la concentration inconnue de l'élément.

g) Détermination de la teneur de magnésium

Après avoir déterminé la dureté totale TH et la teneur en calcium (Ca^{2+}), la concentration des ions magnésium est donnée par différence : $[\text{Mg}^{2+}] = \text{TH} - [\text{Ca}^{2+}]$.

h) Dosage du sodium et du potassium

Les ions sodium et potassium sont dosés par photométrie de flamme (JENWAY clinical PFP7).

- Afin d'effectuer le dosage du sodium, les solutions étalons sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de 1000 mg de Na^+ /l, préparée par dissolution de NaCl dans l'eau distillée.
- Afin d'effectuer le dosage du potassium, les solutions étalons sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de 100 mg de K^+ /l, préparée par dissolution de KCl dans l'eau distillée.

La teneur de Na^+ ou de K^+ dans l'échantillon est déterminée après avoir obtenu l'équation de la courbe d'étalonnage pour chaque élément (catalogue de l'appareil). Sur la figure 14 en représente un exemple de courbe d'étalonnage pour le sodium et pour le potassium respectivement.

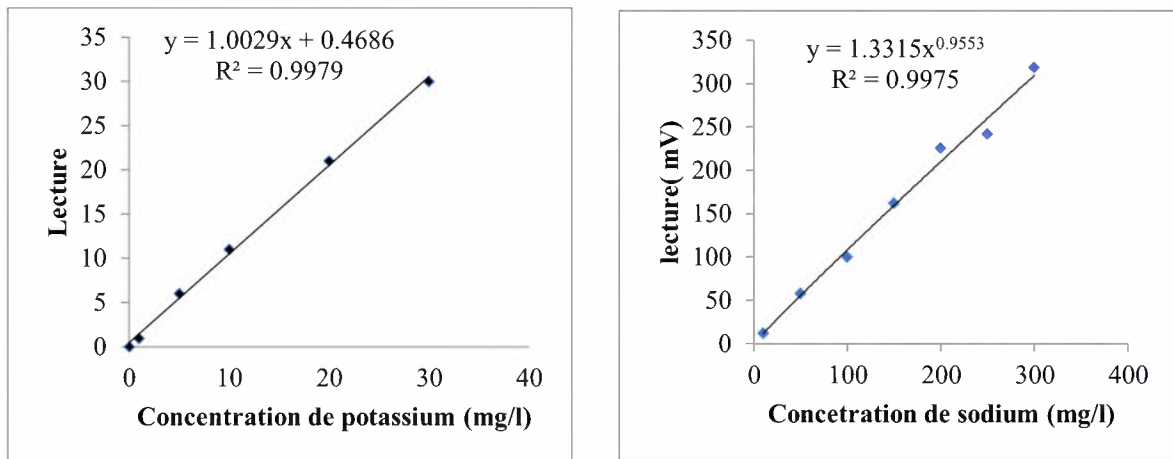


Figure 14 : Courbes d'étalonnage pour le sodium et pour le potassium

I.4.2. Etude de la qualité des eaux testées

L'analyse des paramètres dosés permettent de dire qu'il semble prévisible que le comportement de l'adsorbant et l'adsorbat dans les différents milieux que nous avons pris en considération est notablement différents de celui que l'on observe dans l'eau distillée et que le devenir de l'adsorbant introduit et en particulier l'adsorbat dépendront des paramètres de l'eau à traiter.

À ce moment, il faut noter qu'à une température qui varie entre 12 et 20 °C, le pH de l'eau de Youkous est de 7,20 il est proche de la neutralité. Tandis que celui de l'eau de Robinet est de 7,63, il est proche de l'alcalinité. C'est presque la même constatation est faite entre nos résultats d'analyses chimiques en laboratoire et ceux qui apparaissent sur l'étiquette de la bouteille de l'eau de Youkous.

L'eau de Youkous est caractérisée par une faible minéralisation, elle est de l'ordre de 300 mg/L. Par contre, l'eau de Robinet est fortement minéralisée, elle est de l'ordre de 2 g/L. Cette eau est saumâtre. Ces deux eaux nous faciliteront la discussion de nos résultats en les comparant entre eux et à l'eau distillée.

L'alcalinité complète (TAC), les valeurs sont comprises entre 13,5 et 17°F, ce qui indique que nos eaux sont moyennement alcalines. Le TA (Titre d'alcalinité simple) est nul pour les deux types d'eaux. Puisque le pH est inférieur à 8,30.

Le titre hydrométrique (TH) : L'eau de Youkous apparaisse comme une eau douce, caractérisée par une faible dureté (figure 12). L'eau de Robinet montre une dureté très élevée (histogramme de la figure 15) dépassant les normes exigées par *L'OMS (2004) et JORA (2011)*. La présence de calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) est due à la dissolution du calcium et du magnésium et résulte principalement de l'infiltration des eaux de ruissellement à travers les roches calcaires ou dolomitiques.

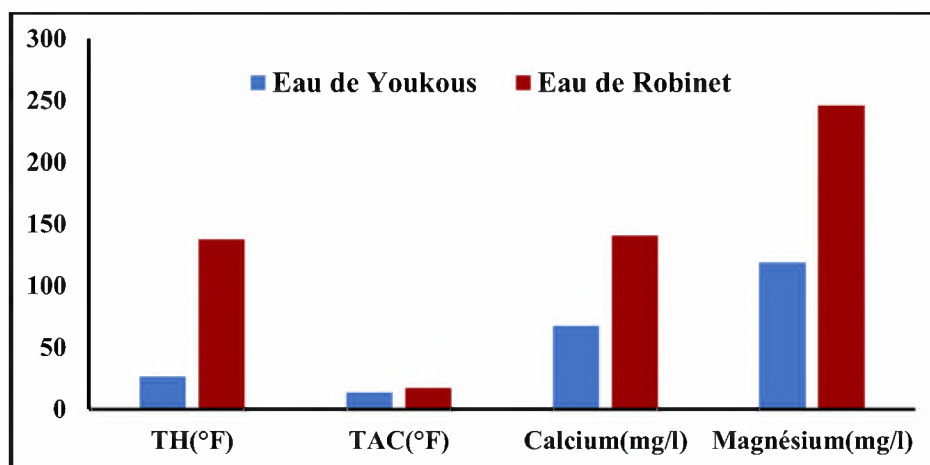


Figure 15 : Titre hydrométrique (TH), alcalinité complète (TAC), calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) des deux eaux testées

Le calcul de la différence **TH-TAC** (comprise entre 13,3 et 120,6 °F), nous renseigne sur la dureté permanente et indique des valeurs élevées dans l'eau de Robinet correspondantes à des fortes teneurs en éléments chlorures et sulfates combinés au calcium et au magnésium.

Dans le même contexte l'eau de Youkous contient 40 mg/L et 28 mg/L respectivement des sulfates et des chlorures. Dans l'eau de Robinet la concentration de ces deux éléments est très élevée, elle est de 670 mg/L des sulfates et de 162 mg/L des chlorures. Cette eau a un faciès sulfate-chlorurés.

D'autres éléments ont été également dosés il s'agit des nitrates, nitrites, sodium et potassium (histogramme de la figure 16). L'eau de Youkous ne contient aucune concentration ni de nitrates ni de nitrites.

La concentration maximale des nitrates a été enregistrée dans l'eau de robinet, elle est de l'ordre de 6,65 mg/L. Elle n'a pas dépassé les normes (50 mg/l). Il est important de signaler que l'ingestion de nitrates à fortes doses est susceptible sous certaines conditions de perturber

l'oxygénation du sang chez les nourrissons (« maladie bleue » ou **méthémoglobinémie**). Par ailleurs, ils sont suspectés de participer à l'apparition de cancers digestifs. Dans les eaux douces, ils participent aux phénomènes de prolifération d'algues microscopiques (**eutrophisation**) (**Rodier, 2009**). De même, la concentration maximale du nitrite est de 0,1 mg/l. La présence de nitrites dans les eaux est un signe de pollution, elle justifie une analyse physico chimiques et bactériologiques détaillée (**Rodier, 2009**).

En ce qui concerne le sodium et le potassium, nous pouvons dire que :

Le sodium est un élément dit conservatif car une fois en solution, aucune réaction ne permet de l'extraire de l'eau souterraine. Les précipitations apportent une quantité de sodium minime dans l'eau souterraine, les teneurs anormalement élevées peuvent provenir du lessivage de sels, ou de la percolation à travers des terrains salés ou de l'infiltration d'eaux saumâtres (**Rodier, 2009**). Dans les eaux souterraines non polluées et sans contact avec des évaporites, la teneur en sodium se situe entre 1 et 20 mg/L (**Bermond et Perrdon, 1979**). Ce qui est le cas pour l'eau de robinet que nous allons tester (figure 16).

Le potassium est généralement l'élément majeur le moins abondant dans les eaux après le sodium. Dans les eaux de Youkous et de Robinet le potassium varie respectivement de 0,8 à 3,6 mg/L (figure 16).

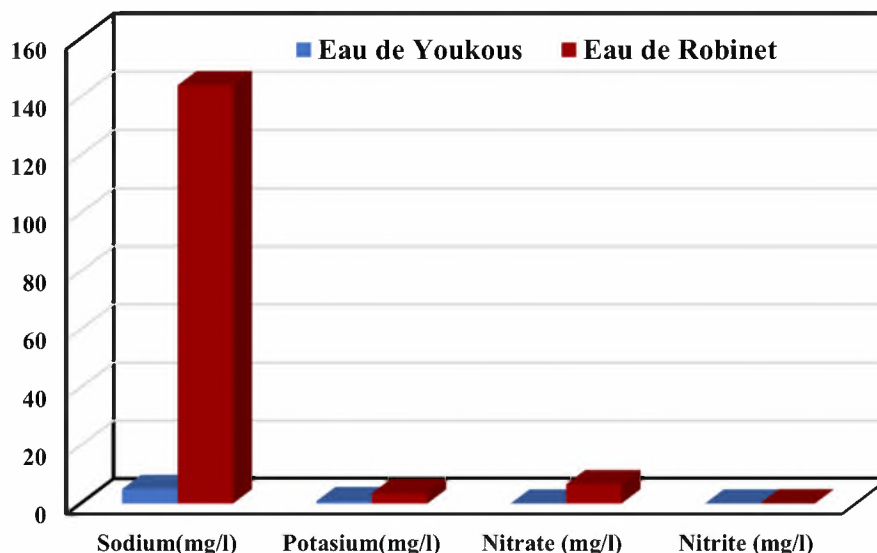


Figure 16 : Concentration en sodium, potassium, nitrates et nitrites dans l'eau de Youkous et de Robinet

Cependant, nous pourrions dire que selon la qualité des deux types d'eaux exposés dans notre étude, et en fonction des normes de potabilité l'eau de Robinet est de mauvaise qualité.

I.5. Essais d'adsorption

I.5.1. Caractéristiques des adsorbants utilisés

Dans notre étude nous avons testé deux types de charbon actif, un charbon actif en grains (CAG) et un autre en poudre (CAP).

a) Caractéristiques du charbon actif en grains (CAG)

- DARCO, produit Aldrich,
- Granulométrie : 12-20 mesh (0,3 à 0,5 mm),
- pH acide,
- Surface spécifique : 550 m²/g.

b) Caractéristiques du charbon actif en poudre (CAP)

- Laboratoire de chimie Riedel-de Haen,
- Granulométrie de 20 nm,
- Mésoporeux,
- Surface spécifique : 658 m²/g.

I.5.2. Description des essais d'adsorption

Nos essais d'adsorption des substances humiques ont été réalisés en eau distillée puis en eaux minéralisées (Youkous et eau de robinet) en réacteur statique, en adoptant différentes étapes et conditions opératoires :

Dans un premier temps, les essais d'adsorption ont consisté à suivre les cinétiques d'élimination des substances humiques en présence des métaux lourds à savoir le zinc, le plomb et le cuivre sur charbon actif en grains et en poudre. Dans un bécher contenant un litre d'une solution de 10 mg/l des substances humiques et de 5 mg/l de chacun des métaux lourds précités. Nous avons procédé au rajout de 1g de l'adsorbant dans l'eau (eau distillée et eaux minéralisées).

Les solutions ont été agitées pendant cinq heures (5 h) sur des agitateurs électromagnétiques. Pour l'adsorbant en grains (CAG) les échantillons prélevés sont soumis à une filtration par une pompe sous vide à l'aide d'une membrane d'acétate de cellulose à 0,45 µm de porosité.

Dans un second temps, nos essais ont pour objectif d'observer l'effet d'autres paramètres réactionnels tels que la variation de la masse d'adsorbant, la variation de la concentration initiale en substances humiques et en métaux lourds, ainsi que, l'effet de la variation de pH sur les rendements d'élimination des substances humiques en présence des métaux lourds.

Les doses optimales d'adsorbant correspondent alors au rendement d'élimination le plus élevé avec le rendement défini par $R\% = ((C_0 - C) / C_0) \times 100$

C_0 : Concentration initiale de la tyrosine et de l'histidine (mg/l).

C : Concentration résiduelle de la tyrosine et de l'histidine en solution (mg/l).

Il est important de signaler que l'ensemble de nos essais ont été réalisés au pH du milieu sans ajustement du pH ajustés à un $pH = 7 \pm 0,1$. L'ajustement est effectué par l'acide chlorhydrique à 0,1 N et par la soude NaOH à 0,1 N.

En fin signalant, qu'au cours de notre travail, qu'une étude préliminaire d'élimination des substances humiques en eaux distillé, de Youkous et de robinet a été également réalisé, dans le but est d'enregistrer le phénomène qui se produit lors de l'adsorption des substances humiques en présence et lorsqu'elles sont exemptent de tous trace des métaux lourds.

I.6. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de passer en revue les principales méthodes analytiques adoptées au cours de notre travail.

Les caractéristiques des substances humiques et les métaux testés ainsi que les milieux dilutions de ces composés. La qualité des eaux que nous allons tester a été également noté.

De même, nous avons présenté les principales caractéristiques des charbons actifs utilisés. Les diverses méthodes de dosage que nous avons utilisés. Les différentes étapes d'essais d'adsorption sont enfin décrites.

- Achour, S. (2001).** *Incidence des procédés de chloration, de la floculation et d'adsorption sur l'évolution de l'organe organique et des minéraux des eaux naturelles, thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tizi-Ouzou.*
- Bermond, R. & Perrdon, C. (1979.)** *Paramètres de la qualité des eaux. Ministère de l'environnement 259, Paris.*
- JORA. (2011).** *Journal officiel de la république algérienne n°34, Decret exécutif du 17 Rajab 1432 correspondant au 19 Juin.*
- O.M.S. (2004).** *Guidelines for drinking-water quality, third edition, Volume 1–Recommendation, Geneva.*
- Rodier, J. (1996).** *L'analyse de l'eau : : eaux naturelles, eaux résiduaires et eaux de mer. 8ème édition, Ed. Dunod. Paris.*
- Rodier, J., (2009),** *l'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires et eaux de mer. 9ème édition, Ed. Dunod. Paris.*
- Tardat-Henry, M. (1984).** *Chimie des eaux, Ed. Le Griffon d'argile, INC, Québec.*

Chapitre II :

Elimination des substances humiques par adsorption sur charbon actif

II.1. Introduction

Ce chapitre est subdivisé en deux objectifs, le premier est d'étudier en la qualité des eaux testées. Le deuxième est limité maximale d'éliminer les substances humiques par adsorption en solutions synthétiques d'eau distillée et d'eaux à minéralisations différentes. Les matériaux choisis comme adsorbants sont le charbon actif en poudre (CAP), le charbon actif en grains (CAG). Différents paramètres réactionnels ont été testé tels que les cinétiques d'adsorption, la dose de chaque adsorbant, l'effet de la teneur initiale en substances humiques et l'effet du pH de traitement ainsi que, l'effet de la minéralisation. Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles et d'une comparaison entre nos résultats et ceux obtenus par des travaux en particulier au cours de l'élimination des substances humiques contenus dans les eaux de surface. De même, plusieurs modèles étudiant la cinétique et les deux modèles concernant l'équilibre d'adsorption seront appliqués afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

Il est important de signaler d'une part, que ce chapitre sera un chapitre complémentaire et comparatif pour le chapitre III de cette partie expérimentale. Il va être intitulé, élimination des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable en présence des métaux lourds à savoir le plomb, le et le cuivre zinc par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains.

II.2. Cinétique d'adsorption

II.2.1. Effet du temps d'agitation

Sans ajustement du pH de l'eau distillée et des deux eaux minéralisées, nous avons suivi la quantité des substances humiques (10 mg/l) adsorbée par unité de masse de charbon actif durant 5 heures de contact. C'est le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre qui correspond à la quantité maximale adsorbée. La dose de charbon actif introduite (CAP ou CAG) est de 1 g/l. Les essais d'adsorption sont réalisés en réacteur statique dans d'un bécher de 1 litre (1000 ml). Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les courbes des figures 17 et 18.

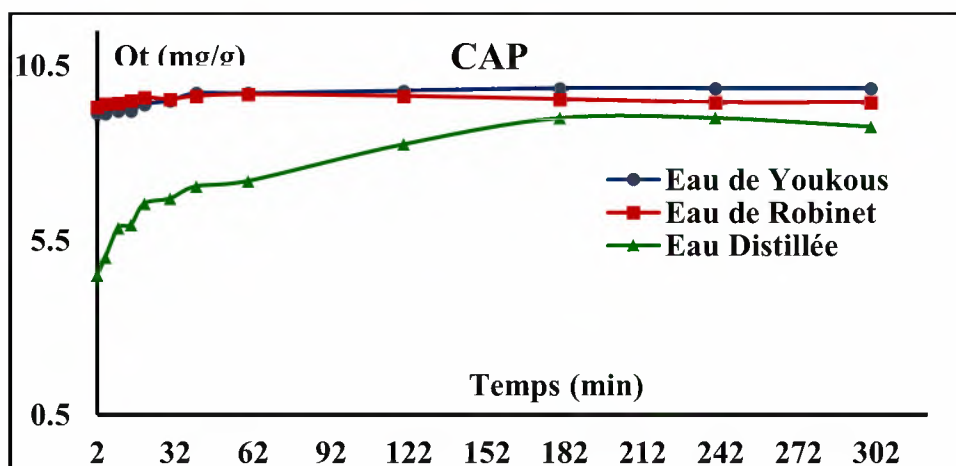


Figure 17: Évolution de la quantité de substances humiques adsorbée sur charbon actif en poudre en fonction de temps d'agitation ($[SH]_0 = 10 \text{ mg/l}$, $CAP = 1 \text{ g/l}$).

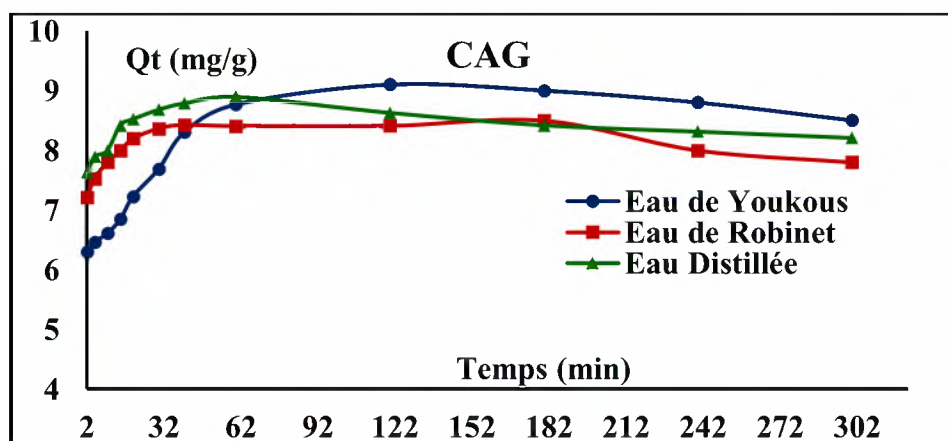


Figure 18: Évolution de la quantité de substances humiques adsorbée sur charbon actif en grains en fonction de temps d'agitation ($[SH]_0 = 10 \text{ mg/l}$, $CAG = 1 \text{ g/l}$).

À partir des résultats présentés sur les figures 17 et 18, nous pouvons observer que la quantité des substances humiques adsorbées a évolué lentement avec le temps de contact. Le maximum de rétention a été atteint après 2 heures de contact pour le charbon actif en poudre accompagné par une quantité maximale de substances humiques adsorbées Q_t (mg/g) de 9,86 mg/g en eau de Youkous. En contrepartie, la faible quantité de substances humiques adsorbées (8,50 mg/g) a été marquée après 3 heures du temps d'agitation en eau de Robinet sur charbon actif en grains. De ce fait, il nous a apparu que le CAP présente la meilleure affinité vis-à-vis de la substance humique. Ceci pourrait être expliqué par la plus grande surface spécifique du charbon actif en poudre ($658 \text{ m}^2/\text{g}$) qui lui confère également un volume poreux largement plus important que le charbon actif en grain ($550 \text{ m}^2/\text{g}$).

Parallèlement à la quantité des substances humiques adsorbés, nos résultats illustrent que, le taux de fixation des substances humiques est très important, il est de 98,60% sur charbon actif en poudre et de 91% sur charbon actif en grains. Les rendements optima ainsi que le temps d'équilibre sont récapitulés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Résultats optima des rendements et de temps d'équilibre d'élimination des substances humiques sur charbon actif

Milieux de dilutions	CAP		CAG	
	Rendement %	Temps d'équilibre (min)	Rendement %	Temps d'équilibre (min)
Eau distillée	90,0	180	89,0	120
Eau de Youkous	98,6	120	91,0	180
Eau de Robinet	96,30	40	85,0	180

Au regard de nos résultats (tableau 9) on observe d'une part, que le temps d'agitation est assez long, l'équilibre est abouti après 120 minutes à 180 minutes à l'exception dans l'eau de Robinet et sur charbon actif en poudre ou le temps d'équilibre est enregistré après 40 minutes d'agitation. Ce qui traduit automatiquement que la vitesse de diffusion des substances humiques vers les sites d'adsorption sont moins accessibles, ils se fait lentement au fur et à mesure de l'agitation jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption.

D'autre part, en eaux minéralisées, les forts rendements ont été obtenus avec l'eau faiblement minéralisée de Youkous aussi bien pour le charbon actif en poudre de celui en grains. Cette augmentation a été probablement due, à la présence d'une faible concentration en chlorures et en sulfates dans les eaux de Youkous. Ces deux éléments jouent un rôle inhibiteur au phénomène d'adsorption. Notons que, cette hypothèse a été confirmée par plusieurs les travaux qui ont été réalisées par *Achour et Bouchemal, (2005)* ; *Amimeur (2012)* et *Guergazi et al, (2013)*. De même, l'augmentation de la force ionique peut causer une diminution dans le phénomène de l'adsorption des composés organiques.

Cependant, et en concordance avec ces travaux, nous pourront dire que, la minéralisation a une influence notable sur l'adsorption des substances humiques, soit globalement soit par le biais des éléments minéraux en présence. Nos résultats pourraient être aussi confirmer par les travaux d'*Achour, (2001)*, elle a souligné que, l'adsorption peut également être sensible aux variations

de la minéralisation. Et que, les ions négatifs tels que, les chlorures et les sulfates peuvent entrer en compétition avec la matière organique tout en augmentant la charge négative à la surface, ce qui provoque une inhibition dans l'efficacité d'adsorption.

Au regard de nos résultats (tableau 14), l'ordre des rendements d'élimination des substances humiques est comme suit :

Sur CAP : *R eau de Youkous > R eau Distillée > Reau de Robinet*

Sur CAG : *R eau de Youkous > Reau de Robinet > R eau Distillée*

On aurait pu s'attendre sur CAP que le rendement d'élimination des substances humiques soit supérieur au rendement obtenu en eau distillée, mais nos résultats aboutissent à un inversement du phénomène. Ceux-ci pourraient être attribués à l'origine et à la nature physico-chimique des matières organiques (substances humiques) en présence (taille, polarité..), à la structure de l'adsorbant employé et aux caractéristiques physico-chimiques des eaux testées. Cette hypothèse a été vérifiée par, *Ayele et al (1992) ; Blacke et al., (2002), Khirani (2007) ; Guergazi et al., (2013) ; Masmoudi (2014) et Yahiaoui (2015)*, ont montré et enregistré que l'origine et la nature de la matière humique, ainsi que la présence des composés tels que le calcium ou le magnésium peuvent se complexer aux substances humiques et augmenter leur adsorbabilité, ce qui est le cas pour les eaux de Youkous. Par contre, les ions négatifs tels que les chlorures et les sulfates peuvent entrer en compétition avec les substances humiques tout en augmentant la charge négative à la surface, ce qui provoque une inhibition dans l'efficacité d'adsorption.

Toutefois, il est important de signaler que nos résultats pourraient être comparables à ceux obtenus par *d'Amimeur (2012) et de Yahiaoui (2015)*, ayant pour but l'élimination des substances humiques contenus dans les eaux de surface à savoir les eaux des barrages de Fom El gherza, Fontaine des Gazelles, Tichy Haff et Karrata. Ces chercheurs ont bien marqué que les rendements d'élimination des substances humiques des eaux de surface varient entre 76% à 98,94% sur CAP et de 39,33 à 99,9% sur CAG et que l'équilibre est atteint pendant un temps de contact compris entre 10 à 20 minutes pour le CAP et le CAG. Ils ont bien indiqué que ce court temps met en évidence la rapidité du phénomène, qui pourrait être probablement dû à la présence de la matière organique et minérale des eaux de surface testées qui peuvent servir

comme un support naturel d'adsorption et contribuer à une rétention importante des substances humiques dans un temps assez court.

II.2.2. Modélisations de la cinétique d'adsorption

II.2.2.1. Modèle de la diffusion intra particulaire

Rappelant que le modèle de la cinétique nommé *diffusion intra-particulaire* s'appuie généralement sur les travaux de *weber et Morris (1963)*. Ces travaux ont montré que la concentration en adsorbant (Q_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (K).

Ces auteurs ont également établi plusieurs relations entre la valeur de K et les paramètres expérimentaux, notamment :

$$Q_t = K_{int}t^{1/2} + C_i$$

Où :

K_{int} : la constante de la diffusion intra particule en ($mg/g \text{ min}^{1/2}$). Elle est indépendante de la concentration en adsorbant. K_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

Au vu des courbes de la cinétique de nos résultats (figures 17 et 18), nous pouvons également distinguer que les cinétiques d'adsorption des substances humiques sur charbon actif en eau distillée et dans les deux eaux minéralisées présentent deux étapes distinctes.

Au cours de la première étape, il y a une augmentation rapide de l'élimination des substances humiques jusqu'à environ 60 minutes pour le charbon actif en grains et en poudre. Ceci correspondrait à une fixation des substances humiques sur la surface du charbon, c'est l'étape de transfert de masse externe.

La deuxième étape de la rétention montre une augmentation plus lente des rendements d'élimination des substances humiques jusqu'au temps d'équilibre qui est globalement entre 120 et 180 minutes heures aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains. En effet, au-delà de ce laps de temps, les concentrations résiduelles substances humiques en solution se stabilisent. La seconde étape de la cinétique de rétention est caractéristique du processus de diffusion. Le phénomène de diffusion peut être mis en évidence en portant C_t / C_0 en fonction de $t^{1/2}$, où C_t est la concentration résiduelle du substances humiques à l'instant t et

C_0 la concentration initiale, soit 10 mg/l. Ces deux étapes sont présentées par les droites de la figure 19.

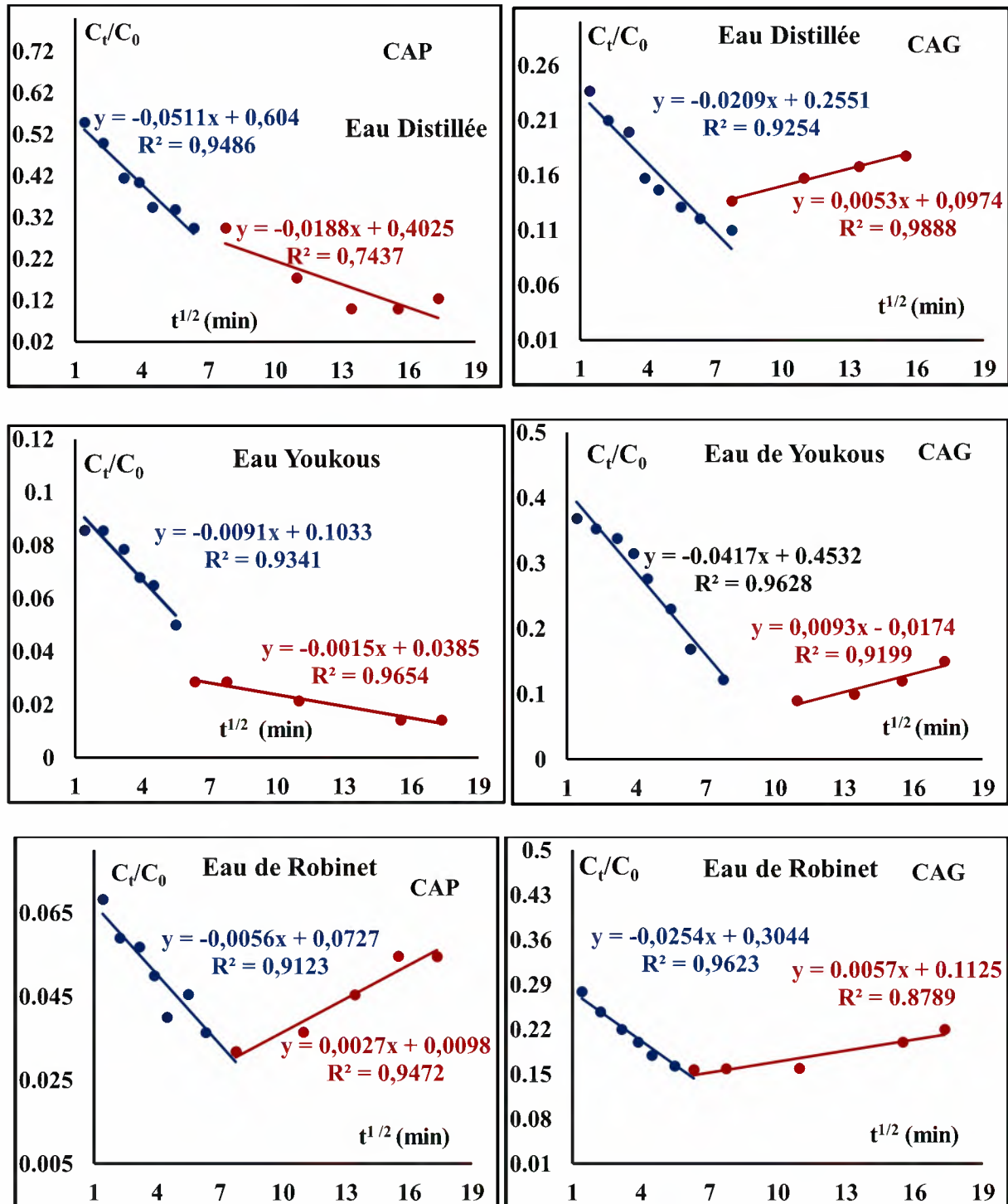


Figure 19: Diffusion-adsorption des substances humiques en eau distillée et minéralisées sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG).

La figure (19) montre ainsi une bonne linéarité après les premières minutes de réaction, en utilisant le charbon actif en grain, et/ ou en poudre. Ce qui explique que, la diffusion pourrait donc intervenir dès les premières minutes de la réaction mais ne deviendrait prépondérante qu'après la fin de la phase rapide.

La représentation de C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$, sur la figure 18 confirme la présence du phénomène de diffusion des substances humique et les pentes des droites sont obtenus par un ajustement linéaire donne un coefficient de vitesse de diffusion K_{int} (tableau 15).

Sachant que le coefficient de vitesse de diffusion K_{int} est donné par la formule suivante.

$$C_t/C_0 = 1 - K_{int} \cdot (t^{1/2}) \text{ où, } K_{int} = 6/rp \cdot (De/\pi)^{1/2} \quad (\text{Robert, 1989})$$

C_t : Quantité de soluté fixée au temps t .

De : Coefficient de diffusion effective.

rp : La dimension d'une particule de l'adsorbant.

Tableau 15 : Constantes de vitesse K_{int} et coefficients de corrélation $r\%$ au cours de l'adsorption des substances humiques sur charbon actif en eau distillée et en eaux minéralisées.

	CAP					
	Eau distillée		Eau de Youkous		Eau de Robinet	
	K_{int} (mg/g/min ^{1/2})	$r^2\%$	K_{int} (mg/g/min ^{1/2})	$r^2\%$	K_{int} (mg/g/min ^{1/2})	$r^2\%$
Etape rapide	0,0511	94,86	0,0091	93,41	0,0056	91,23
Etape lente	0,0188	74,37	0,0015	96,54	0,0027	94,72
	CAG					
Etape rapide	0,0209	92,54	0,0417	96,28	0,0254	96,23
Etape lente	0,0053	98,88	0,0093	91,99	0,0057	87,89

Selon nos résultats qui sont présentés dans le tableau 14, on distingue d'une part, qu'il y'a des bons coefficients de corrélation ($r\%$), dans l'ensemble ils dépassent les 60%. D'autre part, les valeurs de la constante de vitesse de diffusion sont tous très faibles ce qui traduit des cinétiques assez longues, aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains et dans les

différents milieux de dilutions que nous avons testés. Ceci s'est vérifié par les travaux de **Robert (1989)** qui a montré que si, les coefficients de diffusion effective sont faibles de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-14} mg/g/min^{1/2} les cinétiques d'adsorption seront relativement lentes et l'équilibre d'adsorption nécessite alors plusieurs heures pour être atteint. Ceci rejoint également nos observations concernant le temps d'équilibre nécessaire à la rétention des substances humiques sur les différents adsorbants et dans les différents milieux de dilutions testés.

II.2.1.2.2. Modèle du cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption des substances humiques

Rappelant que, le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren (**Lagergren, 1898**) a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Il suggère que la sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, Q_e , et la quantité Q_t adsorbée à cet instant. Il n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption et suggère que l'adsorption est réversible (**Gherbi, 2008 ; Oliveira, 2011**).

Suivant ce modèle, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. Ce modèle s'exprime selon la forme différentielle suivante (**Ho et al., 2000**):

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduit à partir du modèle établi par **Lagergren, (1989)**. La loi de vitesse s'écrit :

$$\log (Q_e - Q) = \log (Q_e) - \frac{K_1 \cdot t}{2,303}$$

Avec :

K_1 : constante de vitesse de Lagergren pour une cinétique du pseudo premier ordre (min⁻¹).

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

C_0 : Concentration initiale (mg/L).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L).

C : Concentration résiduelle au temps t_i (mg/L).

t : Temps (min).

Les courbes de la figure 20 présentent les résultats que nous avons obtenus

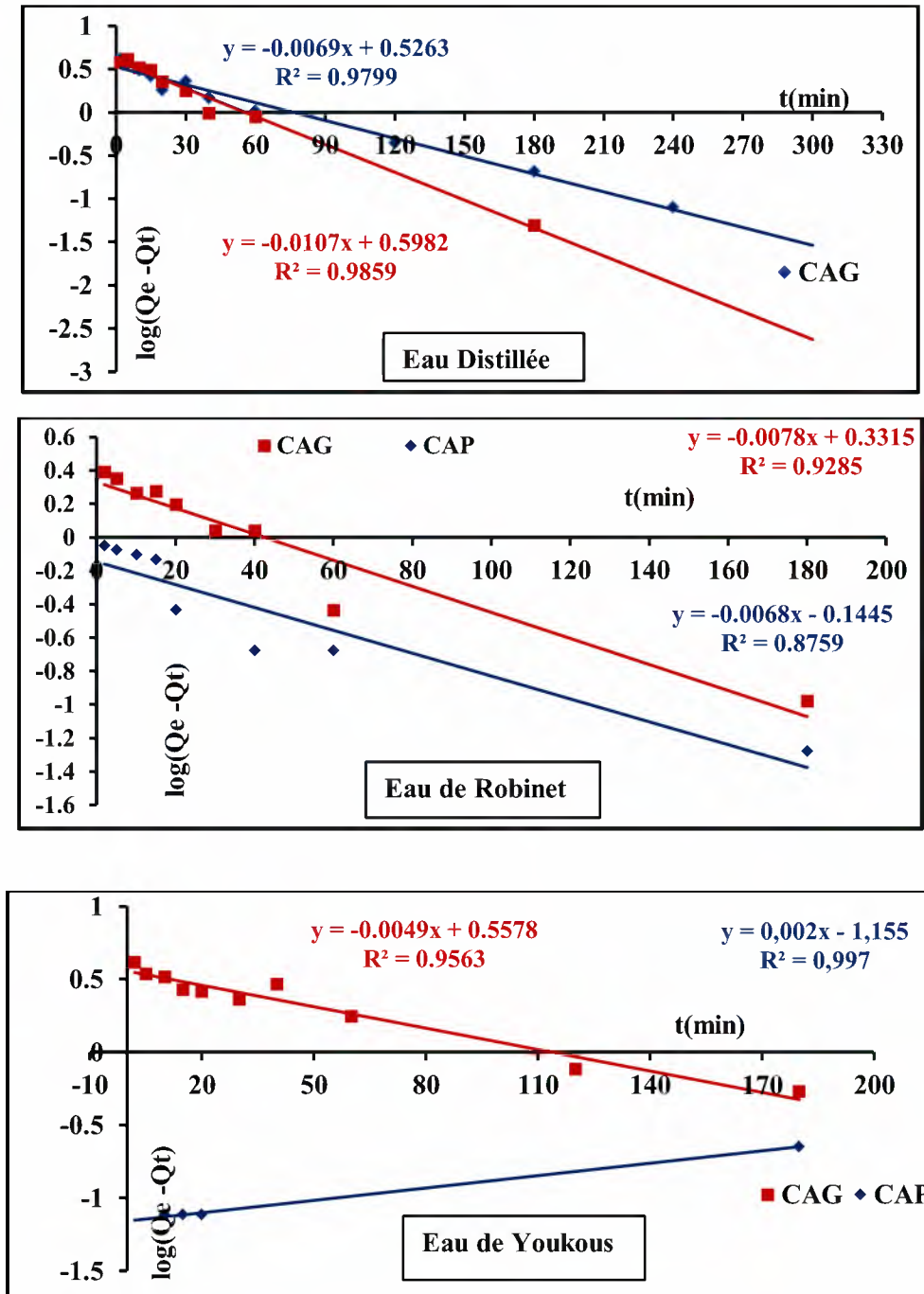


Figure 20 : Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable

À travers nos résultats (courbes de la figure 20), les constantes de la cinétique selon le pseudo premier ordre du modèle de Lagergren sont regroupées dans le tableau 16.

Tableau 16 : Les constantes de la cinétique selon le premier ordre

Paramètres	Qe exp (mg/g)	Qe cal (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	r ² %	Qe exp (mg/g)	Qe cal (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	r ² %
Adsorbants			CAP		CAG			
Eau distillée	4,642	3,962	0,0138	97,9	9,20	3,962	0,023	98,5
Eau de Youkous	9,6	0,620	0,0023	88,1	9,25	0,293	0,0092	97,3
Eau de Robinet	9,69	0,718	0,0138	87,5	8,579	2,143	0,0161	92,8

Selon les résultats que nous avons présentés dans le tableau 16, nous constatons d'une part, que toutes les constantes de vitesse ont des valeurs très et très faibles, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains. D'autre part, tous les résultats obtenus ont un coefficient de corrélation dépassant les 80 %. Donc, malgré ces bons coefficients de corrélation mais, les capacités d'adsorption expérimentales (**Qe exp**) et les celles calculés (**Qe cal**) par le modèle sont très divergentes. C'est-à-dire, la quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement est différente de celle calculée. Donc, la cinétique ne répond pas au modèle de Lagergren (cinétique pseudo premier ordre).

L'ensemble de nos résultats pourraient être confirmés par les travaux de certains auteurs (*Ho and McKAY, (1998) ; Arris, (2008) ; Ho et al, (2005) ; Yahiaoui, 2015, Hamzaoui, (2016) et Ouakouak, (2017)*), qui ont bien montré d'une manière générale que, la cinétique d'adsorption des composés organiques ou bien inorganiques ne coïncide pas avec le modèle pseudo premier ordre de l'adsorption.

II.2.2.3. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre d'adsorption des substances humiques

Le modèle de pseudo-second ordre est fréquemment utilisé en adsorption (*Ho et McKay, 1999 ; Ho et al, 2005 ; Aarfane et al., 2014 et Yahiaoui, 2015*). Ce modèle a été appliqué dans l'adsorption sur charbon actif, des argiles ou d'autres adsorbants.

Le modèle du pseudo-deuxième ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés, sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. La relation suivante décrit le modèle pseudo-second ordre.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-deuxième ordre (g/mg.min-1).

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

t: Temps (min).

Les courbes des figures 21, 22 et 23 présentent les résultats que nous avons obtenus. Les constantes de la cinétique selon le pseudo deuxième ordre du modèle de Lagergren sont regroupées dans le tableau 17.

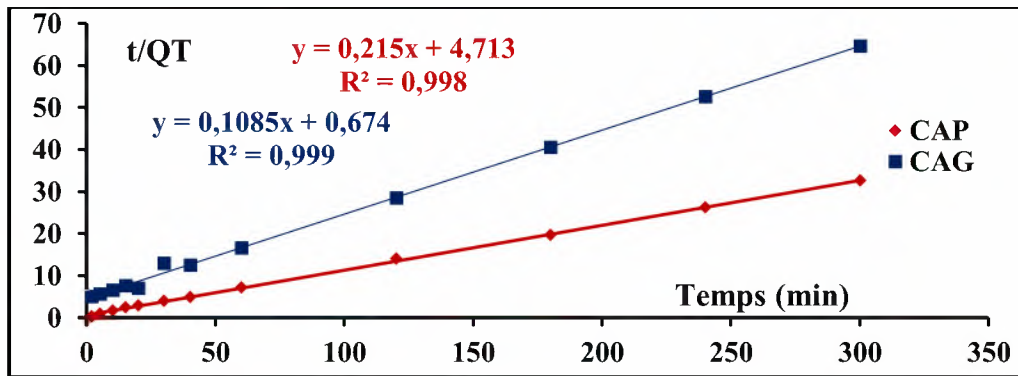


Figure 21 : Modèle de la cinétique selon le pseudo-Deuxième ordre des substances humiques en eau distillée

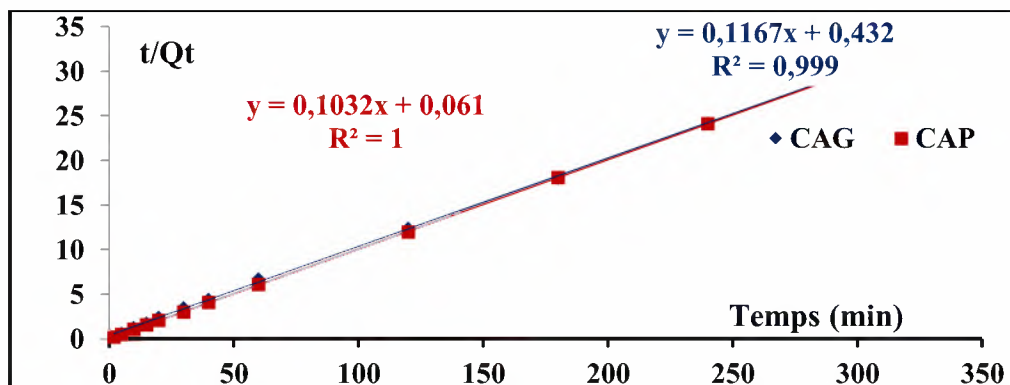


Figure 22 : Modèle de la cinétique selon le pseudo-Deuxième ordre des substances humiques en eau de robinet

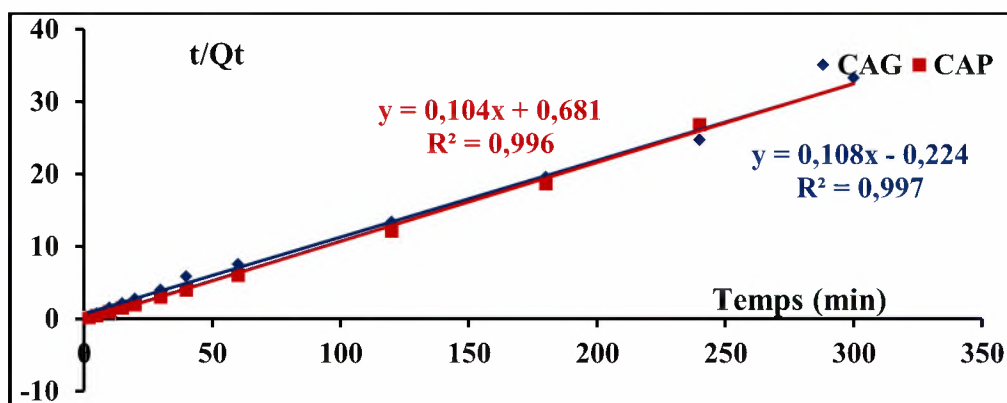


Figure 23 : Modèle de la cinétique selon le pseudo-Deuxième ordre des substances humiques en eau de Youkous

Tableau 17 : Les constantes de la cinétique selon le pseudo deuxième ordre

Paramètres	Qe exp (mg/g)	Qe cal (mg/g)	K ₂ (min ⁻¹)	r ² %	Qe exp (mg/g)	Qe cal (mg/g)	K ₂ (min ⁻¹)	r ² %
Adsorbants	CAP				CAG			
Eau distillée	4,642	4,65	0,0098	99,80	9,20	9,22	0,0175	99,90
Eau de Youkous	9,6	9,61	0,0159	99,60	9,25	9,26	0,052	99,70
Eau de Robinet	9,69	9,69	0,1746	1,00	8,579	8,57	0,0315	99,90

L'ensemble de nos résultats sont présentés sur les courbes des figures (21, 22 et 23) et dans le tableau 17 ont bien montré que, les données expérimentales se rapprochent d'une manière appréciable des données empiriques du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre. Donc, en comparaison avec le modèle du pseudo premier ordre, nous pouvons dire que le modèle du pseudo deuxième ordre est adéquat à nos résultats. Cela est apparu d'une part, sur les valeurs expérimentales de la capacité de rétention à l'équilibre **Qe exp** sont presque égale à celle calculée du modèle du pseudo deuxième ordre **Qe cal** et /ou égale. D'autre part, sur les différents coefficients de corrélation (r²%).

Parallèlement aux résultats obtenus par le modèle de pseudo deuxième ordre, l'ensemble de nos résultats pourraient être confirmés par les travaux des mêmes auteurs (*HO and McKAY, 1998 ; Arris, 2008 ; Ho and al, 2005; Yahiaoui, 2015, Hamzaoui, 2017 et Ouakouak, 2017*), qui ont bien montré que, la cinétique d'adsorption des composés organiques de types humiques et non humiques, colorants ou bien inorganiques (cuivre, phosphates et métaux lourds) testés coïncident bien avec le modèle pseudo deuxième ordre de l'adsorption,

II.3. Effet du pH sur l'adsorption des composés organiques testés dans des milieux de minéralisation variable

Avec ajustement de pH dans l'intervalle allant de 2 à 10 et dans des milieux de minéralisation variables, l'étude de l'adsorption des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains a été réalisée. Le pH de la solution est ajusté, durant toute l'expérience avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique à 0,1N.

L'examen de l'effet de ce paramètre sur l'adsorption des substances humiques a été présenté sur les courbes de la figure 24.

L'observation de ces courbes indique clairement, et d'une manière générale, que le pH est un facteur pourrait influencer fortement les mécanismes d'adsorption.

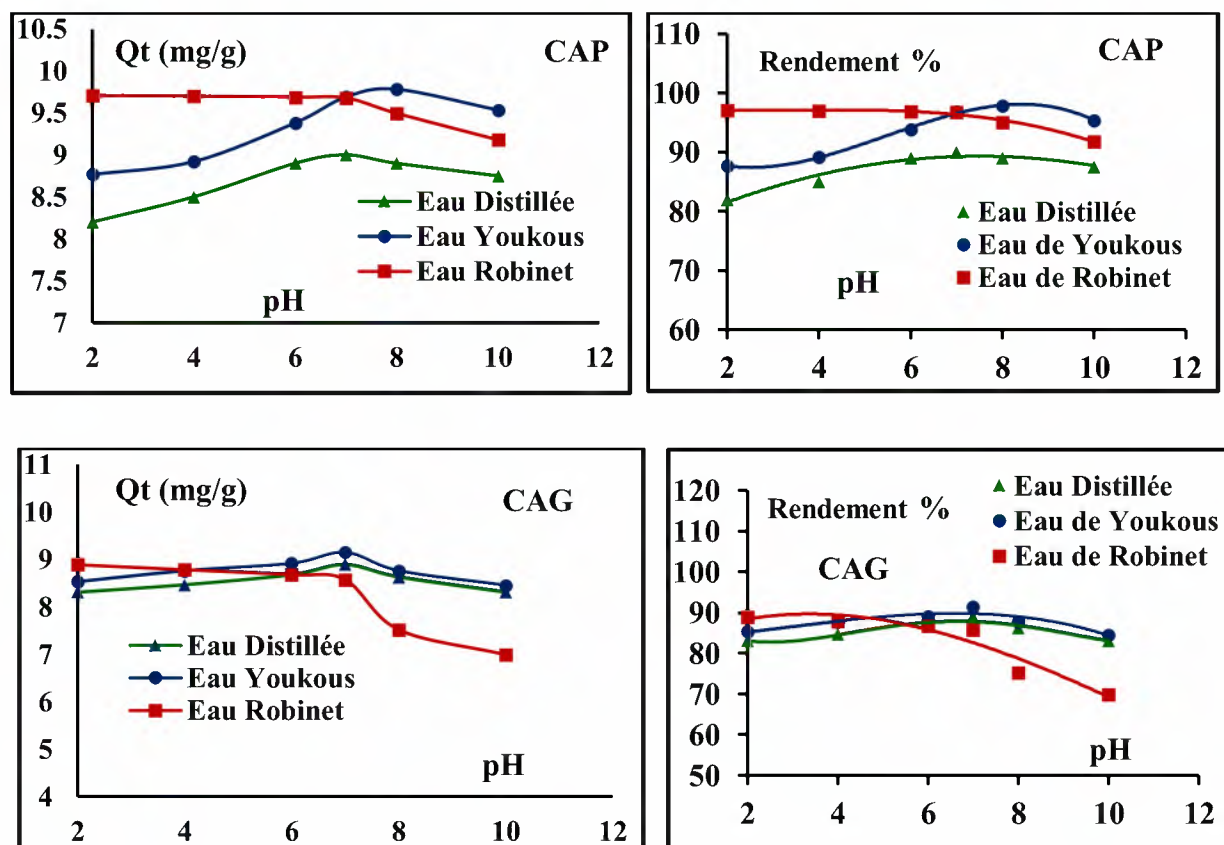


Figure 24 : Effet du pH sur l'élimination des substances humiques sur charbon actif en poudre dans des milieux de minéralisation variable, $[SH]_0=10\text{mg/l}$; $[CAP]=[CAG]=1\text{g}$

D'après la figure (24), l'élévation du pH du milieu provoque une faible diminution de la quantité adsorbée des substances humiques. Donc, nous avons enregistré une augmentation dans les rendements d'élimination jusqu'à un pH égal à 7, au-delà de ce pH les rendements subissent une diminution qui pourront aller jusqu'à 4,99% pour le charbon actif en poudre est de 15% pour le charbon actif en grains.

Il est important de signaler que cette diminution est apparue distinctement dans les eaux fortement minéralisées (eau de robinet), Ceci est dû à la différence des propriétés physico-chimiques des deux formes (H^+ ou OH^-) (*Hamzaoui, 2017*).

Selon l'ensemble de nos résultats, il apparaît que l'élimination des substances humiques par adsorption sur charbon actif est influencée par la valeur du pH qui modifie la charge ionique de la surface de l'adsorbant, ainsi que le degré d'ionisation de l'adsorbat, L'influence du pH est liée à la libération des protons H^+ par le matériau et le milieu, créant ainsi de nouveaux sites d'échanges et la formation de nouvelles espèces chimiques en solution.

Ceci qui peut être expliquer selon la littérature *Li et al., (2002) ; Bouchemal, (2007) ; Khirani, (2007) ; Yahiaoui, (2015)* qui a mis l'accent sur l'influence de la nature des substituants. Dans le cas des molécules aromatiques, l'adsorption est le fruit de plusieurs mécanismes possibles dans lesquels intervient le système $\pi - \pi$ du noyau aromatique : l'interaction $\pi - \pi$ et la formation d'un complexe donneur- accepteur. Cette interaction s'effectue entre le système π du noyau aromatique, déficitaire en électrons et le système π en surface des couches de charbon donneurs d'électrons. En plus du groupement phénolique que possèdent les substances humiques, des groupements carboxyliques $-COOH$. Dans l'eau, il est partiellement dissocié, la forme $-COOH$ exerce sur le noyau aromatique des effets inductifs et mésomères attracteurs alors que la forme $-COO^-$ a plutôt des effets donneurs. De plus, cette seconde forme peut créer des interactions/répulsions de nature électrostatique selon le type du charbon.

Dans notre cas, la capacité maximale d'élimination des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains correspond au pH égal à 7. À ce pH est la forme prépondérante prise par les substances humiques est la forme ionique. Dans ce cas les interactions sont plus fortes, en accord avec les résultats obtenus, la capacité d'adsorption est donc plus élevée (cas du charbon actif en poudre).

Cependant, une augmentation du pH entraîne un caractère hydrophile plus grand des composés organiques, par contre les milieux acides se caractérisent par une hydrophobie plus forte (Yahiaoui, 2015).

II.4. Effet de la variation de la teneur initiale de la matière organique testée

Dans cet essai, en fixant la masse des deux charbons actifs testés à 1 g, nous avons fait varier la concentration des substances humiques dans la gamme de 2 à 12 mg/l. A l'équilibre, les résultats obtenus sont présentés sur les courbes des figures 25 et 26.

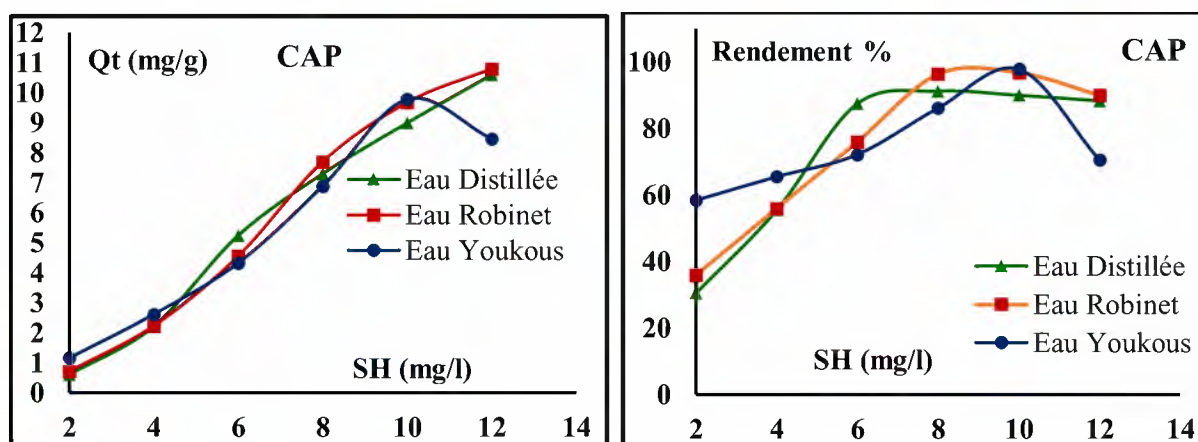


Figure 25 : Effet de la Variation de la teneur initiale des substances humiques sur l'élimination des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains, [CAP]= 1g.

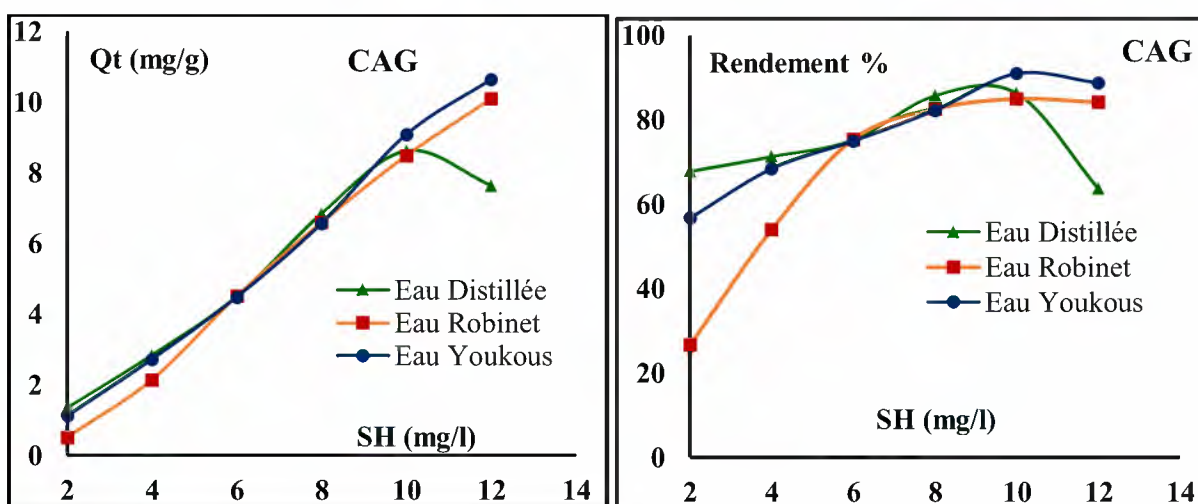


Figure 26 : Effet de la Variation de la teneur initiale des substances humiques sur l'élimination des substances humiques sur charbon actif en grains, [CAG] = 1g.

À travers ces courbes (figure 25 et 26) on observe que la quantité adsorbée (Q_t) des substances humiques ainsi que les rendements augmentent avec l'augmentation de la teneur initiale en substances humiques jusqu'à un maximum correspond à l'optimum puis un phénomène de désorption est également apparu, aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains. Ce phénomène peut être expliqué d'une part, selon *Li et al., (2002) et Yahiaoui (2015)* par les forces de répulsion électrostatiques qui se mettent en place entre les molécules organiques, non seulement entre celles retenues à la surface du charbon actif et les molécules adsorbées mais aussi entre celles adsorbées en surface et celles en solutions. D'autre part, *Li et al., (2002) ; Khirani, (2007) et Yahiaoui, (2015)* ont indiqué aussi qu'à pH neutre (tel que le milieu réactionnel de l'ensemble de nos essais), les composés humiques sont ionisés et portent des charges négatives. Donc, lorsque la concentration en matière organique est importante cela favorise les interactions répulsives entre les molécules.

Dans le même contexte, on observe aussi que, les bons rendements sont obtenus avec le charbon actif en poudre en comparaison avec celui en grains. Comme, nous avons déjà signalé que, la meilleure adsorption du CAP par rapport au CAG peut être expliquée par sa plus grande surface spécifique qui lui confère également un volume poreux largement plus important que le CAG, En effet, le charbon actif en poudre présente le plus grand volume mésoporeux.

Parallèlement aux travaux de *Yahiaoui (2015) et Hamzaoui (2017)*, pour l'ensemble de nos résultats, on pourra dire que l'influence de la minéralisation n'est pas assez attribuable avec la variation de la teneur initiale des substances humiques.

II.5. Effet de la variation de la masse du charbon actif sur l'adsorption des substances humiques testés dans des milieux de minéralisation variable

Parallèlement à l'effet de la variation de la teneur initiale en substances humiques, dans cet essai, nous allons étudier l'effet de la variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination des substances humiques. De ce fait, nous avons fixé la concentration des substances humiques à 10 mg/l, et on fait varier la masse du charbon actif en poudre et en grains à des concentrations allant de 0,2 à 6 g/l, À l'équilibre et sans ajustement du pH du milieu les résultats obtenus sont présentés sur les courbes des figures 27 et 28.

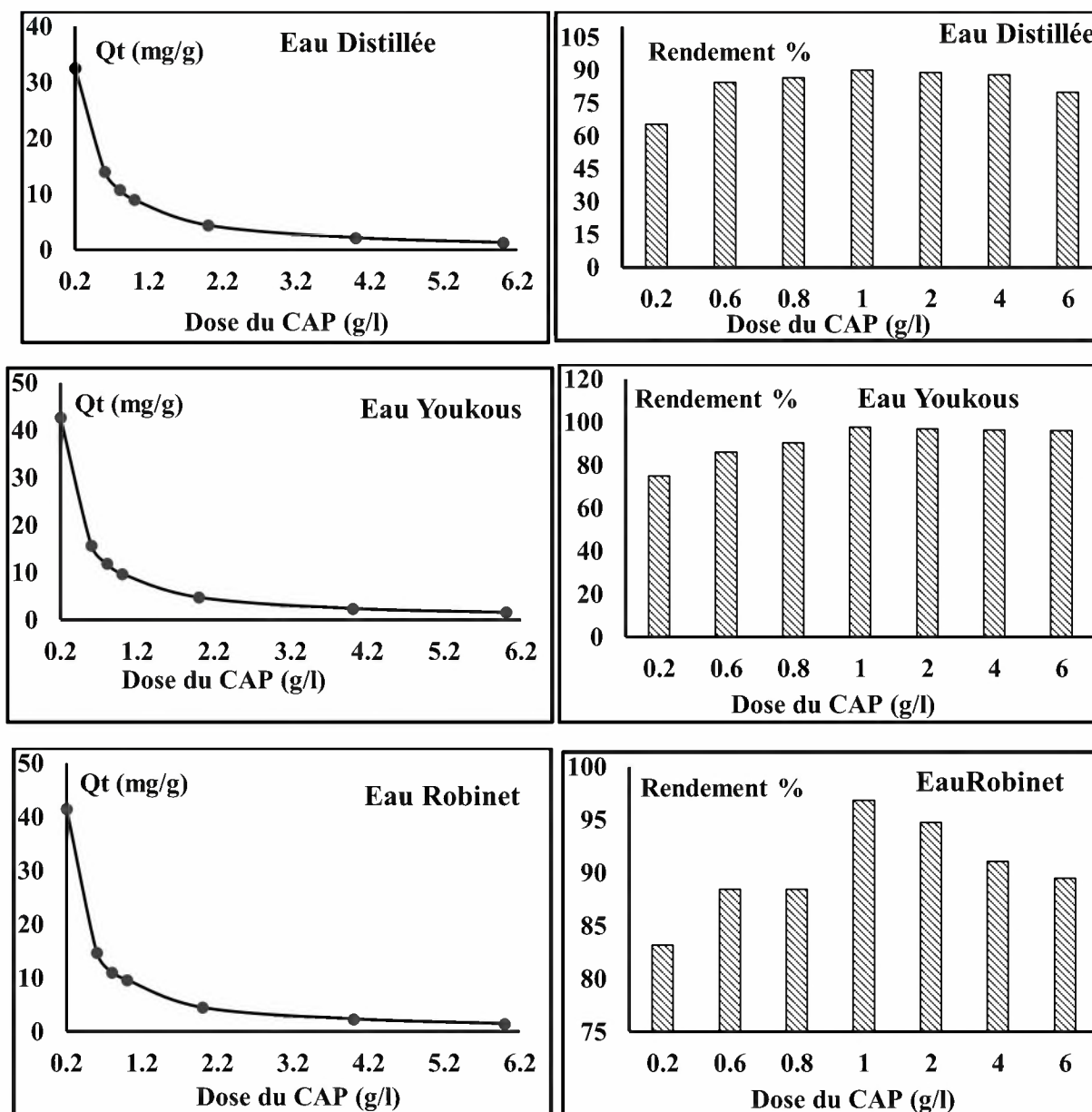


Figure 27 : Effet de la Variation de la masse du charbon actif en poudre sur l'élimination des substances humiques, $[HS]_0 = 10 \text{ mg/l}$.

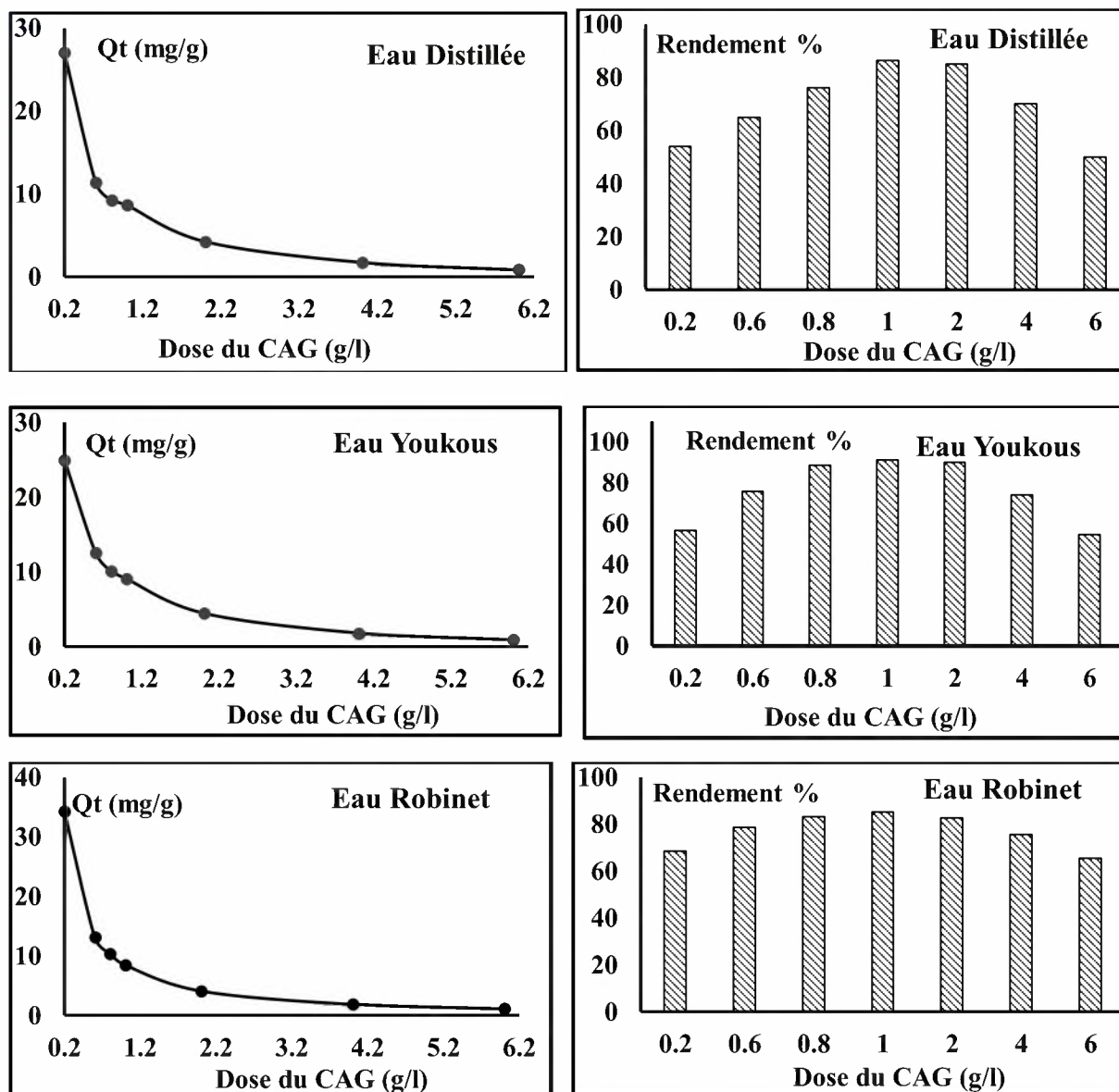


Figure 28 : Effet de la Variation de la masse du charbon actif en grains sur l'élimination des substances humiques, $[HS]_0 = 10 \text{ mg/l}$.

Les résultats que nous avons obtenus montrent que, les courbes représentent la même allure, aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains et dans les différents milieux de minéralisations variables testées, donc, nous pourrions dire que c'est le même phénomène qui apparue. Ces courbes mettent aussi en évidence que l'augmentation de la dose du charbon actif a entraîné une diminution de la capacité d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant, ce qui correspond à un rendement d'élimination des substances humiques assez importante, ce phénomène est apparu dans l'intervalle allant de 0,2 à 1 g/l du charbon. Ces résultats peuvent être attribués à l'accroissement de la surface disponible aux valeurs appliquées en adsorbant

(jusqu'à 1g). Dans cette phase, la masse du solide dans la solution est importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi. Par conséquent, la probabilité de rencontrer molécule-site augmente également, conduisant à une meilleure rétention.

Dans l'intervalle allant de 1 à 6 mg/l montre que, l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel influe inversement sur la capacité de rétention et par conséquent sur la quantité adsorbée des substances humiques. Autrement dit, une augmentation de la masse du support n'entraîne pas une amélioration dans le rendement de fixation de la matière organique. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'adsorption devient de plus en plus difficile au fur à mesure que la masse de l'adsorbant augmente, donc une désorption. Il est important de signaler que c'est le même phénomène qui apparut dans les travaux de *Guergazi et al., (2013b)* et *Hamzaoui (2017)*.

Il est intéressant de marquer, pour 1g/L du charbon actif (rendement optimal) la concentration résiduelle en substances humiques est très faible, elle varie de 0,232 à 0,9 mg/L en substances humiques respectivement pour le charbon actif en poudre et en grains. Ce résultat est très impertinent, il conduit à la réduction des composés organohalogénés en particulier les trihalométhanes lors de la chloration des eaux contenant les substances humiques. En se basant sur notre hypothèse, nous pourrions dire que la diminution de la matière organique de type humique précurseur de trihalométhanes conduit à la diminution de la quantité du chlore à introduire, ce qui se reflète directement sur la réduction de la formation des composés organohalogénés, en particulier les trihalométhanes ayant des effets néfastes sur la santé humaine (effet mutagène et cancérigène) (*Achour et Guergazi (2002)* et *Guergazi et al., (2013b)*).

En conséquence, notre hypothèse pourrait être confirmée par les travaux de *Bouillot et al., (1992)* ; *Guergazi et al., (2014)*, qui ont montré que l'élimination du carbone organique dissous biodégradable (CODB) (les substances humiques représentent une grande partie de CODB) par sur charbon actif en poudre et en grains mène à la diminution de la production de trihalométhanes.

Enfin, il est important de signaler que, l'ensemble de nos résultats sont comparables aux travaux récents, qui ont été réalisées au niveau du laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS) sur charbon actif par, *Yahiaoui (2015)* ; *Guergazi et al., (2013b)*,

Hamzaoui (2017) au cours de l'élimination de la matière organique de type humique et non humique sur charbon actif en poudre et en grains.

II.6. Étude de l'équilibre d'adsorption

II.6.1. Isotherme expérimentale d'adsorption des substances humiques

L'isotherme expérimentale de l'adsorption des substances humiques (figures 29 et 30) sur charbon actif en eau distillée, de Youkous et de Robinet est donnée par les courbes représentant la quantité adsorbée (Q_e) en fonction de la quantité du polluant en solution (C_e).

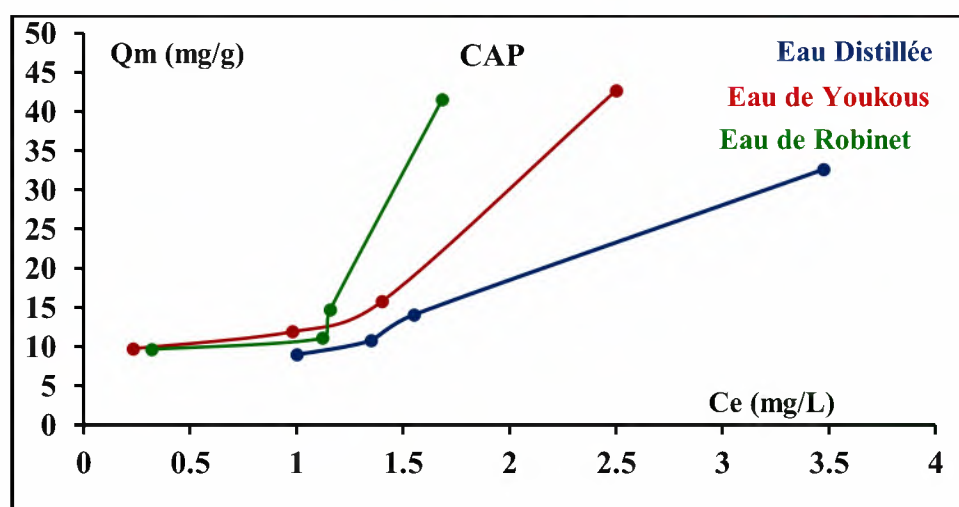


Figure 29: Isotherme expérimentale d'adsorption des substances humiques sur charbon actif en poudre dans les différents milieux testés ($[SH] = 10 \text{ mg/l}$)

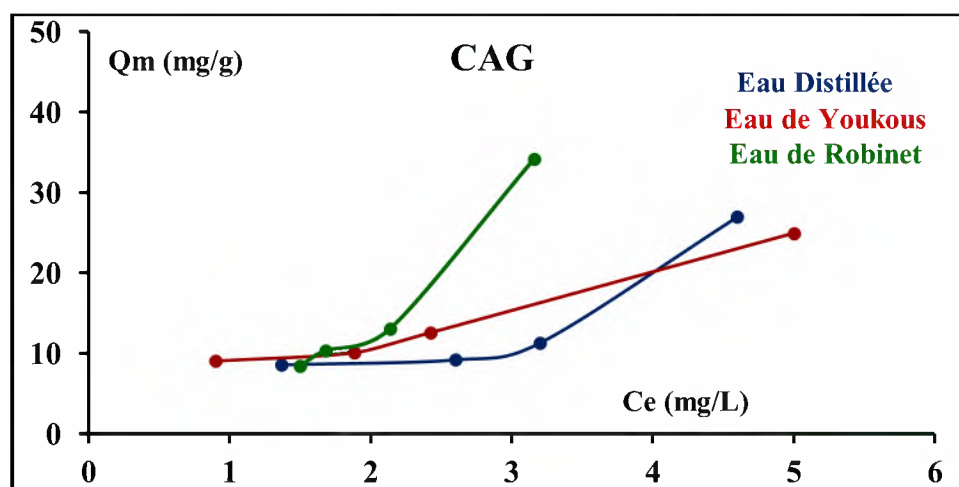


Figure 30: Isotherme expérimentale d'adsorption des substances humiques sur charbon actif en grains dans les différents milieux testés ($[SH] = 10 \text{ mg/l}$)

Les résultats obtenus ont montré que les courbes des figures 29 et 30 de l'isotherme expérimentale présentent la même allure. On constate que l'isotherme d'adsorption est de type I, caractéristique d'une adsorption de type monomoléculaire. Selon *Sun et Meunier, (2003)*, ce caractère indique que la surface essentiellement composée de micropore, qu'une fois remplie d'adsorbat a peu de surface externe disponible pour une adsorption supplémentaire.

II.6.2. Application des modèles de l'isotherme d'adsorption

Les résultats de la variation de la dose du charbon actif en poudre et en grains pour l'élimination de chaque des substances humiques dans les différents milieux de dilutions testés ont été exploités afin d'étudier l'équilibre d'adsorption.

Rappelant que plusieurs modèles théoriques d'adsorption ont été développés pour décrire la répartition du soluté entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Nos données expérimentales ont été calées sur deux modèles ; le modèle de Langmuir, de Freundlich. Les différentes hypothèses et les expressions des modèles étudiés ont été bien détaillées dans le chapitre II de la partie bibliographique.

Les équations de Langmuir et de Freundlich ont été utilisées sous leur forme linéarisée pour l'exploitation des isothermes d'adsorption. Rappelons que ces lois sont exprimées par :

Loi de Langmuir :

$$q = \frac{x}{m} = q_m \times \frac{b C_e}{1 + b C_e}$$

q_m est la capacité maximale d'adsorption (mg g⁻¹)

b : Constante liée à l'équilibre d'adsorption (mg⁻¹)

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre

Loi de Freundlich :

$$q = x/m = k. C_e^{1/n}$$

Où : k et n sont des constantes caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

q : Capacité maximale d'adsorption par unité de masse d'adsorbant (mg g⁻¹).

Ce : Concentration de la substance restée en solution à l'équilibre.

Les courbes de l'ajustement linéaire tracées selon le modèle de Langmuir et de Freundlich sont représentés sur les figures 31 et 31.

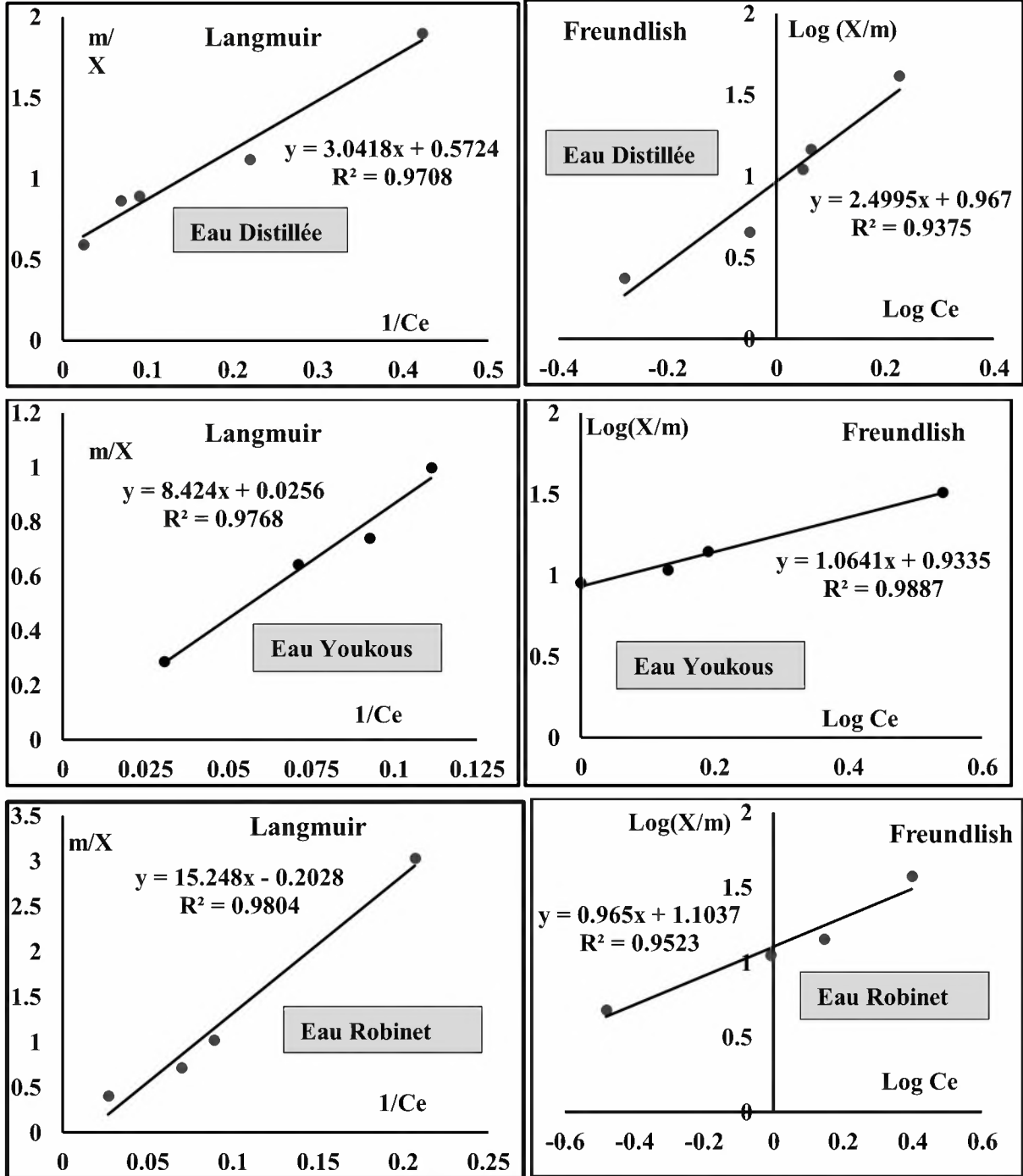


Figure 31: Isothermes de Langmuir et de Freundlich ([SH] = 10 mg/l ; [CAP]= variable)

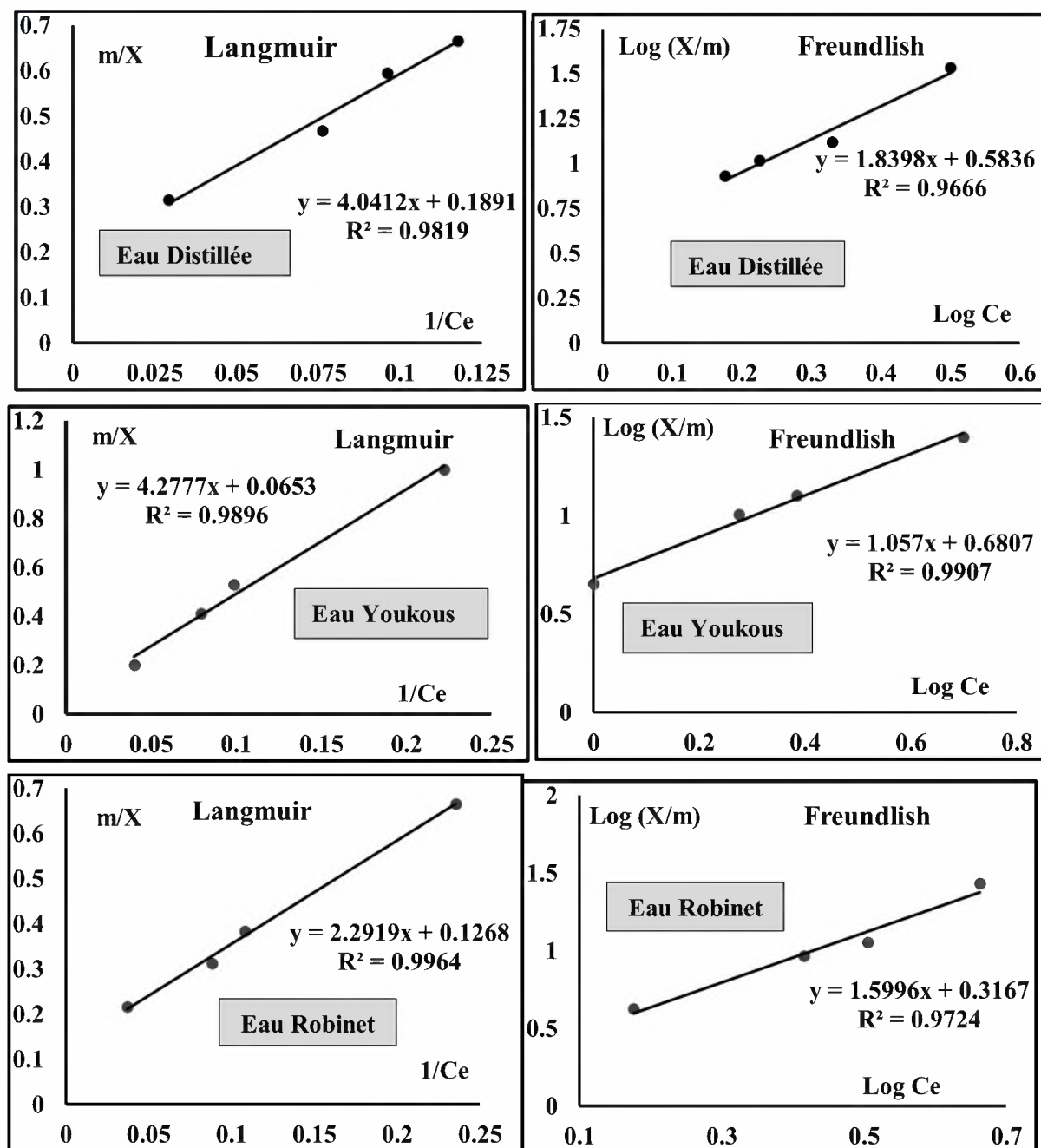


Figure 32: Isothermes de Langmuir et de Freundlich ($[SH] = 10 \text{ mg/l}$; $[CAG] = \text{variable}$)

Les tracés des isothermes montrent que ce sont des droites avec un coefficient de corrélation proche de 1, ce qui indique que les modèles de Freundlich et de Langmuir conviennent pour décrire la fixation des substances humiques aussi bien sur charbon actif en poudre que celui en grains et dans les différents milieux de dilutions testés et que la rétention des substances humiques obéit bien à un phénomène d'adsorption.

Les résultats de calcul des paramètres des modèles utilisés sont regroupés dans le tableau 18.

Tableau 18: Constantes de l'isotherme de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption des substances humiques sur charbon actif dans différents milieux de dilutions.

Milieux de dilution	Freundlich			Langmuir			
	n	k	r ²	q _m (mg/g)	b(l/mg)	R _L	r ²
	CAP						
Distillée	0,40	9,27	93,75	1,75	0,019	0,8403	97,08
Youkous	0,94	8,58	98,87	39,06	0,003	0,971	97,68
Robinet	1,036	12,697	95,23	4,93	0,013	0,885	98,04
	CAG						
Distillée	0,543	3,833	96,66	5,29	0,0468	0,6812	98,18
Youkous	0,946	4,794	99,07	15,32	0,0153	0,8673	98,96
Robinet	0,625	2,073	97,24	7,886	0,0553	0,644	99,64

Au regard des résultats obtenus, nous avons remarqué que les modèles étudiés peuvent être appliqués aux données expérimentales de l'adsorption des substances humiques par le charbon actif en poudre et en grains. L'ordre d'amélioration de la capacité maximale d'adsorption varie comme suit :

Pour le charbon actif en poudre :

$$q_m = 39,06 \text{ mg/g (Eau Youkous)} > q_m = 4,93 \text{ mg/g (Eau de Robinet)} > q_m = 1,75 \text{ mg/g (Eau Distillée)}$$

Pour le charbon actif en grains :

$$q_m = 15,32 \text{ mg/g (Eau de Youkous)} > q_m = 7,886 \text{ mg/g (Eau de Robinet)} > q_m = 5,29 \text{ mg/g (Eau Distillée)}$$

Les valeurs de la capacité d'adsorption calculées par l'équation de Langmuir varient dans le même ordre que les valeurs de la capacité expérimentales. De même, les valeurs du paramètre adimensionnel de Langmuir (R_L) sont entre 0 et 1 et les valeurs de l'exposant de Freundlich (n) oscillent entre 0 et 10. Ces résultats confirment que l'adsorption des substances humiques traitée est favorable.

Des résultats similaires pour q_m , R_L et n ont été trouvés par des travaux qui ont été effectués par *Leclerc (1995)*, *Ayele et al (1993)* et *Khirani (2007)*, *Yahiaoui (2015)*.

Ces mêmes auteurs ont confirmé que le modèle de Langmuir est le modèle le plus approprié pour décrire l'adsorption de la matière organique de type humique et non humique.

Sachant que :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

Avec, C_0 est la concentration initiale du substrat et que $0 \leq R_L \leq 1$

II .7. Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif d'étudier les performances du charbon actif en poudre et en grain dans l'adsorption des substances humiques.

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus ont bien enregistré que :

Le charbon actif que ce soit en poudre ou en grain a une très bonne aptitude à l'élimination des substances humiques. Mais, la bonne adsorption est obtenue avec le charbon actif en poudre. Le temps d'équilibre est plus au moins long et l'effet de la minéralisation n'apparue pas d'une manière agréable.

Pour les différents milieux testés ont bien montré qu'ils coïncident parfaitement avec le modèle de Fick, caractérisé par des bons coefficients de corrélation r^2 varient entre 74,37 % et 98,88%. Par application des modèles de la cinétique de Lagergren, pseudo premier ordre et pseudo-deuxième ordre, les résultats que nous avons trouvés ont montré que, l'équation de Lagergren pseudo-premier ordre n'est pas applicable dans notre cas, Mais l'équation de deuxième ordre a montré que le modèle de Lagergren est applicable pour nos résultats expérimentaux.

Des effets significatifs avec la variation de la masse du charbon, la teneur initiale de la matière organique testée et avec la variation du pH aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées ont été également observés lors de l'adsorption des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains et que l'élimination maximale obtenue avec l'ensemble des essais ne dépasse guère la capacité optimale d'élimination.

Cette dernière (capacité optimale) conduit à la réduction des composés organohalogénés en particulier les trihalométhanés ayant des effets néfastes sur la santé humaine (effet mutagène et cancérigène), lors de la chloration des eaux contenant les substances humiques.

Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus.

L'ensemble des résultats que nous avons enregistrés dans ce chapitre ont été confirmés par plusieurs travaux cités dans notre discussion.

- Aarfane, Salhi, A., El Krati, A., Tahiri, M. S., Monkade, S. M., Lhadi, M., E.K & Bensitel, M. (2014).** *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers.* *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (6), 1927-1939 P.
- Achour, S. (2001).** *Incidence des procédés de chloration, de la floculation et d'adsorption sur l'évolution de l'organe organique et des minéraux des eaux naturelles, thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tizi-Ouzou.*
- Amimeur, D. (2012).** *Elimination de la matière organique des eaux de surface par adsorption sur différents matériaux. Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Bejaia, Algérie.*
- Arris, S. (2008).** *Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales. Thèse de doctorat, Université de Constantine. Algérie.*
- Ayele, J., Fabre, B. & Mazet, M. (1990).** *Obtention de substances humiques à partir de différentes sources. Extraction au tétrahydrofurane.* *Environ. Technol.*, 11, 555-564.
- Blacke, G. U., Kulikova, N. A., Hesse, S., Kopinke, F. D., Perminova, I. V & Frimmel, F.H. (2002).** *Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features,* *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 66, 1805-1812.
- Bouchemal, F. (2007).** *Possibilités de rétention de la tyrosine sur différents adsorbants. Thèse de Magister, Université de Biskra.*
- Bouchemal, F. & Achour, S. (2015).** *Qualité physico-chimique et paramètres de pollution des eaux souterraines de la région de Biskra, LARHYSS Journal, Editeur Laboratoire LARHYSS, (22), 197-212 P.*
- Bouillot, P., Roustan, J. L., Albagnac, G. & Cadet, J. L. (1992).** *Biological nitrification kinetics at low temperature in a drinking-water production plant.* *Water Supply* 10, 137–153.
- Gherbi, N. (2008).** *Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de Constantine. Algérie.*
- Guergazi S., Amimeur D. & Achour S. (2013a).** *Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite, Larhyss Journal, Editeur Laboratoire LARHYSS, n°13, 125-137 P.*
- Guergazi, S., Yahiaoui, K., & Achour, S. (2013b).** *Élimination des substances humiques en présence de l'histidine et la tyrosine par adsorption, Courrier du Savoir Scientifique et Technique, (17), Université de Biskra, 25-31P.*
- Guergazi, S., Yahiaoui, K., Achour, S., (2014).** *Incidence of Adsorption Process on the Reduction of Trihalomethanes Precursory in Algerian Surface Water journal of Advanced Materials Research. DOI.10.4028/www.scientific.net/AMR.Vols 1065-1069, pp. 3065-3070.*
- Hamzaoui, S. (2017).** *Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif ; Thèse de Doctorat, en Hydraulique Université de Biskra, Algérie.*
- Ho, Y.S. & Mckay, G., (1998).** *Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Trans IChemE, Vol 76 (Part B), 332-340 P.*
- Ho, Y.S., Chiu, W.T. & Wang, C.C. (2005).** *Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. Bioresource Technology, 96, 1285–1291P.*
- Ho, Y.S., NgJ, Y. & Mckay, G., (2000).** *Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. Separation and purification methods, Vol. 29 (2),.189-232 P.*
- Ho, Y.S., NgJ, Y. & Mckay, G. (2000).** *Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. Separation and purification methods, Vol. 29 (2), 189-232 P.*

- Khirani, S. (2007).** *Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France.*
- Lagergren, S. (1898).** *About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24 (4): 1-39 P.*
- Leclerc, V., (1995).** *Etude de la co-adsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbons actifs, Thèse de doctorat, Université de Limoges, N° d'ordre 28, France.*
- Li, F., Yuasa, A., Ebie, K., Azuma, Y., Hagishita, T. & Matsui, Y. (2002).** *Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis, Wat. Res., 36, 18, 4592-4604.*
- Masmoudi, T. (2014).** *Etude de l'incidence de la présence simultanée de la cytosine et de la caféine au cours de la chloration et de l'adsorption sur charbon actif des substances humiques en eaux minéralisées, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.*
- Oliveira, T.F. (2011).** *Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat. Université d'Orleans. France.*
- Ouakouak, A. (2017).** *Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux ; Thèse de Doctorat en Sciences Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.*
- Robert, L. (1989).** *Opérations unitaires, techniques de l'ingénieur, traité génie et procédés chimiques, Ed Techniques de l'ingénieur J3.*
- Sun, L.M. & Meunier, F. (2003).** *Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730-1, P1-16.*
- Weber, J.R. & Morris, J.C. (1963).** *Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of Sanitary Engineering Division, 89 (SA2), 31.*
- Yahiaoui, K., (2015).** *Incidence de la présence simultanée de la minéralisation et de la matière organique azotée sur la combinaison chloration/adsorption des substances humiques sur charbon actif. Application à des eaux de surface. Thèse de Doctorat en Sciences Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.*

Chapitre III :

**Possibilité d'élimination des substances
humiques en présence des métaux
lourds par adsorption sur charbon
actif**

III.1. Introduction

Ce chapitre présente l'exploitation et la discussion des résultats expérimentaux concernant l'étude de la possibilité d'éliminer une matière organique commerciale reconnue sous la nomination des substances humiques sur charbon actif en poudre en présence individuellement des métaux lourds à savoir le plomb, le cuivre et le zinc. Différents milieux de minéralisation variable ont été testés. Ces milieux sont initialement dépourvus de toute trace de matière organique et métaux lourds.

Pour aboutir à notre objectif, nous avons testés deux charbons actifs commercialisés de caractéristiques granulométriques et surface spécifique différentes ont été utilisés à savoir le charbon actif en poudre (CAP) et celui en grains (CAG). Ainsi que, différents paramètres réactionnels sont pris en considération tels que la cinétique d'adsorption, l'effet du pH de traitement, et de la teneur initiale en substances humiques, ainsi que la dose de chaque charbon actif. De même, plusieurs modèles étudiant la cinétique et l'équilibre d'adsorption seront appliqués afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

III.2. Cinétique d'adsorption des substances humiques en présence des métaux lourds sur charbon actif dans différents milieux de dilution

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que, pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible et /ou à la capacité maximale d'adsorption.

Pour mieux caractériser puis comparer l'efficacité des deux adsorbants étudiés, la modélisation de la cinétique d'adsorption des substances humiques en présence du cuivre, zinc et plomb sur les deux supports est réalisée.

III.2.1. Evolution de la capacité d'adsorption des substances humiques en fonction de la variation du temps d'agitation

L'étude de l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction de la variation du temps d'agitation a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbant choisi, depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre statique. De ce fait et sans ajustement du pH,

nous avons suivi l'évolution de la capacité d'adsorption des substances humiques en fonction du temps de contact (5 minutes à 5 heures) pour les solutions synthétiques d'eau distillée et d'eaux minéralisées contenant initialement 10 mg/l de substances humiques et 5 mg/L du métal à savoir le plomb (Pb), cuivre (Cu) et le zinc (Zn). La dose du charbon actif en poudre et en grains introduit est de 1g/L. La figure 33 représente la quantité des substances humiques adsorbé en fonction du temps d'agitation en présence des métaux lourds et dans les différents milieux de dilution que nous avons testés. Tandis que, la figure 34 représente les rendements d'élimination des substances humiques.

Les figures 33 et 34 montrent d'une part que, l'adsorption des substances humiques en présence individuellement des métaux lourds (plomb, cuivre et zinc) a évoluée lentement avec le temps d'agitation. Le maximum de rétention a été atteint après 4 heures de contact pour le charbon actif en poudre et après 5 heures pour celui en grains aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. De plus, la quantité maximale de substances humiques adsorbées Q_t (mg/g) en présence du zinc en eau de Youkous était de 9,20 et 8,60 mg/g pour le CAP et le CAG respectivement. Ces capacités correspondent à des rendements de 92,06% et de 87,28%. Au-delà du temps d'équilibre, une légère diminution du rendement est apparue pour le CAP. D'autre part, le CAP présente la meilleure affinité vis-à-vis des substances humiques en présence des métaux lourds. Ceci peut être interprété par, la plus grande surface spécifique du charbon actif en poudre ($658 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport à celui en grains ($550 \text{ m}^2/\text{g}$).

Les résultats optima des essais d'adsorption des substances humiques en présence individuellement du Pb(II), Cu(II) et du Zn(II) sur le CAP et le CAG en eau distillée et en eaux minéralisées sont récapitulés dans le tableau 19.

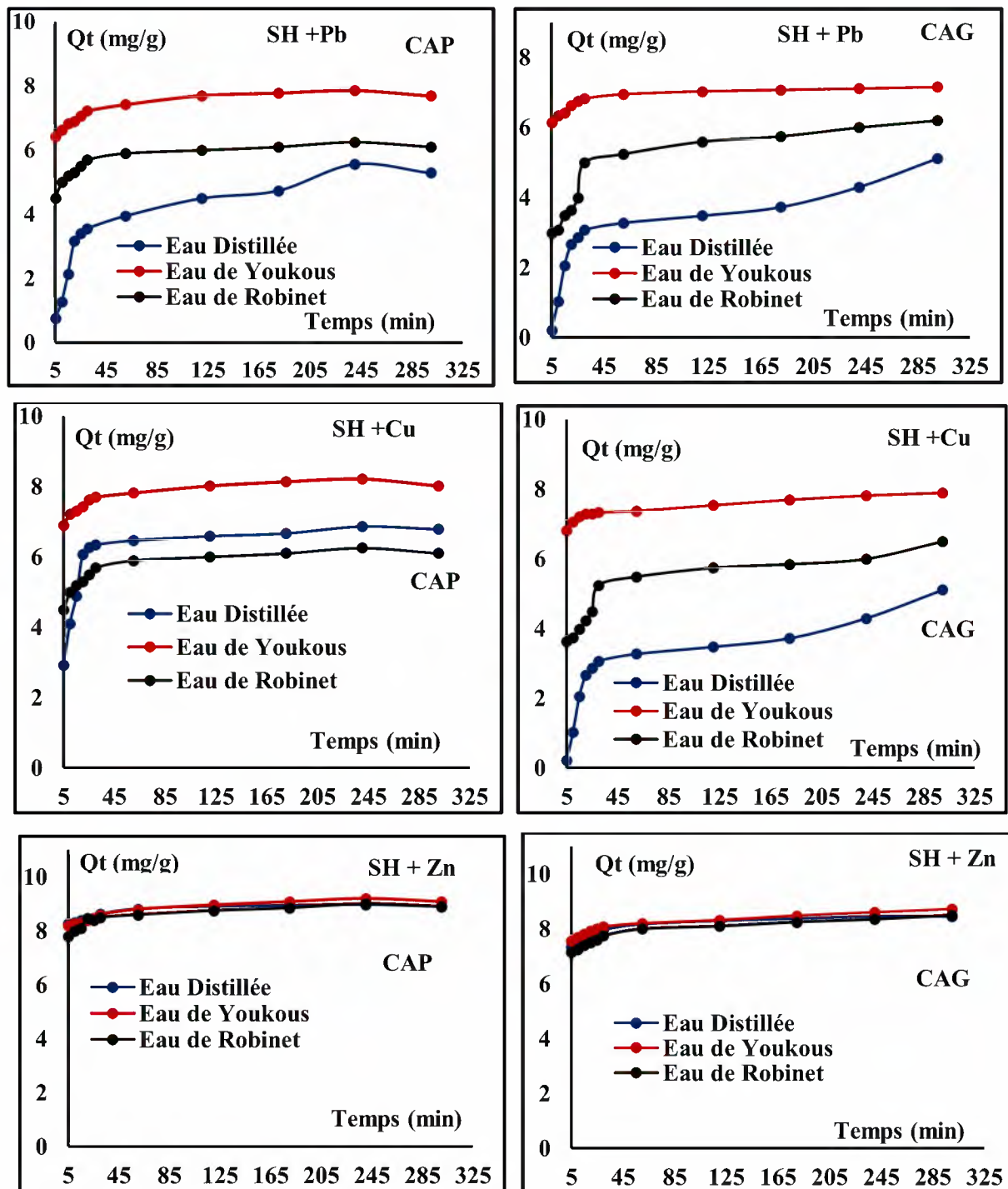


Figure 33 : Evolution de la capacité d'adsorption des substances humiques en présence des métaux lourds (Pb, Cu et Zn) sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG) en eau distillée et en eaux minéralisées ($[SH] = 10 \text{ mg/l}$; $[Pb] = [Cu] = [Zn] = 5 \text{ mg/L}$; $[CAP] = [CAG] = 1 \text{ g/l}$).

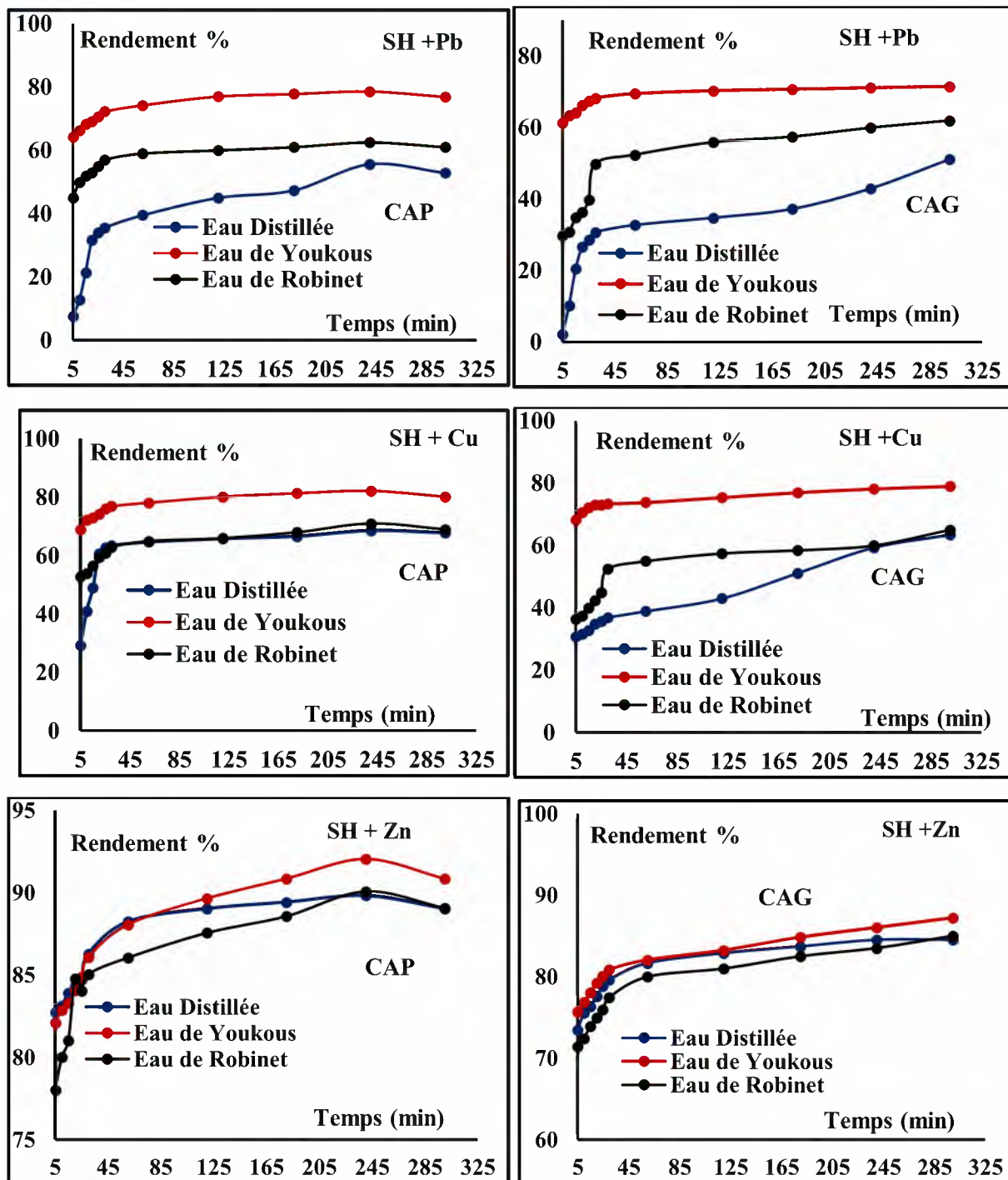


Figure 34 : Evolution des rendements d'élimination des substances humiques en présence des métaux lourds (Pb, Cu et Zn) sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG) en eau distillée et en eaux minéralisées ([SH] = 10 mg/l; [Pb] = [Cu] = [Zn] = 5 mg/L; [CAP] = [CAG] = 1g/l).

Tableau 19 : Rendement maxima (R%), capacité maximale d'adsorption et temps d'équilibre dans les différents milieux de dilutions. ([SH] = 10 mg/l; [Pb] = [Cu] = [Zn] = 5 mg/L; [CAP] = [CAG] = 1g/l).

Milieu de dilution	CAP			CAG		
	R%	Qt (mg/g)	Temps d'équilibre (heures)	R%	Qt (mg/g)	Temps d'équilibre (heures)
Substances humiques + Plomb (Pb)						
Eau Distillée	55,59	5,56	4	51,10	5,10	5
Eau Youkous	78,51	7,85		71,51	7,15	
Eau Robinet	62,44	6,24		61,92	6,19	
Substances humiques + Cuivre (Cu)						
Eau Distillée	68,58	6,85	4	63,34	6,33	5
Eau Youkous	82,10	8,21		78,91	7,89	
Eau Robinet	70,99	7,10		64,96	6,50	
Substances humiques + Zinc (Zn)						
Eau Distillée	89,85	8,98	4	84,57	8,457	5
Eau Youkous	92,06	9,2		87,30	8,73	
Eau Robinet	90,09	9,01		85,06	8,506	

A travers nos résultats (tableau 19) on observe que :

- Quel que soit le milieu de dilution, le pourcentage d'élimination des substances humiques en présence des métaux lourds dépasse les 50% aussi bien pour le charbon actif en poudre qu'en grains, bien que le temps d'équilibre est assez long.
- Les bons rendements sont obtenus respectivement dans l'eau de Youkous, eau faiblement minéralisée et celle de l'eau de robinet fortement minéralisée en comparaison avec l'eau distillée. Donc, l'ordre de l'élimination des substances humiques en présence des métaux lourds dans les différents milieux de dilution est comme suit :

- *L'ordre en fonction de la minéralisation des eaux*

Rendement eau de Youkous > Rendement eau de Robinet > Rendement eau Distillée

Ceci pourrait être corrélable à la présence dans les eaux minéralisées des éléments minéraux ayant pour rôle d'activer la rétention des substances humiques quelque soient la nature du métal. Cette hypothèse pourrait être confirmée par les travaux qui ont été réalisés par **Guergazi et al., (2013) Yahiaoui (2015) et Hamzaoui (2017)** qui ont bien suggéré que la minéralisation du milieu a une influence notable sur les procédés de traitement soit globalement soit par le biais des éléments minéraux en présence.

- *L'ordre en fonction de la nature du métal*

$$\text{Rendement SH +Zn} > \text{Rendement SH +Cu} > \text{Rendement SH +Pb}$$

Nos résultats ont montré que les bons rendements sont obtenus en présence du zinc. Selon *Hatira (1987)*, le cuivre et le plomb sont plus complexables que le zinc avec la matière organique macromoléculaire. Dans ce cas, nous pourrions dire peut-être que l'affinité des substances humiques en présence du cuivre et du plomb vis-à-vis au phénomène d'adsorption sur charbon actif est plus prépondérantes par rapport au zinc.

Cependant, il est important de signaler que, pour faire une interprétation mécanistique de nos résultats analytiques, ils s'avèrent actuellement difficile, car les nombreux chercheurs (*Abollino et al., 2003 ; Li et al., 2010 ; Xiu et al., 2012*) se sont intéressés à l'élimination des métaux lourds par adsorption en présence de la matière organique que ce soit humique ou non humique.

A ce moment, et pour mieux comprendre ce phénomène il nous a paru utile de comparer nos présents résultats avec les résultats expérimentaux que nous avons obtenus dans le chapitre II (partie expérimentale) au cours de l'adsorption des substances humiques seuls (sans présence des métaux lourds) sur charbon actif en poudre et en grains. Le tableau 20 présente ces résultats, sachant que nous avons considérés les mêmes milieux de dilution et les mêmes conditions opératoires.

Tableau 20: Résultats optima des rendements optima et de temps d'équilibre d'élimination des substances humiques exempte du cuivre, zinc et plomb sur charbon actif

Milieux de dilutions	CAP		CAG	
	Rendement %	Temps d'équilibre (min)	Rendement %	Temps d'équilibre (min)
Eau distillée	90,0	180	89,0	120
Eau de Youkous	98,6	120	91,0	180
Eau de Robinet	96,30	40	85,0	180

A travers nos résultats, nous pourrions dire, qu'en présences des métaux lourds, l'adsorption des substances humiques en particulier en présence du cuivre, du plomb et du zinc est plus au moins perturbée.

En présence du plomb et du cuivre nous avons constaté qu'une diminution de la capacité d'adsorption des substances humiques oscille entre de 16,50 à 33,86% sur charbon actif en poudre et de 19,69 à 38,90% sur charbon actif en grains. Cette diminution pourrait être provenir d'une part, à la diminution de la tension superficielle de la suspension, ce qui provoquerait une meilleure solvatation des substances humiques (*Black et al., 2002*). Donc, la complexation du cuivre et du plomb aux substances humiques et /ou la compétition de l'ensemble sur les mêmes sites d'adsorption, réduit la possibilité des rétentions des substances humiques.

En présence du zinc, la perturbation du mécanisme d'adsorption des substances humiques n'est pas remarquable, parce que la diminution des rendements d'élimination varie de 0,15 à 6,54 % sur charbon actif en poudre et de 4,94 à 13,54% sur charbon actif en grains. Notre résultat peut être lié aux résultats des travaux de certains chercheurs (*Cavallaro et McBride, 1984*) ont enregistré que le zinc ne se complexe pas avec la matière organique et que le principal mode de rétention du zinc dans le sol est l'échange ionique.

Nous pouvons dire aussi que l'équilibre est atteint pendant un temps suffisamment long, la variation est de 60 à 200 minutes pour le CAP et de 120 à 180 minutes pour le CAG. Ce qui traduit automatiquement à la diminution de la vitesse de réaction.

Cependant, il est important de signaler que l'ensemble de nos résultats rejoignent les résultats qui ont été obtenus par *Yahiaoui (2010) et Amimeur (2012)* au cours de l'adsorption des eaux de surface caractérisée par une matrice complexe de composés minéraux et organique en particulier de type humique par différents adsorbants, ou ils ont indiqué que l'origine et la nature de la matière humique, la granulométrie et la distribution des pores des adsorbants ainsi que les caractéristiques physico-chimiques du milieu affectent d'une manière significative les rendements d'élimination des substances humiques.

De même, *Blacke et al., (2002)*, ont montré que l'adsorption des composés organiques telles que les substances humiques dépendraient non seulement de leur affinité vis-à-vis de l'adsorbant, mais également des interactions avec le solvant lui-même.

III.2.2. Etude de la cinétique

Rappelant que le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes qui déterminent la vitesse globale du processus (*Sahel et Ferrandon-Dusart, 1993*).

Le transfert de masse externe, impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbât au travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant ;

- Le transfert de masse interne, qui implique la pénétration de l'adsorbât dans le système poreux de l'adsorbant ;
- L'adsorption proprement dite.

A ce moment, l'étude de la cinétique d'adsorption des substances humiques en présence du zinc, cuivre et plomb a permis le calcul de quelques paramètres cinétiques caractéristiques du processus d'adsorption à savoir les vitesses d'adsorption, les constantes de diffusion ainsi que les quantités adsorbées à l'équilibre. Ces paramètres sont basés sur les modèles suivants :

- Modèle de pseudo-premier ordre (*Modèle de Lagergren, 1898*)
- Modèle de pseudo-second ordre (*Blanchard et al., 1984*)
- Modèle de la diffusion intra-particulaire (*Weber et Morris, 1963*)

III.2.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Comme nous l'avons exposé dans la partie bibliographique, ce modèle s'exprime selon la forme suivante (*Ho et al., 2000*):

$$\log (Q_e - Q_t) = \log (Q_e) - \frac{K_1 \cdot t}{2,303}$$

K_1 : constante de vitesse de Lagergren pour une cinétique du pseudo premier ordre ($\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$).

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

C_0 : Concentration initiale (mg/L).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L).

C : Concentration résiduelle au temps t_i (mg/L).

t : Temps (min).

Les valeurs de K_1 et Q_e ont été déterminées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe qui représente $\log(Q_e - Q_t)$ par rapport à t (figures 35,36 et 37), et sont regroupées dans le tableau 21 avec le coefficient de corrélation de l'ajustement linéaire R^2 .

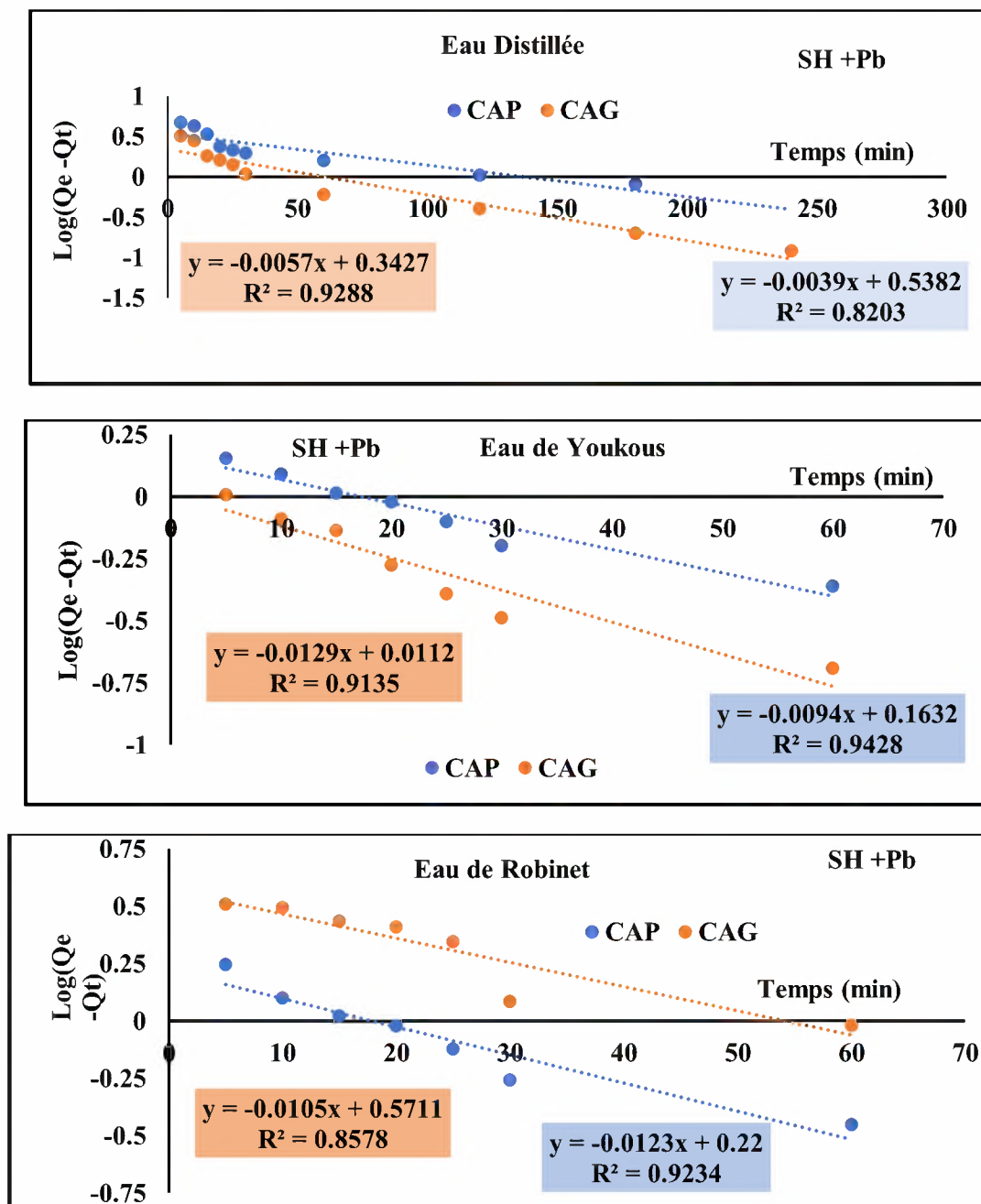


Figure 35 : Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution ($[SH] = 10 \text{ mg/l}$; $[Pb] = 5 \text{ mg/l}$; $[CAP] = [CAG] = 1 \text{ g/l}$).

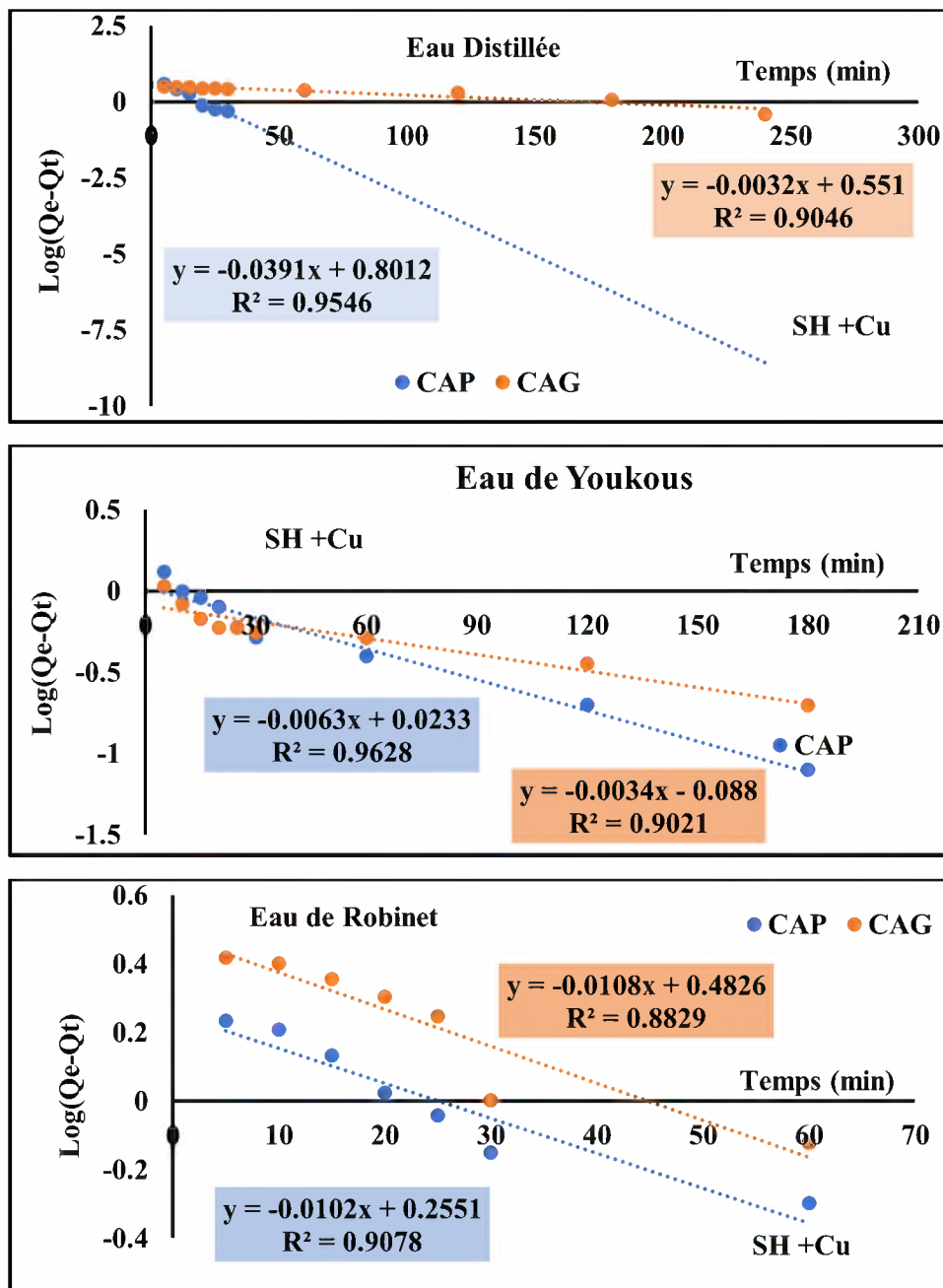


Figure 36 : Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption des substances humiques en présence du Cuivre sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution ($[\text{SH}] = 10 \text{ mg/l}$; $[\text{Cu}] = 5 \text{ mg/l}$; $[\text{CAP}] = [\text{CAG}] = 1 \text{ g/l}$).

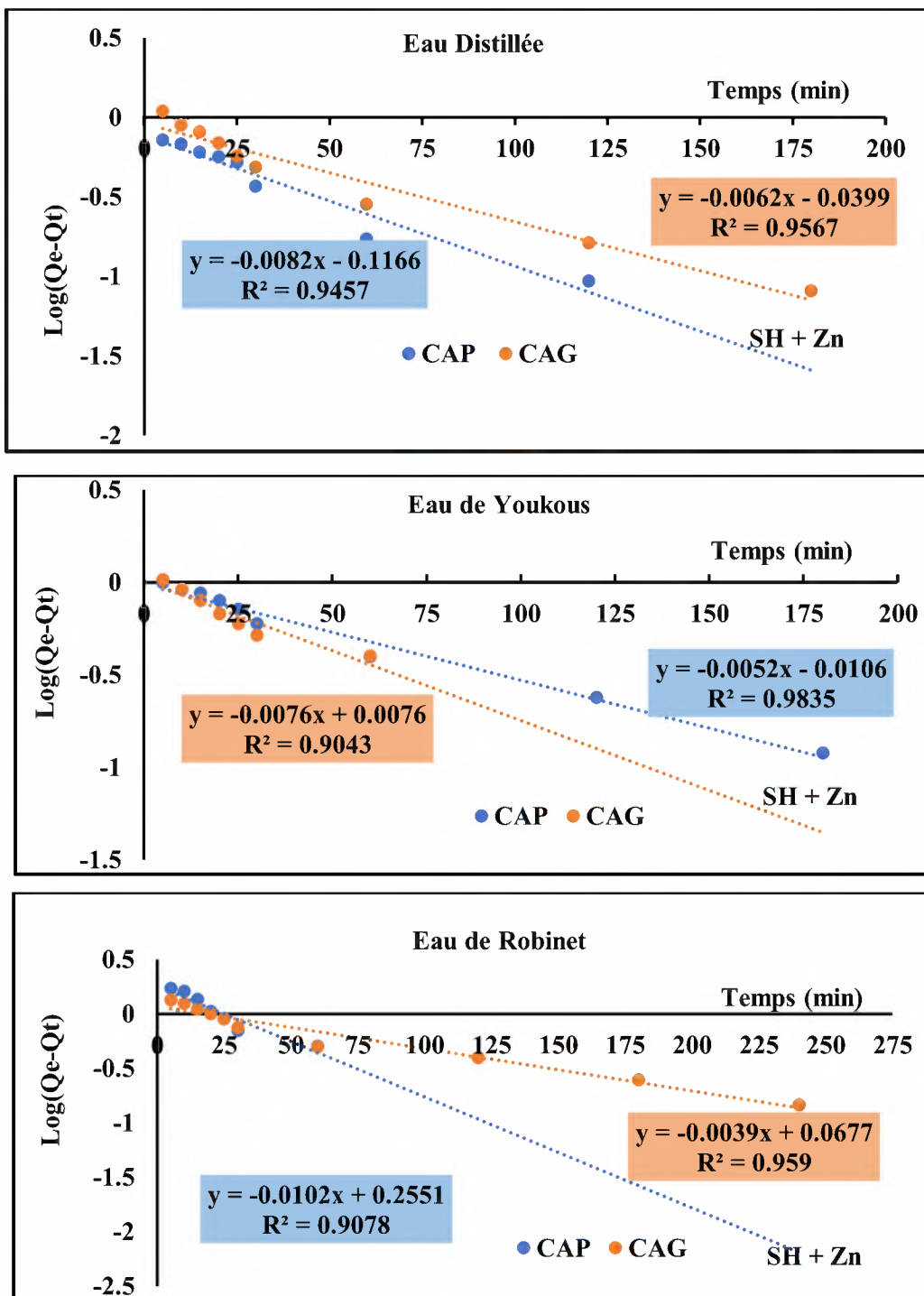


Figure 37 : Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption des substances humiques en présence du Zinc sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution ([SH] = 10 mg/L; [Zn] = 5 mg/L; [CAP] =[CAG] =1g/L).

Tableau 21: Les constantes de la cinétique selon le pseudo-premier ordre des substances humiques en présence des métaux lourds dans des milieux de minéralisation variable.

<i>Paramètres</i>	<i>Q_{e exp}</i> <i>(mg/g)</i>	<i>Q_{e cal}</i> <i>(mg/g)</i>	<i>K₁</i> <i>(l.min⁻¹)</i>	<i>R²%</i>	<i>Q_{e exp}</i> <i>(mg/g)</i>	<i>Q_{e cal}</i> <i>(mg/g)</i>	<i>K₁</i> <i>(l.min⁻¹)</i>	<i>R²%</i>
<i>Adsorbants</i>	CAP				CAG			
<i>Substances Humiques + Plomb</i>								
<i>Eau distillée</i>	5,56	3,453	111,3375	82,3	5,11	2,20	76,17829	92,88
<i>Eau de Youkous</i>	7,8517	1,456	46,19322	94,28	7,151	1,026	33,66017	91,35
<i>Eau de Robinet</i>	6,2443	1,66	35,30213	93,4	6,2	3,725	41,35393	85,78
<i>Substances Humiques + Cuivre</i>								
<i>Eau distillée</i>	6,8585	6,33	11,10527	95,46	6,335	3,556	135,6926	90,46
<i>Eau de Youkous</i>	8,21	1,055	68,92321	96,28	7,89	1,456	12,77106	90,21
<i>Eau de Robinet</i>	7	1,66	42,57022	90,78	6,5	3,04	40,20521	88,29
<i>Substances Humiques + Zinc</i>								
<i>Eau distillée</i>	9	1,308	52,953	94,57	8,457	1,096	70,03487	95,67
<i>Eau de Youkous</i>	9,206	1,025	83,503	98,35	8,6	1,017	57,13371	90,43
<i>Eau de Robinet</i>	7	1,799	42,57	90,78	8,5	1,168	111,3374	95,59

Les résultats de l'application du modèle de pseudo premier ordre (tableau 21) montrent qu'il y'a des bons coefficients de corrélations (R²) qui dépassent tous les 70%. Les valeurs théoriques de la quantité adsorbée (Q_{e cal}) obtenus à partir de l'équation pseudo premier ordre sont très loin de celles expérimentales. Ce qui nous permet de suggérer que l'adsorption des substances humiques en présence des métaux lourds sur charbon actif en poudre et en grains ne représente pas le processus cinétique du pseudo-premier ordre.

III.2.2.2. Modèle de pseudo-second ordre

Parallèlement au modèle de pseudo- premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption et il s'exprime selon l'équation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

K₂: Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo- second ordre (l.min⁻¹).

Q_e: La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Q_t: La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

t: Temps (min).

Les paramètres cinétiques pour ce modèle (K_2 , Q_e) ont été déterminés par le traçage de la courbe t/Q en fonction du temps. Les courbes d'ajustement sont représentées dans les figures 38, 39 et 40 et les résultats de calcul sont regroupés dans le tableau 22.

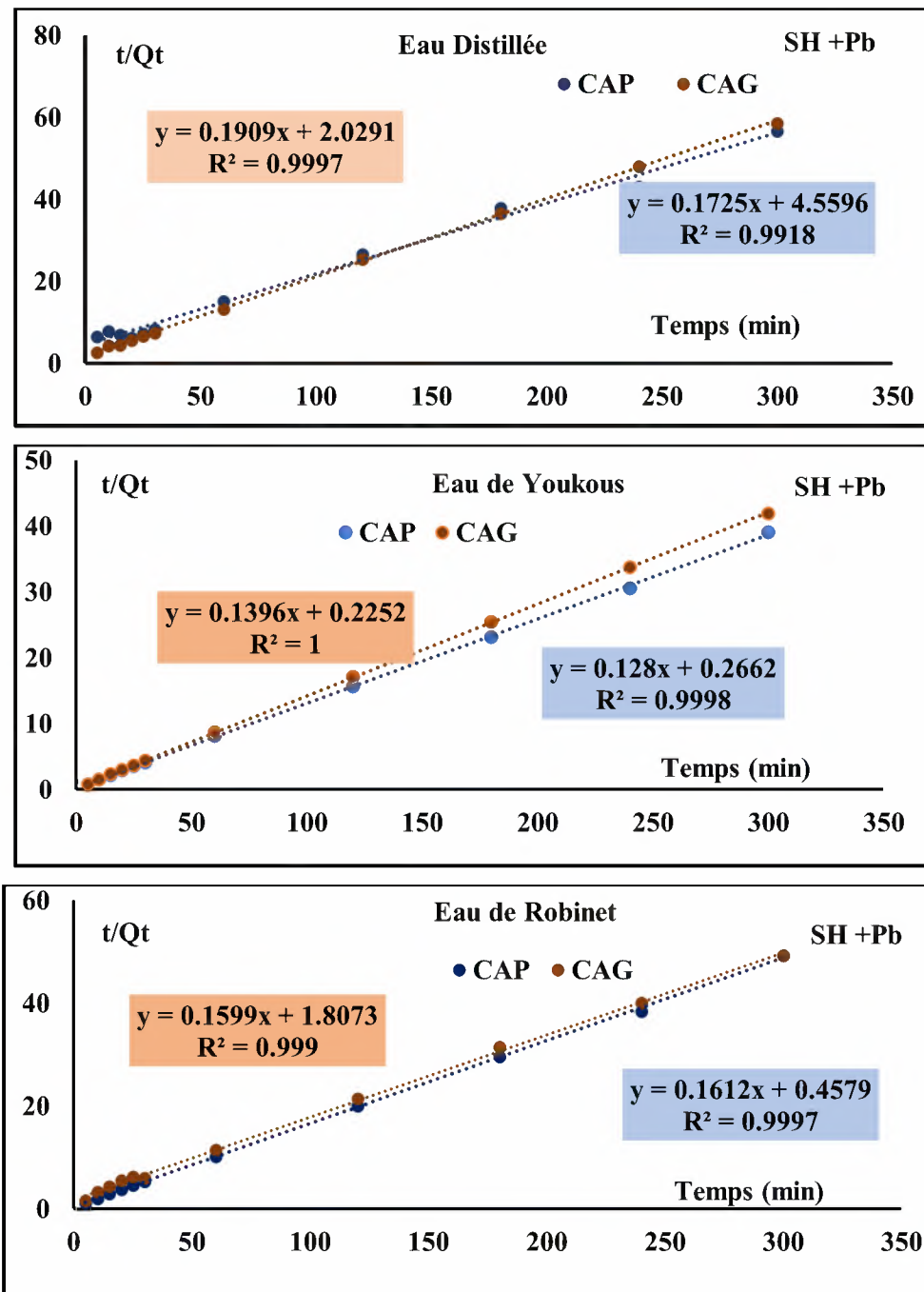


Figure 38 : Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution ($[SH] = 10 \text{ mg/l}$; $[Pb] = 5 \text{ mg/l}$; $[CAP] = [CAG] = 1 \text{ g/l}$).

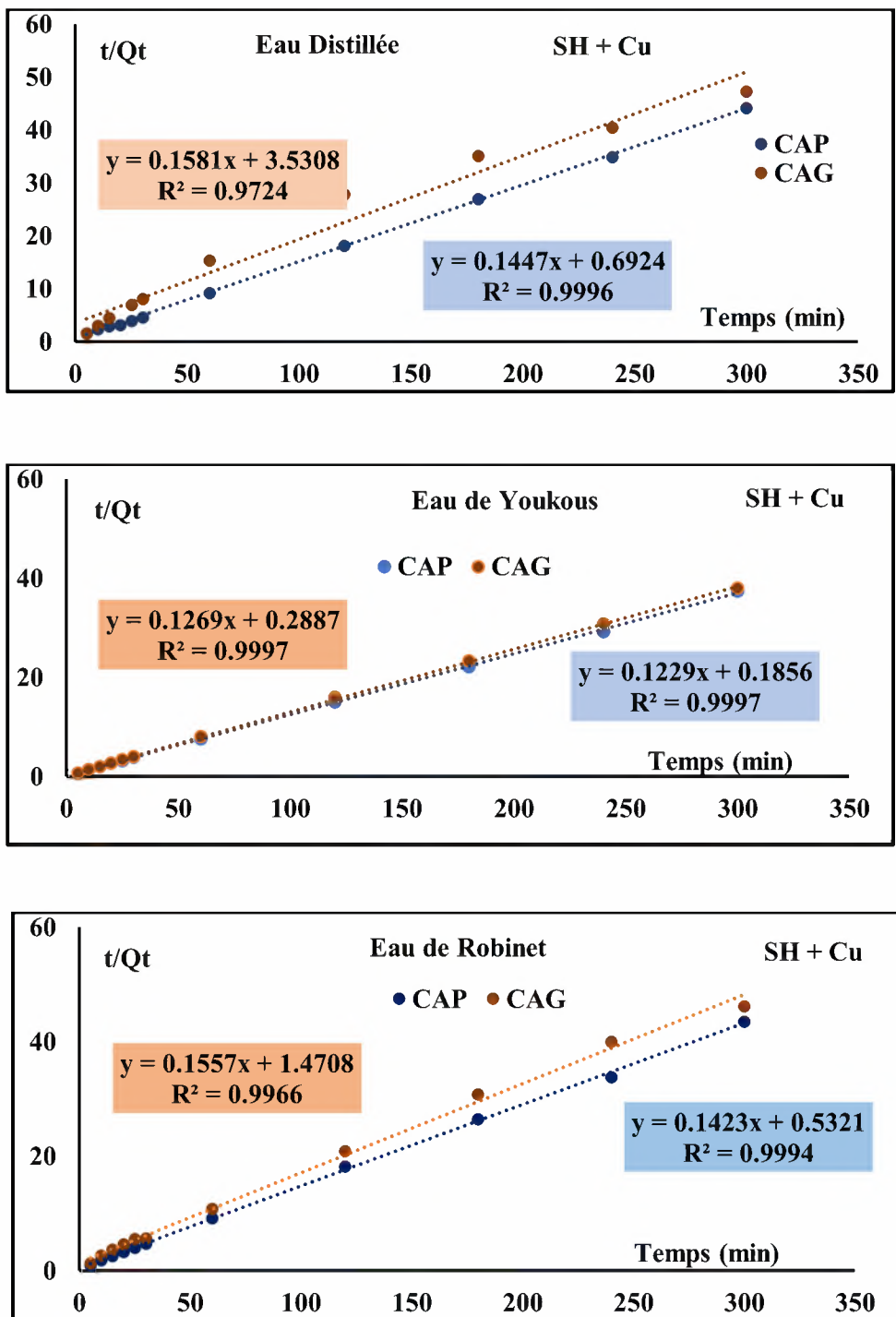


Figure 39 : Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption des substances humiques en présence du Cuivre sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution ([SH] = 10 mg/l; [Cu] = 5 mg/l; [CAP] = [CAG] = 1g/l).

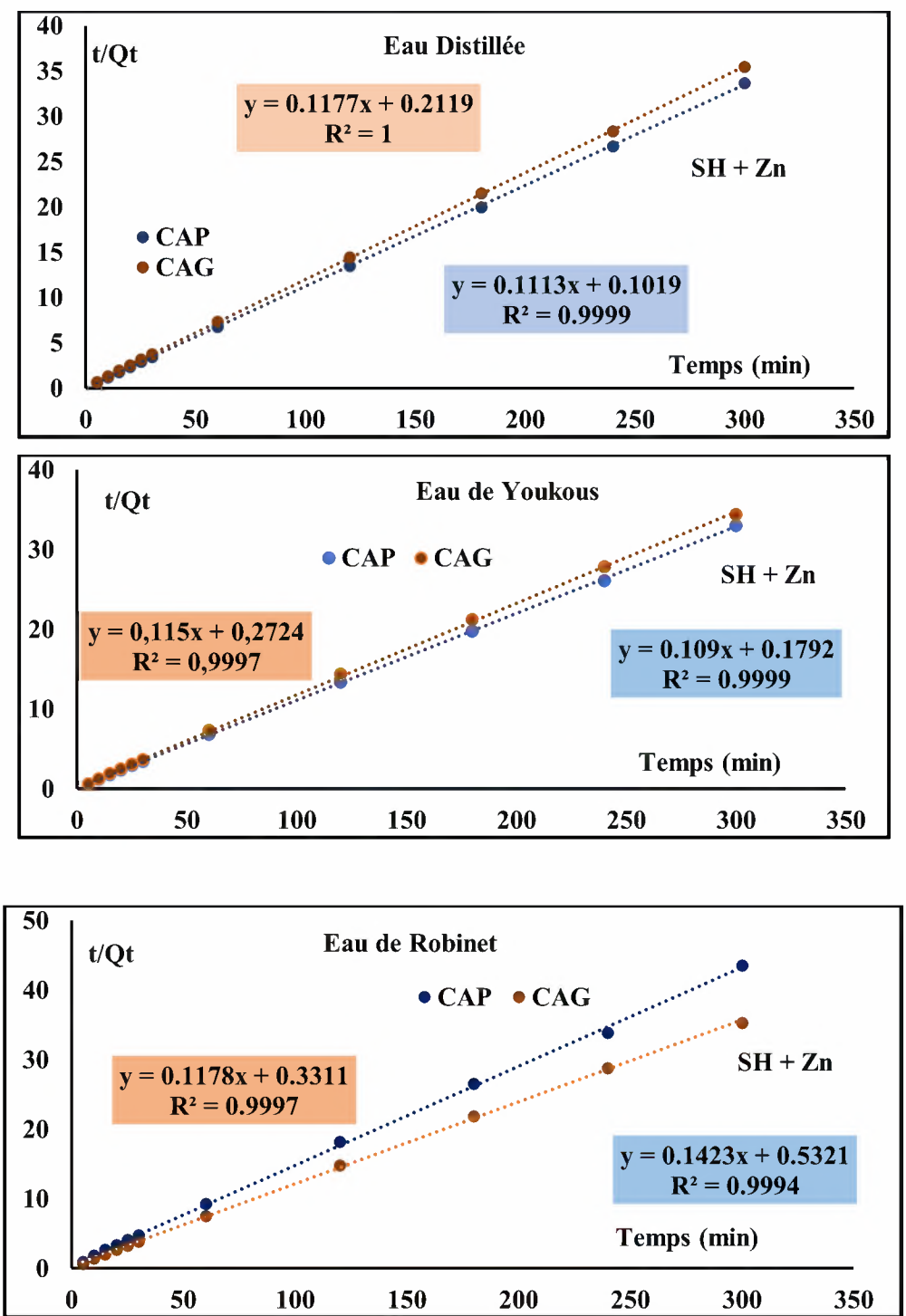


Figure 40 : Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption des substances humiques en présence du Zinc sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution ([SH] = 10 mg/l; [Zn] = 5 mg/l; [CAP] =[CAG] =1g/l).

Tableau 22: Les constantes de la cinétique selon le pseudo-seconde ordre des substances humiques en présence des métaux lourds dans des milieux de minéralisation variable.

<i>Paramètres</i>	<i>Qe exp (mg/g)</i>	<i>Qe cal (mg/g)</i>	<i>K₂ (l.min⁻¹)</i>	<i>R²%</i>	<i>Qe exp (mg/g)</i>	<i>Qe cal (mg/g)</i>	<i>K₂ (l.min⁻¹)</i>	<i>R²%</i>
<i>Adsorbants</i>	CAP				CAG			
Substances Humiques + Plomb								
<i>Eau distillée</i>	5,56	5,797	0,014665	99,18	5,11	5,234	0,008006	99,97
<i>Eau de Youkous</i>	7,852	7,813	0,072744	99,98	7,151	7,163	0,073215	1
<i>Eau de Robinet</i>	6,244	6,203	0,014380	99,97	6,20	6,254	0,055836	99,9
Substances Humiques + Cuivre								
<i>Eau distillée</i>	6,8585	6,911	0,005930	99,96	6,335	6,33	0,036044	97,24
<i>Eau de Youkous</i>	8,21	8,137	0,053425	99,97	8,89	7,88	0,08677	99,97
<i>Eau de Robinet</i>	7	7,03	0,013757	99,94	6,5	6,423	0,045554	99,66
Substances Humiques + Zinc								
<i>Eau distillée</i>	9	8,85	0,060253	99,99	8,457	8,50	0,135827	1
<i>Eau de Youkous</i>	9,206	9,17	0,055989	99,99	8,5	8,7	0,073726	99,97
<i>Eau de Robinet</i>	7	7,027	0,061165	99,94	8,5	8,49	0,026073	99,97

Qe cal : quantité adsorbée calculée par le modèle pseudo second- ordre

Qe exp : quantité adsorbée déduit expérimentalement

Les résultats de l'application du modèle de pseudo seconde- ordre (tableau 22) montrent qu'il y'a des très bons coefficients de corrélations (R^2) quasiment égal à 1. Les valeurs théoriques de la quantité adsorbée (Qe cal) obtenus à partir de l'équation pseudo seconde ordre sont très proches de celles expérimentales. Ce qui nous permet de suggérer que l'adsorption des substances humiques en présence des métaux lourds sur charbon actif en poudre et en grains est mieux représentée par le processus cinétique du pseudo-seconde ordre. De même, nos résultats présentent (tableau 30) des valeurs de la constante de vitesse d'adsorption très faibles ce qui traduit automatiquement à une augmentation dans le temps d'équilibre, donc une cinétique assez longue.

Dans le même contexte, on constate que les valeurs de la capacité d'adsorption des substances humiques en présence des métaux lourds sur charbon actif en poudre et en grains, dans les différents milieux de dilution testés sont tous meilleurs. Cela nous permet d'enregistrer que les deux charbons actifs testés présentent des bonnes performances à la rétention des substances humiques en présence des co-adsorbés métalliques (Cuivre, Zinc et Plomb).

II.2.2.3. Modèle basé sur la diffusion moléculaire (intra particule)

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par *Weber et Morris (1963)*. Il est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = K_{int} t^{1/2} + C_i$$

Où :

K_{int} : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g min^{1/2}).

C_i est l'ordonnée à l'origine (mg/g), il représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite, et cet effet est proportionnel à l'augmentation de l'intersection C_i .

La constante K_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

Il est important de signaler que, lorsque la diffusion intra particule est impliquée dans le processus d'adsorption, la courbe $Q_t = f(t^{1/2})$ sera linéaire. Les figures 41, 42 et 43 présentent l'application du modèle de Weber et Morris.

Nos courbes (figure 41 à 43) ne passent pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion intra-particule n'est la seule phase qui détermine la cinétique de sorption des substances humiques en présence des métaux lourds à savoir le plomb, le cuivre et le zinc sur charbon actif (*Deng et Shi., 2015, Ouakouak, 2017*). Donc, d'autres mécanismes peuvent être impliqués dans le processus de sorption (*Dridi, 2017*). De ce fait, une double linéarité est obtenue sur les courbes $Q_t = f(t^{0.5})$, indique que la cinétique de sorption des substances humiques en présence des métaux lourds s'effectue en deux étapes différentes.

Première étape, cette étape commence pendant les premières minutes d'agitation. Ceci correspondrait à une fixation des substances humiques sur la surface du charbon, c'est l'étape de transfert de masse externe. Elle est caractérisée par un taux d'adsorption élevé. Dans notre étude cette étape varie de 5 à 60 minutes.

Deuxième étape : C'est une étape de diffusion intra-particule caractérisée par une augmentation plus lente dans le taux d'adsorption jusqu'au temps d'équilibre qui est de 4 à 5 heures respectivement pour le charbon actif en poudre et celui en grains. Selon (*Deng et Shi., 2015*), c'est une étape de limitation de la vitesse d'adsorption.

Toutefois, nous pouvons constater que les paramètres du modèle de la diffusion intra-particule sont illustrés dans le tableau 23.

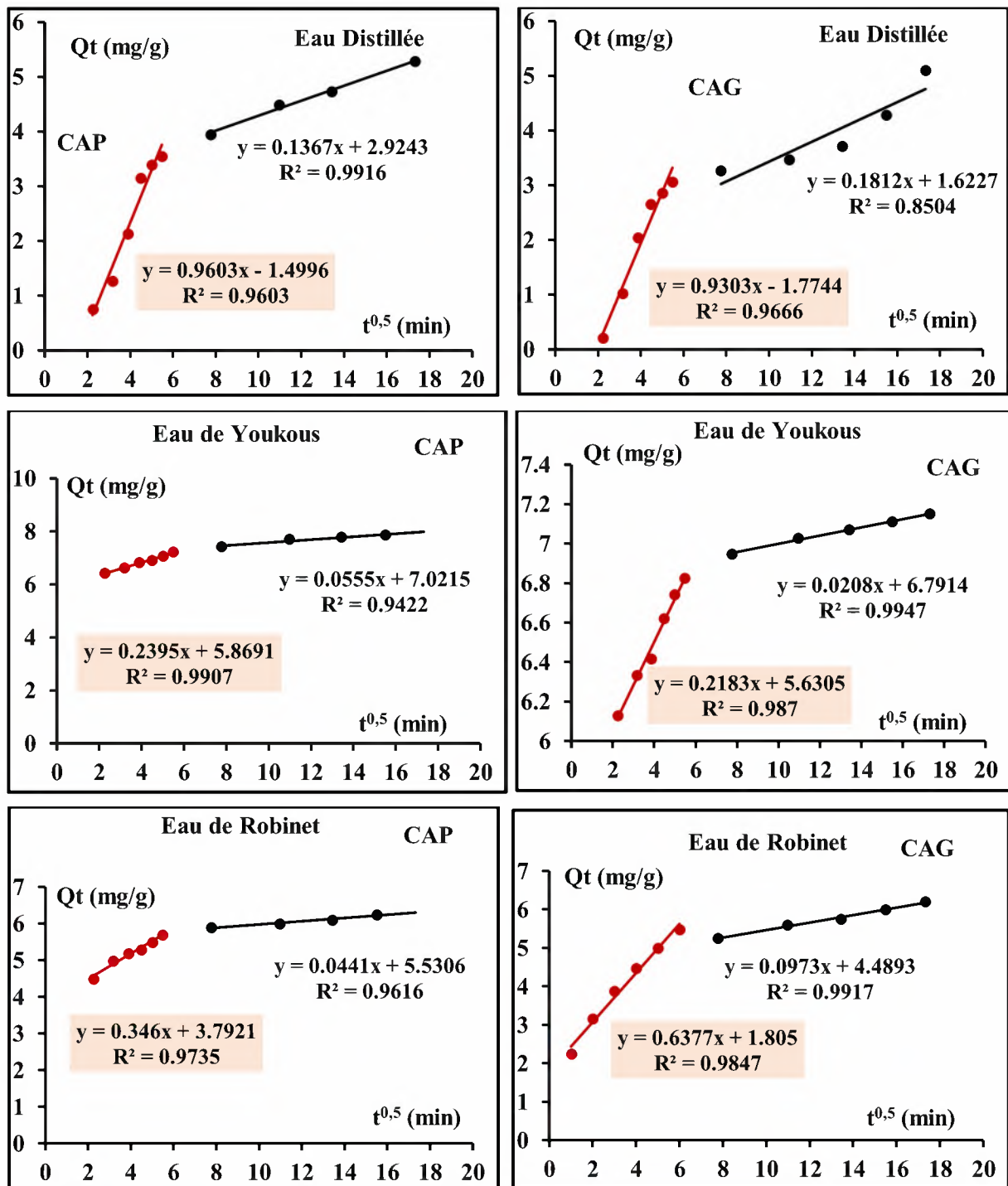


Figure 41: Modèle de la diffusion intra-particule de l'adsorption des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution ($([SH]_0 = 10 \text{ mg/l} ; [Pb^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}, [CAP] = [CAG] = 1 \text{ g/l})$).

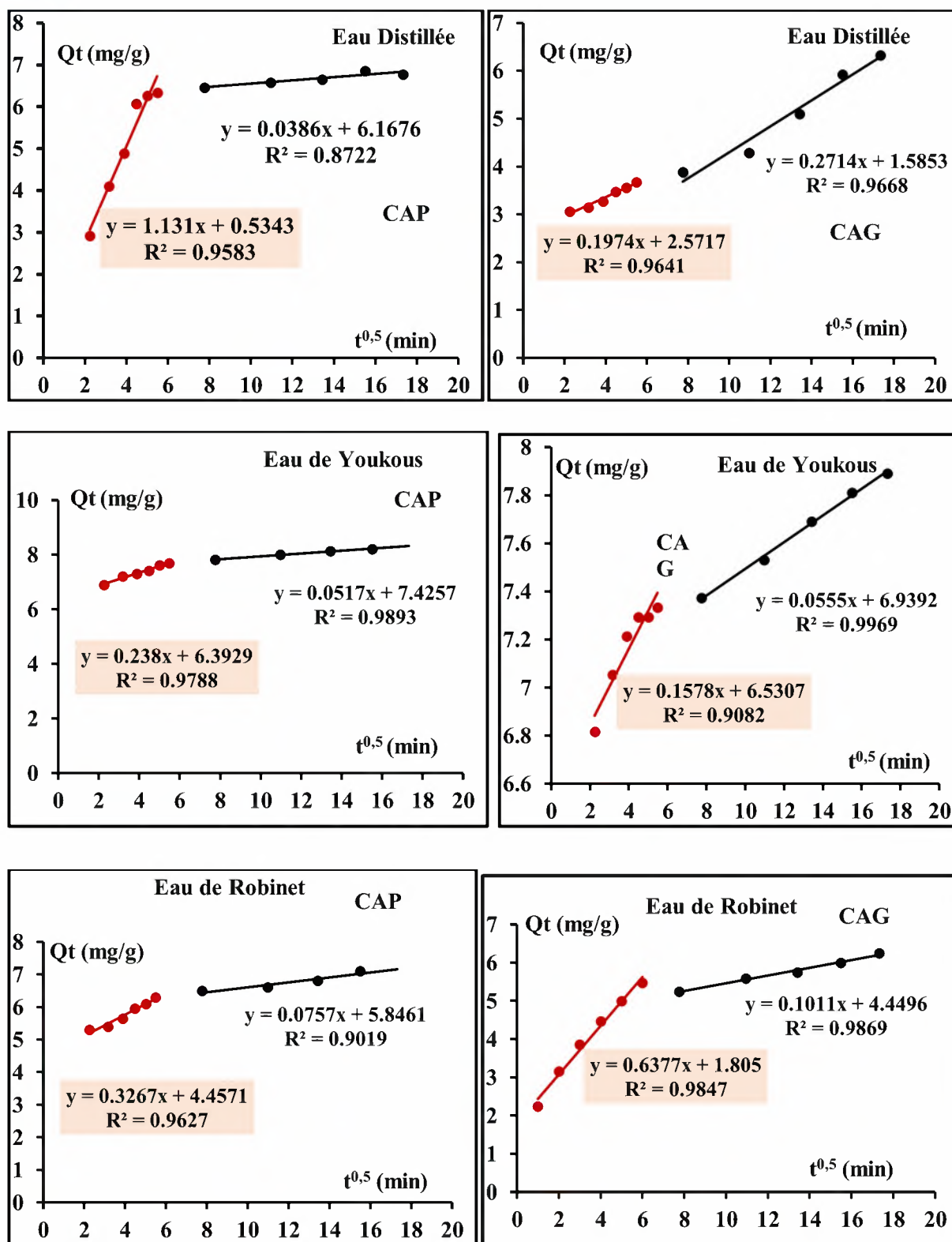


Figure 42: Modèle de la diffusion intra-particule de l'adsorption des substances humiques en présence du Cuivre sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution ($([SH]_0 = 10 \text{ mg/l} ; [Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}, [CAP] = [CAG] = 1 \text{ g/l})$).

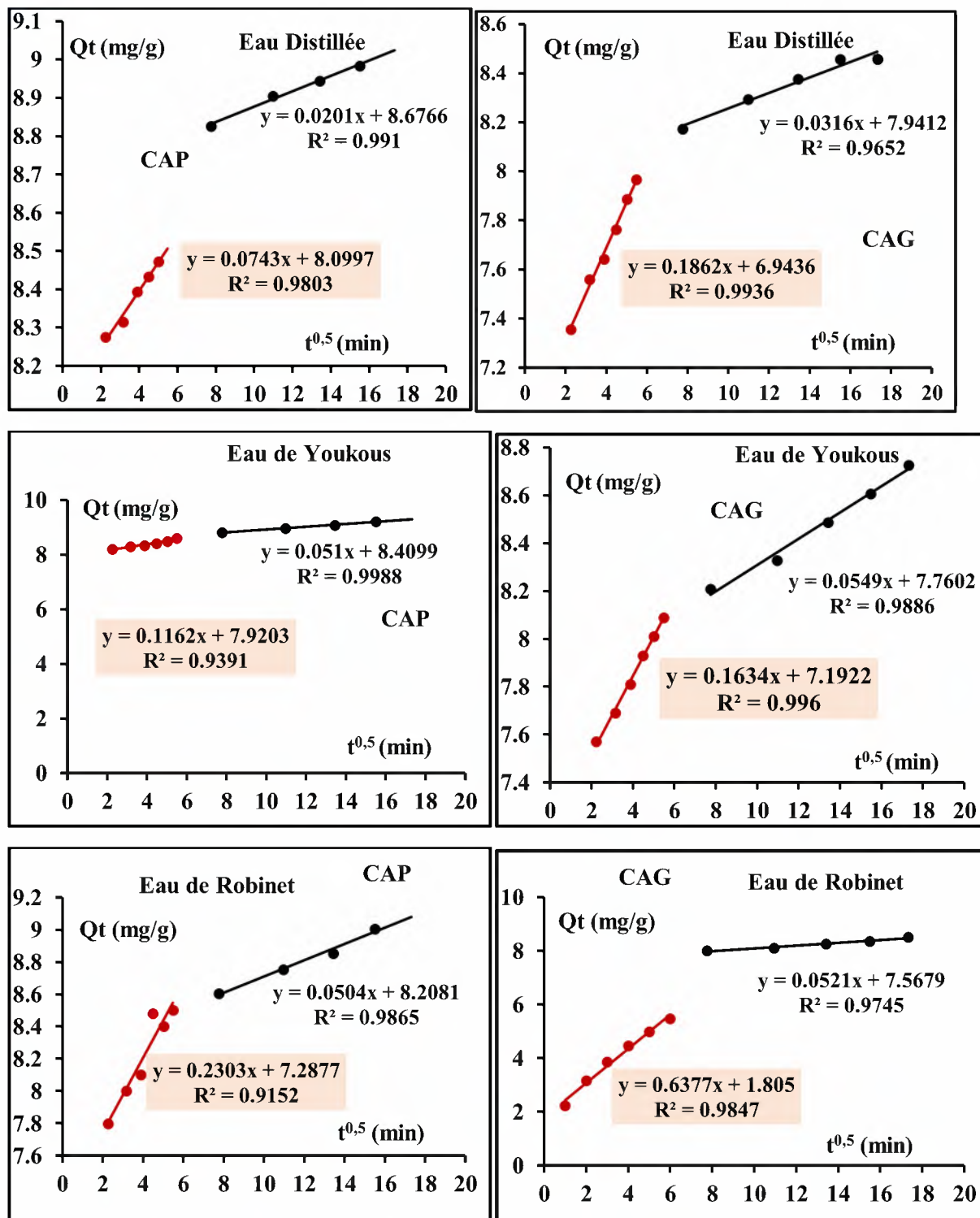


Figure 43: Modèle de la diffusion intra-particule de l'adsorption des substances humiques en présence du Zinc sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution ($[SH]_0 = 10$ mg/l ; $[Zn^{2+}]_0 = 5$ mg/l, $[CAP] = [CAG] = 1$ g/l).

Tableau 23: Paramètres du modèle de la diffusion intra-particule de l'adsorption du plomb sur charbon actif dans les différents milieux de dilution

		CAP			CAG		
		Ki (mg/g/min ^{1/2})	Ci (mg/g)	R ²	Ki (mg/g/min ^{1/2})	Ci (mg/g)	R ²
<i>Substances Humiques + Plomb</i>							
Eau Distillée	1ere étape	0,9603	1,4996	96,03	0,9303	1,7744	96,66
	2eme étapes	0,1367	2,9243	99,16	0,1812	1,6227	85,04
Eau Youkous	1ere étape	0,2395	5,8691	99,07	0,2183	5,6305	98,7
	2eme étapes	0,0555	7,0215	94,22	0,0208	6,7914	99,47
Eau Robinet	1ere étape	0,346	3,7921	97,35	0,6377	1,805	98,47
	2eme étapes	0,0441	5,5306	96,16	0,0973	4,4893	99,17
<i>Substances Humiques + Cuivre</i>							
Eau Distillée	1ere étape	1,131	0,5343	95,83	0,1974	2,517	96,41
	2eme étapes	0,0386	6,1676	87,22	0,2714	1,5853	96,68
Eau Youkous	1ere étape	0,238	6,3929	97,88	0,1578	6,5307	90,82
	2eme étapes	0,0517	7,4257	98,93	0,0555	6,9392	99,69
Eau Robinet	1ere étape	0,3267	4,4571	96,27	0,6377	1,805	98,47
	2eme étapes	0,0757	5,8461	90,19	0,1011	4,4496	98,69
<i>Substances Humiques + Zinc</i>							
Eau Distillée	1ere étape	0,0743	8,0997	98,03	0,1862	6,9436	99,36
	2eme étapes	0,0201	8,6766	99,1	0,0316	7,9412	96,52
Eau Youkous	1ere étape	0,1162	7,9203	93,91	0,1634	7,1922	99,6
	2eme étapes	0,051	8,4099	99,88	0,0549	7,7602	98,86
Eau Robinet	1ere étape	0,2303	7,2877	91,52	0,6377	1,805	98,47
	2eme étapes	0,0504	8,2081	98,65	0,0521	7,5676	97,45

D'après l'ensemble de nos résultats (tableau 23), nous pouvons dire que les valeurs de constantes de vitesse de la diffusion lors de la première étape sont plus élevées que ceux de la deuxième étape. Ceci montre d'une part, la rapidité de la première phase de la cinétique. D'autre part, les substances humiques sont d'abord adsorbées par la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption est très élevée. Une fois que la surface externe est complètement saturée, les molécules des substances humiques diffusent dans les pores internes au sein des particules, et est finalement adsorbée par la surface interne de l'adsorbant (*Donald , 1999 ; Fayoud et al., 2015*).

Lorsque les molécules des substances humiques diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion (*Donald, 1999 ; Fayoud et al., 2015*).

Cependant, il est important de noter que les constantes de vitesse de diffusion nous renseignent sur l'influence de l'étape de diffusion sur la cinétique du processus global d'adsorption. Le calcul des coefficients de diffusion intra-particule donne plus de précision sur l'étape de la diffusion, ces coefficients différents des substances humiques en présence du métal à un autre mais se classent dans le même ordre que les constantes de vitesses d'adsorption des mêmes métaux, donc ceci peut laisser penser que la diffusion interne est vraisemblablement l'étape limitante du processus d'adsorption (*Donald, 1999*).

III.3. Effet du pH de traitement sur l'élimination des substances humiques en présence des métaux lourds sur charbon actif

Cette phase de notre étude a pour but d'apprécier l'influence du pH sur l'élimination des substances humiques en présence individuellement des métaux lourds. Cette phase est suivie pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 10, le pH de la solution est ajusté si besoin en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique à 0,10N et son évolution est contrôlée en fonction du temps. Les conditions expérimentales sont analogues à celles des cinétiques d'adsorption. Tandis que, le temps d'agitation varie entre 4 heures et 5 heures respectivement pour le charbon actif en poudre que celui en grains aussi bien pour l'eau distillée qu'en eaux minéralisées. Les résultats trouvés sont présentés sur la Figure 44.

D'après les courbes de la figure (44) on observe que, l'élimination des substances humiques en présence des métaux lourds est influencée par la variation du pH. Ce dernier modifie la charge ionique de la surface de l'adsorbant, ainsi que le degré d'ionisation de l'adsorbat (*Cathalifaud et al., 1997 ; Newcomb, 1999*). De ce fait deux phases distinctes sont marquées :

- Une première phase dont les pH allant globalement de 2 à 7 enregistre une augmentation dans la capacité d'adsorption. Ceci est expliqué par le fait qu'il y a une libération des protons H^+ par le matériau et le milieu, créant ainsi de nouveaux sites d'échanges et la formation de nouvelles espèces chimiques en solution, ce qui favorise l'élimination des substances humiques.
- Une deuxième phase dont les pH varient entre 7 et 12. Celle-ci provoque une diminution plus ou moins remarquable de la capacité d'adsorption des substances humiques testées en présence des métaux lourds dans les différents milieux de dilution testés. Donc, il est possible que les groupements COOH des substances humiques soient dissociés. Sachant que

les pKa des fonctions COOH et OH portés par les substances humiques sont respectivement de l'ordre de 4,2 et 8,7.

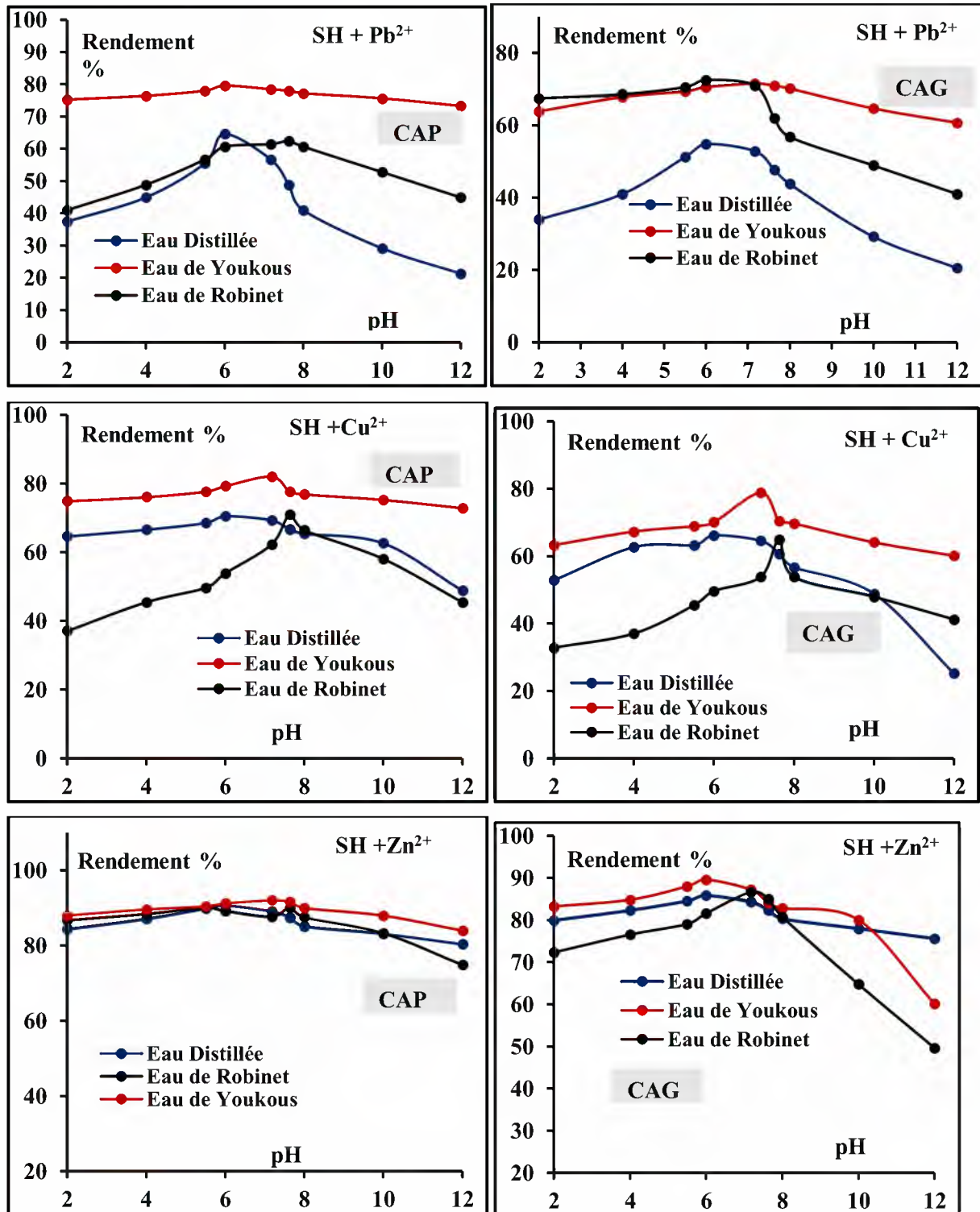


Figure 44 : Effet du pH sur l'élimination des substances humiques par adsorption sur charbon actif en présence des métaux lourds dans des milieux de minéralisation variables ([SH] = 10 mg/l; [Pb²⁺] = [Cu²⁺] = [Zn²⁺] 5 mg/l; [CAP] = [CAG] = 1g/l).

L'ensemble de nos résultats pourraient être expliqués et confirmés par les travaux de :

Newcomb, (1999) ; Treguer et al., (2005), ils ont montré qu'aux alentours d'un pH plus élevé, la matière organique détient une charge négative significative qui peut affecter l'adsorption soit par une attraction électrostatique directe ou une attraction physique entre la surface du charbon et la matière organique, ce que défavorise l'adsorption de la matière organique. Ceci peut confirmer par le fait que, l'adsorption est hautement affectée par le pH de la solution à cause de la capacité du pH à modifier les charges du charbon actif.

Cathalifaud et al, (1997), ont montré que, seulement 50% des acides fulviques naturels introduits (20 mg/l) s'adsorbent à la surface du charbon actif en poudre à pH 3. Si le pH augmente, ils ont observé une chute importante de l'adsorption entre pH 4 et 6 correspondant certainement à la présence de formes anioniques (fulvates). Au-delà de pH 6, le potentiel électrocinétique des particules de charbon actif en poudre devient très négatif ce qui induit des répulsions électrostatiques entre le charbon et les acides fulviques donc une diminution de l'adsorption.

Il a été aussi observé par *Li et al., (2002)*, que la présence d'ion cationique augmente l'élimination de la matière organique et le calcium étant le plus efficace. Ainsi, la capacité de l'adsorption diminue aussi en fonction de la précipitation des ions Calcium pour des valeurs élevées du pH.

Dans le même contexte, *Godfrin et Van Blade (1990)* ont indiqué que l'augmentation de l'adsorption avec le pH (varie de 4 à 7) s'explique par l'accroissement du nombre de sites d'adsorption dépendant du pH (groupements carboxyles de la matière organique, groupements hydroxyles des oxydes et des minéraux argileux) de même que, par la diminution de la compétition des ions H^+ et l'adsorption préférentielle des espèces hydrolysées ($CuOH^+$, $ZnOH^+$).

Loganathan et al., (1977) et *Cavallero et McBride (1980)*, à pH varie de 4 à 7 ont enregistré qu'il pourrait y avoir une précipitation du métal lourd à la surface des constituants des sols avant que le produit de solubilité de $Cu(OH)_2$ et $Zn(OH)_2$ en solution ne soit atteint, cette surface agissant comme site de nucléation en réduisant le produit de solubilité apparent des hydroxydes. Ces auteurs ont suggéré que la forme hydrolysée du métal, de même qu'éventuellement des polymères hydroxy-cuivriques, seraient également adsorbés dans ces

conditions de pH. En plus des réactions d'échange, une fraction importante du cuivre peut être retenue sous forme de complexes organo-métalliques très stables.

Cependant, nous pouvons dire qu'une augmentation du pH entraîne une variation du potentiel zêta des valeurs positives à des valeurs négatives. L'augmentation de la concentration en ions OH⁻ influence à la fois le signe et la valeur du potentiel zêta. Cette évolution correspond à une modification des fonctions de surface du CAP qui en milieu acide ne sont pas ionisées (exemple -COOH) ou ionisées positivement (exemple -OH₂⁺) et en milieu basique sont ionisés négativement (exemple, COO⁻), ou résultent de la réaction d'un ion OH⁻ tel que *Cathalifaud et al., (1997)*:



III.4. Effet de la variation de la teneur initiale en substances humiques sur charbon actif en présence des métaux lourds dans des milieux de minéralisation variable

À pH non ajusté, nous avons suivi l'évolution du rendement d'élimination des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains en présence des métaux lourds (plomb, cuivre et zinc). Pour une dose constante du charbon actif en poudre et en grains 1 mg/l, des métaux lourds (5mg/l) et des teneurs variables en substances humiques (2 à 12 mg/l). La détermination des rendements d'élimination des substances humiques a été effectuée après 4 heures et 5 heures du temps de contact respectivement pour CAP et en CAG. L'ensemble de nos résultats sont présentés sur les courbes de la figure 45.

À travers nos résultats (figures 45), on constate que la capacité d'adsorption augmente pour les premières valeurs de la concentration initiale (2 à 8 mg/l SH), un taux d'adsorption maximal allant de 59,80% à 94,03% pour le CAP et de 48,04% à 90,07% pour le CAG est enregistré. Ce résultat peut être interprété par l'effet de la charge du charbon étant considérée négative. Sachant que, l'origine de cette charge négative peut provenir des groupements fonctionnels négatifs existant à la surface (*Li et al., (2002); Khirani (2007), Guergazi et al., (2013), Yahiaoui (2015)*).

Etant donné les pH des milieux de dilution testés les substances humiques se caractérisent par une hydrophobie et portent des charges positives et leur adsorption croît en augmentant la force ionique de la solution (dans ces conditions les ions métalliques testés Pb²⁺, Cu²⁺ et Zn²⁺ portent

aussi des charges positifs). Ceci implique que la force d'attraction entre les substances humiques et la surface d'adsorbant augmente.

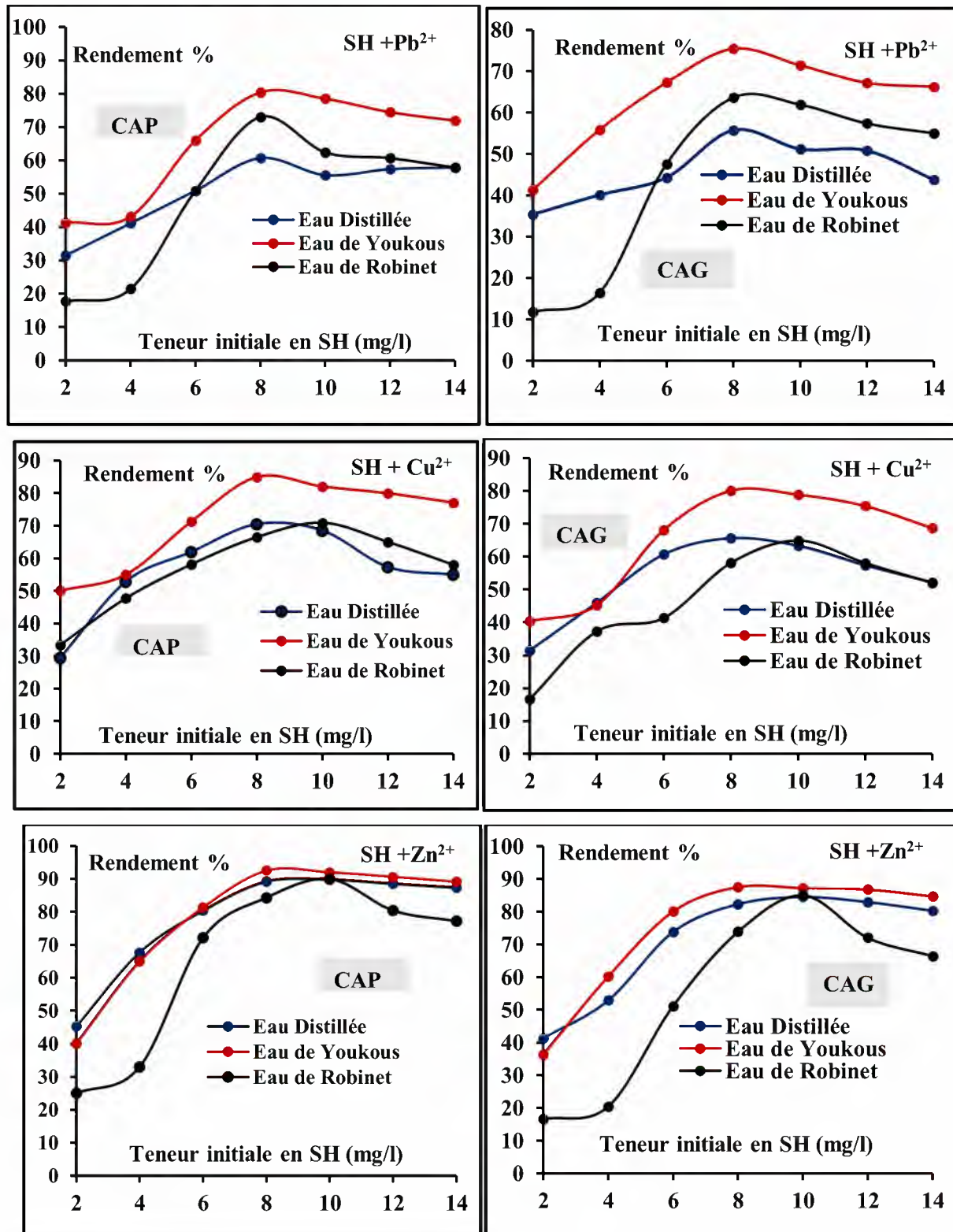


Figure 45: Effet de la variation de la teneur initiale en substances humiques sur l'élimination des substances humiques en présence individuellement des métaux lourds dans des milieux de minéralisation variable.

($[Pb^{2+}] = [Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 5 \text{ mg/l}$; $[CAP] = [CAG] = 1 \text{ g/l}$).

Pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption des substances humiques en présence des métaux lourds, le calcul de la différence entre les rendements d'éliminations des substances humiques seuls et en présence des métaux lourds (DR%) permet d'évaluer ces variations (histogrammes de la figure 46).

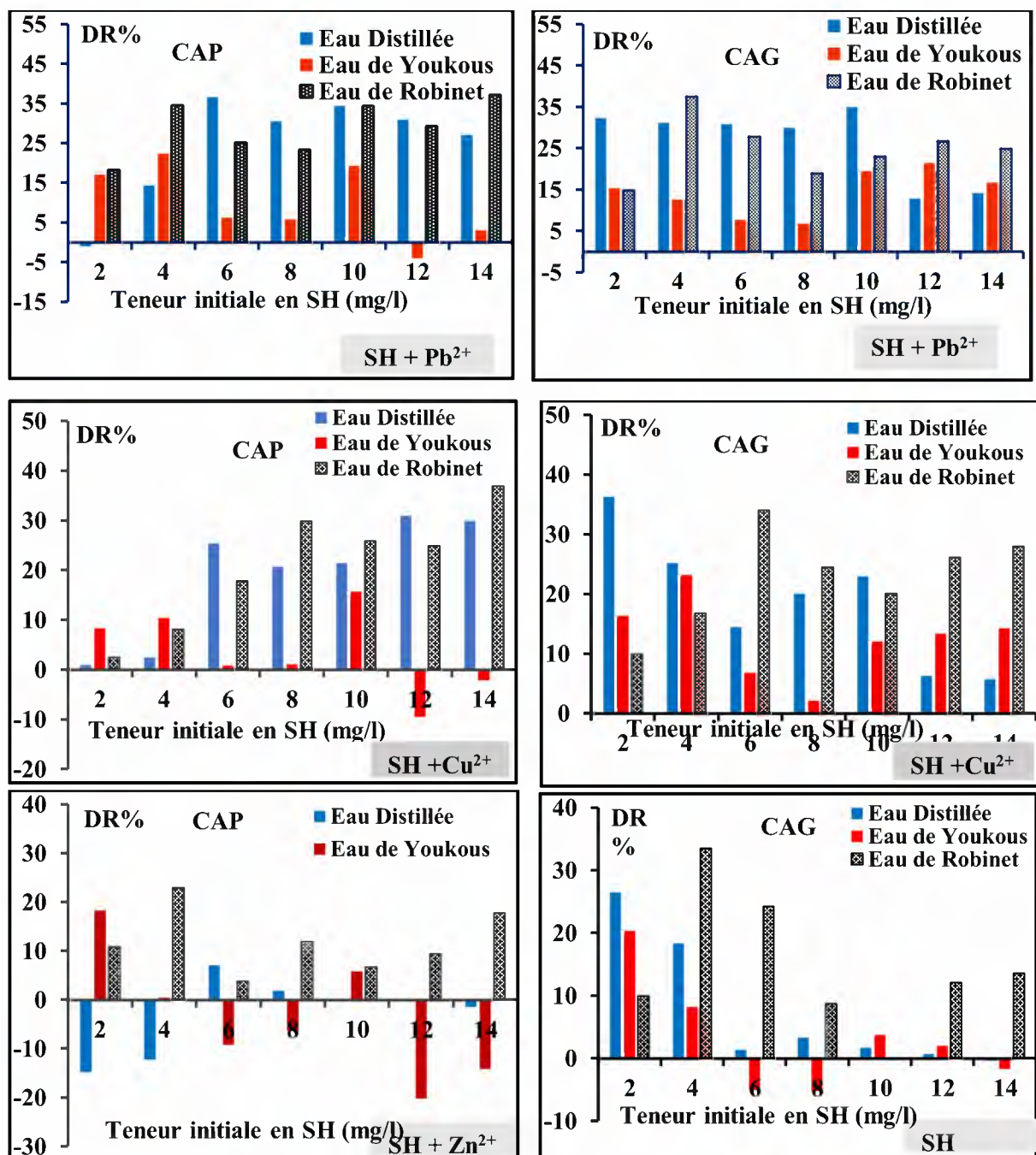


Figure 46 : Histogrammes présentent la différence entre les rendements d'éliminations des substances humiques seuls et en présence des métaux lourds testés (DR%) dans les différents milieux testés

Globalement dans l'intervalle allant de 2 à 8 mg/l SH, la différence entre les rendements est accompagnée par un signe positif, ce qui traduit qu'en présence des métaux lourds l'élimination des substances humiques est perturbée et en particulier en présence des ions cuivre et plomb. Ceci, rejoint les hypothèses que nous avons évoqué précédemment. En contrepartie, nous pouvons dire que le procédé d'adsorption et sous les conditions que nous avons expérimentés conduit à la diminution de la teneur résiduelle en substances humiques. Donc, à la réduction des composés organohalogénés en particulier les trihalométhanes durant l'étape de la désinfection et/ou l'oxydation par le chlore (*Rook, 1974 ; Achour et Guergazi, 2002 ; Guergazi et al., 2015*).

Dans, le même contexte, une élévation de la concentration initiale de 8 à 10 mg/l SH induit une augmentation de la force ionique de la solution engendre une diminution dans la capacité de rétention du charbon activé vis-à-vis des substances humiques en présence des métaux lourds. Donc, augmentation dans la différence entre les rendements d'éliminations des substances humiques seuls et en présence des métaux lourds testés.

Nos résultats pourraient être justifiés par les travaux de :

Delhumeau (2000) qui a souligné que, lorsqu'il existe deux solutés dans un milieu étudié, l'adsorption du composé le plus adsorbable est favorisée. Toutefois la présence de co-adsorbats organiques et ou inorganiques tels que les métaux lourds peuvent également modifier l'adsorption du composé cible suivant deux mécanismes :

- La compétition directe au niveau des sites de l'adsorbant.
- Le blocage physique qui empêche le composé cible de s'adsorber sur des sites situés en profondeur de la structure.

Ainsi les données publiées par *Blacke et al., (2002)* indiquent que l'abattement de la matière organique telle que les substances humiques dépendraient non seulement de leur affinité vis-à-vis de l'adsorbant, mais également des interactions avec le soluté lui-même. A noter que le même phénomène a été déjà soulevé dans certaines études relatives à l'adsorption des solutés en mélange sur des solides (*Ayele et al, 1993 ; Guergazi et al., 2013 ; Masmoudi, 2014 et Yahiaoui (2015)*).

III.5. Effet de la variation de la masse du charbon actif sur l'élimination des substances humiques en présence des métaux lourds

L'étude de ce paramètre s'avère importante du fait qu'il estime la quantité optimale du charbon actif en poudre et/ou en grains à ajouter à la solution contenant les substances humiques et les métaux lourds testés. Les expériences ont été menées en utilisant 10 mg/l de substances humiques, 5 mg/l de plomb, cuivre et zinc, à laquelle différentes quantités du charbon actif ont été ajoutées (0,2 à 2 g/l). Parallèlement aux paramètres précédents, le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre que nous avons obtenu durant l'étude de la cinétique. Les courbes de la figure 47 présentent les résultats obtenus.

Au regard de nos résultats (figure 47) on observe que, la quantité des substances humiques en présences individuellement du plomb, du zinc et du cuivre adsorbé aussi bien par le charbon actif en poudre qu'en grains et augmente avec l'ajout de l'adsorbant jusqu'à la masse 2 g, à partir de laquelle, le rendement d'élimination des substances humiques en présence du co adsorbat atteint des valeurs appréciables. Ce comportement est dû aux sites d'adsorption qui augmentent avec la masse de l'adsorbant et qui, par conséquent, épuisent d'avantage la solution des substances humiques et le co adsorbat dont la concentration initiale est fixe.

En comparant les résultats que nous avons obtenus au cours de l'élimination des substances humiques seuls avec la variation de la masse du charbon actif (Cf II partie expérimentale) on enregistre que malgré les bons rendements que nous avons obtenus (figures 14, 15 et 16), mais la présence du métaux lourds contribuent paradoxalement à la diminution de la capacité d'adsorption des substances humiques.

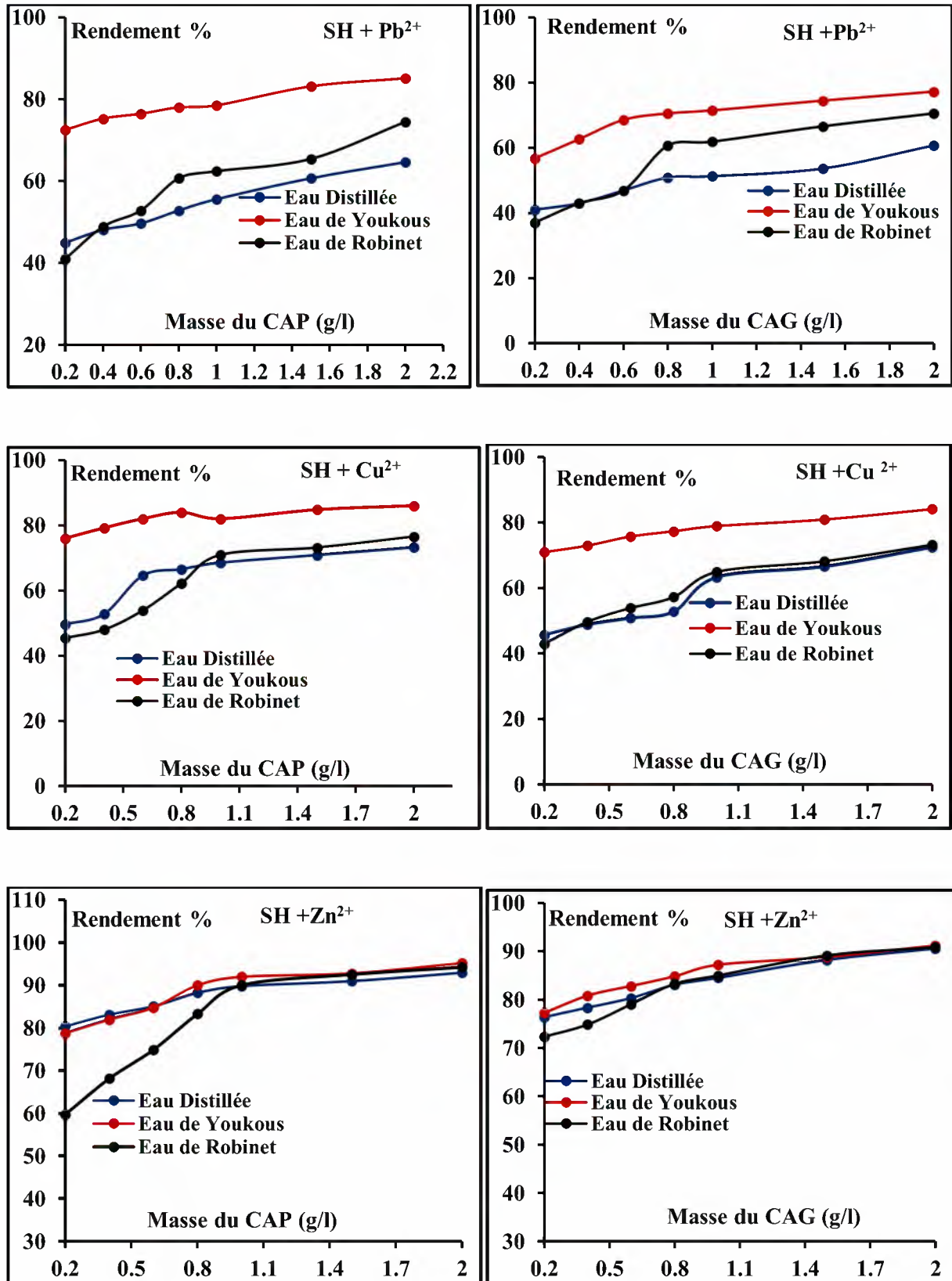


Figure 47 : Effet de la variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination des substances humiques (10 mg/l) en présence individuellement des métaux lourds (5 mg/l) dans des milieux de minéralisation variable.

Si en se référant aux travaux *d'Ayele et al (1990), Yahiaoui (2015) et Hamzaoui (2017)* qui ont été réalisés sur l'élimination des substances humiques en présence d'un co-adsorbant organique et par analogie, nous pourrions peut-être dire qu'il y'a :

- D'une compétition sur les mêmes sites d'adsorption. Parce que, les constituants du mélange (substances humiques et les métaux lourds testés) ayant une meilleure affinité pour le charbon actif en poudre et en grains.
- D'une compétition cinétique, la vitesse d'adsorption des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains étant plus lente, que celle du plomb, zinc et cuivre (*Ouakouak, 2017 ; Dridi, 2017 et Amimeur 2017*) rendant ainsi les rendements moins importants, donc il pourra y avoir un freinage dans le mécanisme et les sites disponibles seront moins accessibles pour les substances humiques (encombrement stérique).

Cependant, il est important de signaler que, la présence du plomb, du cuivre et du zinc n'entraîne pas la création de nouveaux sites d'adsorption pour les substances humiques, ce qui induit par la suite à une diminution du pouvoir adsorbant de ces macromolécules quelques soient les concentrations des charbons actifs aussi bien en poudre qu'en grains. Cette hypothèse pourrait être suggérée par les conclusions emportées par *Ayele et al (1990)* au cours de l'étude de l'influence du dodécylsulfate de sodium (DSS) sur l'adsorption des acides humiques sur charbon actif en poudre.

III.6. Étude de l'équilibre d'adsorption

III.6.1. Isotherme expérimentale d'adsorption des substances humiques en présence des métaux lourds

La détermination de la quantité des substances humiques en présences individuellement du plomb, cuivre et zinc adsorbée à l'équilibre Q_e (mg/g), a permis de construire la courbe Q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mg/L) à la température ambiante qui varie (entre 18 et 21°C) (figures 48, 49 et 50).

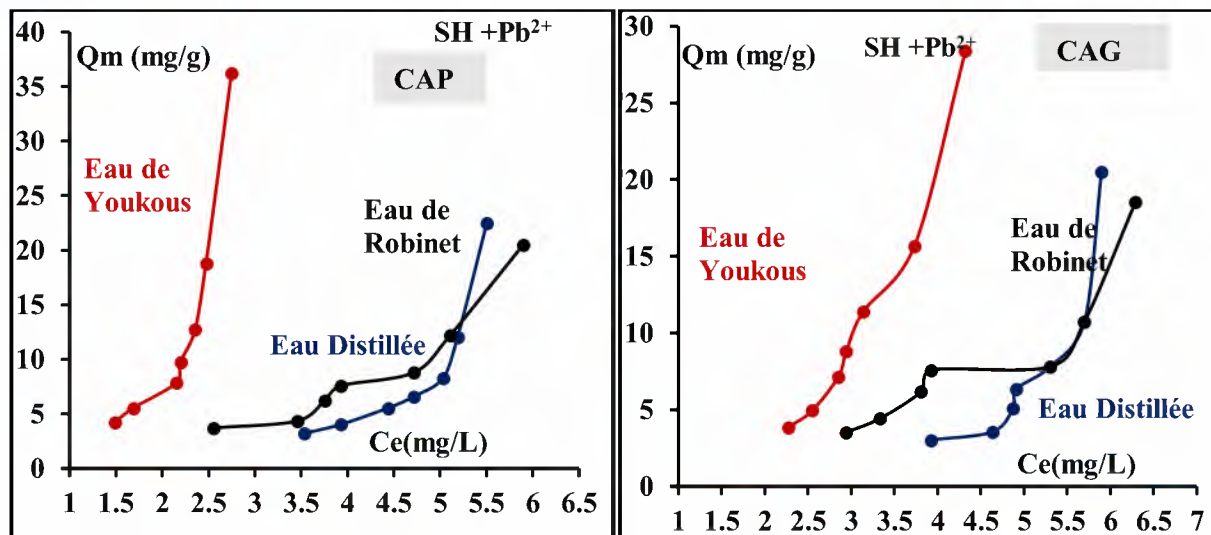


Figure 48: Isotherme expérimentale d'adsorption des substances humiques en présence du plomb sur le CAP et le CAG en eau distillée et eaux minéralisées ($[SH] = 10 \text{ mg/l}$; $[Pb^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$)

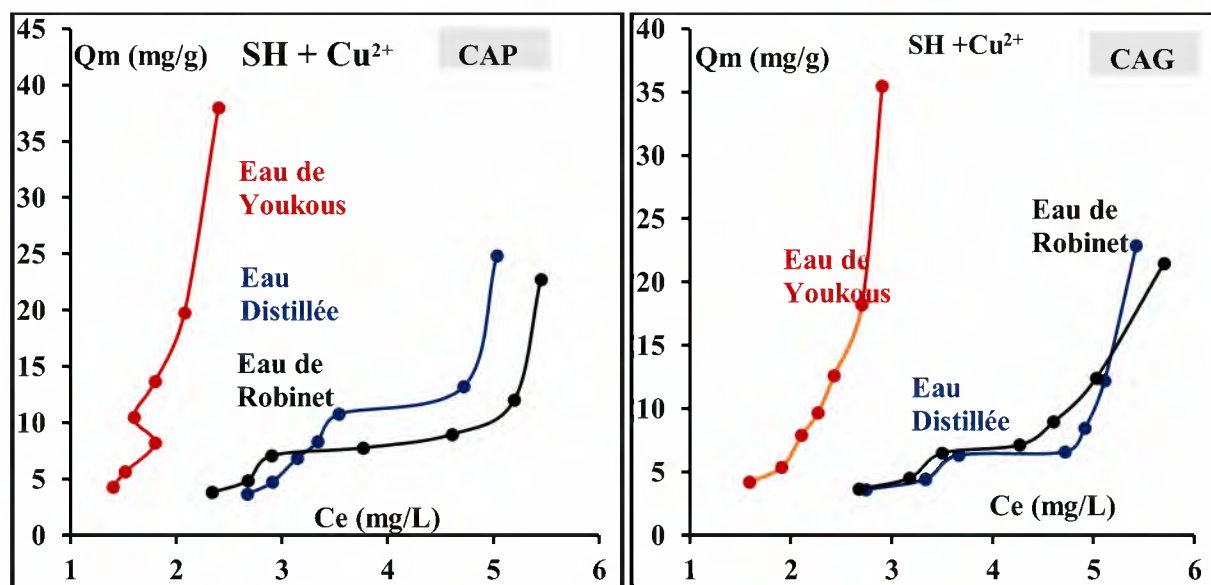


Figure 49: Isotherme expérimentale d'adsorption des substances humiques en présence du cuivre sur le CAP et le CAG en eau distillée et eaux minéralisées ($[SH] = 10 \text{ mg/l}$; $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$).

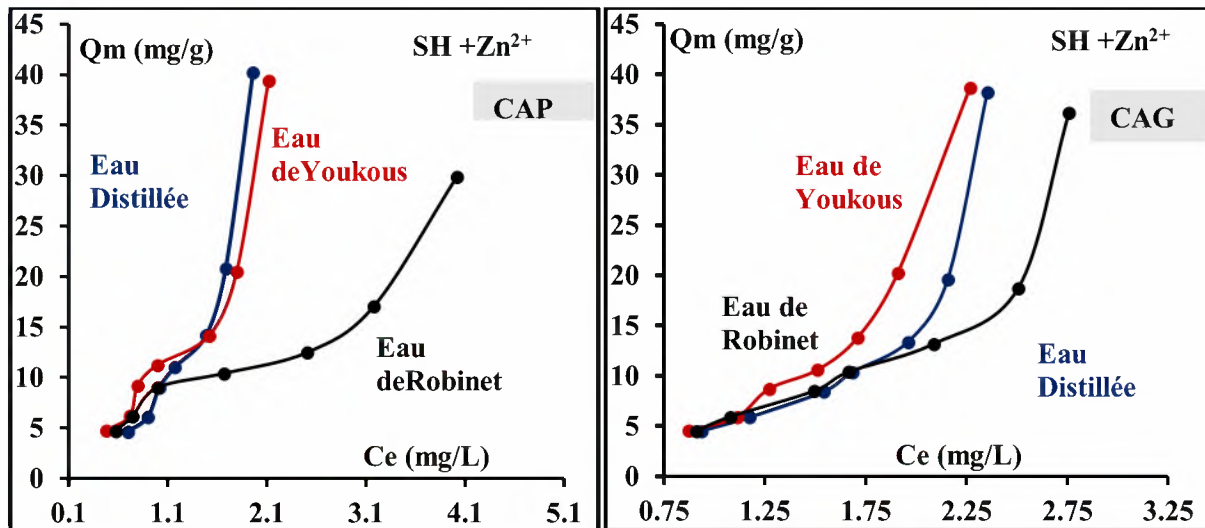


Figure 50: Isotherme expérimentale d'adsorption des substances humiques en présence du zinc sur le CAP et le CAG en eau distillée et eaux minéralisées ($[SH] = 10 \text{ mg/l}$; $[Zn^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$).

L'analyse des résultats des courbes des figures 478, 49 et 50 nous permet de constater que les courbes d'isotherme d'adsorption des substances humiques en présence du plomb, du cuivre et du zinc dans les différents milieux de dilutions que nous avons testés ont presque la même allure aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains. Ces courbes correspondent à l'isotherme de type III selon la classification de *Brunauer, 1944*). Ceci traduit une transition continue de l'adsorption monocouche à l'adsorption en multicouche (*Sun et Meunier, 2003* ; *Ouakouak, 2017*).

III.6.2. Application des modèles de l'isotherme d'adsorption

Deux modèles d'adsorption à l'équilibre ont été testés : Freundlich (*Freundlich, 1928*) et Langmuir (*Langmuir, 1919*).

Rappelant que le modèle de Langmuir repose sur des hypothèses bien connues (interactions chimiques ou physiques entre les molécules de solutés et les sites vacants de l'adsorbant). Ce modèle peut être exprimé selon la forme linéarisé comme suit :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \left(\frac{1}{C_e} \right)$$

Avec :

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b : constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir (l/mg).

C_e : la concentration de soluté à l'équilibre (mg/l).

Les courbes des figures 51, 52 et 53 présente l'isotherme d'adsorption des substances humiques en présence du plomb, cuivre et du zinc sur charbon actif en poudre et en grains par le modèle de Langmuir dans les différents milieux testés.

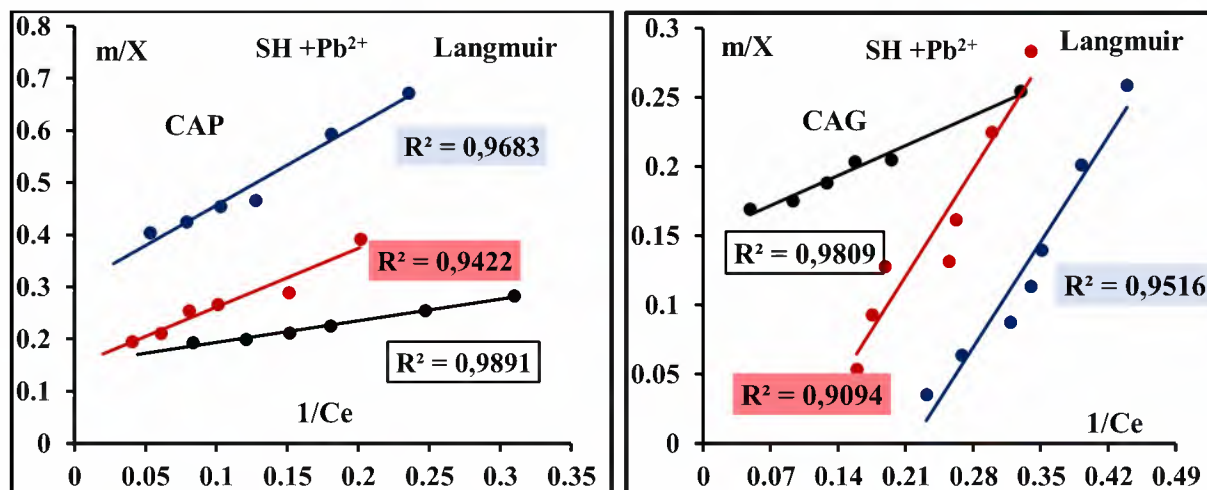


Figure 51: Isothermes d'adsorption des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains par le modèle de Langmuir dans différents milieux de dilution

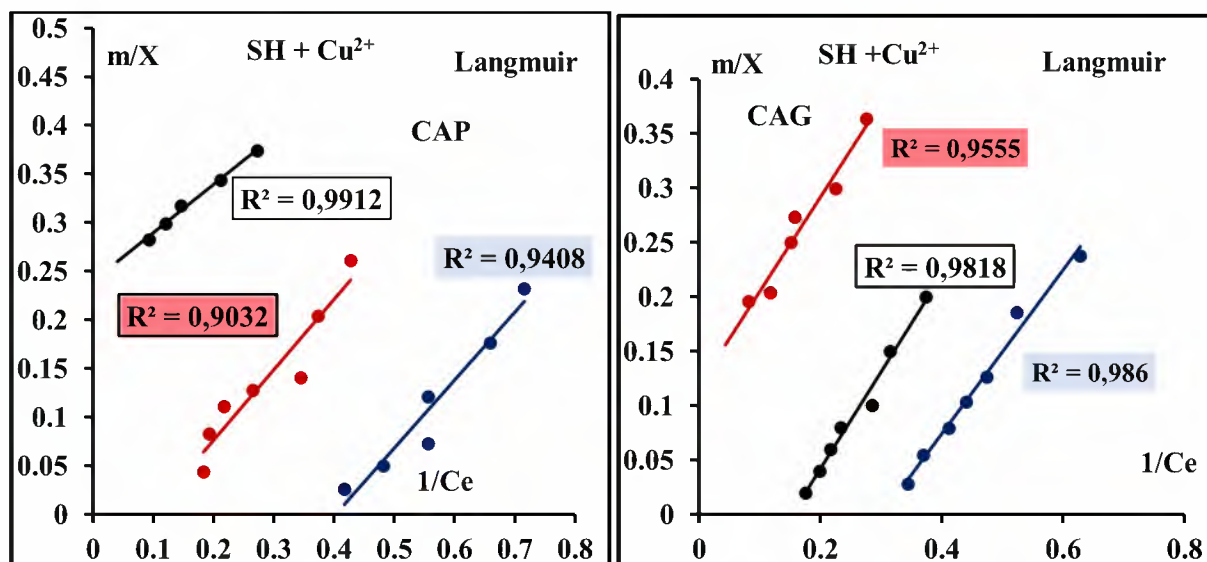


Figure 52 : Isothermes d'adsorption des substances humiques en présence du cuivre sur charbon actif en poudre et en grains par le modèle de Langmuir dans différents milieux de dilution

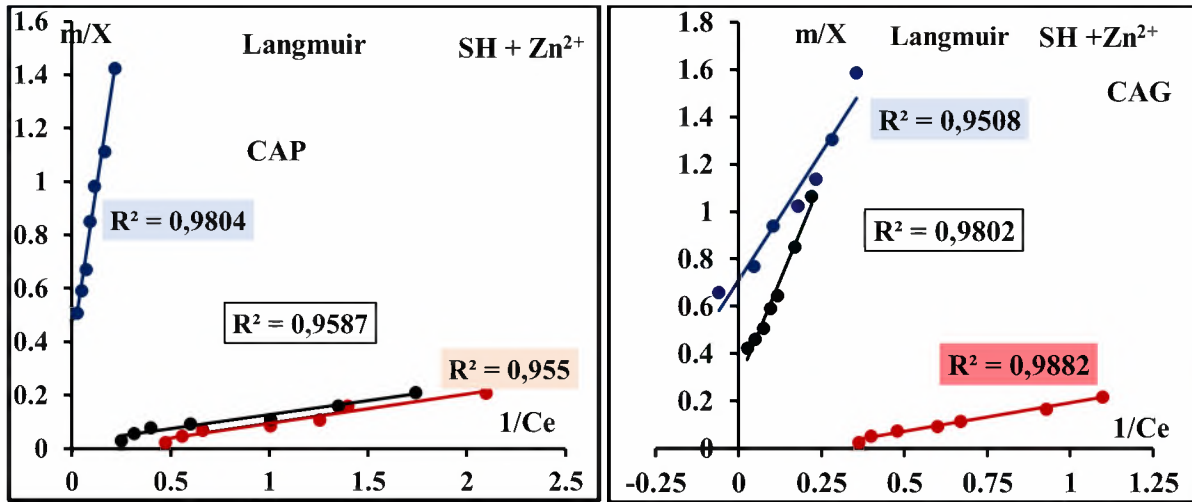


Figure 53: Isothermes d'adsorption des substances humiques en présence du zinc sur charbon actif en poudre et en grains par le modèle de Langmuir dans différents milieux de dilution

Parallèlement au modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich linéarisé est présenté comme suit :

$$\text{Log} \left(\frac{x}{m} \right) = \text{Log K} + \frac{1}{n} \text{Log } C_e$$

$q = x/m$: quantité de soluté adsorbée (x) par unité de masse adsorbante (m) à l'équilibre

C_e : concentration de la substance restée en solution à l'équilibre.

K, n : constantes d'isothermes sont déterminées graphiquement après linéarisation de la relation le Freundlich sous forme logarithmique :

Les courbes des figures 54, 55 et 56 présente l'isotherme d'adsorption des substances humiques en présence du plomb, cuivre et du zinc sur charbon actif en poudre et en grains par le modèle de Freundlich dans les différents milieux testés.

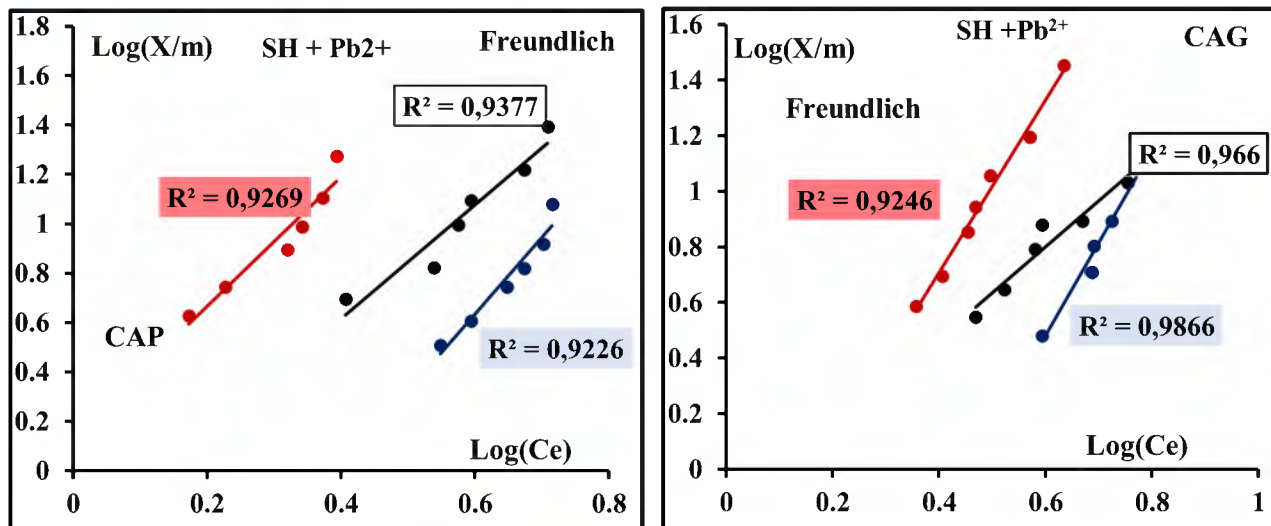


Figure 54: Isothermes d'adsorption des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains par le modèle de Freundlich dans différents milieux de dilution

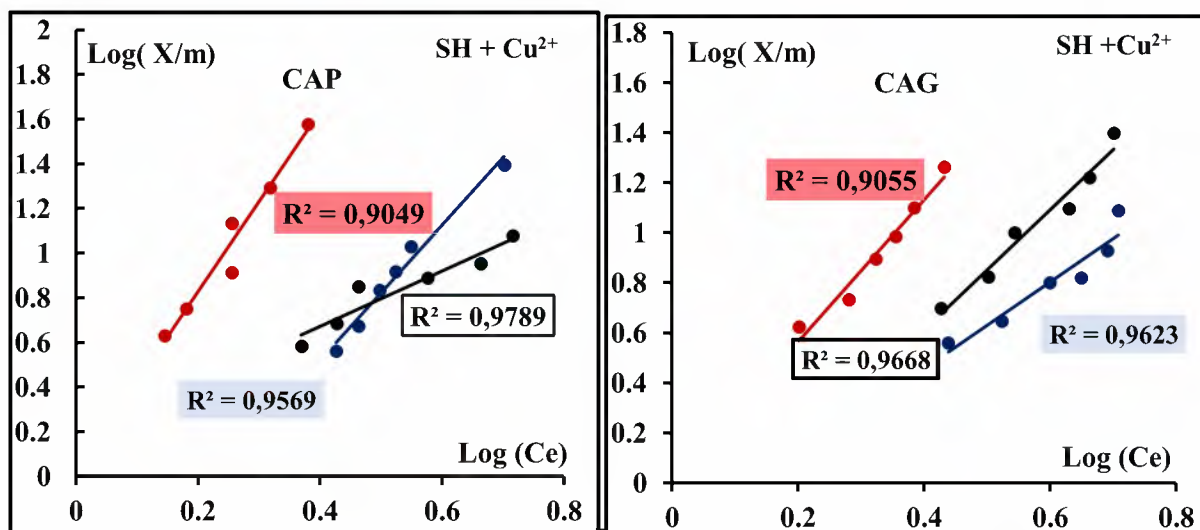


Figure 55: Isothermes d'adsorption des substances humiques en présence de cuivre sur charbon actif en poudre et en grains par le modèle de Freundlich dans différents milieux de dilution

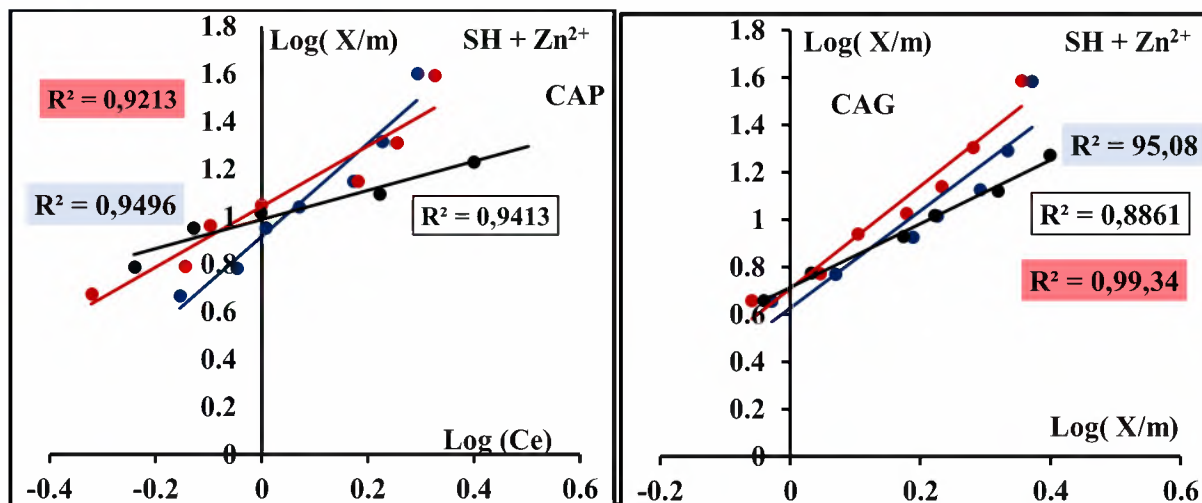


Figure 56: Isothermes d'adsorption des substances humiques en présence du zinc sur charbon actif en poudre et en grains par le modèle de Freundlich dans différents milieux de dilution

Les figures 51 à 56 illustrent une très bonne linéarité des lois de Langmuir et de Freundlich et ils montrent que les tracés des isothermes, ce sont des droites avec un coefficient de corrélation qui dépasse globalement les 90%. Ce qui a permis de dire que, ces deux modèles sont adéquats et conviennent pour décrire la fixation des substances humiques en présence des métaux lourds sur charbon actif en poudre et en grains, dans les différents milieux de dilutions que nous avons testés.

Les résultats de calcul des paramètres des modèles utilisés sont regroupés dans les tableaux 24 et 26.

Tableau 24 : Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir des substances humiques en présence du plomb sur charbon actif en poudre et en grains et dans les différents milieux de dilution

	Freundlich				Langmuir			
	n	k	R ² (%)	1/n	b (mg ⁻¹)	q _m (mg/g)	R ² (%)	R _L
Charbon actif en poudre								
Eaux testées	n	k	R² (%)	1/n	b (mg⁻¹)	q_m(mg/g)	R² (%)	R_L
Distillée	3,382	1,387	92,26	3,115	0,196	3,30	96,83	0,3378
Youkous	0,434	2,03	92,69	2,304	0,133	6,69	94,22	0,4292
Robinet	0,321	17,07	93,77	3,1153	0,367	6,57	98,91	0,2141
Charbon actif en grains								
Eaux testées	n	k	R² (%)	1/n	b (mg⁻¹)	q_m(mg/g)	R² (%)	RL
Distillée	0,322	3,417	98,66	3,1056	4,63	4,26	95,16	0,0211
Youkous	0,604	1,56	92,46	1,6556	0,10	9,06	90,40	0,500
Robinet	0,30	33,40	96,6	3,3333	2,06	6,65	98,09	0,0463

Tableau 25 : Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir des substances humiques en présence du cuivre sur charbon actif en poudre et en grains et dans les différents milieux de dilution

	Freundlich				Langmuir			
Charbon actif en poudre								
Eaux testées	n	k	R (%)	1/n	b (mg ⁻¹)	q _m (mg/g)	R(%)	R _L
Distillée	0,25	1,050	95,69	4,0	0,402	3,56	94,08	0,199
Youkous	0,806	1,50	90,49	1,240	0,094	14,66	90,32	0,515
Robinet	0,3306	4,89	97,86	3,025	4,27	4,163	99,12	0,023
Charbon actif en grains								
Eaux testées	n	k	R (%)	1/n	b (mg ⁻¹)	q _m (mg/g)	R(%)	RL
Distillée	0,352	1,0	96,68	2,841	0,30	4,40	98,55	0,25
Youkous	0,58	1,72	90,55	1,724	0,136	8,46	95,55	0,423
Robinet	0,416	2,24	96,23	2,404	0,153	7,36	98,18	0,40

Tableau 26 : Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir des substances humiques en présence du zinc sur charbon actif en poudre et en grains et dans les différents milieux de dilution

	Freundlich				Langmuir			
Charbon actif en poudre								
Eaux testées	n	k	R (%)	1/n	b (mg ⁻¹)	q _m (mg/g)	R(%)	R _L
Distillée	0,51	8,245	94,96	1,960	0,08	2,62	98,04	0,555
Youkous	0,780	11,01	92,13	1,282	0,133	68,03	95,5	0,4292
Robinet	1,636	9,723	94,13	0,611	0,215	44,25	95,87	0,31746
Charbon actif en grains								
Eaux testées	n	k	R (%)	1/n	b (mg ⁻¹)	q _m (mg/g)	R(%)	RL
Distillée	0,462	5,117	95,08	2,164	0,33	1,41	95,08	0,2325
Youkous	0,744	5,181	99,34	1,344	0,20	20,8	98,82	0,333
Robinet	0,487	4,23	88,61	2,053	0,085	3,50	98,02	0,5405

Parallèlement aux résultats que nous avons obtenus au cours de l'élimination des substances humiques seuls (chapitre II, partie II) et aux plusieurs travaux récemment publiés aussi bien sur les métaux lourds que sur la matière organique de type humique ou non humique (*Dib et Boufatit, 2009 ; Yahiaoui, 2015 ; Emam et al, 2016; Hamzaoui, 2017 ; Ouakouak, 2017*), nous avons remarqué à travers l'ensemble de nos résultats que les modèles étudiés peuvent être appliqués aux données expérimentales de l'adsorption des substances humiques en présence

des métaux lourds testés sur le charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux testés.

Les valeurs de la capacité d'adsorption calculées par l'équation de Langmuir varient dans le même ordre que les valeurs de la capacité expérimentales. C'est-à-dire

$$Q_m (\text{eau de Youkous}) > Q_m (\text{eau de Robinet}) > Q_m (\text{eau Distillée})$$

$$Q_m (\text{SH} + \text{Zn}) > Q_m (\text{SH} + \text{Cu}) > Q_m (\text{SH} + \text{Pb})$$

De même, les valeurs du paramètre adimensionnel de Langmuir (R_L) sont entre 0 et 1 et les valeurs de l'exposant de Freundlich (n) oscillent entre 0 et 10. Ces résultats confirment que l'adsorption des substances humiques avec chaque polluant métallique traité est favorable.

De même, nous avons enregistré que le paramètre adimensionnel de Langmuir (R_L) est toujours inférieur à 1. Donc l'adsorption est favorable.

$$R_L \text{ est donnée par la formule suivante : } R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

Avec, C_0 est la concentration initiale du substrat et que $0 \leq R_L \leq 1$

Sachant que R_L qui est la constante d'équilibre, nous renseigne sur le phénomène d'adsorption (*Ming-Liang et Guy. 1993*) si :

- $R_L > 1$: L'adsorption n'est pas favorable
- R_L entre 0 et 1 : L'adsorption est favorable

Dans le même contexte, les valeurs des paramètres obtenus par le modèle de Freundlich ont montré une bonne concordance avec les données expérimentales de l'équilibre. Ce modèle a permis de mieux décrire l'adsorption des substances humiques en présence des métaux lourds à savoir le plomb, le cuivre et le zinc. Les valeurs de l'exposant de Freundlich (n) sont entre 0 et 10, ce qui indique également que l'adsorption est favorable, malgré la faible diminution de la capacité d'adsorption des substances humiques en présence des métaux lourds en comparaison avec sans présence du métal.

III.7. Conclusion

L'objectif de ce chapitre est de tester les performances du charbon actif en poudre et en grains dans la rétention des substances humiques en présence individuellement du plomb, du cuivre et du zinc en eau distillée et en eaux minéralisées. L'étude expérimentale que nous avons réalisée nous a permis de conclure que :

Le suivi des rendements d'élimination des substances humiques en présence individuellement du plomb, du cuivre et du zinc en fonction de la variation du temps de contact a montré, qu'il y'a une augmentent progressivement avec l'augmentation du temps de contact jusqu'aux rendements optimaux, puis ils subissent une diminution aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains. L'ensemble de nos résultats ont bien montré que la présence de métaux lourds comme co-adsorbats conduit à une diminution dans la capacité d'adsorption des substances humiques et freine le mécanisme d'adsorption.

L'étude de la cinétique a prouvé par le biais des modèles que :

- La diffusion intra-particulaire a marqué la présence des deux étapes, une rapide suivie par une autre lente.
- Le modèle pseudo-deuxième ordre a bien enregistré que, la quantité adsorbée obtenue expérimentalement est en concordance étroite avec la quantité adsorbée obtenue théoriquement.

Le pH de traitement influe considérablement sur les rendements d'élimination des substances humiques en présence individuellement du plomb, du cuivre et du zinc. Mais le pH optimal est obtenu à pH de l'ordre de 7.

La variation de la masse du charbon actif en grains et en poudre sur l'élimination des substances humiques en présence individuellement du plomb, du cuivre a montré que les rendements subissent une augmentation de la masse charbon. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables aux résultats obtenus.

En fin, l'ensemble de nos résultats ont bien enregistré d'une part que, l'eau de Youkous faiblement minéralisée est prépondérante dans l'élimination des substances humiques quel que soit la nature du métal testé. D'autre part, en présence du zinc, l'élimination des substances humiques est majoritaire.

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C. & Mentasti, E. (2003).** Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Resources*, N° 37, 1619-1627, P.
- Achour, S., Guergazi, S. (2002).** Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, *Rev. Sci. Eau*, 15, 3, 649-668.
- Amimeur, D. (2012).** Elimination de la matière organique des eaux de surface par adsorption sur différents matériaux. Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Bejaia, Algérie.
- Amimeur, D. (2017).** Contribution à l'étude de l'élimination du plomb par coagulation floculation et par adsorption sur charbon actif. Effet de la minéralisation et des paramètres réactionnels. Thèse de Doctorat en Sciences Hydraulique, Université de Biskra, Algérie (A apparaître).
- Ayele, J., Fabre, B. & Mazet, M. (1993).** Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre, *Revue des sciences de l'eau*, 6, 381-394.
- Blacke, G. U., Kulikova, N. A., Hesse, S., Kopinke, F. D., Perminova, I. V. & Frimmel, F.H. (2002).** Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 66, 1805-1812 P.
- Blanchard, G., Maunaye, M. & Martin G. (1984).** Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* 18, 1501-1507 P.
- Brunauer, S. (1943).** The adsorption of gases and vapors, Volume I, Physical Adsorption, Oxford University press, United States, 511P.
- Cathalifaud, G. ; Ayele, J. & Mazet, M. (1997).** Etude de la complexation des ions aluminium par des molécules organiques : Constantes et stœchiométrie des complexes. Application au traitement de potabilisation des eaux ; *Water Research* 31(4):689-698 P.
- Cavallaro, N. & McBride, M. B. (1984).** Activities of Cu²⁺ and Cd²⁺ in soil solutions as affected by pH. *Sail Sei. Soc. Am. J.*, 44, 729-732. Activities of Cu²⁺ and Cd²⁺ in soil solutions as affected by pH. *Sail Sei. Soc. Am. J.*, 44, 729-732P.
- Delhumeau, V. P. (2000).** Elimination de pesticides sur charbon actif en grain (CAG): adsorption compétitive et évaluation des tests de sélection des CAG - Thèse de l'université de Poitiers, France.
- Deng, L. & Shi, Z. (2015).** Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, N° 637, 188–196 P.
- Dib, S. & Boufatit, M. (2009).** Equilibrium study of adsorption of Pb²⁺ from aqueous solution onto Algerian bentonite clay. *Desalination and Water Treatment.* 5, 106–110, P
- Donald, L. S. (1999).** Kinetics and Mechanisms of Metal Sorption at the Mineral-Water Interface. Chapter 4. In. D.L. Sparks (ed). *Soil Physical Chemistry*, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, FL. 135-192 P.
- Dridi, C. (2017).** Etude de la rétention du Pb sur les argiles et les oxydes métalliques. Thèse de Doctorat LMD en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie (A apparaître).
- Emam, A.A., Ismail, L.F.M. & AbdelKhalek, AzzaRehan, M.A. (2016).** Adsorption Study of Some Heavy Metal Ions on Modified Kaolinite Clay. *International Journal Of Advancement In Engineering Technology, Management and Applied Science (IJAETMAS)*. Volume 03 - Issue 07. 152-163, P.
- Fayoud, N., Alami, Younssi, S. & Tahiri, A. (2015).** Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois Kinetic and thermodynamic (study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). *Journal of Mater. Environ. Sci.* 6 (11) 3295-3306, P.

- Freundlich, H.M.F. (1906).** *Über die Adsorption in Lösungen.* Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig), Vol 57 (A), 385–470, P.
- Godfrin, J.M. & Van Bladel, R. (1990).** *Influence du pH sur l'adsorption du cuivre et du zinc par les sols.* Science du Sol - 1990 - Vol. 28, 1, 15-26 P.
- Guergazi, S., Yahiaoui, K. & Achour, S. (2013).** *Élimination des substances humiques en présence de l'histidine et de la tyrosine par adsorption,* Courrier du Savoir – N°17, Décembre 2013, pp.25-31.
- Guergazi, S., Yahiaoui, K. & Achour, S., (2014).** *Incidence of Adsorption Process on the Reduction of Trihalomethanes Precursors in Algerian Surface Water* journal of Advanced Materials Research. DOI.10.4028/www.scientific.net/AMR.Vols 1065-1069, pp. 3065-3070 P.
- Hamzaoui, S. (2017).** *Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif.* Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie.
- Hatira, A. (1987).** - *Géochimie des complexes organo-métalliques en pédologie expérimentale. Application à l'étude des interactions entre les acides fulviques ou les oxyhydroxydes de fer et les métaux Cu, Pb, Zn.* Thèse de Doctorat de Spécialité en Géologie, Tunis, 147 P.
- Ho, Y.S., NgJ, Y. & McKay, G. (2000).** *Kinetics of pollutant sorption by biosorbents.* Separation and purification methods, Vol. 29 (2), 189-232 P.
- Khirani, S. (2007).** *Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation.* Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France.
- Lagergren, S. (1898).** *About the theory of so-called adsorption of soluble substances,* Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24 (4): 1-39 P.
- Langmuir, I. (1918).** *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.* J. Am. Chem. Soc, Vol. 40, pp. 1361–1367, P.
- Li, F., Yuasa, A., Ebie, K., Azuma, Y., Hagishita, T. & Matsui, Y. (2002).** *Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis,* Wat. Res., 36, 18, 4592-4604 P.
- Li, O.H., Hongqing, H., Xueyuan, L. & Loretta, Y. L., (2010).** *Influences of low molar mass organic acids on the adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ by goethite and montmorillonite.* Journal of Applied Clay Science, 49, 281-287, P.
- Loganathan, P., Burau, R. G. & Fuerstenau, D. W. (1977).** *Influence of pH on the sorption of Co²⁺, Zn²⁺ and Ca²⁺ by a hydrous manganese oxide.* Soil Sci. Soc. Am. J. 41, 57.
- Masmoudi, T. (2014).** *Étude de l'incidence de la présence simultanée de la cytosine et de la caféine au cours de la chloration et de l'adsorption sur charbon actif des substances humiques en eaux minéralisées,* Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- Ming-Liang, Z. & Guy, M. (1993).** *Comparaison of different adsorption kinetic models on granular activated carbon in batch reactor* 'Water treatment, 8(1993) 403-420, 1993.
- Newcombe, G., (1999).** *Charge vs. Porosity - Some Influences on the Adsorption of Natural Organic Matter (NOM) by Activated Carbon,* Wat. Sci. and Technol., 40, 9, 191-198 P.
- Ouakouak, A. (2017).** *Élimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux.* Thèse de Doctorat en Sciences Hydrauliques, Université de Biskra, Algérie.
- Rook, J.J. (1974).** *Formation of haloforms during chlorination of natural waters.* Water Treat Exam; 23:234.

- Sahel, M. & Ferrandon-Dusart, O. (1993).** Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles. *Revue Des Sciences De L'eau*, 6, 63-80 P.
- Sun, L.M. & Meunier, F. (2003).** Adsorption. Aspects théoriques. *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, J 2730–1,1-16 P.
- Treguer, R., Couvert, A., Wolbert, D., Suty, H. & Randon, G. (2005).** Etude de la coagulation floculation pour l'élimination des matières organiques dissous. *Récents Progrès en Génie des Procédés*. Numéro 92. Paris, France.
- Weber, J.R. & Morris, J.C. (1963).** Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of Sanitary Engineering Division*, 89 (SA2), 31.
- Xiu-Wen, W., Hong-Wen, M., Jing, Y., Feng-Jiao, W. & Zhi-Hong, L. (2012).** Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by a poly-elemental mesoporous adsorbent. *Journal of Applied Surface Science*, 558, 5516-5521 P.
- Yahiaoui, K. (2010).** Incidence du procédé de la chloration sur l'élimination de la matière organique des eaux naturelles par adsorption sur charbon actif. *Mémoire de Magister en Hydraulique urbaine et aménagement*, Université de Biskra, Algérie.
- Yahiaoui, K., (2015),** Incidence de la présence simultanée de la minéralisation et de la matière organique azotée sur la combinaison chloration/adsorption des substances humiques sur charbon actif. *Application à des eaux de surface*. *Thèse de Doctorat en Sciences Hydraulique*, Université de Biskra, Algérie.

Conclusion générale

Le sujet que nous avons traité est une continuité très intéressante pour certains travaux étaient inscrite dans le cadre global de la recherche et de l'amélioration des différents procédés du traitement des eaux destinées à l'alimentation humaine. Du fait de l'incidence de leurs qualités sur la santé publique.

Dans cet état d'esprit, l'objectif de ce travail était d'apporter une contribution à la connaissance de la performance du charbon actif en poudre et en grains dans la rétention des substances humiques en présences des métaux lourds à savoir, *le plomb, le cuivre et le zinc* dans des milieux de minéralisation variable.

Pour aboutir à notre objectif, le travail présenté dans notre thèse a été structuré ainsi : Par une introduction générale puis subdivisé en deux grandes parties distinctes suivis par une conclusion générale.

La première étape du travail accompli dans le cadre de cette thèse consistait en une synthèse bibliographique des informations disponibles concernant d'une part, la pollution des eaux par les substances humiques et les métaux lourds à savoir le plomb, cuivre et le zinc. D'autre part, les performances du charbon actif dans l'élimination de la pollution des eaux en particulier la pollution organique.

Dans cette partie nous avons enregistré que, les substances humiques dans le sol, sont l'ensemble des substances organiques issues de la transformation chimique et biologique des résidus d'origine animal, végétal ou microbienne. Les substances humiques peuvent avoir donc des origines très diverses : dérivés de charbon, lignite, ou toute matière organique d'origine animale, végétale ou bactérienne. Les substances humiques sont caractérisées par un haut poids moléculaire, un haut contenu de groupes carboxyliques, phénolique, et aussi d'une couleur qui varie d'un marron clair au noir. Selon la taille des molécules produites, et de beaucoup d'autres caractéristiques physiques et chimiques, il s'agira de composés insolubles (humines) ou solubles (Acides humiques et acides fulviques).

Nous avons bien marqué que, malgré la présence de plusieurs travaux, la structure des substances humiques n'est pas totalement définie, et dut à la complexité et l'hétérogénéité des ces derniers, beaucoup de chercheurs pensent qu'il est difficile de concevoir une représentation moléculaire définitive de substance humique. Généralement, les modèles proposés présentent uniquement des séquences de structures

humiques. Ils considèrent dans ces derniers, la nature aromatique et phénolique des molécules et de la présence de groupement carboxyliques, quinones et de dérivés aminés peptidiques. A titre d'exemple on a cité le modèle Stevenson (1982) pour les acides humiques et celui de Buffle (1988) pour les acides fulviques.

De même, nous avons aussi indiqué que, les métaux lourds sont présents à l'état naturel dans les roches, l'eau, l'air et le sol ; ils sont également produits par les activités humaines, notamment les activités industrielles et minières. Certains métaux sont des oligo-éléments essentiels à l'homme, tel que le **zinc**, dont leur déficit provoque des problèmes de santé. D'autres peuvent être toxiques, entraînant des pathologies aiguës ou chroniques. Cette toxicité est très dépendante du type d'élément concerné, de la dose et de la durée de l'exposition tels que **le cuivre et le plomb**. Les métaux sont rejetés dans l'atmosphère, où ils peuvent couvrir de grandes distances, s'accumuler sur certains sites et contaminer sols, rivières ou nappes d'eau souterraines. La destruction de certains produits industriels qui contiennent ces métaux (comme les piles des montres au mercure brûlées dans les incinérateurs), contribue à la contamination de l'environnement. En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. C'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulière sur l'environnement.

L'adsorption est l'un des procédés de séparation qui trouve son application dans un large domaine (l'extraction, l'épuration, la dépollution des eaux etc.). C'est un phénomène d'interface dû aux interactions entre les particules du fluide et la surface du solide adsorbant. Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés dans ce procédé, il possède des surfaces spécifiques importantes ce qui rend le charbon actif un bon adsorbant. Les différents mécanismes et modèles ayant une incidence sur le procédé ont été également marqués. Ainsi que, la mise en œuvre des charbons actifs en poudre et en grains dans la station de traitement et les différents travaux qui ont été réalisés dans le but est d'éliminer les substances humiques par adsorption sur charbon actif.

La deuxième partie de la thèse s'est attachée alors à la présentation, l'exploitation et l'interprétation des résultats des essais expérimentaux, ayant pour but de tester les performances du charbon actifs en poudre et en grains sur l'élimination des substances

humiques en présences individuellement du *plomb, du cuivre et du zinc*. Ces essais ont été réalisés en solutions synthétiques d'eau distillée et d'eaux minéralisées exemptes initialement de toute trace de substance humique et métal. Il s'agit d'une commerciale (eau de Youkous) et une eau de Robinet (Université de Biskra). Ainsi que, les méthodes de dosage des différents paramètres physico chimiques des eaux testées. Nous avons débuté notre étude expérimentale par la description du mode opératoire suivi, du matériel utilisé et des adsorbants testés. Dans cette étape, nous avons enregistré que la qualité des eaux testées est comme suit :

- Une eau faiblement minéralisée caractérisée par un pH voisin de la neutralité, une faible dureté et une faible concentration en ions chlorures et sulfates.
- Par contre, la deuxième eau est fortement minéralisée à pH voisin de l'alcalinité, très dure et contenant une forte concentration en chlorures et sulfates.

Dans le deuxième et le troisième chapitre nous avons présenté et discuté les résultats des essais réalisés.

Subséquentement, l'interprétation de nos résultats expérimentales ont été débuté par des essais qui ont été réalisé sur les substances humiques seuls dépourvu de tous trace du métal. Dans le but est de provenir les phénomènes misent en jeu au cours de l'adsorption des substances humiques en présence des métaux lourds.

Dans ce contexte, l'étude des différent paramètres réactionnels ont montré que :

- La quantité des substances humiques adsorber a évoluée lentement avec le temps d'agitation. Le maximum de rétention a été atteint après 2 heures de contact pour le charbon actif en poudre en eau de Youkous ($Q_t = 9,86$ mg/g) et après 3 heures du temps d'agitation en eau de Robinet sur charbon actif en grains ($Q_t = 8,50$ mg/g). En effet, les forts rendements ont été obtenu avec l'eau faiblement minéralisée de Youkous aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains et que le charbon actif en poudre présente la meilleure affinité vis-à-vis des substances humiques par apport au charbon actif en grains.
- L'application du modèle de la diffusion intra particulaire a montré la présence de deux étapes distinctes : une rapide de l'ordre de 60 minutes suivie par une autre lente. Les modèles de pseudo-première ordre et pseudo deuxième ordre ont bien suggéré

que les capacités d'adsorption expérimentales ($Q_e \text{ exp}$) et les celles calculés ($Q_e \text{ cal}$) sont très adéquates au modèle de pseudo deuxième ordre.

- La variation du pH a conduit à une augmentation dans les rendements d'élimination jusqu'à un pH égal à 7, au-delà de ce pH les rendements subissent une diminution qui de l'ordre de 4,99% pour le charbon actif en poudre est de 15% pour le charbon actif en grains.

Il est important de signaler que cette diminution est apparue distinctement dans les eaux fortement minéralisées (eau de robinet). Ceci a été interprété par la différence des propriétés physico-chimiques des deux formes (H^+ ou OH^-). Parce qu'il apparaît que l'élimination des substances humiques par adsorption sur charbon actif est influencée par la valeur du pH qui modifie la charge ionique de la surface de l'adsorbant, ainsi que le degré d'ionisation de l'adsorbat.

- La variation de la teneur initiale en substances humiques a conduit à une augmentation dans la capacité d'adsorption jusqu'à 10 mg/L de substances humiques puis une diminution est apparue.
- Dans notre thèse, la variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains a enregistré deux étapes antagonistes :
 - ❖ Une étape allant de 0,2 à 1 g/l de l'adsorbant : correspond à une augmentation dans les rendements d'élimination des substances humiques. Dans cette étape nous avons noté que l'augmentation des rendements est attribuable à l'accroissement de la surface disponible aux valeurs appliquées en adsorbant (jusqu'à 1g).
 - ❖ Une étape allant de 1 à 6 g/l, de l'adsorbant : Expose une diminution dans les rendements d'élimination des substances humiques. L'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel influe inversement sur la capacité de rétention et par conséquent sur la quantité adsorbée des substances humiques.

Dans cette étape l'ensemble de nos résultats ont bien marqué que l'adsorption des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains obéit bien aux modèles de Langmuir et de Freundlich.

En ce qui concerne l'effet de la présence des métaux lourds à savoir *le plomb, le cuivre et le Zinc* sur l'élimination des substances humiques sur charbon actif en poudre et en

grains dans des milieux de minéralisation variable. Les résultats que nous avons obtenus ont permis de conclure que :

- L'adsorption des substances humiques en présence individuellement des métaux lourds (*plomb, cuivre et zinc*) a marqué que le maximum de rétention a été atteint après 4 heures du temps de contact pour le charbon actif en poudre et après 5 heures pour celui en grains aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. De plus, la quantité maximale de substances humiques adsorbées Q_t (mg/g) est obtenue en présence du zinc en eau de Youkous. Ces capacités correspondent à des rendements de 92,06% et de 87,28%. Dans ce cas, nous avons écrit que, l'origine et la nature de la matière humique, la granulométrie et la distribution des pores des adsorbants ainsi que les caractéristiques physico-chimiques du milieu affectent d'une manière significative les rendements d'élimination des substances humiques. Donc, la présence des métaux lourds, au cours de l'adsorption des substances humiques et en particulier en présence du **cuivre et du plomb** est perturbée. Cette perturbation a été apparue dans la diminution des rendements d'élimination des substances humiques et dans l'augmentation du temps d'agitation.
- Pour l'étude de la cinétique d'adsorption des substances humiques en présence des métaux lourds a montré que la diffusion intra-particulaire présente deux étapes une rapide et une autre lente. Le modèle pseudo deuxième ordre est appliqué très bien dans notre étude. Par contre, pour le modèle de pseudo-première ordre les résultats sont très divergentes, malgré les bons coefficients de corrélations.
- En outre, nous avons pu montrer que le pH du traitement présente un impact très important sur le mécanisme d'adsorption des substances humiques en présence des métaux lourds sur charbon actif aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Les pH étudiés ont été dans la gamme de valeurs pour lesquelles il y'a une libération des protons H^+ par le matériau et le milieu. Ainsi que la possibilité que les groupements COOH des substances humiques soient dissociés (les pKa des fonctions COOH et OH portés par les substances humiques sont respectivement de l'ordre de 4,2 et 8,7). De ce fait, les bons rendements sont obtenus pour des pH du traitement allant globalement de 2 à 7.

- Lors de la variation de la teneur initiale en substances humiques les résultats que nous avons obtenus ont bien enregistré qu'il y a une bonne élimination des substances humiques dans l'intervalle allant de 2 à 10 mg/l SH. C'est-à-dire qu'il y a une compétition directe au niveau des sites de l'adsorbant entre l'adsorbant et l'adsorbat. Une élévation de la concentration initiale de 8 à 10 mg/l SH induit une augmentation de la force ionique de la solution engendre une diminution dans la capacité de rétention du charbon activé vis-à-vis des substances humiques en présence des métaux lourds. Donc, un blocage physique qui empêche le composé cible de s'adsorber sur des sites situés en profondeur de la structure. Ce phénomène a été expliqué selon des chercheurs par les forces de répulsion électrostatiques qui se mettent en place entre les molécules organiques, non seulement entre celles retenues à la surface du charbon actif et les molécules adsorbées mais aussi entre celles adsorbées en surface et celles en solutions.
- Dans le même contexte, la variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains a enregistré une amélioration dans les rendements d'élimination des substances humiques en présence du Plomb, du cuivre et du zinc. Nos résultats ont été interprétés par le fait que, ce comportement est dû aux sites d'adsorption qui augmentent avec la masse de l'adsorbant et qui, par conséquent, épuisent d'avantage la solution des substances humiques et le co adsorbat dont la concentration initiale est fixe. Malgré les bons rendements que nous avons obtenus mais la présence des métaux lourds contribuent paradoxalement à la diminution de la capacité d'adsorption des substances humiques en comparaison avec l'élimination des substances humiques sans présence des métaux lourds.

Cependant, l'étude des isothermes a montré d'une part que, les courbes que nous avons obtenus correspondent à l'isotherme de type III selon la classification de Brunauer et al., en 1943. D'autre part, ces deux modèles sont adéquats et conviennent pour décrire la fixation des substances humiques en présence des métaux lourds sur charbon actif en poudre et en grains, dans les différents milieux de dilutions que nous avons testés.

En fin, il est important d'enregistrer que sous les conditions expérimentales que nous avons adoptées la présence des métaux lourds à savoir **le plomb, le cuivre et le zinc** lors

de l'élimination des substances humiques à des concentrations inférieures ou égales à 10 mg/L par adsorption sur charbon actif est :

- ❖ Très importante dans une eau faiblement minéralisée.
- ❖ Une augmentation de la force ionique de la solution engendre une diminution dans la capacité de rétention du charbon activé vis-à-vis des substances humiques en présence des métaux lourds.
- ❖ Les meilleurs rendements d'élimination des substances humiques sont obtenus en présence du zinc. Des travaux dans la littérature ont enregistré que le zinc ne se complexe pas avec la matière organique et que le principal mode de rétention du zinc dans le sol est l'échange ionique.
- ❖ Malgré les très bons rendements d'élimination des substances humiques en présence des métaux lourds. Mais cette élimination reste inférieure en comparaison avec les résultats que nous avons sans présence d'un co-adsorbat (métaux lourds).
- ❖ Des très faibles teneurs résiduelles en substances humiques en présence du plomb, cuivre et zinc ont été obtenues dans la gamme des concentrations en substances humiques inférieures ou égales à 10 mg/L, ont conduit à la réduction des composés organohalogénés en particulier les trihalométhanes durant l'étape de la désinfection et/ou l'oxydation par le chlore.

Enfin, nous pourrions dire peut-être que notre objectif est abouti et notre étude pourra s'inscrire dans le cadre global de la recherche de l'optimisation et l'amélioration des étapes du traitement des eaux destinées à l'alimentation en eau potable et plus particulièrement celle des eaux de surface chargées par une matrice organique, minérale et métal lourd assez complexe.

Références bibliographiques

- Aarfane, Salhi, A., El Krati, A., Tahiri, M. S., Monkade, S. M., Lhadi, M., E.K & Bensitel, M. (2014).** Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers. *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (6), 1927-1939 P.
- Abdelouahab, C., Aït Amar, H., Obretenov, T.Z., Gaid, A. (1987).** Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles. Cas du Cd(II) et du Zn(II), *Rev. Sci. Eau.*, Vol 3 (2), 33 – 40 P.
- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C. & Mentasti, E. (2003).** Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Resources*, N° 37, 1619-1627, P.
- Achour, S. (2001).** Incidence des procédés de chloration, de la floculation et d'adsorption sur l'évolution de l'organe organique et des minéraux des eaux naturelles, thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tizi-Ouzou.
- Achour, S., Guergazi, S. (2002).** Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, *Rev. Sci. Eau*, 15, 3, 649-668.
- Achour, S., Harrat, N., Guergazi, S., (2009).** L'état des ressources en eau au Maghreb en 2009, Chapitre 14 : Pollution organique des eaux de barrage de l'est algérien et effet de la chloration, 241-256, Ed. GEB-Environnement, Maroc.
- Adamson, A. W. (1960).** *Physical Chemistry of Surface*, Inter Science Publishers, Inc. New York.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1999).** *Toxicological profile for lead.* Atlanta: US Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Alexander, M., (1999).** *Biodegradation and Bioremediation*, second ed. San Diego CA, USA: Academic, Press.
- Alloway, B.J. & Ayres, D.C. (1997).** *Chemical Principles of Environmental Pollution.* Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 pp.
- Almendros, G. & Dorado, J. (1999).** Molecular characteristics related to the biodegradability of humic acid preparations; *European journal of soil sciences*; Volume 50, Issue 2, P. 227–236.
- Amiard, J.C. (2011).** *Les risques chimiques environnementaux: Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes ;* Lavoisier, 782 P.
- Amimeur, D. (2012).** Elimination de la matière organique des eaux de surface par adsorption sur différents matériaux. Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Bejaia, Algérie.
- Amimeur, D. (2017).** Contribution à l'étude de l'élimination du plomb par coagulation floculation et par adsorption sur charbon actif. Effet de la minéralisation et des paramètres réactionnels. Thèse de Doctorat en Sciences Hydraulique, Université de Biskra, Algérie (A apparaître).
- Araya, M., McGoldrick, M.C., Klevay, L.M., Strain, J.J., Robson, P., Neilsen, F., Olivares, M., Pizarro, F., Johnson, L.A. & Poirier, K. A. (2001).** Determination of an acute no-observed-adverse-effect-level (NOAEL) for copper in water. *Regul Toxicol Pharmacol.* ;34: P. 137–1345.
- Araya, M.; Olivares, M., Pizarro, F., Llanos, A., Figueroa, G., & Uauy, R. (2004).** Community-Based Randomized Double-Blind Study of Gastrointestinal Effects and Copper Exposure in Drinking Water. *Environ Health Perspect.* 112(10): P. 1068–1073.
- Arris, S. (2008).** Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales. Thèse de doctorat, Université de Constantine. Algérie.

- Arris, S., Bencheikh, L., & Miniai, H.A. (2012).** *Preparation and Characterisation of an Natural Adsorbent used for Elimination of Pollutants in Wastewater ; journal of Energy Procedia, Volume 18, P. 1145-1151.*
- Ayele, J., Fabre, B. & Mazet, M. (1990).** *Obtention de substances humiques à partir de différentes sources. Extraction au tétrahydrofurane. Environ. Technol., 11, 555-564, P.*
- Ayele, J., Fabre, B. & Mazet, M. (1993).** *Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre, Revue des sciences de l'eau, 6, 381-394.*
- Badis, A., Ferradji, F. Z., Boucherit, A., Fodil, D. & Boutoumi, H. (2009).** *Characterization and biodegradation of soil humic acids and preliminary identification of decolorizing actinomycetes at Mitidja plain soils (Algeria). Afr. J. Microbiol. Res., 3(13), 997-1007.*
- Balesdent, J. (1996).** *Un point sur l'évolution des réserves organiques des sols de France. Etud et Gestion des sols 3(4): 245-260.*
- Barancikova, G., Senesi, N. & Brunetti, G. (1997).** *Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types." Geoderma78(3-4): 251-266.*
- Belkhouche, N. (2006).** *Extraction liquide-liquide et par membrane liquide supportée des métaux lourds des extractants organophosphores synthétisés sous irradiation micro-ondes Etude de l'effet synergique. Thèse de Doctorat en Sciences de l'université de Tlemcen-Algérie.*
- Bermond, R. & Perrdon, C. (1979).** *Paramètres de la qualité des eaux. Ministère de l'environnement 259, Paris.*
- Berthe, C. (2006).** *Étude de la matière organique contenue dans des lixiviats issus de différentes filières de traitement des déchets ménagers et assimilés. Thèse de Doctorat: Université de Limoges, France.*
- Blacke, G. U., Kulikova, N. A., Hesse, S., Kopinke, F. D., Perminova, I. V. & Frimmel, F.H. (2002).** *Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features, Soil. Sci. Soc. Am. J. 66, 1805-1812 P.*
- Blanchard, G., Maunaye, M. & Martin G. (1984).** *Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. Water Res. 18, 1501-1507 P.*
- Bouchemal, F. (2007).** *Possibilités de rétention de la tyrosine sur différents adsorbants. Thèse de Magister, Université de Biskra.*
- Bouchemal, F. & Achour, S. (2015).** *Qualité physico-chimique et paramètres de pollution des eaux souterraines de la région de Biskra, LARHYSS Journal, Editeur Laboratoire LARHYSS, (22), 197-212 P.*
- Bougdah, N. (2007).** *Etude d'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister en chimie. Université de Skikda. Algérie.*
- Bouillot, P., Roustan, J. L., Albagnac, G. & Cadet, J. L. (1992).** *Biological nitrification kinetics at low temperature in a drinking-water production plant. Water Supply 10, 137-153.*
- Boulkrah, H. (2008).** *Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de Magister en chimie. Université du 20 août 1955 Skikda. Algérie.*
- Brunauer, S. (1943).** *The adsorption of gases and vapors, Volume I, Physical Adsorption, Oxford University press, United States, 511P.*
- Buffle, J. (1988).** *Complexation Reactions in Aquatic Systems; Analytical Approach. Chichester, J. Wiley & Sons.*
- Cabridenc, R. ; (1993).** *La pollution par les métaux et leurs risques pour l'environnement. Apport de la spéciation à l'évaluation des risques toxiques des métaux pour l'homme et l'environnement. Chimie et Ecologie. 26mai 1993, p 157-164.*

- California Environmental Protection Agency (1997)** Health effects of exposure to environmental tobacco smoke; *Journal of Tob Control*; v.6(4); 346–353.
- Callender, E., (2003).** Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, P. 67- 105.
- Campbell, J.R., Rosier, R.N., Novotny, L. & Puzas, J.E. (2004).** The association between environmental lead exposure and bone density in children. *Environ Health Perspect*, 112, 11, 1200- 1203.
- Canellas, LP., Zandonodi, D. B., Busato, J. G., Baldotto, Maribus. A., Simoes, M. L., Martin-Neto, L., Faqonho, A. R., Spaccini, R. & Piccolo, A., (2008).** Bioactivity and chemical characteristics of humic acids from tropical soils sequence. *Soil Sci.*, 173(9), 624-637.
- Cardot, C. (1999).** Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques. Ellipses Edition Marketing S.A.
- Cardot, C., (2002).** Les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus, Génie de l'environnement, Ed ellipses. France.
- Castello, D.L., Rodens, M. A. L., Amoros, D. C. & Solano, A. L. (2001).** Preparation of activated carbons from Spanish anthracite, I. Activation by KOH. *Carbon*. Vol.39, 741-749 P.
- Castilla, C. M. (2004).** Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*. Vol.42, 83-94 P.
- Cathalifaud, G. ; Ayele, J. & Mazet, M. (1997).** Etude de la complexation des ions aluminium par des molécules organiques : Constantes et stœchiométrie des complexes. Application au traitement de potabilisation des eaux ; *Water Research* 31(4):689-698 P.
- Cavallaro, N. & McBride, M. B. (1984).** Activities of Cu²⁺ and Cd²⁺ in soil solutions as affected by pH. *Soil Sei. Soc. Am. J.*, 44, 729-732. Activities of Cu²⁺ and Cd²⁺ in soil solutions as affected by pH. *Soil Sei. Soc. Am. J.*, 44, 729-732P.
- Cecchi, M., Dumat, C., Alric, A., Felix-Faure, B., Pradère, P., Guiresse, M. (2008).** Multi-metal contamination of a calcic cambisol by fallout from a lead-recycling plant. *Geoderma*,; in press.
- Chen, J., Le Bœuf, E.J., Dai, S. & Gu, B., (2003).** Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphère*, 50, 639-647.
- Cheng-Feng, L., Yuh-Jay, H. & Oliver J. H. (1999).** Ultrafiltration processes for removing humic substances : effect of molecular weight fractions and PAC treatment, *Wat. Res*, 33(5), 1252-1264, P.
- Chitour, C.E. (1992).** Physico-chimie des surfaces. Les interfaces gaz-solide et liquide solide, Ed.OPU, Alger, 462 P.
- Chung, T.L., Chen, J.S., Chiu, C.Y. & Tian, G. (2011).** ¹³C-NMR spectroscopy studies of humic substances in subtropical perhumid montane forest soil. *J. For. Res.*, 17, 1-10.
- Churchill, D. M., Mavinic, D. S., Neden, D. G. & Mac Quarrie, D. M. (2000).** The effect of zinc orthophosphate and pH alkalinity adjustment on metal levels leached into drinking water, *Can. J. Civ. Eng.*, 27, 33-43.
- Claisse, D. (1995).** Surveillance du milieu marin « Les métaux lourds dans les sédiments de la baie de Seine ». *Travaux Du RNO* ; 1995 : p 25.
- Claudio De Simone, Rita Angelucci, Manuela Francesca Errichetti, Simona Marconi, Marcello Rossi, Sabrina Selvi. A statistical approach to evaluate compost genotoxicity. *Boil Fertil Soils* 41 (2005), 9-14.
- Coppenet, M., Golven, J., Simon, J.C. & Le Roy, M. (1993).** Évolution chimique des sols en exploitations d'élevage intensif : exemple du Finistère, *Agronomie*, 13, P. 77-83.

- Coulson, J.M. & Richardson, J.F. (1979).** *Chemical Engineering, Vol 3 2nd Edition.* Publisher: Pergamon.
- Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z. & Barczak, M. (2005).** Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review, *Chemosphere, Vol.58, 1049-1070.* - DE MARSILY G. *La qualité de l'eau et de l'assainissement en France. Assemblée nationale N°705, Sénat N°215, Tome 1, 195 P.*
- David W.H. Rankin (2009).** *CRC handbook of chemistry and physics, 89th edition, edited by David R. Lide.*
- Debska, G, Kicinska, A., Skalska, J., Szewczyk, A., May, R., Elger, C.E. & Kunz, W.S. (2002).** Opening of potassium channels modulates mitochondrial function in rat skeletal muscle; *journal of Biochim Biophys Acta. 1556 (2-3):97-105.*
- Degremont. (2005).** *Mémento technique de l'eau. 10^{ème} Ed. Degremont-Suez: Rueil Malmaison, 1718 p.*
- Delhumeau, V. P. (2000).** *Elimination de pesticides sur charbon actif en grain (CAG): adsorption compétitive et évaluation des tests de sélection des CAG - Thèse de l'université de Poitiers, France.*
- Deng, L. & Shi, Z. (2015).** Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds, N° 637, 188–196 P.*
- De Simone, C. Angelucci, R. Francesca Errichetti, M. Simona M., Rossi, M. & Selvi. S. (2005).** A statistical approach to evaluate compost genotoxicity. *Boil Fertil Soils 41, 9-14 P.*
- Dhaou-Eldjabine, K. (2005).** *Evaluation et comportement des métaux lourds dans les sols avocation agricole et végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. Thèse de Doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie.*
- Dib, S. & Boufatit, M. (2009).** Equilibrium study of adsorption of Pb²⁺ from aqueous solution onto Algerian bentonite clay. *Desalination and Water Treatment. 5, 106–110, P*
- Donald, L. S. (1999).** Kinetics and Mechanisms of Metal Sorption at the Mineral-Water Interface. Chapter 4. In. D.L. Sparks (ed). *Soil Physical Chemistry, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, FL. 135-192 P.*
- Douard, P., Lebental, B. (2015).** *Plomb et qualité de l'eau potable ; Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie ; Juin 2013 ; 80 pages*
- Dridi, C. (2017).** *Etude de la rétention du Pb sur les argiles et les oxydes métalliques. Thèse de Doctorat LMD en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie (A apparaître).*
- Dulski, T.R.; *A manual for the chemical analysis of metals, vol. 25, ASTM International, 1996, 251 p. (ISBN 0803120664, lire en ligne [archive]), p. 75.*
- Dumat, C., Chiquet, A., Gooddy, D., Aubry, E., Morin, G., Juillot, F. & Benedetti, M.F. (2001).** Metal ion geochemistry in smelter-impacted soils and soil solutions. *Bulletin de la Société Géologique de France, 172: 539-548.*
- Dumat, C., Quenea, K., Bermond, A., Toinen, S., & Benedetti, M.F. (2006).** A study of the trace metal ion influence on the turn-over of soil organic matter in various cultivated contaminated soils. *Environmental Pollution, 142: 521-529.*
- Edeline, F. (1998).** *L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie ,4eme editions, CEBEDOC. spril, Liège, P.280-287.*
- El-Hendawy, A. A. (2003).** Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. *Carbon, Vol.41, 713-722 P.*
- Emam, A.A., Ismail, L.F.M. & AbdelKhalek , AzzaRehan, M.A. (2016).** Adsorption Study of Some Heavy Metal Ions on Modified Kaolinite Clay. *International Journal Of Advancement In Engineering Technology, Management and Applied Science (IJAETMAS). Volume 03 - Issue 07. 152-163, P.*

- Erickson, R. J., Benoit D. A., Mattson, V. R., Nelson H. P. & Leonard, E. N. (1996).** *The Effects of Water Chemistry on the Toxicity of Copper to Fathead Minnows. Environmental Toxicology & Chemistry* 15(2): 181-193.
- Evans, L.J. (1989).** *Chemistry of metal retention by soils. Environmental Science and technology* 23: P. 1046-1056
- Eyheraguibel, B., (2004).** *Caractérisation des substances humiques biomimétiques : effet sur les végétaux. Thèse de Doctorat : Institut National Polytechnique de Toulouse (France).*
- Fayoud, N., Alami, Younssi, S. & Tahiri, A. (2015).** *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois Kinetic and thermodynamic (study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). Journal of Mater. Environ. Sci.* 6 (11) 3295-3306, P.
- Felbeck, W. (1971).** *Structural Hypotheses Of Soil Humic Acids; journal of Soil Science:- Volume 111 - Issue 1 - p 42-48.*
- Fergusson, J.E. (1990).** *The Heavy Elements Chemistry, environmental impact and health effects; Pergamon Press, P.1990 – 614.*
- Filella, M., Parthasarathy, N. & Buffle, J. (1995).** *Humic and fulvic compounds. Encycl. Anal. Sci., 2017-2027.*
- Fishbein, L., (1981).** *Sources, transports and alterations of metal compounds: an overview. I. arsenic, beryllium, cadmium, chromium and nickel. Environmental metallic carcinogens: an overview of exposure levels. 40: P. 43–64.*
- Flaig, A. & Zoschke, M. (1988).** *Untersuchungen über die Wirkung von Ammonium- und Nitrat-Ernährung auf die Ertrags- und Proteinbildung bei Hafergenotypen. Journal of Agronomy and Crop Science. Volume 160, Issue 5. P 289–295.*
- Foster, M. & Samman, S. (2010).** *Zinc and redox signaling: Perturbations associated with cardiovascular disease and diabetes mellitus. Antioxid. Redox Signal.* 2010, 13, 1549–1573.
- Fourest, E. (1993).** *Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France.*
- Freundlich, H.M.F. (1906).** *Über die adsorption in losungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig), Vol 57 (A), 385–470, P.*
- Gaëlle, R. (2010).** *Structure et dynamique de substances humiques et polyélectrolytes modèles en solution ; Thèse de Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie spécialité Chimie Physique et Chimie Analytique. France.*
- Gagneux, M. S. (2006).** *Les métaux (Cd, Cu, Pb et Zn) dans la production des microalgues sur différents milieux de culture : biodisponibilité, bioaccumulation et impact physiologique. Thèse de Doctorat, Université De Nantes. France.*
- Galsomies, L. (1999).** *Retombées atmosphériques des métaux en France : estimation par dosage dans les mousses ; ADEME édition.*
- Gardels, M. C. & Sorg, T. J. (1989).** *A laboratory study of the leaching of lead from water faucets, Journal of the American Water Works Association, 81(7), 101-113.*
- Gaujous, D., (1993).** *La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire. Technique et documentation, Ed Lavoisier, Paris.*
- Gérard, M. (2001).** *Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport d'information n° 261.*
- Gerritse, RG., Vriesema, R., Dalenberg, JW., De Roos, HP. (1982).** *Effects of sewage sludge on trace element mobility in soils. Journal of Environmental Quality* 11: P. 359-364.
- GESAMP (1988).** *Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution). Review of potentially harmful substances - Arsenic, mercury and selenium. Rep. Stud., GESAMP, (28):172 P.*

- Ghali, S. (2008)**, *Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux. Mémoire de Magister, université du 20 août 1955 – Skikda, Algérie*
- Gherbi, N. (2008)**. *Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de Constantine. Algérie.*
- Giles, C.H. Smith, D. & Huitson, A. (1974)**, *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, Colloid Interface Science, 47, 755–765 P.*
- Gilmour, M.I., Jaakkola, M.S., London, S.J., Nel, A.E., Rogers, C.A. (2006)**. *How Exposure to Environmental Tobacco Smoke, Outdoor Air Pollutants, and Increased Pollen Burdens Influences the Incidence of Asthma; journal of Environ Health Perspect. 114(4): P. 627–633.*
- Girgis, B., Yunis, S. & Soliman, A.M. (2002)**. *Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. Materials letters, (57), 164-172 P.*
- Godfrin, J.M. & Van Bladel, R. (1990)**. *Influence du pH sur l'adsorption du cuivre et du zinc par les sols. Science du Sol - 1990 - Vol. 28, 1, 15-26 P.*
- Gourdon, R. (1997)**. *Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques, 223 P.*
- Grine, M. (1993)**. *Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Tribune de l'eau. 561, 3-19.*
- Gubbins, K. E., Fraissard, J. & Connor, C. W. (1997)**. *Physical Adsorption: Experiment, theory and applications, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Pays-Bas).*
- Guergazi, S., (2006)**, *Influence de la minéralisation sur l'action d'oxydants vis-à-vis de la matière organique des eaux naturelles, Thèse de Doctorat en Sciences en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.*
- Guergazi S., Amimeur D. & Achour S. (2013a)**. *Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite, Larhyss Journal, Editeur Laboratoire LARHYSS, n°13, 125-137 P.*
- Guergazi, S., Yahiaoui, K., & Achour, S. (2013b)**. *Élimination des substances humiques en présence de l'histidine et la tyrosine par adsorption, Courrier du Savoir Scientifique et Technique, (17), Université de Biskra, 25-31P.*
- Guergazi, S., Yahiaoui, K., Achour, S., (2014)**. *Incidence of Adsorption Process on the Reduction of Trihalomethanes Precursory in Algerian Surface Water journal of Advanced Materials Research. DOI.10.4028/www.scientific.net/AMR.Vols 1065-1069, pp. 3065-3070.*
- Guivarch, E., Oturan, N, & Oturan, M.A. (2003)**. *Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. Environ. Chem. Lett., (1), 165-168.*
- Gunnar, F. Nodberg. Bruce, A. Nodberf F, W. & Friberg, L. (2007)**. *Handbook on the toxicologie of metals. 3eme edition. Academic Press, 1024 P.*
- Hamdaoui, O. & Naffrechoux, E. (2005)**. *Étude des équilibres et de cinétique d'adsorption du cuivre Cu (II) sur des particules réactives dans un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté. Libanaise Science Journal, Vol. 6 (1), 59-68 P.*
- Hammarstrom, J.M., Seal, R.R II., Meier, A.L, & Kornfeld, J.M. (2005)**. *Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. Chem Geol 215: P. 407–431.*
- Hamzaoui, S. (2017)**. *Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif . Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie.*

- Harrat, N. (2013).** *Elimination de la matière organique naturelle dans une filière conventionnelle de potabilisation d'eaux de surface. Thèse de Doctorat en Sciences Hydraulique. Université de Biskra. Algérie .186 P*
- Hatira, A. (1987).** - *Géochimie des complexes organo-métalliques en pédologie expérimentale. Application à l'étude des interactions entre les acides fulviques ou les oxyhydroxydes de fer et les métaux Cu, Pb, Zn. Thèse de Doctorat de Spécialité en Géologie, Tunis, 147 P.*
- Hatira, A., Gallali, T., Rouillet, J., & Guillet, B. (1990).** *Stabilité et solubilité des complexes formés entre le cuivre, le plomb, le zinc et les acides fulviques. Science du Sol 28: P. 123-135.*
- Hem, J.D. (1976).** *Geochemical controls on lead concentrations in stream water and sediments; Geochimica et Cosmochimica Acta; Volume 40, Issue 6, 599-609 P.*
- Heymann, K., Mashayekhi, H., & Xing, B. (2005).** *Spectroscopy analysis of sequentially extracted Humic Acid from compost. Spectroscopy Letters 38, 29J 302.*
- Ho, Y. S. & Mckay, G. (1999).** *The sorption of lead (II) ions on peat, Water Res., Vol 33 (2), 578-584 P.*
- Ho, Y.S. & Mckay, G., (1998).** *Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Trans IChemE, Vol 76 (Part B), 332-340 P.*
- Ho, Y.S., NgJ, Y. & Mckay, G., (2000).** *Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. Separation and purification methods, Vol. 29 (2),.189-232 P.*
- Ho, Y.S., Chiu, W.T. & Wang, C.C. (2005).** *Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. Bioresource Technology, 96, 1285–1291P.*
- Hong, S., Candelone, J.-P. ; Patterson, C. C. & Boutron, C. F. (1996).** *History of Ancient Copper Smelting Pollution During Roman and Medieval Times Recorded in GreenlandIce, Science 272: P.246–249.*
- Hunter, R. J. (2001).** *Foundations of Colloid Science, Oxford University Press, New York, 2nd edition.*
- Hurlbut, C.S. & Klein, C. (1982).** *Manual de Mineralogia de Dana. Ed. Reverté, 564 P.*
- IARC. (1980).** *Some metals and metallic compounds. Lyon, World Health Organisation, International Agency for Research on Cancer, vol 23, P. 230-232.*
- INERIS : Institut national de l'environnement industriel et des risques (2005).** - *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques: Zinc et ses dérivés, Version N°2. P 4-28.*
- INRS, (2002).** *Zinc et composés minéraux - Fiche toxicologique n°75, site INRS, accessible sur <http://www.inrs.fr/>.*
- INSP (2016)** *Institut national de santé publique du Québec, Plomb*
- Israelachvili J. N. (1991).** *Intermolecular and surface forces, Academic Press Ltd, London, 2nd edition.*
- Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. & Alpers, C.N. (2000).** *Metal-sulfate Salts from Sulfide Mineral Oxidation; Reviews in Mineralogy and Geochemistry 40(1): P. 303-350 ·*
- Jankowska, H., Swiatkowski, A. & Choma J. (1991).** *Active Carbon. Ellis Horwood series in physical chemistry, Editions KEMP TJ. 121 P.*
- Johnson, Alexander A. T., Kyriacou, B., Callahan, Damien. L., Carruthers, L., Stangoulis, J., Lombi, E. (2011).** *Constitutive overexpression of the OsNAS gene family reveals single-gene strategies for effective iron- and zinc-biofortification of rice endosperm. PLoS ONE 6: e2447610.1371/journal.pone.0024476.*
- JORA (2011).** *Décret exécutif n° 11-219, fixant les objectifs de qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau des populations.*
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (1992).** *Trace elements in soils and plants. Fourth Edition - CRC Press Book. CRC Press, Boca Raton London New York Washington, D.C.*

- Kang, K.H., Shin, H.S. & Park, H. (2002).** *Characterization of humic substances present in landfill leachates with different ages and implications. Wat. Res., 36(16), 4023-4032.*
- Khirani, S. (2007).** *Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France.*
- Kim, S. D., Ma, H., Allen, H. E & Cha, D. K. (1999).** *Influence of dissolved organic matter on the toxicity of copper to Ceriodaphnia dubia: effect of complexation kinetics. Envir. Toxicol. Chem. 18(11): 2433-2437.*
- Kinniburgh, Milne, C.J., Benedetti, M.F., Pinheiro, J.P., Filius, J., Koopal, L.K. & Van Riemsdijk, W.H. (1996).** *Metal ion binding by humic acid: application of the NICA-Donnan Model. Environmental Science and Technology 30: P. 1687-1698.*
- Koller, E. (2009).** *Aide-mémoire Génie chimique. 3eme édition. Edition Dunod. Paris.*
- Krupka, K. M. (1999).** *Understanding variation in partition coefficient, K_d , Values. Environmental protection Agency.*
- Lagergren, S. (1898).** *About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24 (4): 1-39 P.*
- Lamy, I. (2002).** *Réactivité des matières organique des sols vis-à-vis des métaux. Journées nationales de l'étude des sols. 22-24 octobre, Orléans.*
- Langmuir, I. (1918).** *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc, Vol. 40, pp. 1361-1367, P.*
- Laurette, S. (2004).** *Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de Doctorat ; université de Limoge, France.*
- Lavoie, M., Levallois, P., Guerrier, P. & Viet, H. T. (1991).** *Le plomb dans l'eau potable des garderies de la région de Québec, Sciences et techniques de l'eau, 24, 75-79.*
- Le Cloirec, P. (1985).** *Etude des interactions soluté charbon actif. Modélisation de réactions biotiques et abiotiques. Mémoire de Docteur Es-Sciences Physiques, ENSCR, Université de Rennes, France.*
- Le Goff, F. & Bonnomet, V., (2004).** *Devenir et comportement des métaux dans l'eau : biodisponibilité et modèles BLMR apport technique Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable Direction de l'Eau. Direction des Risques Chroniques Unité « Evaluation des Risques Ecotoxicologiques».*
- Leclerc, V., (1995).** *Etude de la co-adsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbons actifs, Thèse de doctorat, Université de Limoges, N° d'ordre 28, France.*
- Leenheer, J. A. (2004).** *Comprehensive assessment of precursors, diagenesis, and reactivity to water treatment of dissolved and colloidal organic matter. Water Science and Technology: Water Supply 4 (4), 1-9.*
- Legrouri, K., Khouya, E., Ezzine, M., Hannache, H., Denoyel, R., Pallier, R., & Naslain, R. (2012).** *Characterization and evaluation performance of activated carbon prepared from coconut shell argan. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, Vol.4, (12), 5081-5088 P.*
- Levallois, P. & Menapace, F. (1993),** *Contamination par le plomb de l'eau de premier jet : le cas d'une eau modérément agressive, Sciences et techniques de l'eau, 26(3), 179-182.*
- Li, F., Yuasa, A., Ebie, K., Azuma, Y., Hagishita, T. & Matsui, Y. (2002).** *Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis, Wat. Res., 36, 18, 4592-4604 P.*
- Li, O.H., Hongqing, H., Xueyuan, L. & Loretta, Y. L., (2010).** *Influences of low molar mass organic acids on the adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ by goethite and montmorillonite. Journal of Applied Clay Science, 49, 281-287, P.*

- Lian-Ming, S. & Meunier, F. (2003).** *Adsorption - Aspects théoriques Spectrométrie de masse - Principe et appareillage. Article Techniques De l'Ingénieur. Article fait partie de la base documentaire : Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines.*
- Lo, W., Chua, H., Lan, K.H. & Bi, H. (1999).** *A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass. Chemosphere, 39, 2723-2736 P.*
- Loganathan, P., Burau, R. G. & Fuerstenau, D. W. (1977).** *Influence of pH on the sorption of Co^{2+} , Zn^{2+} and Ca^{2+} by a hydrous manganese oxide. Soil Sci. Soc. Am. J. 41, 57.*
- Lowell, S. & Shields, J. E. (1991).** *Powder Surface Area and Porosity, Chapman & Hall Ltd., London, 3rd edition.*
- Lyubchik, S.I., Lyubchik, A.I., Glushko, O.L., Tikhanova, L.P., Vital, J., Fonseca, I.M., & Lyubchik, S.B. (2004).** *Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on activated carbons from co-mingled wastes, Colloids and Surfaces A. Physicochemical Engineering Aspects, Vol.242, 151-158 P.*
- Mahan, K.I. ; Foderaro, T.A. ; Garza, T.L. ; Martinez, R.M. ; Maroney, G.A. ; Trivisonno, M.R. & Willging, E.M. (1987).** *Microwave digestion techniques in the sequential extraction of calcium, iron, chromium, manganese, lead, and zinc in sediments; Jour Anal. Chem.; (United States); Volume: 59:7; P. 04-01*
- Manceau, A., Lanson, B. & Drits, V.A. (2002).** *Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III: Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta 66, 2639e2663.*
- Martin, H., Wender, R., & Wender, I. (1959).** *Methylnaphthalene oxidations by pseudomonads; J Bacteriol. 77(6): 783–788.*
- Masmoudi, T. (2014).** *Etude de l'incidence de la présence simultanée de la cytosine et de la caféine au cours de la chloration et de l'adsorption sur charbon actif des substances humiques en eaux minéralisées, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.*
- Masschelein, W. J. (1996).** *Processus unitaire du traitement de l'eau potable, Ed. Cebedoc, Liège.*
- Mekaoui, M. (2001).** *Etude de l'adsorption de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Mémoire de Doctorat d'état. Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc.*
- Merzougui, Z. & Addoun, F. (2008).** *"Effect of oxidant treatment of date pit activated carbons. Application to the treatment of water". Desalination 222, 394-403.*
- Miller, F. J. (1975).** *The physical chemistry of estuaries. In: Marine Chemistry in the Coastal Environment., ACS Symposium. Washington D.C. Chapter 2, Vol. 18. P. 25–55. Ed. T. M. Church.*
- Ming-Liang, Z. & Guy, M. (1993).** *Comparaison of different adsorption kinetic models on granular activated carbon in batch reactor 'Water treatment, 8(1993) 403-420, 1993.*
- Moore, P.G., Rainbow, P.S. & Hayes, E (1991).** *The beach-hopper *Orchestia gammarellus* (Crustacea: Amphipoda) as a biomonitor for copper and zinc: North Sea trials; Science of The Total Environment Volume 106, Issue 3, P 221-238.*
- Morin, G., Ostergren, J.D., Juillot, F., Ildefonse, P., Calas, G., & Brown, G.E. J. (1999).** *XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption processes. American Mineralogist 84: P.420-434.*
- Mouton – Chazel, V. (1994).** *Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide – gaz par l'étude du phénomène de polarisation. Thèse de Doctorat, l'Université de Montpellier, France.*
- Newcombe, G., (1999).** *Charge vs. Porosity - Some Influences on the Adsorption of Natural Organic Matter (NOM) by Activated Carbon, Wat. Sci. and Technol., 40, 9, 191-198 P.*

- Nicholson, D. & Pellenq R.J.-M. (1998).** *Advances of Colloids and Interface Science, Vol. 76 and 7. 76 P.*
- Niebær, E. & Richardson D.H.S. (1980).** *The replacement of the non-descript term « heavy metal» by a biologically and chemically significant classification of metal ions, Environ. Pollut, 1, 3-26.*
- Nordstrom, D.K., Charles, N., Alpers, Coston, J.A., Taylor, H.E, McCleskey, R.B., . Ball, J.W., Ogle, S., Cotsifas, J.S. & Davis, J.A., (1999).** *Geochemistry, toxicity, and sorption properties of contaminated sediments and pore waters from two reservoirs receiving acid mine drainage. Published in U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program--Proceedings of the Technical Meeting Charleston South Carolina March 8-12, 1999--Volume 1 of 3--Contamination From Hard-Rock Mining, Water-Resources Investigation Report 99-4018A.*
- Normes algériennes (1993).** *Décret exécutif N°93-160 Du 10juillet 1993 réglementant les rejets effluents liquides industriels.*
- Nriagu, J.O., (1974).** *Lead orthophosphates--IV Formation and stability in the environment. Geochimica et Cosmochimica Acta, 38(6): 887-898.*
- O.M.S. (2004).** *Guidelines for drinking-water quality, third edition, Volume 1--Recommendation, Geneva.*
- Olivares, M., Araya, M., Pizarro, F. & Uauy, R. (2001).** *Nausea threshold in apparently healthy individuals who drink fluids containing graded concentrations of copper. Regul Toxicol Pharmacol ; 33: P. 271–275.*
- Oliveira, T.F. (2011).** *Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat. Université d'Orleans. France.*
- Otowa, T., Nojina Y., and Miyazaki, T. (1997).** *Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification, Carbon 35(5), 1315-1319 P.*
- Ouakouak, A. (2017).** *Élimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux. Thèse de Doctorat en Sciences Hydrauliques, Université de Biskra, Algérie.*
- Ozacar, M. & Sengil, I. A, (2003).** *Adsorption of reactive dyes on calcinated alunite from aqueous solution using activated clay. J. Separ. Sci. Technol., 36, 2473 -2488 P.*
- Ozgu" r, A. & Ferhan, C. (2012).** *Activated Carbon For Water And Wastewater Treatment : Integration Of Adsorption And Biological Treatment, Wiley-VCH Verlag & Co.KGaA,Boschstr.12, 69469, Weinheim, Germany.*
- Papin, R. (1965).** *Adsorption. Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés, n° J2730, P. 1-12.*
- Pascal, P. (1963).** *Nouveau traité de chimie minérale, tome VIII, Ed.Masson, p 579.*
- Pelekani, C. & Snoeyink, V.L. (2000).** *Competitive adsorption between atrazine and methyleneblue on activated carbon: the importance of pore size distribution. Carbon, Vol.38, (14), 1423-1436 P.*
- Pena-Mendez, M., Havel, J.& Patocka, J. (2005).** *Humic substances - compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine; Journal of Applied Biomedicine; Volume 3 (1), p 13-24.*
- Pichard, A. (2005).** *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Zinc et ses dérivés. INERIS. P. 69.*
- Pizarro, F., Olivares, M., Uauy, R., Contreras, P., Rebelo, A. & Gidi, G. (1999).** *Acute gastrointestinal effects of graded levels of copper in drinking water. Environ Health Perspect. 107: P.117–121.*

- Plumlee, G.S. & Ziegler, T.L. (2003).** *The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials.* In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry.* Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 264-310.
- Raghuvanshi, S., Majumder, S. & Gupta, S. (2011).** In *Bioremediation and sustainability*, ed, R. Mohee and A. Mudhoo, John Wiley and Sons, Inc, Hoboken, New Jersey and Scrivener Publishing LLC, Salem.
- Rajeshwarisivaraj, V. Subburam. (2002).** *Activated parthenium carbon as an adsorbent for the removal of dyes and heavy metal ions from aqueous solution.* *Bio resource Technology*, Vol.85, (2), 205-206.
- Rao, M.M., Ramesh, A., Rao, G.P.C. & Seshaiyah, K. (2006).** *Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls.* *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B129, P. 123–129.
- Rastrelli, L., Totaro, K., & De Simone, F.(2002).** *Determination of Organophosphorus Pesticides residues in Cilento (Campania, Italy) Virgin olive oil by capillary gas chromatography.* *Food Chem*, 79, P 303-305.
- Richard, Cl., Trubetskaya, O., Trubetskoj, O., Reznikova, O., Afanas'eva, G., Aguer, J.P., Guyot, G.(2004).** *Key role of the low molecular size fraction of soil humic acids for fluorescence and photoinductive activity;* *journal of Environ Sci Technol.*;38(7):2052-7.
- Rill, C. (2009).** *Kinetics and thermodynamics of adsorption on hydroxyapatite of the [¹⁶⁰Tb] Terbium complexes of the bone-targeting ligands DOTP and BPPED,* *Langmuir.*, **25** (4): P. 2294-2301.
- Robert, L. (1989).** *Opérations unitaires, Adsorption. Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques*, J 2730-2731.
- Rodier, J. (1996).** *L'analyse de l'eau : : eaux naturelles, eaux résiduaires et eaux de mer.* 8ème édition, Ed. Dunod. Paris.
- Rodier, J., (2009),** *l'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires et eaux de mer.* 9ème édition, Ed. Dunod. Paris.
- Rook, J.J. (1974).** *Formation of haloforms during chlorination of natural waters.* *Water Treat Exam*; 23:234.
- Rupiasih,, N., & Pandit, B.V.(2008).** *Humic Substances: structure, function, effects and applications,* *Asian Journal of Water, Environment and Pollution*, vol. 5, no. 2, pp. 39-47, 2008.
- Safa, M, (2015).** *Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels.* Thèse Doctorat en Sciences, Université de Mustapha Stambouli, Mascara. Algérie.
- Sahel, M. & Ferrandon-Dusart, O. (1993).** *Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles.* *Revue Des Sciences De L'eau*, 6, 63-80 P.
- Salvarredy Aranguren, M.M. (2008).** *Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du val de Milluni (Andes boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimiques, minéralogique et hydro chimique.* Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse.
- Santé Canada (1999).** *Votre santé et vous -Le plomb et la santé humaine,* Accessible à: publications.gc.ca/collections/collection_2013/sc-hc/H13-7-101-2013-fra.pdf (lien externe s'ouvrant dans une nouvelle fenêtre), Consulté le 11 juin 2015.
- Saqib, N., Tahira, B., Sarfaraz, T., & Vincent Verheyen, A.L. Chaffee (2011).** *Structural elucidation of humic acids extracted from Pakistani lignite using spectroscopic and thermal degradative techniques.* *Fuel Process. Technol.*, 92, 983-991.

- Sauret, N. (2002).** *Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les trois phases atmosphériques : Incidences sur la contamination des écosystèmes.* Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. France.
- Schock, M. R. (1990),** *Causes of temporal variability of lead in domestic plumbing systems, Environmental Monitoring and Assessment, 15, 59-82.*
- Schulten, R., & Leinweber, P. (1996).** Characterization of humic and soil particles by analytical pyrolysis and computer modeling. *J. Appl. Anal. Pyrolysis, 38, P1-53.*
- Sharma, S.K. (2014).** *Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety; Royal Society of Chemistry - 366 P.*
- Sigg, L., Behra, P. & Stumm, W., (2000),** *Chimie des milieux aquatiques. 3ème ed.. Dunod. France, 567p.*
- Simonne, C., Stéphane, H., Michel, R. (1982).** *Minéralogie des argiles, Volume 1 ; Masson, 184 P.*
- Ślawińska, D., Polewski, K., Rolewski, P., Pluciński, P. & Ślawiński, J. (2002).** *Spectroscopic studies on UVC-induced photodegradation of humic acids. Electronic Journal of Polish Agricultural Universities, Environmental Development 5 (2).*
- Soulaymani, B. R. (2014).** *Les lourdes nuisances des métaux lourds. Dossier spécial, les intoxications par les métaux lourds. Publication officielle du Centre Anti Poison du Maroc.*
- Steele, W.A. & Bojan, M J.(1997).** *Advance of Colloids and Interface Science, vol. 76 and 77 p. 153 P.*
- Steketee, J. (2010).** *Cahiers SKB, Métaux lourds. La Fondation Développement et transfert de connaissances sur le sol (SKB).*
- Stevenson, F.J, (1982),** *Extraction, fraction and general chemical composition of soil organic matter. In Stevenson FJ, editor. Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions. John Wiley and Sons, New York.*
- Stoekli, F., Daguere, E. & Guillot, A. (1999).** *Development of micropore volumes and widths during physical activation of various precursors; Carbon 37(12): P.2075–2077.*
- Stumm, W. et Morgan, J.J., (1996).** *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters. Wiley Interscience, New York.*
- Sun, L.M. & Meunier, F. (2003).** *Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730–1,1-16 P.*
- Sun, L.M. & Meunier, F. (2003).** *Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur - Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, Traité Génie des procédés.*
- Swedlund, P.J. & Webster, J.G. (2001).** *Cu and Zn ternary surface complex formation with SO₄ on ferrihydrite and schwertmannite; Applied Geochemistry 16(5): P. 503-511.*
- Tahiri, A. Destain, J. Druart, P. & Thonart, P. (2014).** *Propriétés physico-chimiques et biologiques des substances humiques en relation avec le développement végétal (synthèse bibliographique). Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 18(3), 436-445.*
- Tardat-Henry, M. (1984).** *Chimie des eaux, Ed. Le Griffon d'argile, INC, Québec.*
- TDC environmental. (2004).** *Copper Sources in Urban Runoff and Shoreline Activities. Report of research performed by TDC Environmental, for the Clean Estuary.*
- Teng, H. & Wang, S-C. (2000).** *Preparation of porous carbons from phenol form aldehyde resins with chemical and physical activation. Carbon 38: 817-824 P.*
- Terzyk, A.P. (2003).** *Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. J. Colloid Interface Sci. 268, 301–329 P.*
- Thomas, F., Andreux F. & Bottero, J.Y. (1984).** *Adsorption de molécules organiques azotées sur les systèmes kaolin-hydroxydes métalliques un modèle d'interaction entre substances humiques et surfaces minérales des sols.*

- Timberlake, S. & Prag, A.J.N.W. (2005).** *The Archaeology of Alderley Edge: Survey, excavation and experiment in an ancient mining landscape*, Oxford, John and Erica Hedges Ltd. 396. P.
- Tipping E., Fitch A. & Stevenson FJ., (1995).** Proton and copper binding by humic acid: application of a discrete-site/electrostatic ion-binding model. *European Journal of Soil Science* 46: P. 95-101.
- Tizaoui, K. (2013).** *Élimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles Algériennes. Mémoire en Chimie. Université Abou BekrBelkaid – Tlemcen. Algérie.*
- Treguer, R., Couvert, A., Wolbert, D., Suty, H. & Randon, G. (2005).** *Etude de la coagulation floculation pour l'élimination des matières organiques dissous. Récents Progrès en Génie des Procédés. Numéro 92. Paris, France.*
- Trevisan, S. (2010).** Humic substances induce lateral root formation and expression of the early auxin-responsive IAA19 gene and DR5 synthetic element in *Arabidopsis*. *Plant Biol.*, 12, 604-614.
- US EPA. U.S. Environmental Protection Agency (1991).** *Technical support document for water quality-based toxics control. EPA 505-2-90-001. Washington, DC: Environmental Protection Agency.*
- Van Bemmelen, J.M. (1888),** *Die Adsorption Verbindungen und das Adsorption vermögen der Ackererde. Die Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen*, 35, 69–136 P.
- Vaughan, D. & Malcom, R. E. (1985).** Influence of humic substances on growth and physiological processes. In *Soil organic matter and biological activity*. M. R. E. Vaughan D., eds. Boston, Dordrecht: 37-75.
- Vaughan, D. ; Influence of Humic Substances on Biochemical Processes in Plants; journal of Soil Organic Matter and Biological Activity pp 77-108.*
- Viraraghavan, T., Subramanian, K. S. & Venkata Rao, B. (1999),** Impact of household plumbing fixtures on drinking water quality - a review, *Intern. J. Environ. Studies*, 56, 717-743.
- Wadhawa, P.N., Matviya, M.T., Kovacic, L.S., Farmer, W.R. & Pinker, L.B. (1997).** *An activated carbon treated by carbon dioxide for the stabilization of treated water pH and the control of aluminum in the treated water. Demande de brevet d'invention international publication.*
- Waksman, S. A. (1932).** *Principles of soil microbiology, 2eme edition* Baltimore, The Williams & Wilkins Ccompany.
- Weber, J.R. & Morris, J.C. (1963).** Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of Sanitary Engineering Division*, 89 (SA2), 31.
- Weber, W. G. & Smith, E.H. (1987).** Simulation and models for adsorption process, *Environ. Sci. Technol.*, 11, 1040-1050 P.
- Weber, W.J. & Morris, J.C. (1963).** Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* No 89, 31–60 P.
- Weber, W.J., Mc Ginlet, P. & KTZ, L. E. (1991).** Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport, *Water Research*, 2, 499-528 P.
- Welham, N.J. & Chapman, P.G. (2000).** Mechanical activation of coal. *Fuel processing technology*, Vol.68, 75-82 P.
- Wershaw, R.L. (1999).** Molecular aggregation of humic substances. *journal of Soil Science: Volume 164 - Issue 11 – P. 803-813.*
- Wu, F., Tseng, R. & Hu, C. (2005).** Microporous and mesoporous materials. *Carbon*, Vol.80, 95- 106 P.
- www.gov.ns.ca/nse/water/waterlabs.asp.
- Wylie, J. (1957).** Copper poisoning at a cocktail party. *Am J Publ Health* 47: P 617.

- Xiaoli, Shimaoka, C., Qiang, T., & Youcai, Z., (2008).** *Characterization of humic and fulvic acids extracted from landfill by elemental composition, ^{13}C CP/MAS NMR and TMAH-Py-GC/MS.* *Waste Manage.*, 28, 896-903.
- Xiu-Wen, W., Hong-Wen, M., Jing, Y., Feng-Jiao, W. & Zhi-Hong, L. (2012).** *Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by a poly-elemental mesoporous adsorbent.* *Journal of Applied Surface Science*, 558, 5516-5521 P.
- Yahiaoui, K. (2010).** *Incidence du procédé de la chloration sur l'élimination de la matière organique des eaux naturelles par adsorption sur charbon actif. Mémoire de Magister en Hydraulique urbaine et aménagement, Université de Biskra, Algérie.*
- Yahiaoui, K., (2015),** *Incidence de la présence simultanée de la minéralisation et de la matière organique azotée sur la combinaison chloration/adsorption des substances humiques sur charbon actif. Application à des eaux de surface. Thèse de Doctorat en Sciences Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.*
- Young, D.M., & Crowell, A.D. (1962).** *Physical adsorption of gases. Edition Butterworths.*
- Zabbat, A. (2000).** *Etude de l'adsorption de composés organiques aromatiques sur des alumino-silicates naturelles traitées, Thèse de magister. Université d'Annaba, Algérie.*
- Zietz, BP., Dieter, H., Lakomek, M., Schneider, H., Kessler-Gaedtke, B., & Dunkelberg, H. (2003).** *Epidemiological investigation on chronic copper toxicity to children exposed via the public drinking water supply.* *Sci Total Environ.* 302: P. 127–144.
- Zimdahl, R.L., & Hasset, J.J. (1977).** *Lead in soil. In Lead in the environment. W.R. Boggess and B.G. Wixson Eds., 93-98.*
- Zoller, W.H. (1984).** *Anthropogenic perturbations of metal fluxes into the atmosphere. Dans Changing metal cycles and human health, édité par J.O. Nriagu. Dahlem Konferenzen. Berlin, Springer, pp 27–34.*