وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أحمد دراية - أدرار
Université Ahmad Draya - Adrar
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
قسم علوم الطبيعة والحياة
Département des Sciences de la Nature et de la Vie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie
Filière : Sciences Agronomiques
Spécialité : Systèmes de Production Agro-écologique

Thème

Étude du potentiel adsorbant d'un matériau naturel

Présenté par :

- CHANDAD Hanane
- LOUANNAS Safia

Soutenu le 15 / 06/ 2021 devant le jury composé de :

Président :	Mr. IDDOU Abdelkader	Professeur	Université d'Adrar
Examinateur :	Melle. CHERGUI Yamina	MCB	Université d'Adrar
Examinateur :	Mr. FANDOU GOUMA Omar	MAA	Université d'Adrar
Rapporteur :	Mr. AGUEDAL Hakim	MCB	Université d'Adrar

Année Universitaire : 2020/2021

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République algérienne populaire et démocratique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE AHMED DRAYA - ADRAR

BIBLIOTHÈQUE CENTRALE

Service de recherche bibliographique

N°.....B.C/S.R.B//U.A/2021

جامعة احمد دراية - ادرار

المكتبـــة المركـــزية

مصلحة البحث البيليوغرافي

الرقم.....م .م/م.ب.ب /ج.أ/2021

شهادة الترخيص بالإيداع

انا الأستاذ(ة): Dr. AGUEDAL Hakim

المشرف على مذكرة الماستر.

الموسومة بـ: Etude du potentiel adsorbant d'un matériau naturel

من إنجاز الطالب(ة): CHANDAD Hanane

و الطالب(ة): LOUANNAS Safia

كلية : Sciences et de la Technologie

القسم : Sciences de la Nature et de la Vie

التخصص: Systèmes de Production Agro-écologique

تاريخ تقييم / مناقشة: 15/06/2021

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم، وان المطابقة بين النسخة الورقية الإلكترونية استوفت جميع شروطها.

بإمكانهم إيداع النسخ الورقية (02) والاليكترونية (PDF).

- امضاء المشرف

ادرار في 2021/06/21

مساعد رئيس القسم:

قسم علوم الطبيعة والحياة

مساعد رئيس قسم علوم الطبيعة و الحياة
مكلف بالتدريس و التنظيم
بكلية العلوم و التكنولوجيا
أ. فندوقسومة عمر

ملاحظة: لا تقبل أي شهادة بدون التوقيع والمصادقة

Remerciements

Avant tout nous remercions notre dieu le tout puissant qui nous a comblés de ses *grâces et de ses bénédictions tout au long de notre vie.*

Nous remercions vivement notre directeur de mémoire Monsieur AGUEDAL Hakim, Docteur à l'Université Ahmed DRAÎA ADRAR, pour avoir accepté de diriger ce travail, pour son soutien, ses compétences et sa clairvoyance nous ont été d'une aide inestimable.

Nous remercions vivement Monsieur IDDOU Abdelkader, Professeur à l'Université Ahmed DRAÎA ADRAR d'avoir accepté la présidence du jury de ce mémoire. Nous remercions également *Melle CHERGUI Yamina Docteur à l'Université Ahmed DRAÎA ADRAR et Monsieur FANDOU GOUMA Omar, Maître assistant à l'Université Ahmed DRAÎA ADRAR d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Merci pour votre temps et votre disponibilité.*

Nous tenons à remercier les ingénieurs de laboratoire Monsieur BOUKHETACHE Ishak et Monsieur TAYBI El-Hachmi par leur autorisation d'accès au laboratoire, leur disponibilité et leur précieux aide.

Dédicaces

Je dédie ce travail

À mes chers parents

À mon cher Souleymane

À mes frères

À tous ce qui me sont chers

"Hanane"

A mes très chers parent, source de vie, d'amour et d'affection.

A mes chers frères et sœurs.

A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce travail mon fiancé "Karim".

A tout ma famille, et mes amis surtout "Houda", mon binôme "Hanane" et toute la famille Louannas.

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce travail sort possible, je vous dis merci.

"Safia"

Sommaire

Remerciements I

Dédicaces II

Sommaire III

Liste des figures VI

Liste des tableaux VII

Introduction générale 1

Chapitre I : Synthèse bibliographique 3

I.1. La pollution des eaux de surface 4

I.1.2. Types de pollution 4

I.1.2.1. Pollution physique 4

I.1.2.2. Pollution chimique 4

I.1.2.3. Pollution microbiologique 4

I.2. Les eaux usées 5

I.3. Caractéristiques des eaux usées 5

I.3.1. Les paramètres physico-chimiques 6

I.3.1.1. La température 6

I.3.1.2. Le potentiel d'Hydrogène (pH) 6

I.3.1.3. La turbidité 6

I.3.1.4. Les matières en suspension (MES) 6

I.3.1.5. Les matières volatiles en suspension (MVS) 7

I.3.1.6. Les matières minérales (MMS) 7

I.3.1.7. La conductivité électrique (CE) 7

I.3.1.8. La demande biochimique en oxygène (DBO5) 7

I.3.1.9. La demande chimique en oxygène (DCO) 8

I.3.1.10. La biodégradabilité 8
I.4. Les critères de la pollution organique 9
I.4.1. L'équivalent habitant (EH) 9
I.5. Les procédés de traitements des eaux usées 9
I.5.1. Prétraitements (traitement mécanique) 9
I.5.2. Traitement secondaire 9
I.5.3. Les cultures libres (boues activées) 10
I.5.4. Le lagunage 10
I.5.5. Filtration/percolation 11
I.5.5.1. La filtration des MES 12
I.5.5.2. L'adsorption des bactéries libres par les grains de sable du filtre 12
I.5.5.3. La filtration par le sol et les plantes (filtres plantés) 12
I.5.6. Les traitements tertiaires 13
I.5.6.1. Elimination biologique de l'azote et du phosphore 13
I.5.6.1.1. Elimination de l'azote 13
I.5.6.1.2. Elimination du phosphore 14
I.5.6.2. Elimination et traitement des odeurs 14
I.5.7. Les procédés de désinfections 15
I.5.7.1. Les traitements chimiques de désinfection 15
a). Le chlore 15
b). L'ozone 15
I.5.7.2. Les traitements physiques de désinfection 15
a). Par les ultraviolets 15
I.5.8. Traitement et élimination des boues 16
II. Généralité sur les colorants 17
II.1. Les colorants textiles 17
II.2. L'impact des colorants sur la santé humaine et l'environnement 18

III. Généralité sur l'adsorption et matériaux adsorbants 20
III.1. Définition et principe 20
III.1.1. Adsorption physique (ou physisorption) 20
III.1.2. Adsorption chimique (ou chimisorption) 20
III.2. Principaux facteurs influençant l'adsorption 21
III.3. Capacité d'adsorption 21
III.4. Isothermes d'adsorption 22
Chapitre II : Partie expérimentale 24
1. Choix des polluants et préparation des solutions 25
2. Détermination de la longueur d'onde spécifique du colorant 25
3. Etudes de l'adsorption d'un colorant textile 25
4. Effet du temps de contact 25
4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption 26
5. Isothermes d'adsorption 28
5.1. Modélisation des isothermes d'adsorption 30
6. Effet de la dose des adsorbants 31
7. Etude thermodynamique 32
Conclusion générale 35
Références bibliographiques 36

Liste des figures

Figure 1 : Cinétique d'adsorption du colorant textile orange sur DAg-Brut et DAg-Traité.... 26

Figure 2 : Isotherme d'adsorption du colorant textile orange sur DAg-Brut. 29

Figure 3 : Isotherme d'adsorption du colorant textile orange sur DAg-Traité..... 29

Figure 4 : Effet de la dose des adsorbants sur la capacité d'adsorption du colorant textile orange sur DAg-Brut et DAg-Traité..... 32

Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste des modèles d'isothermes d'adsorption et leurs expressions linéarisées. 23

Tableau 2 : Liste des modèles d'adsorption cinétique et leurs expressions linéarisées.....27

Tableau 3 : Résultats de calcul des paramètres de la modélisation des cinétiques d'adsorption. 28

Tableau 4 : Liste des modèles d'isothermes d'adsorption et leurs expressions linéarisées. 30

Tableau 5 : Résultats de calcul des paramètres de la modélisation des isothermes d'adsorption pour le matériau DAg-Brut.....30

Tableau 6 : Résultats de calcul des paramètres de la modélisation des isothermes d'adsorption pour le matériau DAg-Traité. 31

Résumé :

Le potentiel de d'adsorption d'un déchet agroalimentaire pour l'élimination d'un colorant textile, a été évalué. Ce déchet a été utilisé comme adsorbant à l'état natif (DAg-Brut) et traité (DAg-Traité). L'étude est porté par l'optimisation des paramètres affectant le processus d'adsorption tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le rapport solide/liquide et la température du milieu.

L'efficacité d'élimination du colorant orange par DAg-Brut et DAg-Traité atteint au bout de 60 min 24,45 et 24,60 mg/g correspondant 97,81 et 98,41 % respectivement. La cinétique d'élimination est plus adaptée au modèle cinétique de pseudo second ordre. Les isothermes d'adsorption obtenus sont de type « L » et en bon accord avec le modèle isotherme de Langmuir, d'où une adsorption en monochouche est l'une des hypothèses probables de ce présent phénomène d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques calculés révèlent que le processus d'adsorption du colorant textile orange est défavorable avec l'augmentation de la température et exothermique.

Mots clés : Colorant textile, Adsorption, Déchet agroalimentaire, isotherme.

Abstract :

The adsorption potential of an agri-food waste for the removal of a textile dye was evaluated. This waste was used as an adsorbent in its native (DAg-Raw) and treated (DAg-Treated) state. The study is focused on the optimization of parameters affecting the adsorption process such as contact time, initial dye concentration, solid/liquid ratio, and temperature of the medium.

The removal efficiency of the orange dye by DAg-Raw and DAg-Treated reached after 60 min 24.45 and 24.60 mg/g corresponding to 97.81 and 98.41% respectively. The removal kinetics is well fitted to the pseudo-second order kinetic model. The obtained adsorption isotherms are of type "L" and in good agreement with the Langmuir isotherm model, with a monolayer adsorption is one of the probable hypotheses of this present adsorption phenomenon. The calculated thermodynamic parameters reveal that the adsorption process of the orange textile dye is unfavorable with increasing of temperature and exothermic.

Keywords: Textile dye, Adsorption, Agri-food waste, isotherm.

ملخص:

تم تقييم إمكانية الامتزاز للبقايا الأغذية الزراعية للتخلص من صبغة اصطناعية. تم استخدام هذه النفايات كمادة كممتاز في الحالة الطبيعية (DAg-Brut) ومعالجة (DAg-Traité). تركز الدراسة على التحسين العوامل التي تؤثر على عملية الامتزاز مثل وقت التلامس وتركيز الصبغة الأولي ونسبة المادة الصلبة/السائلة ودرجة حرارة الوسط.

بلغت نسبة كفاءة إزالة الصبغة البرتقالية بواسطة DAg-Brut و DAg-Traité إلى 24.45 و 24.60 مغ/غ بعد 60 دقيقة ، أي ما يعادل 97.81 و 98.41٪ على التوالي. تم العثور على أن حركية الإزالة أكثر ملاءمة للنموذج الحركي من الدرجة الثانية. متساوي الامتزاز الحراري المحصول عليها هي من النوع "L" وفي توافق جيد مع نموذج متساوي الحرارة Langmuir، حيث يعتبر امتزاز أحادي الطبقة أحد الفرضيات المحتملة لظاهرة الامتزاز الحالية. تكشف المعلمات الديناميكية الحرارية المحسوبة أن عملية امتزاز صبغة النسيج البرتقالية غير مواتية مع ارتفاع الحرارة وطاردة للحرارة.

الكلمات المفتاحية: صبغ المنسوجات، الامتزاز، بقايا الأغذية الزراعية، متساوي الحرارة.

Introduction générale

La pollution de l'eau est tout changement physique ou chimique de la qualité de l'eau, directement ou indirectement, qui affecte négativement les organismes vivants ou rend l'eau impropre à l'usage auquel elle est destinée. L'eau est une condition vitale pour l'homme et les autres organismes vivants. L'eau peut être l'une des principales raisons de la fin de la vie sur terre si elle est polluée [1].

La pollution de l'eau est divisée en deux types principaux, le premier est la pollution naturelle, et elle se manifeste par un changement de température de l'eau, une augmentation de la salinité ou une augmentation des matières en suspension. L'autre type est la pollution chimique, telle que la pollution par les eaux usées, les fuites de pétrole et la pollution des sols par les pesticides et les engrais agricoles.

Un cours d'eau est considéré comme pollué lorsque la composition ou l'état de ses eaux change directement ou indirectement par l'action de l'homme, et ainsi ses eaux deviennent moins adaptées aux utilisations dans leur état naturel [2].

Les colorants synthétiques représentent un risque chimique efficace rencontré dans notre environnement en tant que polluants organiques. Ces polluants organiques ont des effets indésirables soit sur l'environnement soit sur l'être humain, de sorte que l'effluent de teinture est l'une des sources de pollution de l'eau les plus graves représentant problèmes dans diverses industries telles que le textile, le papier, le plastique, le cuir, l'alimentation, les cosmétiques, etc. En raison de l'utilisation croissante de colorants, les eaux usées de teinture résultantes deviennent une menace environnementale majeure, et l'élimination de ces polluants des eaux usées représente un défi. Les colorants, autant que les composés organiques sont régulièrement stables et résistent à la dégradation avec le temps, l'ensoleillement, les traitements biologiques et chimiques. Même de petites quantités de colorants, lorsqu'ils sont présents dans les eaux usées, peuvent fortement affecter la vie aquatique en raison de leur toxicité et de la prévention de la pénétration de la lumière [3–5]. L'élimination des colorants des eaux usées de l'industrie textile est d'une importance majeure, car la présence de colorants dans les eaux usées inhibe le traitement de ces eaux par les méthodes conventionnelles. Bien que différentes méthodes aient été développées, la question économique et l'efficacité de la méthode d'élimination des colorants représentent un défi pour les chercheurs et les technologues.

Différentes méthodes ont été étudiées pour éliminer les colorants des eaux usées, notamment des méthodes physiques, chimiques et biologiques [1,2,6-8]. L'adsorption est l'une des méthodes les plus efficaces utilisées pour l'élimination des colorants. Différents types de matériaux adsorbants ont été rapportés pour l'élimination des colorants tels que le charbon actif, la zéolite, les cendres volantes, la chitine et le chitosan…etc.

C'est dans ce contexte que notre travail se situe, la valorisation d'un déchet agro-alimentaire dans le traitement des eaux colorées provenant des industries de textile afin de leur réutilisation dans l'irrigation dans les différentes activités d'agriculture.

Pour cela le mémoire est divisé en deux grand chapitres :

Le premier chapitre comportant une synthèse bibliographique sur :

- La pollution des eaux et les différentes méthodes traitement,
- Généralité sur les colorants et leurs impacts sur la santé humaine et sur l'environnement et,
- Généralité sur l'adsorption et matériaux adsorbants.

Le deuxième chapitre présente la partie expérimentale, les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

Le mémoire s'achève par une conclusion générale.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

I.1. La pollution des eaux de surface

La pollution d'une eau superficielle est la dégradation de sa qualité en modifiant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques. Les effets indésirables de ce phénomène sur les organismes vivants ont fait l'objet de nombreux travaux [1–4] .

Cette pollution provient de plusieurs sources d'origine anthropique [5], les principales sont : urbaines (activités domestiques ; eaux d'égout, eaux de cuisine...); agricoles (engrais, pesticides);Industrielles (agroalimentaire, chimie-pharmacie, pétrochimie, raffinage...).

I.1.2. Types de pollution

Trois grandes familles caractérisent la pollution :

I.1.2.1. Pollution physique

Elle résulte de différents éléments solides entraînés par les rejets domestiques et industriels.On distingue :

- Pollution solide : elle provient des particules solides apportées par les eaux industrielles ainsi que les eaux de ruissellement et issue des décharges de déchets à ciel ouvert.
- Pollution thermique : causée généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines.En effet, tout changement de température de l'eau a des conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants.
- Pollution radioactive : liée aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs.[6]

I.1.2.2. Pollution chimique

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux(Hg, Zn, Pb, Cd,...), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, etc...

I.1.2.3. Pollution microbiologique

Elle provient de plusieurs sources comme les rejetsdes hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées. L'eau se charge alors de microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine [7]

I.2. Les eaux usées

Une eau usée ou résiduaire est une eau issue des activités anthropiques (domestiques, industrielles, agricoles) qui a été dégradée après usage. Le rejet direct de ces eaux dans le milieu naturel représente la forme de pollution la plus dommageable pour l'ensemble des écosystèmes. Ces eaux transportent des concentrations élevées en matières polluantes (azote, phosphore, matière organique, métaux lourds, bactéries pathogènes...), ce qui détériore la qualité des eaux pour les milieux récepteurs (rivières, lac,...) .[8]

Suivant l'origine des substances polluantes, on peut classer ces eaux usées en 3 catégories :

- Les eaux usées domestiques : comme leur nom l'indique, elles résultent des activités humaines (les excréments humains, les eaux ménagères, etc...). Ces eaux sont généralement chargées en matière organique, azote et phosphore.
- Les eaux usées industrielles : Elles proviennent essentiellement des usines et des installations industrielles ; ces eaux peuvent contenir des éléments traces métalliques (As, Pb, Cr, etc ...), des solvants, des colorants, etc...
- Les eaux usées agricoles : Elles proviennent du lessivage des terres cultivées et traitées avec des engrais et des pesticides, l'utilisation extensive de ces produits sont à l'origine de la présence des nitrates et des éléments traces métalliques (Zn, Cu, Pb,...) dans ces eaux [9]
- Les eaux pluviales (eaux de pluie) ruissellent dans les rues où sont accumulées polluants atmosphériques, poussières, détritus, suies de combustion et hydrocarbures rejetés par les véhicules. Les eaux de pluies, collectées normalement à la fois avec les eaux usées puis déversées dans la canalisation d'assainissement et acheminées vers une station d'épuration, sont souvent drainées directement dans les rivières entrainant ainsi une pollution intense du milieu aquatique.

I.3. Caractéristiques des eaux usées

Les normes de rejet des eaux usées, fixent des indicateurs de qualité physico-chimique et biologique. Ce potentiel de pollution généralement exprimés en mg/L, est quantifié et apprécié par une série d'analyses. Certains de ces paramètres sont indicateurs de modifications que cette eau sera susceptible d'apporter aux milieux naturels récepteurs. Pour les eaux usées domestiques, industrielles et les effluents naturels, on peut retenir les analyses suivantes :

I.3.1. Les paramètres physico-chimiques

Ils résultent de l'introduction dans un milieu des substances conduisant à son altération, se traduisant généralement par des modifications des caractéristiques physico chimiques du milieu récepteur. La mesure de ces paramètres se fait au niveau des rejets, à l'entrée et à la sortie des usines de traitement et dans les milieux naturels.

I.3.1.1. La température

La température est un facteur écologique important des milieux aqueux. Son élévation peut perturber fortement la vie aquatique (pollution thermique). Elle joue un rôle important dans la nitrification et la dénitrification biologique 15. La nitrification est optimale pour des températures variant de 28 à 32°C par contre, elle est fortement diminuée pour des températures de 12 à 15°C et elle s'arrête pour des températures inférieures à 5°C[10] .

I.3.1.2. Le potentiel d'Hydrogène (pH)

Les organismes sont très sensibles aux variations du pH, et un développement correct de la faune et de la flore aquatique n'est possible que si sa valeur est comprise entre 6 et 9. L'influence du pH se fait également ressentir par le rôle qu'il exerce sur les autres éléments comme les ions des métaux dont il peut diminuer ou augmenter leur mobilité en solution biodisponible et donc leur toxicité. Le pH joue un rôle important dans l'épuration d'un effluent et le développement bactérien. La nitrification optimale ne se fait qu'à des valeurs de pH comprises entre 7,5 et 9.

I.3.1.3. La turbidité

La turbidité est inversement proportionnelle à la transparence de l'eau, elle est de loin le paramètre de pollution indiquant la présence de la matière organique ou minérale sous forme colloïdale (en suspension) dans les eaux usées. Elle varie suivant les matières en suspension (MES) présentes dans l'eau [11]

I.3.1.4. Les matières en suspension (MES)

Elles représentent, la fraction constituée par l'ensemble des particules, organiques (MVS) ou minérales (MMS), non dissoutes de la pollution. Elles constituent un paramètre important qui marque bien le degré de pollution d'un effluent urbain ou même industriel.

I.3.1.5. Les matières volatiles en suspension (MVS)

Elles représentent la fraction organique des MES et sont obtenues par calcination de ces MES à 525°C pendant 2 heures. La différence de poids entre les MES à 105°C et les MES à 525°C donne la « perte au feu » et correspond à la teneur en MVS en (mg/L) d'une eau.

I.3.1.6. Les matières minérales (MMS)

Elles représentent le résultat d'une évaporation totale de l'eau, c'est-à-dire son « extrait sec » constitué à la fois par les matières en suspension et les matières solubles telles que les chlorures, les phosphates, etc. L'abondance des matières minérales en suspension dans l'eau augmente la turbidité, réduit la luminosité et par ce fait abaisse la productivité d'un cours d'eau, entrainant ainsi une chute en oxygène dissous et freinant les phénomènes photosynthétiques qui contribuent à la réaération de l'eau. Ce phénomène peut être accéléré par la présence d'une forte proportion de matières organiques consommatrices d'oxygène [12].

I.3.1.7. La conductivité électrique (CE)

La conductivité est la propriété que possède une eau à favoriser le passage d'un courant électrique. Elle fournit une indication précise sur la teneur en sels dissous (salinité de l'eau). La conductivité s'exprime en micro Siemens par centimètre et elle est l'inverse de la résistivité qui s'exprime en ohm par centimètre. La mesure de la conductivité permet d'évaluer la minéralisation globale de l'eau[13]. Sa mesure est utile car au-delà de la valeur limite de la salinité correspondant à une conductivité de 2500 µSm/cm, la prolifération de microorganismes peut être réduite d'où une baisse du rendement épuratoire.

I.3.1.8. La demande biochimique en oxygène (DBO5)

La DBO_5 comme étant la quantité d'oxygène consommée par les bactéries, à 20°C, à l'obscurité et pendant 5 jours d'incubation d'un échantillon préalablement ensemencé, temps qui assure l'oxydation biologique d'une fraction de matière organique carbonée. Ce paramètre mesure la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction des matières organiques grâce aux phénomènes d'oxydation par voie aérobie. Pour la mesurer, on prend comme référence la quantité d'oxygène consommée au bout de 5 jours ; c'est la DBO_5. Elle se résume à la réaction chimique suivante :

$$\text{Substrat + micro organisme + } O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \text{ + énergie + biomasse}$$

I.3.1.9. La demande chimique en oxygène (DCO)

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) est la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire pour la dégradation chimique de toute la matière organique biodégradable ou non contenue dans les eaux à l'aide du bichromate de potassium à 150°C. Elle est exprimée en mg O_2/L. La valeur du rapport DCO/DBO indique le coefficient de biodégradabilité d'un effluent, il permet aussi de définir son origine [14]. Généralement la valeur de la DCO est :

- DCO = 1.5 à 2 fois DBO Pour les eaux usées urbaines ;
- DCO = 1 à 10 fois DBO Pour tout l'ensemble des eaux résiduaires ;
- DCO > 2.5 fois DBO Pour les eaux usées industrielles.

La relation empirique de la matière organique (MO) en fonction de la DBO_5 et la DCO est donnée par l'équation suivante :

$$MO = (2\ DBO_5 + DCO)/3$$

I.3.1.10. La biodégradabilité

La biodégradabilité traduit l'aptitude d'un effluent à être décomposé ou oxydé par les micro-organismes qui interviennent dans le processus d'épuration biologique des eaux.

La biodégradabilité est exprimée par un coefficient K, tel que, $K=DCO/DBO_5$ 2) :

- Si k < 1,5 : cela signifie que les matières oxydables sont constituées en grande partie de matières fortement biodégradable.
- Si 1,5 < K< 2,5 : cela signifie que les matières oxydables sont moyennement biodégradables.
- Si 2,5 < K< 3 : les matières oxydables sont peu biodégradables.
- Si K> 3 : les matières oxydables sont non biodégradables.

Un coefficient K très élevé traduit la présence dans l'eau d'éléments inhibiteur de la croissance bactérienne, tels que, les sels métalliques, les détergents, les phénols, les hydrocarbures … etc.

La valeur du coefficient K détermine le choix de la filière de traitement à adopter, si l'effluent est biodégradable on applique un traitement biologique, si non on applique un traitement physico-chimique.

I.4. Les critères de la pollution organique

Selon , la pollution organique est la plus répandue. Elle est engendrée par le déversement des eaux usées domestiques ou des eaux résiduaires provenant des industries textiles, papeteries, industries de bois, de raffineries, d'abattoirs et d'agroalimentaires. Cette pollution peut être absorbée par le milieu récepteur tant que la limite d'autoépuration n'est pas atteinte. Au-delà de cette limite la respiration de divers organismes aquatiques peut être compromise au profit de la dégradation de cette matière organique [15].

I.4.1. L'équivalent habitant (EH)

Un équivalent habitant, correspond à la pollution quotidienne de l'eau que génère un individu. En fonction des dotations journalières en eau, chacun est sensé utiliser une quantité d'eau par jour. La quantité de pollution journalière produite par un individu est estimée à 57 g de matières oxydables (MO), 90 g de matières en suspension (MES), 15 g de matières azotées (MA), et 4 g de matières phosphorées (MP). Enfin, la concentration des germes est généralement de l'ordre de 1 à 10 milliards de germes pour 100 mL.

I.5. Les procédés de traitements des eaux usées

Selon le degré d'élimination de la pollution et les procédés mis en œuvre, plusieurs niveaux de traitements sont définis : les prétraitements, le traitement primaire et le traitement secondaire. Dans certains cas, des traitements tertiaires sont nécessaires, notamment lorsque l'eau épurée doit être rejetée en milieu particulièrement sensible [21].

I.5.1. Prétraitements (traitement mécanique)

Une station d'épuration comporte généralement une phase de prétraitement, pendant laquelle les éléments les plus grossiers sont éliminés par dégrillage (pour les solides de grandes tailles), puis par flottaison/décantation (pour les sables et les graisses). Vient ensuite un traitement dit primaire, une décantation plus longue, pour éliminer une partie des MES [21].

I.5.2. Traitement secondaire

Des traitements physico-chimiques et/ou biologiques sont ensuite appliqués afin d'éliminer la matière organique. Ils sont généralement suivis d'une phase de clarification qui est encore une décantation. Enfin, un traitement des nitrates et des phosphates est exigé en fonction

de la sensibilité du milieu récepteur. Il existe également des traitements dits extensifs, comme le lagunage, qui combinent des traitements biologiques, physiques et naturels.
Parallèlement, il existe d'autres lits bactériens appelés disques biologiques tournants. Cette technique, très ancienne se rencontre dans un certain nombre de station qui nécessitent une modernisation. Ces disques très légers en matière plastique, de 10mm d'épaisseur et de 2 à 3 m de diamètre, sont espacés de 1 à 2 cm et montés sur un arbre horizontal, lequel est entraîné par un moteur [21].

I.5.3. Les cultures libres (boues activées)

Les boues activées constituent le traitement biologique aérobie le plus répondu [16]. Le procédé consiste à provoquer le développement d'une culture bactérienne dispersée sous forme de flocons (boues activées), dans un bassin brassé et aéré (bassin d'aération) et alimenté en eau à épurer. Dans ce bassin, le brassage a pour but d'éviter les dépôts et d'homogénéiser le mélange des flocons bactériens et de l'eau usée (liqueur mixte) ; l'aération peut se faire à partir de l'oxygène de l'eau, du gaz enrichi en oxygène par (le brassage, l'injection d'air comprimé, voire même d'oxygène pur), a pour but de dissoudre ce gaz dans la liqueur mixte, afin de répondre aux besoins des bactéries épuratrices aérobies.
Après un temps de contact suffisant, la liqueur mixte est envoyée dans un clarificateur appelé parfois décanteur secondaire, destiné à séparer l'eau épurée des boues. Une partie de ces dernières sont recyclées dans le bassin d'aération pour y maintenir une concentration suffisante en bactéries épuratrices. L'excédent (boues secondaires en excès) est extrait du système et évacué vers le traitement des boues. Une boue activée de bonne qualité a une couleur blonde légèrement rougeâtre. Le temps de séjour des organismes actifs dans le système est plus élevé que celui de l'eau, ce qui facilite le contrôle de la minéralisation de la matière organique.

I.5.4. Le lagunage

Le lagunage est un système biologique d'épuration extensive, qui consiste à déverser les eaux usées dans plusieurs basins successifs de faible profondeur, où des phénomènes naturels de dégradation font intervenir la biomasse qui transforme la matière organique. La matière polluante, soustraite aux eaux usées, se retrouve en grande partie dans la végétation et les sédiments accumulés, et en faible partie dans l'atmosphère sous forme de méthane et d'azote gazeux.

On désigne par lagunage ou bassin de stabilisation, toute dépression ou excavation naturelle ou artificielle dans laquelle s'écoulent naturellement ou artificiellement les eaux usées brutes ou décantées, pour ressortir, sans intervention extérieure d'aucune sorte, dans un état où elles ne risquent pas d'altérer la qualité du milieu récepteur.

Il simule, en l'amplifiant, l'action auto-épuratrice des étangs ou des lacs. Associés aux systèmes conventionnels de traitement secondaire, ils constituent aussi d'excellents dispositifs tertiaires aptes à réduire les risques liés aux micro-organismes pathogènes.

Les mécanismes de l'épuration et le fonctionnement d'un lagunage simple peuvent être décrits par le schéma suivant :

Eau usée + oxygène boues + effluent traité + CO_2 + H_2O.

Il consiste, à retenir les effluents dans des bassins pendant une période plus ou moins longue au cours de laquelle les organismes présents permettent d'éliminés 20 à 60 Kg de DBO_5/hectare/j [17]..

On peut classer les lagunes en fonction de leur régime ou en fonction de leur place dans la filière épuratoire. On aura donc, selon le premier critère, des bassins de stabilisation :

- Anaérobies : sorte de pré-digesteur exposé à l'air ;
- Aérobies : fonctionnant grâce à une association typique d'algues et de bactéries ;
- Facultatifs : où la zone supérieure est aérobie et la zone inférieure anaérobie ;

On parle aussi, selon le deuxième critère, de :

- Lagunage complet : lorsque l'installation est directement alimentée d'eau brute non décantée ;
- Lagunage secondaire : lorsque l'installation est alimentée d'eau décantée ;
- Lagunage tertiaire : pour une installation directement alimentée d'un effluent traité suivant un procédé conventionnel (boues activées, lits bactériens,...).

I.5.5. Filtration/percolation

La filtration ou percolation consiste à traiter l'eau par l'intermédiaire du sol ou d'un massif filtrant [18]. On filtre les effluents à raison de quelques centaines de litres d'effluent par mètre carré de massif filtrant et par jour. Deux mécanismes entrent en jeu :

I.5.5.1. La filtration des MES

Plus le sable est grossier, plus la fixation des MES se fera en profondeur. Les MES finissent par colmater le filtre. Pour lutter contre le bouchage du massif filtrant, il faut donc alterner phase de filtration et phase de séchage, l'élimination des MES permet également l'élimination des micro-organismes qui y sont fixés ;

I.5.5.2. L'adsorption des bactéries libres par les grains de sable du filtre

Il se forme alors un film biologique contaminé, surtout dans la partie supérieure, ce film va permettre une dégradation microbienne de la matière organique et des substances dissoutes dans l'effluent (phosphates, nitrates, etc.). Cette dégradation consomme de l'O_2et produit du CO_2, il faut donc aérer régulièrement le film pour éviter l'asphyxie du milieu.

Les techniques de filtration/percolation permettent l'élimination des « gros » micro-organismes (protozoaires et helminthes) par filtration/adsorption au début du massif filtrant.

L'élimination des virus et des bactéries est fonction du milieu poreux, de la vitesse de percolation, de l'épaisseur du massif filtrant et du niveau d'oxydation de l'eau filtrée [19].

I.5.5.3. La filtration par le sol et les plantes (filtres plantés)

Le sol et les rivières, ont été depuis toujours le réceptacle naturel de la pollution engendrée par l'activité humaine. Les techniques sophistiquées actuellement mises en œuvre dans les stations d'épuration des eaux résiduaires urbaines, ne constituent qu'une optimisation de l'autoépuration naturelle qui s'exerce dans ces deux milieux [20].

Plusieurs chercheurs proposent une épuration par les procédés de type extensif qui sont des systèmes d'épuration d'eaux usées par voie naturelle (ou zones humides artificielles), dont le plus connu est le lagunage à microphytes et à macrophytes (bassin de stabilisation, bassin facultatif ou bassin de maturation).Ce système est expérimenté de puis la première moitié du siècle les ou climat tempéré et présente de nombreuses possibilités d'adaptation au climat des pays en développement qui est généralement chaud et donc favorable à l'activité bactérienne dont dépends on bon fonctionnement. Ces stations d'épuration par voie naturelle sont nombreuses, mais elles ne sont pas souvent connues du grand public. Leur principe de

fonctionnement s'inspire de celui des écosystèmes rencontrés dans les zones humides naturelles [22].

L'épuration peut s'opérer sur de grande surface de terrains sableux de granulométrie fine (0.2à0.5mm de diamètre) et sur des sur faces ou il n'y à pas d'activité agricole ;en admettant comme base un effluent correspondant à celui d'une population de 2000 habitants par hectare.

I.5.6. Les traitements tertiaires

Les traitements tertiaires souvent considérés comme facultatif ou complémentaire permettent d'affiner ou d'améliorer le traitement secondaire. De telles opérations sont nécessaires pour assurer une protection complémentaire de l'environnement récepteur ou une réutilisation de l'effluent en agriculture ou en industrie. Les traitements tertiaires visent à améliorer la qualité générale de l'eau.

On y distingue généralement les opérations suivantes :

- La nitrification-dénitrification et déphosphatation biologique ou mixte (biologique et physico-chimique) ;
- La désinfection bactériologique et virologique.

I.5.6.1. Elimination biologique de l'azote et du phosphore

I.5.6.1.1. Elimination de l'azote

Les stations d'épuration classiques, prévues pour éliminer les matières carbonées, n'éliminent que des quantités réduites d'azote présent dans les eaux usées. Pour satisfaire aux normes de rejet en zones sensibles, des traitements complémentaires ou tertiaires doivent être mis en place. L'élimination de l'azote est ,le plus souvent, obtenue grâce à des traitements biologiques, de "nitrification-dénitrification" ou par échange d'ions.

L'azote subit différentes transformations au cours d'un traitement biologique : passage de la forme nitreuse puis nitrique et de retour à la forme gazeuse. Chacun des composés formés au cours de ces différentes étapes à un poids moléculaire différent.

Le suivi de l'évolution de l'azote au cours du traitement ne peut être effectué qu'à partir d'une base commune : le nombre de moles d'azote ou les masses d'azote mises en jeu.

C'est la raison pour la quelle les charges et les concentrations de NH_4^+ donnent les équivalences suivantes:

1,29 mg NH_4^+ sont équivalents à1mg d'azote ammoniacal N-NH_4^+ ; 3,29 mg NO_2^-sont équivalents à 1mg d'azote nitreux N-NO_2^- ; 4,43 mg NO_3^- sont équivalents à 1mg d'azote nitrique N-NO^-.

I.5.6.1.2. Elimination du phosphore

L'élimination du phosphore, ou "déphosphatation", peut être réalisée par des voies physico-chimiques ou biologiques.

La déphosphatation biologique consiste à provoquer l'accumulation du phosphore dans les cultures bactériennes des boues. Les mécanismes de la déphosphatation biologique sont relativement complexes, et leur rendement variable (en fonction notamment de la pollution carbonée et des nitrates présents dans les eaux usées). Dans les grosses installations d'épuration, ce procédé est souvent couplé à une déphosphatation physico-chimique, pour atteindre les niveaux de rejets requis.

I.5.6.2. Elimination et traitement des odeurs

La dépollution des eaux usées produit des odeurs, qui sont parfois perçues comme une gêne par les riverains des stations d'épuration. Les principales sources de mauvaises odeurs sont les boues et leur traitement, ainsi que les installations de prétraitement.

Le seuil de tolérance de ces nuisances olfactives est subjectif et aucune norme en matière d'émissions malodorantes n'existe. Cependant, les exploitants des stations d'épuration cherchent à limiter les odeurs dégagées par les traitements.

La conception des stations est le premier élément permettant de limiter l'émission d'odeurs dans le voisinage. Il faut, par exemple, veiller à réduire les surfaces d'échange entre l'air et les eaux usées.

Ainsi, les ouvrages les plus odorants sont souvent regroupés pour concentrer l'émission d'effluves nauséabonds. Leur couverture est aussi une manière d'atténuer les émissions malodorantes.

Des installations de désodorisation chimique ou biologique sont également mises en place, au sein des stations d'épuration. La désodorisation chimique est la technique la plus utilisée. Les gaz malodorants sont captés puis envoyés dans des tours de lavage, où un liquide désodorisant est pulvérisé. Ces lavages peuvent comporter de la soude, de l'acide et/ou de l'hypochlorite de sodium(eau de javel), réactifs qui captent ou neutralisent les mauvaises odeurs.

I.5.7. Les procédés de désinfections

A l'issue des procédés décrits précédemment, les eaux sont normalement rejetées dans le milieu naturel. Dans le cadre d'une réutilisation, les eaux usées nécessitent des traitements supplémentaires, essentiellement pour éliminer les micro-organismes qui pourraient poser des problèmes sanitaires. Ce ne sont pas des traitements d'épuration classiques ; par contre ils sont fréquemment utilisés dans les usines de production d'eau potable. On peut donc supposer qu'ils constituent l'aménagement technique minimum d'une station d'épuration en vue d'une réutilisation.

I.5.7.1. Les traitements chimiques de désinfection

a). Le chlore

Est un oxydant puissant qui réagit à la fois avec des molécules réduites et organiques, et avec les micro-organismes. Les traitements de purification et de clarification en amont on tune très grande importance pour permettre une bonne efficacité du traitement, et éviter d'avoir à utiliser trop de chlore. D'autant plus que le coût de la déchloration, qui permet de limiter considérablement l'effet toxique de certains produits dérivés formés lors du traitement, est élevé.

b). L'ozone

Est un procédé de désinfection utilisé aux États-Unis, en Afrique du Sud et au Moyen-Orient essentiellement. Il permet l'élimination des bactéries, des virus et des protozoaires. C'est le seul procédé vraiment efficace contre les virus[23]. Les tests de toxicité effectués sur des poissons, des crustacés et des algues n'ont pas permis de mettre en évidence une quelconque toxicité[24]. On peut également utiliser l'acide peracétique, le dioxyde de chlore et les ferrates.

I.5.7.2. Les traitements physiques de désinfection

a). Par les ultraviolets

Le traitement par rayons ultraviolet utilise des lampes à mercure disposées parallèlement ou perpendiculairement au flux d'eau. Leur rayonnement s'attaque directement aux micro organismes. Ce traitement est très simple à mettre en œuvre, car il n'y a ni stockage, ni manipulation de substances chimiques et les caractéristiques chimiques de l'effluent ne sont pas modifiées. La durée d'exposition nécessaire est très courte(20à30s). L'efficacité du traitement dépend essentiellement de deux paramètres :

Les lampes, doivent être remplacées régulièrement : elles sont usées au bout d'un an et demi. De plus, elles doivent être nettoyées car elles ont tendance à s'encrasser ;

La qualité de l'effluent, dont les MES et certaines molécules dissoutes absorbent les UV, ce qui diminue l'efficacité des lampes.

Les désinfections utilisant des produits chimiques (chlore, ozone,…etc.) sont efficaces, sauf contre Cryptosporidium. Il a été montré que des kystes de Cryptosporidium pouvaient résister à des traitements à pH=11,2,à la chloration et à d'autres traitements chimiques [25]. Ce pendant, la plus grande partie des kystes de Cryptosporidium sont éliminés pendant les phases primaires de décantation et coagulation/floculation. Par ailleurs, il faut trouver l'équilibre entre le risque posé par les désinfectants en eux-mêmes, et le risque lié aux microorganismes pathogènes [26]. C'est essentiellement le cas pour le chlore dont l'utilisation crée des dérivés halogénés potentiellement cancérigènes. Pour les ultraviolets, ce problème ne se pose pas. Leur action sur les virus et les coliformes fécaux est bonne. Seules les formes de résistances, comme les œufs d'helminthes, ne sont pas trop affectées [27]. Le traitement aux rayons UV est plus économique et pose moins de problèmes de toxicité que le chlore. Il est beaucoup utilisé aux États-Unis et au Canada.

I.5.8. Traitement et élimination des boues

Le traitement des boues a pour objectif de :

- Réduire la fraction organique de diminuer le pouvoir fermentes cible des boues et les risques de contamination, ce par la «stabilisation » ;
- Diminuer le volume total des boues afin de réduire le coût d'évacuation, ce par « déshydratation » ;
- Elimination final des boues par : valorisation agricole ; incinération ; mise en décharge.

II. Généralité sur les colorants

L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure : peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives, …etc. Il a d'abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des bres végétales et animales.

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des bres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariques, …etc.). On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique. Les premiers colorants employés par l'Homme semblent avoir été d'origine minérale (terres colorées). Quand celui-ci a maîtrisé la technique du tissage, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale.

II.1. Les colorants textiles

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [28]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective

d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les chromophores sont des groupes aromatiques (électrons π délocalisés), conjugués (liaisons π), comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [29]. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisonsπ diminue tandis que l'activité des électronsπ ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, etc.) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du systèmeπ, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées.

II.2. L'impact des colorants sur la santé humaine et l’environnement

L'utilisation des colorants synthétiques provoque beaucoup de problèmes sur l'environnement ainsi que sur la santé humaine.

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversées directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques.

Ils présentent un très grand danger sur la flore et la faune par les rejets générées par les différentes industries donc, l'utilisation de matières colorantes naturelles réduit l'impact environnemental des produits obtenus.

Depuis la moitié du dix-neuvième siècle les chercheurs ont synthétisé des milliers de colorants correspondants à la teinte des différentes fibres, mais parallèlement à cette recherche, les toxicologues ont voulu vérifier les effets physiologiques et surtout toxiques de ces colorants de synthèse.

Les expériences réalisées sur des animaux ont révélé que certains colorants sont toxiques. C’est la raison pour laquelle les pouvoirs publics ont interdit l’utilisation de certains colorants.

Actuellement de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par :

- Action du vent (poussière en été),
- Infiltration des colorants dans les nappes phréatiques,
- S'introduire dans les différentes chaînes alimentaires (végétaux, animaux).

En dehors de l'aspect inesthétique, le plus grand problème environnemental que présentent les agents colorants est leur capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et affectant la chaîne alimentaire.

Les impacts dangereux sur la santé sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent :

- Être mutagènes.
- Être Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certains enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

Ces effets sont cependant rarissimes et ne surviennent que si l'on en ingère de fortes doses, d'où l'intérêt de faire un contrôle et une caractérisation de ces colorants afin de limiter leurs impacts sur l'environnement et sur la santé humaine [30].

III. Généralité sur l'adsorption et matériaux adsorbants

III.1. Définition et principe

L'adsorption, en traitement des eaux, est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules constituant les impuretés de l'eau à traiter, se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat.

D'une manière générale, cette opération est un processus de transfert de matière de la phase gazeuse ou aqueuse vers la surface d'un adsorbant solide. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La quantité du soluté adsorbée est liée donc à sa concentration résiduelle. L'adsorption est donc un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un fluide (gaz ou liquide).

On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

III.1.1. Adsorption physique (ou physisorption)

Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est généralement facilement réversible [21]. La faculté d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique).

III.1.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée [21]. On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique

réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH^-, Cl-, SO_4^-, CO_3^{2-}) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.

III.2. Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons :

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées ;
- La taille de ces molécules ;
- La nature de leurs groupements fonctionnels ;
- Leur pKa ;
- Leur solubilité ;
- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en matière organique, en eau, température, …) ;
- Le pH du milieu.

III.3. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité de soluté adsorbée par unité de poids d'adsorbant (Q_e (mg/g)). Elle dépend des caractéristiques de l'adsorbant. La capacité d'adsorption peut être, généralement exprimée par la relation suivante :

$$Q_e(mg/g) = (C_0 - C_e)\frac{V}{M} \qquad (01)$$

Ainsi dans certains cas les résultats d'adsorption sont exprimés en terme du rendement d'élimination (R (%)) selon la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \qquad (02)$$

Avec Q_e : la capacité d'adsorption (mg/g), C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat (mg/L), C_e : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L), V : le volume de la solution (L) et m : la masse de l'adsorbant (g).

La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

Cependant les principales caractéristiques des adsorbants sont comme suit :

- La surface spécifique : elle constitue la surface disponible pour les substances adsorbées. Les adsorbants usuels présentent une grande surface spécifique, supérieure à 500 m^2/g, caractéristique d'une très forte microporosité ;
- La nature physico-chimique de la surface : la présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, …etc conditionnera la nature des liaisons adsorbants/adsorbat ;
- La taille et la forme des particules : des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant ;
- La densité des particules : qu'elle soit proche ou très différente de celle de la solution à traiter, elle a une certaine influence sur l'adsorption.
- La dureté et la résistance des particules : elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption, mais il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération.
- Les caractéristiques de l'adsorbat conditionnent également la capacité d'adsorption, notamment sa taille moléculaire, sa solubilité dans l'eau, sa forme moléculaire, etc. La température et le pH de l'eau à traiter, éventuellement la présence d'autres substances dissoutes, etc., sont également des facteurs à prendre en compte lors de l'évaluation de la capacité d'adsorption.

III.4. Isothermes d'adsorption

La performance d'un adsorbant dépend dans une très large mesure de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires. L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en solution dans la phase fluide. Le plus souvent la courbe d'équilibre correspond à une température spécifique, appelée isotherme d'adsorption les tableaux des équations de la modélisation des isothermes :

Tableau 1 : Liste des modèles d'isothermes d'adsorption et leurs expressions linéarisées.

Isotherme d'adsorption	**Equation non linéaire**	**Equation linéaire**
Freundlich	$Q_e = K_F (C_e)^{1/n}$	$\ln Q_e = \ln K_F + n^{-1} \ln C_e$
Langmuir	$Q_e = (Q_{max} K_L C_e) / (1+ K_L C_e)$	$C_e/Q_e = (1/K_L Q_{max}) + (C_e/Q_{max})$
Dubinin–Radushkevich	$Q_e = Q_{max}\exp(- D_{DR} \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln (1 + C_e^{-1})$	$\ln Q_e = \ln Q_{max} - D_{DR}\varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln (1 + C_e^{-1})$

Chapitre II : Partie expérimentale

1. Choix des polluants et préparation des solutions

Nous nous sommes intéressés dans cette étude à l'élimination d'un colorant textile de coloration orange. Pour ce faire, une solution mère de 500 mg/L a été préparée, les autres solutions ont été préparées par dilution selon les expériences à réaliser.
Nous avons pesé 25g de couleur

2. Détermination de la longueur d'onde spécifique du colorant

Un balayage de 400 jusqu'à 800 nm, a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, d'une solution à 50 mg/L du colorant à différent pH (acide, naturel et basique). Cela permettra de déterminer le point isobestique du colorant.
Les résultats obtenus montrent que le point isobestique du colorant textile utilisé de la présente étude est situé aux environ de 490 nm, cette dernière n'a pas été affectée par les changements des valeurs du pH de la solution.

3. Etudes de l'adsorption d'un colorant textile

Les expériences d'adsorption du colorant textile orange par DAg-Brut et DAg-Traité ont été réalisées en mode batch dans une série de flacons de 150 mL, à température ambiante (25 °C) et à une vitesse d'agitation de 400 RPM.
La méthode consiste à mettre en contact une certaine quantité de l'adsorbant avec un volume précis d'une solution en colorant textile orange de concentration initiale connue. Après un temps de contact suffisamment long pour atteindre l'équilibre, les solutions sont filtrées sur papier filtre et le filtrat est analysé par un spectrophotomètre UV-Visble pour déterminer la concentration résiduelle en polluant.

4. Effet du temps de contact

L'étude de l'adsorption du colorant textile orange sur la deux matériaux DAg-Traité et DAg-Brut, implique de toute évidence la détermination du temps contact, qui correspond à un état d'équilibre entre la phase liquide et solide.
La procédure expérimentale consiste à mettre en contact dans une série de flacons une quantité de 100 mg du matériau (DAg-Brut et DAg-Traité) avec un volume de 50 mL de solution de polluant de concentration initiale 50 mg/L.
Le suivie de la cinétique d'élimination a été effectué à des intervalles de temps allant de 5 à 180 min. Les résultats obtenus lors de cette expérience sont présentés sur la Figure 1.

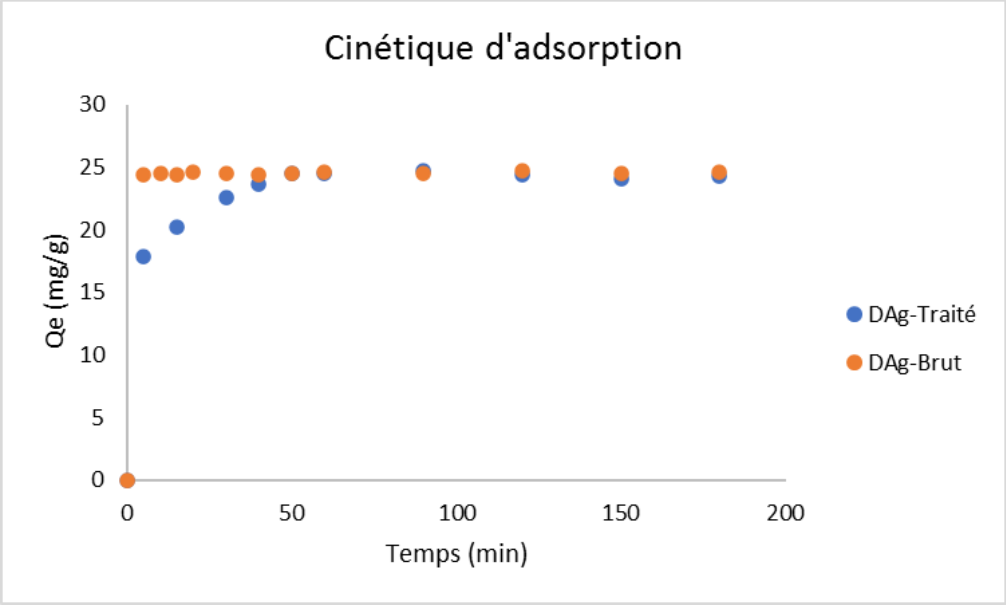

Figure 1 : Cinétique d'adsorption du colorant textile orange sur DAg-Brut et DAg-Traité.

On remarque que le processus d'adsorption du colorant textile orange admet deux phases bien distinctes.

- Au cours des 50 premières minutes une augmentation rapide de la capacité d'adsorption, où une quantité d'adsorption de 24 mg/g a été enregistrée pour le matériau DAg-Traité, tandis que cette quantité a été éliminer au bout de 5 min pour le matériau Dag-Brut.
- Au-delà de 50 min la cinétique d'adsorption demeure constate jusqu'à 180 min.

En effet, l'augmentation rapide de la quantité adsorbée à l'étape initiale est probablement due à l'abondance de sites actifs facilement accessibles par les molécules du colorant. Le ralentissement de la quantité adsorbée durant la seconde étape est dû à la réduction du nombre de sites actifs disponibles à la surface indiquant le commencement de l'état de saturation de l'adsorbant [32].

Le temps requis pour atteindre l'équilibre entre la phase solide (surface des adsorbant) et la phase liquide (la solution du colorant) est de 60 min.

4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude en fonction du temps de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous a permet de décrire les mécanismes contrôlant le processus d'adsorption à l'aide des modèles théoriques. La cinétique d'adsorption du colorant textile orange sur DAg Brut et DAg a été traitée sur

trois modèle cinétique dont les plus souvent rencontrés dans la littérature sont : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-paticulaire.

Tableau 2 : Liste des modèles d'adsorption cinétique et leurs expressions linéarisées.

Modèle cinétique	Equation non linéaire	Equation linéaire
Pseudo-premier ordre	$Q_t = Q_e\,[1 - \exp(-k_{1p}\,t)]$	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_{1p}\,t$
Pseudo-deuxième ordre	$Q_t = k_{2p}Q_e^2 t\,/(1 + Q_e k_{2p}\,t)$	$t/Q_t = 1/\,k_{2p}Q_t^2 + t/Q_e$
Diffusion intra-particulaire	$Q_t = k_p\,t^{0.5} + C$	$Q_t = k_p\,t^{0.5} + C$

D'après le Tableau 3, on remarque que le modèle de pseudo 2ème ordre est le plus approprié à décrire les résultats des cinétiques d'adsorption de polluant étudiés sur le DAg brut et DAg traité, en raison des coefficients de régression calculés qui sont proches de l'unité d'une part, et des quantités adsorbées calculées théoriquement qui sont proches aux celles obtenues expérimentalement [32]

Tableau 3 : Résultats de calcul des paramètres de la modélisation des cinétiques d'adsorption.

Modèles		DAg-Brut	DAg-Traité
	Q_e^{Exp}	24,677	24,677
Pseudo-premier ordre	$Q_e^{Théo}$	0,112	6,553
	k_{1p}	-0,012	0,021
	R^2	0,153	0,470
Pseudo-deuxième ordre	$Q_e^{Théo}$	24,450	24,631
	k_{2p}	0,035	0,300
	R^2	0,9995	1
Diffusion intra-particulaire	k_p	0,018	1,379
	C	24,394	14,883
	R^2	0,328	0,998

5. Isothermes d'adsorption

Pour l'étude de l'effet des isothermes sur la capacité d'adsorption du colorant étudié, des essais en mode batch ont été réalisés dans une série de flacons en mélangeant 50 mg de l'adsorbant avec de 50 mL de solution contant le polluant, dont les concentrations varient de 5 à 500 mg/L. Un bain-marie thermostaté a été utilisé pour maintenir les différentes températures (25°C, 35°C et 45°C) constantes.

Les expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes : pH=2, temps de contact = 1h, rapport = 0,5 g/L).

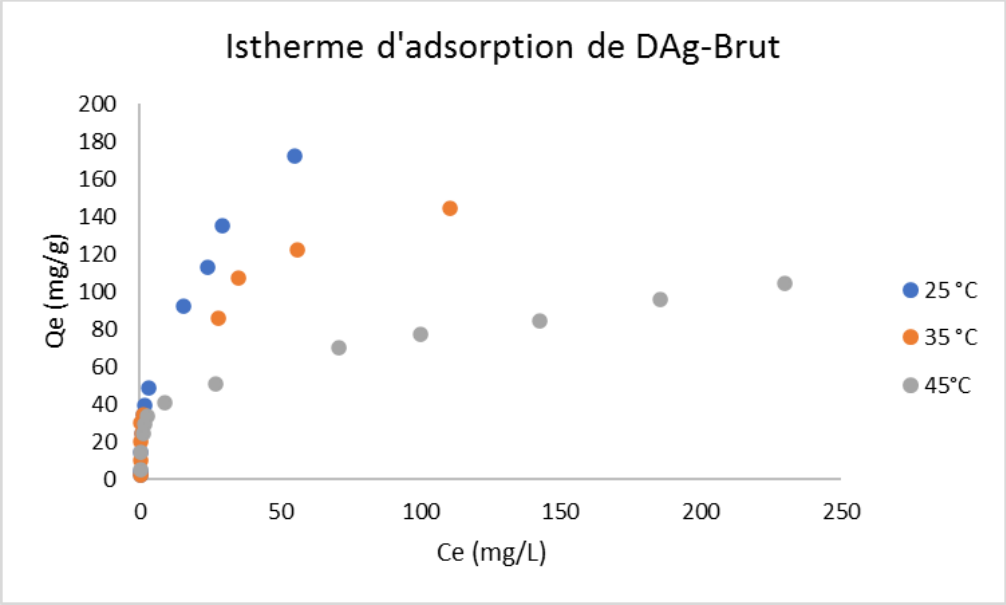

Figure 2 : Isotherme d'adsorption du colorant textile orange sur DAg-Brut.

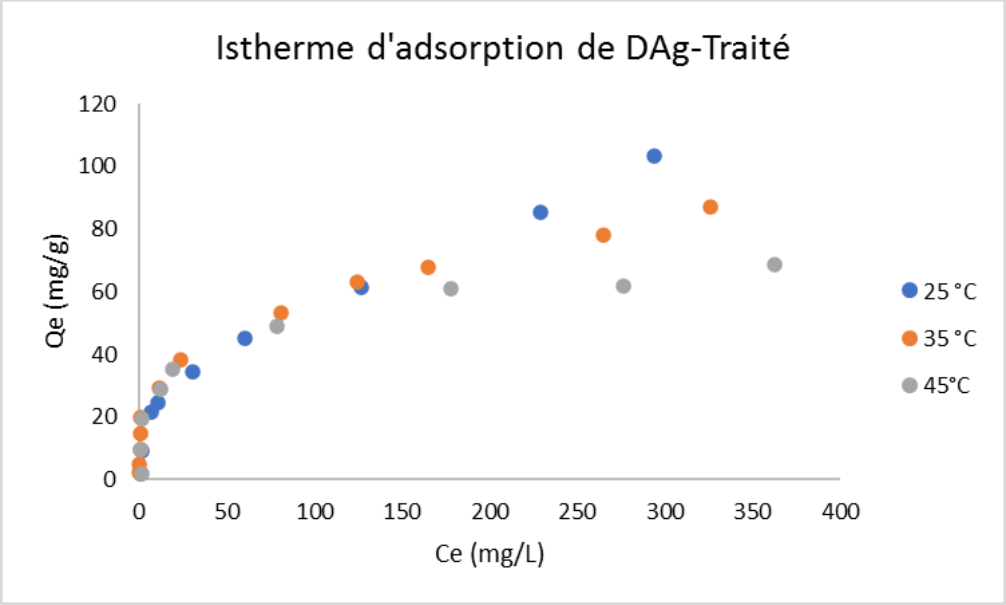

Figure 3 : Isotherme d'adsorption du colorant textile orange sur DAg-Traité.

Il est clair d'après l'examen des Figures 2 et 3, que les isothermes présentent des comportements variés en fonction des caractéristiques de l'adsorbat et du mécanisme d'adsorption. Dans le présent travail l'allure de toutes les isothermes est de type I.

L'isotherme de type I en général décrit une augmentation rapide qui s'approche asymptotiquement de la quantité d'adsorption maximale à mesure que la concentration augmente, indiquant de ce fait l'achèvement d'une adsorption en monocouche [1].

Quant à l'effet de la température plus elle augmente plus les quantités adsorbées sur les deux matériaux diminuent [2].

5.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption et les principaux modèles sont décrits dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Liste des modèles d'isothermes d'adsorption et leurs expressions linéarisées.

Isotherme d'adsorption	Equation non linéaire	Equation linéaire
Freundlich	$Q_e = K_F\,(C_e)^{1/n}$	$\ln Q_e = \ln K_F + n^{-1} \ln C_e$
Langmuir	$Q_e = (Q_{max}\,K_L\,C_e) / (1+ K_L\,C_e)$	$C_e/Q_e = (1/K_L Q_{max}) + (C_e/Q_{max})$
Dubinin–Radushkevich	$Q_e = Q_{max}\exp(-D_{DR}\,\varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln (1 + C_e^{-1})$	$\ln Q_e = \ln Q_{max} - D_{DR}\varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln (1 + C_e^{-1})$

Tableau 5 : Résultats de calcul des paramètres de la modélisation des isothermes d'adsorption pour le matériau DAg-Brut.

		DAg-Traité		
Modèles		**25 °C**	**35 °C**	**45°C**
Freundlich	K_F	15,523	21,061	15,871
	n	1,498	2,222	0,362
	R^2	0,794	0,789	0,789
Langmuir	Q_{max}	208,333	144,928	78,740
	K_L	0,000324	0,001	0,00219
	R^2	0,785	0,972	0,987
Dubinin–Radushkevich	D_{DR}	4,00E-07	2,00E-07	2,00E-07
	Q_{max}	99,763	94,756	50,643
	R^2	0,891	0,880	0,889

Tableau 6 : Résultats de calcul des paramètres de la modélisation des isothermes d'adsorption pour le matériau DAg-Traité.

DAg-Traité				
Modèles		**25 °C**	**35 °C**	**45°C**
Freundlich	K_F	5,288	9,621	8,113
	n	1,870	2,603	2,590
	R^2	0,906	0,666	0,651
Langmuir	Q_{max}	107,527	66,667	70,423
	K_L	0,000197	0,00225	0,000614
	R^2	0,983	0,983	0,983
Dubinin–Radushkevich	D_{DR}	8,00E-07	4,00E-08	3,00E-07
	Q_{max}	47,266	21,228	37,468
	R^2	0,834	0,014	0,330

Afin de mieux comprendre le processus d'adsorption du colorant textile organe sur le DAg brut et DAg traité, il est important d'établir une relation plus appropriée entre la capacité d'adsorption (Qe) et la concentration l'équilibre (Ce).

On se basant sur les coefficients de détermination présentés dans les Tableaux 5 et 6, les différents modèles d'isotherme d'adsorption utilisés dans notre travail indiquent que l'adsorption du colorant textile orange sur DAg brut et DAg traité est bien décrite par le modèle de Langmuir comparativement à ceux de Freundlich et de Dubinin–Radushkevich. Une adsorption en monochouche sur des sites énergétiquement homogènes est l'une des hypothèses probables de ce présent phénomène d'adsorption selon Langmuir [30]

6. Effet de la dose des adsorbants

L'étude de l'effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption du colorant rouge a été étudiée sur différents rapports allant de 0,5 jusqu'à 10 g/L et aux valeurs de pH et du temps de contact optimisé dans les expériences précédentes.

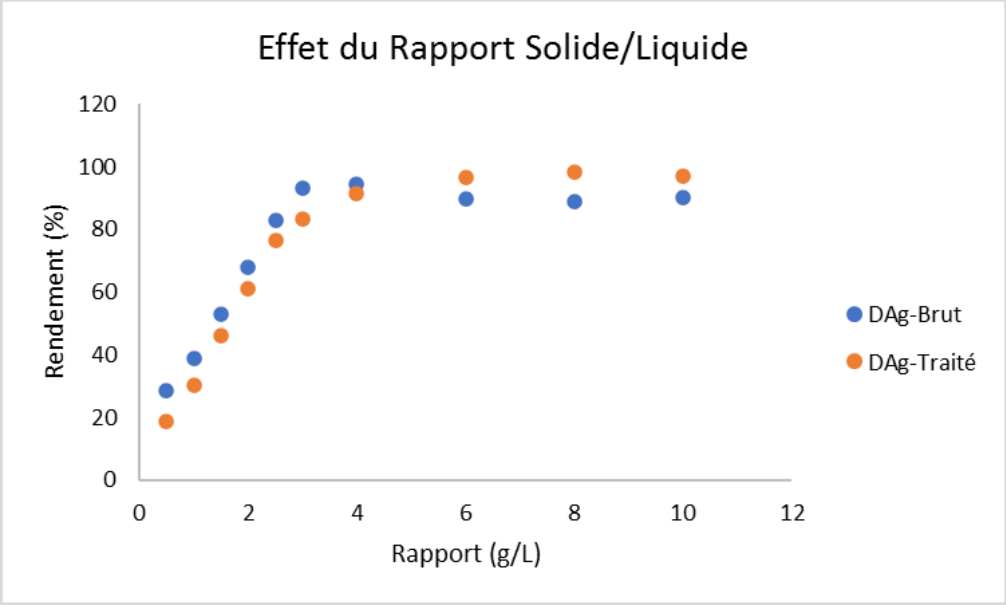

Figure 4 : Effet de la dose des adsorbants sur la capacité d'adsorption du colorant textile orange sur DAg-Brut et DAg-Traité.

Nous constatons d'après les résultats obtenus regroupés dans la Figure 4 que le rendement d'élimination du colorant orange augmente avec l'augmentation du rapport. En effet, quand le rapport passe de 0,5 à 2 g/L, le rendement d'adsorption passe de 28 à 94 % pour le matériau DAg-Brut et de 18 à 91 % pour le matériau DAg-Traité.

Ceci est principalement dû à l'augmentation du nombre des sites actifs par l'accroissement de la masse des adsorbants. L'augmentation du rapport jusqu'à 10 g/L ne conduit pas à une amélioration apparente et les quantités adsorbées restent constates. Ceci provient par l'établissement d'un équilibre dû au gradient de concentration à l'interface solide/liquide entre les molécules adsorbées et ceux qui restent en solution [31]

7. Etude thermodynamique

L'adsorption du colorant sur DAg-Brut et DAg-Traité a été étudiée en fonction des températures allant de 25 à 45°C. Une augmentation de la température a entraîné une diminution de la quantité du colorant adsorbé par unité de masse des adsorbants montrant une nature exothermique de la réaction d'adsorption.

Les paramètres thermodynamiques ont été calculés pour évaluer la faisabilité et confirmer la nature du processus d'adsorption du colorant sur DAg-Brut et DAg-Traité en utilisant l'équation de Van't Hoff :

$$LnK_d = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{R.T} \quad (03)$$

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (04)$$

Avec :

- K_d : Coefficient de distribution,
- Q_e : la quantité adsorbée par masse d'adsorbant (mg/g),
- C_e : la concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/L),
- T : la température en Kelvin.

Les valeurs de ΔH° et ΔS° ont été calculées respectivement à partir de la pente et de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine de la droite Ln (K_d) = f (1/T) et les valeurs de ΔG° ont été déduites ensuite par l'équation suivante :

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T.\Delta S^o \quad (05)$$

Tableau 06 : Résultats de calcul des paramètres thermodynamiques.

Matériaux	**ΔH°**	**ΔS°**	**25 °C**	**35 °C**	**45 °C**
				ΔG°	
DAg-Brut	-75,75	-244,40	-2,92	-0,47	1,97
DAg-Traité	-24,36	-90,31	2,55	3,46	4,36

Les valeurs négatives de ΔG° confirment le caractère spontané et la faisabilité du processus d'adsorption du colorant sur DAg-Brut. Avec l'augmentation de la température, la valeur ΔG° augmente cela indique qu'une adsorption défavorable à hautes température. Tandis que les valeurs positives de ΔG° obtenues dans le cas du matériau DAg-Traité indique la non-spontanéité et un processus défavorable. Les valeurs négatives de ΔH° indiquent la nature exothermique de l'adsorption du colorant sur les deux matériaux. Les valeurs de ΔS° négatives relativement élevées spécifient un caractère aléatoire accru à l'interface solide/solution au cours de la progression du processus d'adsorption. Cette constatation est la

conséquence normale d'un phénomène d'adsorption de nature chimique, ce qui suggère que probablement l'adsorption du colorant sur DAg-Brut et DAg-Traité a été effectuée par l'intermédiate des liaisons chimiques.

Conclusion générale

Ce travail porte sur l'étude de l'influence des paramètres liés aux condition opératoires tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le rapport solide/liquide et la température du milieu sur l'adsorption d'un colorant synthétique largement employé dans l'industrie de textile d'une part et d'autre part la valorisation d'un déchet agro-alimentaire à l'état brute et modifié.

Les résultats obtenus montrent que le type de traitement appliqué à ce déchet n'a apporté aucune amélioration de la capacité d'adsorption vis-à-vis le matériau brut. L'étude de la cinétique d'élimination du colorant montre que le temps nécessaire pour atteindre la condition d'équilibre pour le matériau DAg-Brut est très rapide que celui du matériau DAg-Traité. L'adéquation du modèle cinétique pseudo 2ème ordre a également été discutée en supposant qu'aucun effet du transfert de masse sur le taux d'adsorption n'est présent.

La température et la concentration initiale en colorant ont fortement affecté la capacité d'adsorption. Une description mathématique de l'équilibre d'adsorption du colorant sur DAg-Brut et DAg-Traité en utilisant différents modèles isothermes. Les résultats montrent que les données d'équilibre d'adsorption s'adaptaient très bien au modèle de Langmuir dans la plage de concentration et de température étudiée.

Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption du colorant est un processus spontané et exothermique.

Enfin, on peut conclure que les déchets agro-alimentaires ont un fort potentiel en tant que adsorbants pour l'élimination des colorants textile des solutions aqueuses en raison de leur faible coût, de leur capacité d'adsorption élevée.

Références bibliographiques

[1] Nehme N. Evaluation de la qualité de l'eau du bassin inférieur de la rivière de Litani, Liban: approche environnementale. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (France), 2014, 359 p.

[2] Raïs MT, Xanthoulis D. Amélioration de la qualité microbiologique des effluents secondaires par stockage en bassins. Biotechnologie, agronomie, société et environnement. 1999;3:149–157.

[3] Belhadj M, Ghezzar M, Abdelmalek F, et al. Assessment of the sediment contamination by heavy metals of the Chéliff river, Algeria. Fresenius Environmental Bulletin 3. 2006;186–192.

[4] Benbouih H, Nassali H, Leblans M, et al. Contamination en métaux traces des sédiments du Lac Fouarat (Maroc). Africa Science. 2005;10125.

[5] Hamzeh M. Dynamique, comportement et toxicité des éléments traces métalliques à l'interface eau-sédiment dans l'estuaire de la Seine. Thèse de Doctorat. Université de Lille 1 (France), 2012, 263 p.

[6] Yang M, Sañudo-Wilhelmy SA. Cadmium and manganese distributions in the Hudson River estuary: interannual and seasonal variability. Earth and Planetary Science Letters. 1998;160:403–418.

[7] Naimi Ait-Aoudia M, Berezowska-Azzag E. Water ressources carrying capacity assessment: the case of Algeria's capital city. Habitat Inter national 58. 2016;51–58.

[8] Taghzout F. Impact environnemental des rejets d'eau le long du littoral occidental Algérien. Mémoire de Magister. Université d'Oran (Algérie), 2015, 170 p.

[9] Metahri MS. Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou. Thèse de Doctorat. Université de tizi-Ouzou (Algérie), 2012, 172 p.

[10] Johnson MF, Wilby RL. Seeing the landscape for the trees: metrics to guide riparian shade management in river catchments. Water Resources Research. 2015;51:3754–3769.

[11] Nehme N. Evaluation de la qualité de l'eau du bassin inférieur de la rivière de Litani, Liban: approche environnementale. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (Franec),2014, 359 p.

[12] Duguet J-P ; Bernazeau F ; Cleret D ; Gaid A ; Laplanche A ; Moles J, Montiel A ; Riou G ; Simon P, (2006).Réglementation et traitement des eaux destinées à la consommation humaine. 1èreédition. ASTEE (Association Scientifique et Technique pour l'environnement).

[13] Suschka J, Ferreira E. Activated sludge respirometric measurements. Water Research, 20, 2, 137-144,(1986)

[14] Liu F ; Mitchell C.C ; Odom J.W, Hill D.T ; Rochester E.W, (1997).Swine lagoon effluent disposal by overland flow: effects on forage production and uptake of nitrogen and phosphorus. Agronomy Journal, 89 900-904.

[15] Who. World Health Organization, Health, (1989).Guidelines for the Use of Wastewater in Agriculture and Aquaculture. Technical Report Series No. 778. WHO, Geneva.

[16] Ghoualem-Saoulih, (2007). Evaluation de la charge polluante, traitements biologique des eaux urbaines de la commune de Zéralda. Conseption d'un pilote. Thése de Doctorat USTHB Algérie.

[17] Vasel J.L, (2007).Evolution de l'assainissement individuel : perspectives et questions en suspens, Journées Cebedeau, 15 p.

[18] Faby J.A et Brissaud F, 1997. L'utilisation des eaux usées épurées en irrigation.Office International de l'Eau, 76 p.

[19] Guilloteau J.A,(1992). Traitement des eaux résiduaires par infiltration percolation. Thèse doc .P.21. 170 p.

[20] Metahri M.S, 2012 .Elimination simultanee de la polution azotee et phosphatee des eaux usees traitees ,par des procedes mixtes cas de la step est de ville de Tizi-ouzou .These doc .univ Mouloud mammeri de tizi-ouzou .10-16p.

[21] Radoux, M, (1989)."Epuration des eaux usées par Hydrosère reconstituée. Tribune de l'eau42(8): 62-68.

[22] Lazarova V ; Gaid A ; Rodriguez-Gonzales J ; Alday Ansola J, (2003). L'intérêt de la réutilisation des eaux usées : analyses d'exemples mondiaux. Techniques, Sciences et Méthodes, N 9, p 64-85.

[23] Rose J.B; Farrah S.R ; Friedman D ; Riley K ; Hamann C.L ; Robbins M, (1999). Public evaluation of advanced water for potable application. Ed, Water Science and Technology, 40, 247- 252.

[24] Asano T, (1998). Wastewater reclamation and reuse. Ed, Water quality management library, 1475 P.

[25] Cauchi, Hyvrard ; Nakache ; Schwartzbrod ; Zagury, Baron ; Carre ; Courtois ; Denis ; Dernat ; Larbaigt ; Derangere ; Martigne, Seguret, (1996). Dossier : la réutilisation des eaux usées après épuration. Techniques, Sciences et Méthodes, 2 : 81-118.

[26] Ben Mansour H., R. Mosrati, D. Corroler, D. Bariller, K. Ghedira, D. Bariller Et L. Chekir-Ghedira (2009a) In vitro study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives. Environ. Toxicol. Chem., 28, 489-495.

[27] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, “Les colorants textiles sources de contamination de l’eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement,” Rev. des Sci. l’eau, vol. 24, no. 3, p. 209, 2011: https://id.erudit.org/iderudit/1006453ar.

[28] A. D. McNaught and A. Wilkinson, "Adsorption" IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).

[29] Belkheir, F., 2019.Valorisation d'un déchet industriel comme adsorbant pour l'élimination des polluants or organique et inorganique .mémoire de master. Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem. 58 pages.

[30] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, “Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials,” Chem. Eng. J., vol. 148, no. 2–3, pp. 354–364, 2009, doi: 10.1016/j.cej.2008.09.009..

[31] M. El Haddad, A. Regti, R. Slimani, and S. Lazar, “Assessment of the biosorption kinetic and thermodynamic for the removal of safranin dye from aqueous solutions using calcined mussel shells,” J. Ind. Eng. Chem., vol. 20, no. 2, pp. 717–724, 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.05.038.

[32] H. Kelewou, M. Merzouki, and A. Lhassani, “Biosorption of textile dyes Basic Yellow 2 (BY2) and Basic Green 4 (BG4) by the live yeast Saccharomyces cerevisiae,” J. Mater. Environ. Sci., vol. 5, no. 2, pp. 633–640, 2014.