



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Civil et d'Hydraulique

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences et Technologies
Hydraulique
Hydraulique Urbaine

Réf. : HU10/2018

Présenté et soutenu par :
BOUZEGAG SALIMA

Le : samedi 23 juin 2018

Elimination de la pollution organique des eaux de barrage Koudiet Meddaour par adsorption sur charbon actif

Jury :

Mme. YOUSEF Laila	Pr	Université de Biskra	Présidente
Mr. OOUAKOUAK Abdelkader	MCB	Université de Biskra	Examineur
Mlle. GEURGAZI Saâdia	Pr	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2017 - 2018

REMERCIEMENTS

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pu être réalisé.

Le présent travail a été réalisé au niveau du Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS) de l'université Mohamed kheider de Biskra, lequel acquis une grande expérience dans le domaine de traitement des eaux.

Cette page de ce mémoire de Master, malgré les apparences est la plus difficile à rédiger, en effet comment exprimer en si peu de mots toute ma connaissance aux personnes qui m'ont encouragé. Ces quelques lignes sont une occasion pour moi de remercier les personnes qui, de près ou de loin, m'ont soutenu de diverses manières et sans qui, ce travail n'aurait pas aboutit.

*Ainsi, j'adresse ma gratitude, mes remerciements les plus sincères à **Melle Saadia Guergazi**, Professeur à l'Université de Biskra, pour l'intérêt qu'elle a accordé à mes travaux de recherche, pour son aide précieuse, pour le temps qu'elle a bien voulu me consacrer et pour le fait de n'avoir ménagé aucun effort à mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.*

Mes remerciements vont également aux membres du jury qui me feront l'honneur d'apprécier mon travail.

Je remercie mes collègues et tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail de près ou de loin

Merci à tous

DICACDEDICACE

Au nom de Dieu le clément et le miséricordieux et de fidélité,

Je dédie ce présent mémoire :

À la mémoire des deux êtres les plus précieux et plus chers au monde :

Mon PÈRE (La miséricordede Dieu sur lui)

À

Ma Très Chère MÈRE

Ma grand-mère

A mes chers frères.

A mes chères sœurs.

A tous ceux que j'aime.

Résumé :

L'adsorption est un procédé qui constitue souvent une technique de choix, complémentaire à la filière de base, parce qu'elle est efficace dans la rétention et l'élimination des composés organique (substance humique) et minérales solubles d'une eau sans être modifiés. Dans cet état d'esprit, l'objectif de notre étude est de tester les performances du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination de la matière organique de type humique contenue dans le barrage de *Koudiet Meddaour*. Différents paramètres réactionnels ont été également adoptés, dont le traitement a enregistré des résultats encourageants. Une cinétique est assez courte, l'équilibre est atteint pendant 25 min et 40 min d'agitation respectivement pour le charbon actif en poudre et celui en grains. Les performances d'élimination de la matière organique de type humique par utilisation du charbon actif sont obtenues pour une teneur initiale ajoutée en substances humiques égale à 2 mg/l et une masse de charbon actif de 0,3 g/l. Le pH acide est le pH optimal du traitement. Les modèles d'isotherme de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus.

Mots Clé : Matière organique type humique, adsorption, charbon actif en poudre et en grains

خلاصة :

الامتزاز هو عملية غالبا ما تعتمد كتقنية اختيار ، مكملة لمراحل معالجة المياه الأساسية ، لأنها فعالة في الاحتفاظ و إزالة المركبات العضوية (المواد الدبالية) والمعادن القابلة للذوبان في الماء ، فإن هدف دراستنا هو اختبار فعالية الكربون المنشط المسحوق والحبيبي على إزالة المواد العضوية من النوع الدبالي الموجودة في مياه سد كودية لمدور . مختلف معايير التفاعل التي تم اعتمادها في التجربة ، أظهرت نتائج مشجعة،حركية الامتزاز قصيرة جدًا ، التحريك على التوالي للكربون المنشط المجفف والحبيبي مكننا من الحصول على التوازن لمدة 25 دقيقة و 40 دقيقة .

إن فعالية إزالة المادة العضوية من النوع الدبالي باستعمال الكربون المنشط تم بإضافة المواد الدبالية بمقدار 2 ملغ رام /لتر وكذلك عند كتلة من الكربون المنشط ب 0.3 غرام /لتر .
الأس الهيدروجيني الحمضي هو الأس الهيدروجيني الأمثل للمعالجة ، نماذج لنجمير وفريندليتش تنطبق تمامًا للنتائج التي تم الحصول عليها.

الكلمات المفتاحية : المواد العضوية (المواد الدبالية) , الامتزاز , الكربون المنشط المجفف والحبيبي .

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Partie I :Etude Bibliographique

Chapitre I : Généralité de la pollution des eaux de surface pour la matière organique

I.1. Introduction.....	3
I.2.Définition eau superficielles.....	3
I.3. Pollution des eaux de surface	5
I.3.1. Sources de la pollution.....	5
I.3.2.Pollutions des eaux de surface par la matière organique.....	6
I.3.2.1. Matière organique de type humique (Substances humiques).....	7
I.3.2.1.1.Généralités sur les substances humiques	7
I.3.2.1.2. Différentes fractions des substances humiques	8
a) Humus.....	8
b) Acide humique.....	8
c) Acide fulvique.....	9
I.3.2.1.3.Effets indésirables des substances humiques.....	9
I.3.2.2. Matière organique de non humique	10
I.3.3. Pollution par les métaux lourds	11
I.3.4.Pollution bactériologique des eaux de surface	12
I.4. Conséquence de la pollution sur les eaux de surface	14
I.5. Qualité des eaux de surface Algériennes.....	16
I.6. Conclusion.....	17

Chapitre II : Théorie du procédé d'adsorption

II.1.Introduction	19
II.2. Définition.....	19
II.3. Types d'adsorption	20

II.3. 1. Adsorption physique.....	20
II.3.2. Adsorption chimique.....	20
II.4. Mécanisme d'adsorption.....	21
II.5. Paramètres influençant l'adsorption.....	22
II.6. Cinétique d'adsorption.....	23
II.6.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	24
II.6.1.1. Modèle de la cinétique du premier ordre de Lagergren.....	24
II.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre de Blanchord.....	25
II.6.3. Modèle basé sur la diffusion moléculaire (intra particule).....	25
II.7. Isotherme d'adsorption.....	26
II.7.1. Isotherme de Langmuir.....	26
II.7.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich	28
II.8. Charbon actif.....	29
II.8.1. Différentes formes du charbon actif.....	30
1. Le charbon actif extrude.....	30
2. Charbon actif en poudre (CAP)	31
3. Charbon actif en grain (CAG).....	32
II.9. Utilisations du charbon actif.....	32
II.10. Adsorption des substances humiques sur charbon actif.....	33
II.11. Conclusion.....	34

Partie II : Méthodes et résultats expérimentaux

Chapitre I : Procédure expérimentale

I.1.Introduction.....	35
I.2. Lieu du prélèvement des échantillons d'eaux.....	35
I.3.Préparation des solutions mères des substances humiques et caractéristiques de l'eau testée.....	36
I.3.1. Préparation des solutions mères des substances humiques.....	36
I.4.Dosage des substances humiques et les paramètres physicochimiques de l'eau testé..	36
I.4.1.Dosage des substances humiques.....	36
I.4.2.Dosage des paramètres physico-chimiques de l'eau testée.....	37
I.5 Essais d'adsorption	39

I.5.1	Caractéristique des adsorbents	39
I.5.2	Description des essais d'adsorption.....	40
I.6.	Conclusion	41

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

II.1.	Introduction.....	42
II.2.	Cinétique d'adsorption de la matière organique de type humique sur charbon actif en poudre.....	42
II.2.1.	Etude des modèles de la cinétique d'adsorption.....	44
II.2.1.1	Modèle cinétique pseudo-premier ordre.....	45
II.2.1.2.	Modèle cinétique pseudo-second ordre.....	45
II.2.1.3	Diffusion intra-particule.....	47
II.3.	Effet de la variation de la concentration initiale en substance humique sur les rendements d'élimination des substances humiques en eau de surface testée.....	49
II.3.1.	Effet de la variation de la concentration initiale en substance humique	49
II.4.	Effet de la variation du pH.....	51
II.5.	Effet de la variation de la masse d'adsorbant sur l'élimination des substances humiques de l'eau de surface testée.....	54
II.6.	Détermination des isothermes d'adsorption.....	55
II.7.	Conclusion.....	59
	Conclusion générale	60
	Références bibliographiques.....	62

Liste des Figures

Partie I : Etude Bibliographique

Chapitre I: Généralités de la pollution des eaux de surface pour la matière organique

Figure 1 :	Structure tridimensionnelle des substances humiques selon Schulten et Leinweber (2000).....	7
Figure 2 :	Modèle d'un acide humique (Stevenson, 1982).....	8
Figure 3 :	Modèle d'un acide fulvique (Stevenson, 1982).....	9

Chapitre II : Théorie du procédé d'adsorption

Figure 4 :	nous illustre bien ce mécanisme.....	22
Figure 5 :	Représentation Schématique du phénomène d'adsorption sur charbon actif en grains.....	22
Figure 6 :	Allure d'une isotherme de Langmuir.....	27
Figure 7 :	Différents types d'isothermes d'adsorption (d'après Giles et al,1960).....	27
Figure 8 :	Allure d'une isotherme de Freundlich.....	28

Partie II : Méthodes et résultats expérimentaux

Chapitre I : Procédure expérimentale

Figure 9 :	Courbe d'étalonnage des substances humiques.....	37
-------------------	--	----

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

Figure10 :	Cinétique d'adsorption des substances humiques des eaux de barrage de Koudiet Meddaour sur charbon actif en poudre.....	43
Figure11 :	Cinétique d'adsorption des substances humiques des eaux de barrage de Koudiet Meddaour sur charbon actif en grains.....	43
Figure12 :	Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de barrage Koudiet Meddaour sur charbon actif en poudre [SH] =5,20 (mg/l);CAP = 0,2 g/l).....	46
Figure 13	Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de barrage KoudietMeddaour sur charbon actif en grains [SH] =5,20 (mg/l);CAG = 0,2 g/l).....	46
Figure 14	Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de barrage KoudietMeddaour sur charbon actif en poudre [SH] =5,20 (mg/l);CAP= 0,2 g/l).....	46
Figure 15	Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de barrage Koudiet Meddaour sur charbon actif en grains [SH] =5,20 (mg/l);CAG = 0,2 g/l).....	47
Figure 16	Modèle de la diffusion intra particule de l'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de barrage koudietmeddaour sur charbon actif en poudre [sh] =5,20 mg/l); cap = 0,2 g/l).....	48

Figure 17	Modèle de la diffusion intra particule de l'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de barrage koudietmeddaour sur charbon actif en grains [sh] =5,20 (mg/l); cap = 0,2 g/l).....	48
Figure 18	Effet de la variation de la teneur initiale du substances humiques rajoutés sur le procédé d'adsorption sur charbon actif en poudre des eaux de barrage kodietMeddaour.....	50
Figure 19	Effet de la variation de la teneur initiale du substances humiques rajoutés sur le procédé d'adsorption sur charbon actif en grains des eaux de barrage kodietMeddaour.....	50
Figure 20	Effet du pH sur l'élimination de la matière organique de type humique des eaux de barrage de Koudiet Meddaour sur charbon actif en poudre [SH] ₀ =5,20mg/l; [CAP]=0,2 g.....	52
Figure 21	Effet du pH sur l'élimination de la matière organique de type humique des eaux de barrage de Koudiet Meddaour sur charbon actif en poudre [SH] ₀ =5,20mg/l; [CAG]=0,2 g.....	52
Figure 22	Effet de la Variation de la masse du charbon actif en poudre sur l'élimination de la matière organique de type humique des eaux de barrage de Koudiet Meddaour [SH] ₀ =5,20mg/l.....	54
Figure 23	Effet de la Variation de la masse du charbon actif en poudre sur l'élimination de la matière organique de type humique des eaux de barrage de Koudiet Meddaour [SH] ₀ =5,20mg/l.....	54
Figure 24	Isothermes de Langmuir et de Freundlich ([SH] =5,20 mg/l).....	57
Figure 25	Isothermes de Langmuir et de Freundlich ([SH] =5,20 mg/l).....	57

Liste des Tableaux

Partie I : Etude Bibliographique

Chapitre I : Généralités de la pollution des eaux de surface pour la matière organique

Tableau : 1	Quelques caractéristiques des eaux de surface.....	4
Tableau : 2	Les principales familles de micropolluants organiques présents dans les eaux superficielles.....	10
Tableau : 3	Les différentes familles de micro-organismes rencontrés dans une eau	13
Tableau : 4	Les principales maladies bactériennes d'origine hydriques et leurs agents responsables	13
Tableau : 5	Grille de la qualité des eaux superficielles	15
Tableau : 6	Charge organique de quelques eaux de surface à travers l'Algérie.....	16

Chapitre II : Théorie du procédé d'adsorption

Tableau : 7	Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	21
--------------------	---	----

Partie II : Méthodes et résultats expérimentaux

Chapitre I : Procédure expérimentale

Tableau : 8	caractéristiques physico-chimiques des eaux de surface testées.....	35
Tableau : 9	Caractéristiques des substances humiques étudiées	36
Tableau : 10	résultat de l'étalonnage des substances humiques.....	37

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

Tableau : 11	Rendements maximum et temps d'équilibre après adsorption des eaux de barrage de Koudiet Meddaour sur charbon actif en poudre (CAP) en grains (CAG).....	43
Tableau : 12	Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de barrage Koudiet Meddaour sur charbon actif en poudre et en grains.....	47
Tableau : 13	Paramètres du modèle de la diffusion intra particule de l'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de barrage Koudiet Meddaour sur charbon actif en poudre et en grains.....	49
Tableau : 14	Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir du plomb en présence de substances humiques en eau distillée.....	58

L'eau constitue un élément essentiel dans la vie et l'activité humaine. C'est une composante majeure des mondes minéral et organique. Dans le monde présent, l'eau participe à toutes les activités quotidiennes notamment, domestiques, industrielles et agricoles ce qui la rend un élément récepteur exposé à tous les genres de pollution.

Dans ce contexte, les eaux naturelles et en particulier les eaux superficielles contiennent à des concentrations variées des composés organiques de structures chimiques diverses. La catégorie la plus importante correspond aux substances humiques dont les teneurs peuvent atteindre jusqu'à 90% du carbone organique total (C.O.T) d'une eau naturelle (*Thurman, 1985*).

En Algérie, le matériel humique peut représenter une part importante de la charge organique des eaux superficielles. Il constitue généralement la catégorie la plus importante dans ces eaux avec des concentrations supérieures à 1 mg/l. Notamment dans des eaux de barrage, soit 60 à 90% du carbone organique total (C.O.T) de ces eaux (*Achour et al., 2009*).

Ces composés sont responsables de la coloration de l'eau, possèdent des propriétés d'échangeurs d'ions et des propriétés de complexation. Ils peuvent être un véhicule pour la plu part des substances toxiques (métaux lourds, pesticides...) et participent également à la corrosion du système de distribution et au colmatage des résines et des membranes (*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, il est difficile de les éliminer par les procédés classiques du traitement (*Rook, 1974 ; Achour et Guergazi, 2002*).

La pollution des eaux par les substances humiques reste un problème crucial pour nos sociétés modernes et bien qu'il existe de nombreux traitement pour la diminuer.

Parmi ces procédés on trouvera l'adsorption qui présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement de divers effluents et apporté ainsi des réponses aux exigences réglementaire pour la protection de l'environnement. Plusieurs adsorbants peuvent être utilisés pour le traitement de ces eaux à savoir les argiles, les oxydes métalliques, les charbons actifs en poudre et en grains,

Introduction générale

etc.... Parmi ces adsorbants on trouvera le charbon actif (poudre et grains) son utilisation est universelle et ses performances ont été également bien prouvés.

De ce fait, l'objectif principale de notre mémoire est de donner une contribution à la mise au point de la performance de deux adsorbants, le charbon actif en poudre et en celui en grains dans la rétention et / ou l'élimination de la matière organique de type humiques contenue dans un milieu constitue par une matrice assez complexe de composé organique et minéraux. Il s'agit également d'une eau de surface provienne du barrage de **Koudiet Meddaour** et alimente la station de traitement en eau potable de Timgad.

Pour aboutir à notre objectif, notre manuscrit regroupe deux parties :

- 1) La première partie est relative à une synthèse bibliographique, regroupée en deux chapitres :
 - ✓ Dans le premier chapitre présentera des généralités sur la pollution des eaux par la matière organique .Les conséquences de la pollution sur les eaux de surface. Ainsi qu'un aperçu sur la qualité de quelques types d'eaux de surface Algériennes.
 - ✓ Le deuxième chapitre donnera une idée sur le phénomène d'adsorption sur le charbon actif
- 2) La seconde partie est dédiée aux essais expérimentaux et elle sera présentée en deux chapitres.
 - ✓ Nous décrirons dans le premier chapitre la méthodologie expérimentale suivi pour réaliser les essais d'adsorption.
 - ✓ Le deuxième chapitre sera consacré à la représentation des différents résultats des essais de la cinétique de rétention de la matière organique de type humique sur charbon actif en poudre et en grains. Ainsi que l'essai qui concernera l'étude de l'effet de la dose du charbon actif, teneur initiale ainsi que l'effet du pH sur l'efficacité du traitement.

A la fin, notre mémoire se termine avec une conclusion générale

I.1 Introduction

Les eaux superficielles (eaux de surface) sont des eaux qui englobent toutes les eaux circulantes ou stockées à la surface des continents (rivières, lacs, étangs, barrages). La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature des terrains traversés par ces eaux durant leurs parcours dans l'ensemble des bassins versants. Ces eaux sont le siège, dans la plupart des cas, d'un développement d'une vie microbienne à cause des déchets rejetés dedans et de l'importante surface de contact avec le milieu extérieur. C'est à cause de cela que ces eaux sont rarement potables sans aucun traitement. (*Degrémont, 2005 ; Amimeur, 2012*).

Au cours de ce chapitre, nous présenterons successivement les différentes sources de la pollution des eaux de surface, les différentes catégories de matières organiques de type humique. Ainsi qu'une brève description des conséquences de la pollution des eaux de surface, accompagné par la grille de la qualité des eaux superficielle.

I.2 Définition des eaux superficielles

Les eaux superficielles qualifient toutes les eaux naturellement ouvertes sur l'atmosphère, y compris les fleuves, les rivières, les lacs, les réservoirs, les ruisseaux, les lacs de barrage, les mers, les estuaires, etc. Le terme s'applique également aux sources, aux puits et autres collecteurs d'eau qui subissent directement l'influence des eaux superficielles. En aquarium, l'interface eau/air, couramment appelée eau de surface, correspond aux eaux superficielles. Cette eau de surface est naturellement alimentée par les précipitations et naturellement perdue par l'évaporation et l'infiltration souterraine dans le sol. Les eaux de surface présentent des caractéristiques particulières sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Quelques caractéristiques des eaux de surface

Paramètres	Eaux de surface
Température	Variable (saisons)
Turbidité / MES vraies ou colloïdales	Variable (parfois élevée / crues, rejets de carrières, fortes pluies)
Couleur	Dépend essentiellement des MES, des acides humiques, tannins, etc. et des algues
Goûts et odeurs	Fréquents
Minéralisation globale / Salinité	Variable (précipitations rejets, nature des terrains traversés, etc.)
Fe et Mn divalent dissous	Normalement absents sauf dystrophisation des eaux profondes
CO ₂ agressif	Généralement absent
O ₂ dissous	Variable (proche de la saturation dans les eaux propres / absent dans les eaux polluées)
H ₂ S	Absent
NH ₄	Seulement dans les eaux polluées
Nitrates	Variable (normalement absent, parfois en quantité dans les zones d'excédent azoté)
Silice	Teneur normalement modérée
Micropolluants minéraux et organiques	Surtout présents dans les eaux des régions industrialisés
Solvants chlorés	Normalement absents
Éléments vivants	Virus, bactéries, algues, protistes, etc. Présence d'organismes pathogènes toujours possible
Eutrophie	Possible, davantage si les eaux sont chaudes

I.3 Pollution des eaux de surface

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie, à travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico- chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Par ailleurs, la pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique.

Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines. (*Graindorge et Landot , 2007 ; Khalfaoui , 2012*).

I.3.1 Sources de la pollution

Il existe deux types de source de la pollution des eaux de surface : Une source naturelle et un autre anthropique.

- **Source de pollution naturelle**

Ce type de pollution affecte rarement les ressources en eau, il s'agit de l'éruption volcanique, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures ou encore lorsque l'eau entre en contact avec des gisements minéraux, en déclenchant des réactions de dissolution ou d'érosion, entraînant la libération de concentrations inhabituelle en métaux lourd (*Chaoui, 2013*).

- **Source de pollution anthropique**

Les rejets des activités domestiques, urbaines, agricoles et industrielles constituent la principale source de pollution anthropique des eaux de surface. Le vecteur de transport et de dissémination idéale de ces rejets est l'eau. On peut classer donc les différentes sources de pollution en trois grandes catégories : la pollution domestique et urbaine, pollution agricole et pollution industrielle. Les sources naturelles peuvent également contaminer le milieu aquatique dans certains cas.

- **Urbaine** : les produits en cause sont les huiles, carburants et eaux usées (par infiltration et ruissellement) ;
- **Industrielle** : les produits en cause sont les produits chimiques et les hydrocarbures (par infiltration et ruissellement).
- **Pollution d'origine agricole** : les produits en cause sont les nitrates et les pesticides (par infiltration)
- **Accidentelle** ; les produits en cause sont les produits chimiques et produits organiques (par infiltration et ruissellement).

Il existe plusieurs familles de pollutions :

- Les pollutions organiques et inorganiques.
- Les pollutions chimiques (métaux lourds).
- Les pollutions biologiques.
- Les pollutions radioactives.

I.3.2 Pollutions des eaux de surface par la matière organique

La matière organique des eaux superficielles englobe les cellules vivantes ou mortes, animales ou végétales et toutes les molécules résultant de la décomposition de ces cellules. Il faut ajouter les molécules organiques de synthèse dont font partie les produits phytosanitaires et les métabolites associés. La matière organique, présente naturellement dans les eaux mais dont les teneurs pourraient varier suivant les activités anthropiques, pose des problèmes réels pour le traitement et la mise à disposition d'eau potable.

(Birgand et al, 2006).

Toutefois, sur la base des concentrations et des pourcentages relatifs en carbone organique dissous (COD), certains auteurs ont pu fractionnés cette matière organique en deux grandes classes. Matière organique de type humique et matière organique non humique.

I.3.2.1 Matière organique de type humique (Substances humiques)

I.3.2.1.1 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 la lixiviation. Elles sont aussi concentrées sous forme de gisements fossilisés comme la léonardite actuellement exploitée commercialement. (*Canellas et al., 2008 ; Xiaoli et al., 2008 ; Badis et al., 2009 ; Abdelghani et al., 2014*).

Les substances humiques possèdent un grand nombre de groupements fonctionnels hydrophiles : carboxyles (**COOH**), phénoliques (**OH**) et/ou alcooliques (**OH**), carbonyles (**C=O**) ainsi que des groupements amines (**NH₂**). La proportion des groupements **COOH** est le plus souvent supérieure à 50% (*Citeau, 2004*).

L'analyse élémentaire de la composition des substances humiques suggère que le carbone (45-55%), l'oxygène (39-43%) et l'hydrogène (3.3-6%) sont présents en quantités importantes. La présence de l'azote (0.69-5.5%) est relativement moins importante tandis que des traces de soufre et de phosphore peuvent également être détectées. (*Jansen, 2005*).

De même, les substances humiques des eaux naturelles ont la particularité d'absorber à la fois dans le visible (350 nm) et l'ultraviolet (254 nm). Récemment, il est important de signaler que *Schulten et Leinweber (2000)* ont proposé une structure tridimensionnelle des substances humiques Figure1.

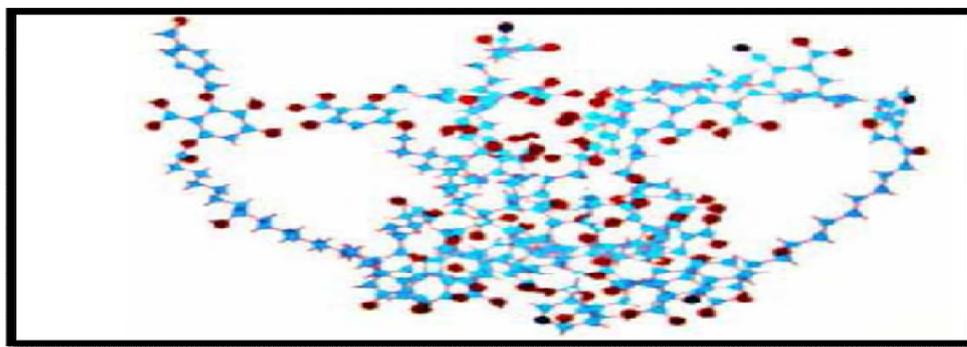


Figure 1 : Structure tridimensionnelle des substances humiques selon *Schulten et Leinweber (2000)*.

I.3.2.1.2 Différentes fractions des substances humiques

Les différentes substances humiques identifiées sont les suivantes (*Stevenson, 1982 ; Thurman, 1985 ; Croué, 1987*).

a) Humus : C'est une fraction des substances humiques, qui reste insoluble dans l'eau à toutes les valeurs de pH. Ces substances disposent de la taille moléculaire la plus grande, leur poids moléculaire étant d'environ 300 000 daltons. La teneur en oxygène de cette matière est aussi la plus petite, comprise entre 32 et 34 %, alors que la teneur en azote la plus grande, est aux alentours de 4 %. En raison du poids moléculaire élevé, l'excès de charge négative sur leurs surfaces ne suffit pas à poétiser les macromolécules, même dans des milieux à pH fortement alcalins. Leur mobilité en état coagulé dans le sol doit donc être considérée comme nulle.

b) Acide humique : Une fraction des substances humiques qui est insoluble dans l'eau dans des conditions acides (pH <2) fraction précipite à (pH = 1) mais qui se dissout à des valeurs de pH plus élevées. Les acides humiques se dissolvent dans des solutions alcalines diluées, et précipitent dès que la solution est légèrement acidifiée. La taille moléculaire de ces substances est moyenne, leur poids moléculaire oscille entre 5000 et 100 000 daltons. La teneur en oxygène de cette matière est également moyenne, comprise entre 33 et 36 %, tout comme la teneur en azote, autour de 4 %. En raison du poids moléculaire moyen, il faut un domaine de pH au-dessus de 8 pour que l'excès de charge négative sur les surfaces de ces molécules soit suffisant à poétiser les macromolécules, et leur mobilité dans le sol dans des conditions pH neutres est limitée. La figure 2 donne un modèle structural d'un acide humique.

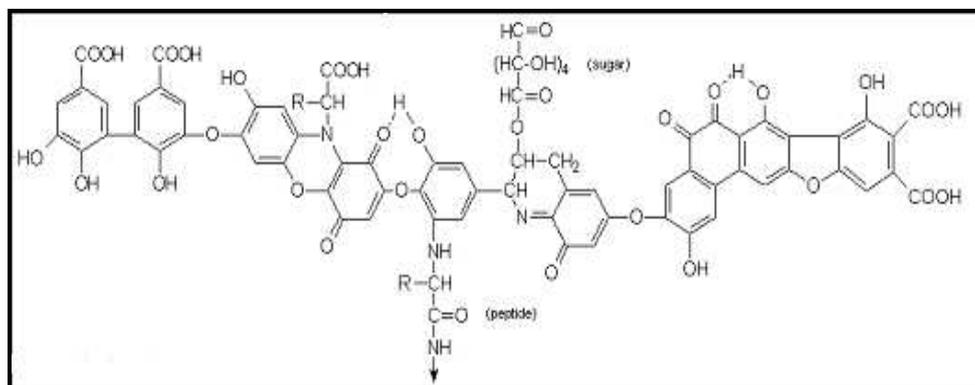


Figure 2 : Modèle d'un acide humique (*Stevenson, 1982*).

c) **Acide fulvique** : Cette fraction des substances humiques est soluble à toutes les valeurs de pH. Les acides fulviques sont solubles dans des solutions alcalines diluées, et ne précipitent pas, même si la solution est légèrement acidifiée. La taille moléculaire de ces substances est la plus petite, leur poids moléculaire est d'environ 2000 daltons. La teneur en oxygène de cette matière est la plus élevée, entre 45 et 48 %, la teneur en azote la plus réduite < 4%.

En raison du poids moléculaire minime, l'excès de charge négative sur leurs surfaces est suffisant, déjà dans des domaines de pH neutres ou légèrement alcalines, à poétiser les macromolécules et, de ce fait, leur mobilité dans le sol est considérable. La figure3 présente un modèle structural d'un acide fulvique.

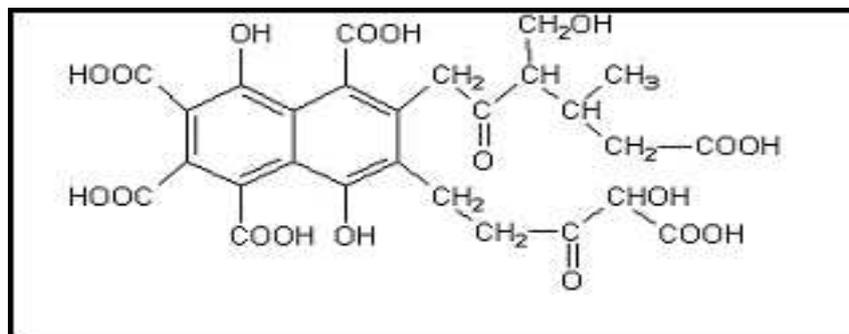


Figure 3 : Modèle d'un acide fulvique (Stevenson, 1982).

I.3.2.1.3 Effets indésirables des substances humiques

Les composés humiques ne sont pas toxiques en tant que tels, mais leur présence dans l'eau pose de sérieux problèmes :

- En conférant à l'eau une coloration jaunâtre-brunâtre (*Mazet et al, 1992*).
- En se complexant avec les matières organiques toxiques tels que les pesticides et les métaux lourds tels que le cadmium et le mercure (*Thurman et Malcom, 1983*)
- En consommant des taux très élevés de réactifs chimiques (le chlore par exemple) (*Legube, 1996, Achour, 2001*).
- En formant, lors de la chloration des eaux des composés mutagènes et cancérogènes tels que les trihalométhanes , (*Rook, 1974 ;, Achour et Guergazi, 2002*).

I.3.2.2 Matière organique de non humique

L'étude qui a été effectuée par *Legube (1996)* et cité dans les travaux de *Afoufou, (2002)* ; *Amimeur, (2012)* a montré que cette classe regroupe des composés d'origine naturelle (protéines, carbohydrates, graisses), des micropolluants organiques qui proviennent essentiellement de rejets d'eaux usées urbaines et industrielles (détergents, phénols, solvants) de contaminant de sols (lixiviats, déchets industriels) ou de pollutions accidentelles.

Le tableau 2 présente les principales familles de micropolluants susceptibles d'être présents dans les eaux superficielles.

Tableau 2 : Les principales familles de micropolluants organiques présents dans les eaux superficielles (*Legube, 1996*).

Micropolluants	Origine et utilisation	Remarque
Pesticides : Herbicides Fongicides Insecticides, etc.	<ul style="list-style-type: none"> • Agriculture • Désherbage de voies ferrées, parkings ... • Rejets industriels • Accidents (manipulation des produits) 	Toxicité très variable selon le composé
Polychlorobiphényles (PCB)	<ul style="list-style-type: none"> • Industrie • Plastifiants • Isolants électriques • Additifs (peintures, ...) 	Accumulation dans les tissus (graisses)
Hydrocarbures polycycliques aromatiques	<ul style="list-style-type: none"> • Combustion incomplète de composés organiques et de produits pétroliers (essence, kérosène...) • Usine d'incinération 	Composés cancérigènes
Composés phénoliques	<ul style="list-style-type: none"> • Rejets industriels (pétrochimie...) • Dégradation de la matière organique dans les eaux 	Formation des composés sapides (par chloration)
Tensio- actifs	<ul style="list-style-type: none"> • Rejets d'effluents urbains et industriels 	Composés non toxiques (teneur > 0,30 mg/l)
Solvants chlorés	<ul style="list-style-type: none"> • Origine industrielle 	Formés également lors de la

volatils	<ul style="list-style-type: none"> • Solvants industriels pour la synthèse chimique • Agents de nettoyage et de dégraissage • Réfrigérants, aérosols 	chloration suspectée d'être cancérigènes
Composés organohalogénés adsorbables	<ul style="list-style-type: none"> • Rejets industriels • Blanchiment des pâtes à papier par le chlore • Solvants industriels 	Formés également lors de la chloration suspectée d'être cancérigènes
Hydrocarbures	<ul style="list-style-type: none"> • Rejets d'effluents industriels • Eaux de ruissellement (zones urbanisées) 	Problèmes de goût et odeurs, certains sont toxiques (ex. Benzène)

I.3.3 Pollution par les métaux lourds

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de source naturelle et de source anthropogène. Leur entrée peut être le résultat soit de déversements effectués directement dans l'écosystème marins, soit d'un cheminement indirect comme dans le cas de la décharge sèche et humide et du ruissellement agricole. Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies des forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émission volumineuse mais sporadiques dues à une activité explosive, ou d'émission continues de faible volume, résultat notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma (*Zoller, 1984*).

Les sources anthropogènes sont les suivants :

- Effluents d'extraction minière.
- Effluents industriels.
- Effluents domestique et ruissellement orageux urbains.
- Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagers 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 (*Biney et al ,2008; Belanger, 2009*).L'origine des métaux présents dans le milieu marin est double. Naturellement présents dans la biosphère, ils proviennent, d'une part, de l'érosion mécanique et chimique des roches et du lessivage des sols (*Lacoue -Labarthe, 2007 ; Nedjar ,2016*).

Il est important de signaler que l'ordre de toxicité des métaux lourds est classé comme suit:

Hg >Cr >Ti >Cu >Co >Ni >Pb >Zn

I.3.4 Pollution bactériologique des eaux de surface

La contamination des eaux de surface par des agents pathogènes est un problème de pollution qui remonte très loin dans le temps. Au cours de l'IXXe siècle, les maladies d'origine hydrique ont été responsables de vastes épidémies de dysenterie, fièvre typhoïde, choléra, entre autres (*George et Servais, 2002*). Aujourd'hui, ces maladies sont à l'origine d'un taux de mortalité très élevé des populations des pays en voie de développement. Dans le monde, environ 6 millions d'enfants meurent chaque année des suites de gastro-entérites, 100 millions de personnes souffrent en permanence de gastro-entérites hydriques, 260 millions d'individus sont atteints de bilharziose, 2 à 3 millions de décès sont observés chaque année parmi les 800 millions de sujets impaludés et 30 millions d'onchocercose sont dénombrés (**Conseil National de la Recherche Scientifique, 2004**).

La pollution de l'eau due à des micro-organismes d'origine fécale est apparue très tôt dès que l'eau a été utilisée comme vecteur de l'élimination des déchets (*George et Servais, 2002*). Cependant, lorsque le milieu aquatique reçoit des rejets d'origine animale ou anthropique, le nombre et le type de bactéries présentes sont capables de rendre l'eau impropre à l'utilisation humaine (*Hébert et Légaré, 2000*). Ces maladies sont le plus souvent transmises par voie féco-orale et la contamination de l'homme se réalise soit par consommation d'eau de boisson, soit par consommation d'aliments contaminés par l'eau, soit encore lors d'un bain ou d'un contact avec des eaux à usage récréatif (*George et Servais, 2002*).

Les indicateurs microbiologiques sont considérés parmi les paramètres les plus importants pour les eaux à usage domestique. Ils correspondent à des germes pathogènes qui proviennent du rejet des eaux usées domestiques ou industrielles directement dans les cours

d'eau et/ou des lessivages des sols. (*Wheal, 1991*). Le Tableau I.3 présente les différentes familles de micro-organismes rencontrées dans une eau (*Guiraud, 1998*).

Tableau 3 : Les différentes familles de micro-organismes rencontrées dans une eau (*Guiraud, 1989*).

Bactéries		Virus	Protozoaires
Staphylocoques	Escherichia Coli	Entérovirus	Giardia
Streptocoques	Legionella Pneumophila	Hépatites	Cryptosporidium
Salmonella	Cyanobactéries	Bactériophages	Amibes
			Enkystés ou non

Compte tenu de sa transmission hydrique, le tableau 4 présente les principales maladies bactériennes d'origine hydriques et leurs agents responsables.

Tableau 4 : Les principales maladies bactériennes d'origine hydriques et leurs agents responsables (*Haslay et Leclerc, 1993*).

Maladies d'origine bactériennes	Agents
Fièvre typhoïde et paratyphoïde	Salmonella typhi, Salmonella paratyphi A et B
Dysenterie bacillaire	Shigella
Cholera	Vibrio cholera
Gastroentérites aiguës et diarrhée	Escherichia coli et entérotoxigènes, Campylobacter jejuni/coli, Yersinia, enterocolitica, Salmonella, Shigella

I.4 Conséquence de la pollution sur les eaux de surface

La pollution se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

- Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques, etc. Cette diminution de l'O₂ dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons.
- La présence de produits toxiques : rejetées sous différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes :
 - Effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes.
 - Effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes.

La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels.

- Une prolifération d'algues : bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation. Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à-dire phosphore sous forme de phosphate, ainsi qu'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie .
- Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers :
 - Augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière),
 - Modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel).

- Augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires).
- La présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de présenter un danger pour la santé.

L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). Sachant que, l'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement (*Arris,2008*).

Il est important de signaler que le tableau 5 enregistre la grille de la qualité des eaux superficielles (*ABH, 2009*).

Tableau 5 : Grille de la qualité des eaux superficielles (*ABH,2009 ; BARKAT ,2016*)

classe paramètres	Unité	Tré bon	Bon	Passable	Mauvais	Tré mauvaise
O₂ dissous	mg/l d'o ₂	>7	5à7	3à5	<3	0
DCO	mg/l d'o ₂	20	30	40	80	>80
DBO₅	mg/l d'o ₂	3	6	10	25	>25
NH⁴⁺	mg /l	0.5	1.5	2.8	4	>4
NO³⁻	mg /l	2	10	25	50	>50
PO³⁻⁴	mg /l	0.1	0.5	1	2	>2
NO²⁻	mg /l	0.03	0.3	0.5	1	>1
Conductivité	µs/cm	180- 2500	120- 3000	60-3500	0-4000	>400

I.5 Qualité des eaux de surface Algériennes

Les eaux de surface algériennes sont caractérisées par une charge organique assez élevée. De point de vue qualité en vue de l'alimentation en eau potable ; les eaux de surface sont généralement de qualité passable à mauvaise. Les classes extrêmes de potabilité apparaissent rarement. La dégradation de la qualité des eaux est visualisée en période des basses eaux pour devenir mauvaise à saveur peu désagréable. En général, l'amélioration de la qualité des eaux ne se fait qu'en saisons froides et pluvieuses. la charge organique exprimée en DBO et en DCO de quelques eaux de surface à travers l'Algérie, Tableau I.6 montre la charge organique exprimé en substance humique, absorbance en UV et oxydabilité au KMnO4 de quelques eaux de surface de l'Est algérien (*Harrat, 2013*).

Tableau.6 : Charge organique de quelques eaux de surface à travers l'Algérie
(*A.N.R.A.H, 2005*).(*Harrat, 2013*)

Région	Barrages	DBO ₅ mgO ₂ /l	DCO mg O ₂ /l	MO mgO ₂ /l
O U E S T	Fergoug	12,3	50	7,5
	Bouhnifia	11,3	60	6,0
	SMBA	12,3	50	7,1
	Merdja-S-A	-	-	-
	Ouizert	4,7	20	9,2
	Gargar	13,3	50	6,7
	Cheurfa	34,3	100	22,5
	Boughrara	13,5	60	9,3
	Beni Bahdel	9,9	40	9,3
O U E S T	Mefrouch	14,7	60	6,2
	Sidi Abdelli	4,3	20	4,1
	Bakhadda	12,3	50	25
	Sarno	-	210	30,0
	Sikkak	5,1	20	9,0
	Kramis	19,5	80	5,6
	Dahmouni	18,5	70	30

C E N T R E	Keddara	1,5	22	5,7
	Ghrib	-	23,2	6,9
	Bouroumi	-	32,5	22
	Boukourdane	-	13,9	4,5
	Deurdeur	-	32,5	6,5
	Lekhal	-	27,8	6,5
	Harreza	-	23,2	4,9
	Fodda	-	46,4	12,2
	Sidi Yakoub	-	9,3	7,0
	Oued Mellouk	-	32,5	5,8
E S T	Ain Zada	4,3	43	14,1
	H-Grouz	2,3	34	13,2
	Zardezas	2,7	31	12,6
	Ain Dalia	2,4	15	10,7
	Cheffia	1,4	18	5,4
	Guénitra	1,7	19	9,2
	H. Debagh	2,7	24	7,6
	Mexa	2,1	15	7,6
	Beni Zid	3,2	13	8,4
	Zit Amba	5,7	25	9,4

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence :

- Les différentes origines de la pollution des eaux de surface, ainsi que les différents polluants des eaux de surface que ce soit par les métaux lourds et /ou par la matière organique.
- Généralités sur les substances humiques, qui fait l'objectif de notre travail. Dans cette partie nous avons décrit leurs différentes propriétés et formes.
- Les conséquences de la pollution sur les eaux de surface

- Nous avons par la suite manque d'un mot la qualité des eaux de surface Algériennes.

Il est important de signaler que le chapitre suivant de la partie bibliographique sera consacré aux procédés d'adsorption ayant pour but l'élimination de la matière organique.

II.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide¹. Dans le cas d'un atome adsorbé, on parle d'atome. Ce phénomène ne doit pas être confondu avec l'absorption dans lequel un fluide ou le composant d'une solution solide est absorbé dans le volume d'une autre phase liquide ou solide (*Giles et al, 1960*).

Ce processus est donc basé sur l'interaction de l'adsorbat avec une surface, ce qui peut faire intervenir divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van der Waals, les interactions dipolaires, ou les liaisons chimiques covalentes ou ioniques.

Dans ce contexte, le présent chapitre a pour but de donner un état de connaissances sur le procédé d'adsorption. Pour aboutir à notre objectif, nous allons présenter dans ce chapitre :

- ✓ L'aspect théorique et les différents paramètres qui influent sur une bonne adsorption, tout en décrivant l'adsorption physique et l'adsorption chimique.
- ✓ Les isothermes d'adsorption et la cinétique.
- ✓ Le charbon actif qui est mis en œuvre dans l'élimination de la matière organique.

Mais nous nous intéresserons également à l'adsorption des substances humiques qui représente la fraction majoritaire de la matière organique des eaux de surface brutes.

II.2 Définition

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation des molécules sur la surface d'un solide). Il s'agit d'un processus de la plus grande importance encre qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe autant sur la distribution des substances dissoutes et particulières que sur les propriétés des particules en suspension (*Benaissa, 2012*). Ce phénomène peut se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide.

II.3 Types d'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

II.3.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waal est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée.

La fixation provient de l'établissement (entre le solide et les molécules), de liaison de VANDER WAALS « liaison du type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40 KJ/mole » (*Merzoug, 2014*).

Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant.

L'adsorption physique n'est pas un phénomène spécifique, dans ce cas, l'adsorbant retient en général toutes les espèces en quantités plus au moins grandes. Ces quantités étant proportionnelles à la surface réelle de l'adsorbant (*Edeline.1992*).

II.3.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il ya alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée. (*Yahiaoui, 2012*).

Tableau 7 : Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

(*Bouacherine ,2013*)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à Une monocouche

II.4 Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes :

- ✓ Diffusion de l'adsorbât à travers le film liquide entourant les particules de l'adsorbant.
- ✓ Transfert de la solution à l'intra particule sites actifs (diffusion interne).
- ✓ Fixation sur des sites particuliers appelés sites actifs.

A l'heure actuelle, il n'existe pas de théorie générale permettant d'expliquer le phénomène d'adsorption (*Boumesrane ; Bounour ,2015*).

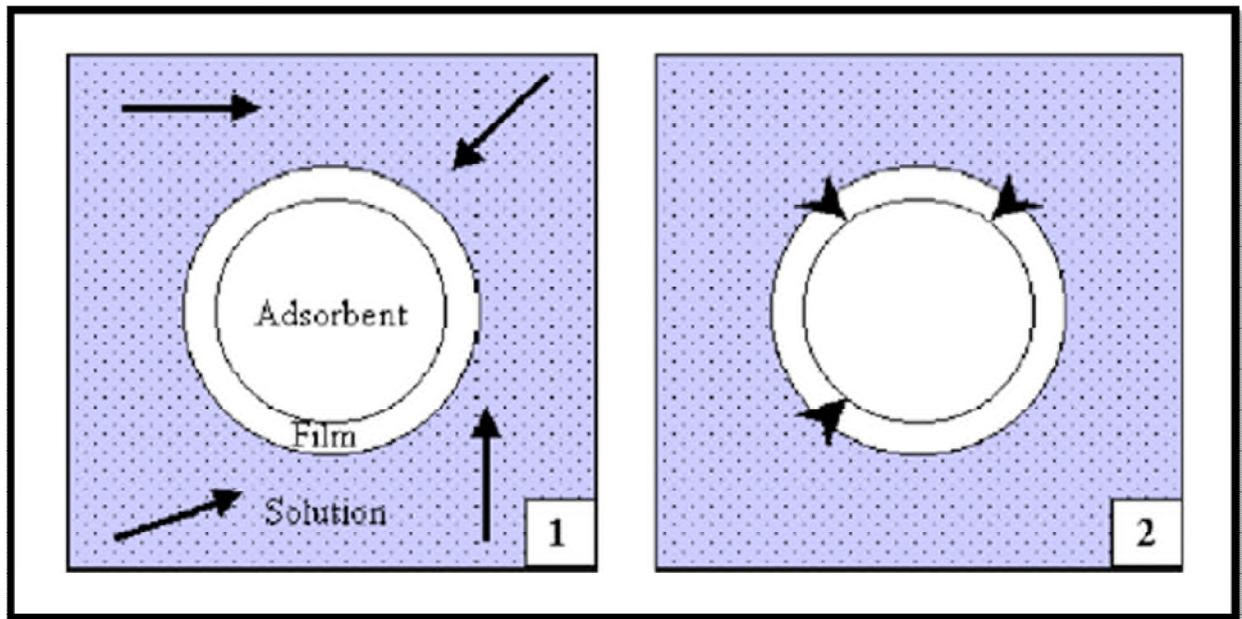


Figure 4 : Nous illustre bien ce mécanisme

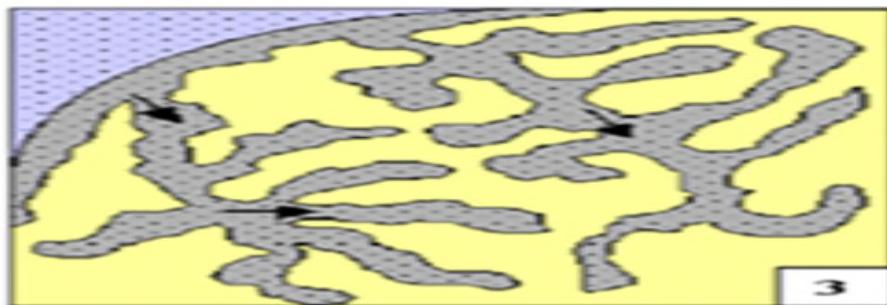


Figure 5 : Représentation Schématique du phénomène d'adsorption sur charbon actif

II.5 Paramètres influençant l'adsorption

Ces paramètres peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. Nous pouvons citer :

- ✓ La température qui définit la nature de l'adsorption,
- ✓ La structure de l'adsorbant qui joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande ; ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux,

- ✓ La taille des molécules de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons en exemple, la fixation sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat dans ces conditions, (*Bekouche, 2003*) ; (*Damel, 1951*) ; (*Ala, 2009*).

II.6 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 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.6.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption

II.6.1.1 Modèle de la cinétique du premier ordre de Lagergren

Ce modèle a été proposé par *Lagergren et al (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 :

$$q_t = 0 \text{ à } t = 0 \text{ et } q_t = q_e \text{ à } t = t, \text{ devient}$$

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

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 t_i (mg/l).

t : Temps (min).

II.6.2 Modèle de la cinétique du pseudo second ordre de blanchard

Selon la bibliographie de (*Mekaoui, M, 2001 ; Ho et McKay, 1998*) 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 $q_t = q_e$ à $t = t$, l'équation devient :

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

Avec :

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

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

II.6.3 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 :

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

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.7 Isotherme d'adsorption

II.7.1 Isotherme de Langmuir

Selon les travaux cités par *Brasquet et Le Cloirec, 2000 ; Hamdaoui et Naffrechoux, 2007 et AlMardini 2008* ; le model d'adsorption décrit par *Langmuir en 1918* est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits, pour le cas des gaz.

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes (*Legube, 1996*) :

- ✓ Chaque molécule adsorbée occupe un site actif bien localisé.
- ✓ Un site actif ne peut contenir qu'une et une seule particule adsorbable.
- ✓ Tous les sites sont énergétiquement équivalents.
- ✓ Il n'y a aucune interaction entre deux particules adsorbées sur des sites voisins, l'adsorption s'effectue suivant une couche mono-moléculaire (le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface).

L'isotherme de Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. Il a établi une équation de la forme :

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

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).

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 :

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

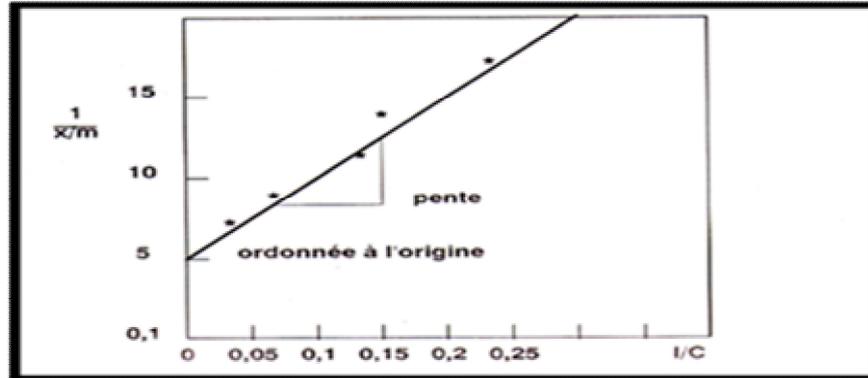


Figure 6 : Allure d'une isotherme de Langmuir

Ce modèle peut présenter quatre types d'isothermes figure 6 reliées aux divers modes de fixation du soluté sur le solide (*Weber et Morris, 1963*):

- **Type S1:** Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.
- **Type L :** Indique une adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles
- **Type H:** Ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale
- **Type C:** la première partie (ligne droite croissante) signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Avec toujours le même partage. Il concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

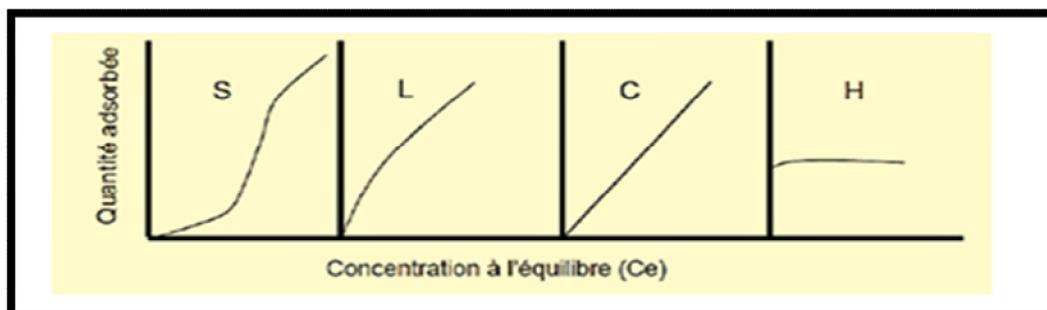


Figure 7 : Différents types d'isothermes d'adsorption (d'après Giles et al,1960)

II.7.2 Isotherme d'adsorption 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 adsorbant (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 8 montre l'allure d'une isotherme de Freundlich.

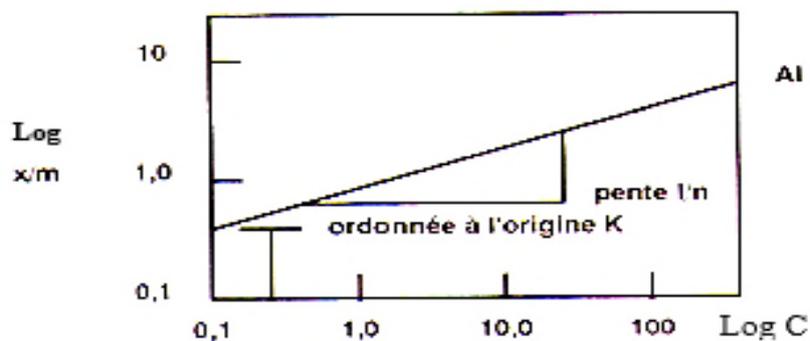


Figure 8 : Allure d'une isotherme de Freundlich

La constante (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 » est très souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C

II.8 Charbon actif

Le **charbon actif**, aussi nommé **charbon activé** ou **carbone activé**, est un matériau constitué essentiellement de matière **carbonée** à structure **poreuse**.

On appelle charbon actif tout charbon ayant subi une préparation particulière et qui, de ce fait, possède à un haut degré la propriété de fixer et de retenir certaines molécules amenées à son contact. Il s'agit d'une structure amorphe composée principalement d'**atomes** de **carbone**, généralement obtenue après une étape de **carbonisation** d'un précurseur à haute température (*Delage, 2000*).

Les charbons actifs ont une caractéristique essentielle qu'est l'existence d'un réseau très développé de micropores, lesquels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important. Par conséquent, ces derniers constituent les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement.

La surface spécifique des charbons actifs est bien développée, elle est en générale supérieure à **1000 m²/g**, ce qui contribue à une grande capacité d'adsorption. Cette surface spécifique dépend du matériau de base, de la méthode d'activation et de la densité.

II.8.1 Différentes formes du charbon actif

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont :

1. 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 (*Benarima ;Kouadri ,2017*).



❖ 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.

❖ 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.

2. Charbon actif en poudre (CAP)

Dans ce cas, la granulométrie maximale est fixée en pratique à 0,2 mm. Ce type de charbon actif est surtout destiné aux traitements des composés en phase gazeuse.

Les traitements en phase aqueuse s'opèrent en incorporant continuellement le CAP et des agents flocculants au liquide à traiter puis les maintenir en contact sous une bonne

agitation pendant 15 à 60 minutes. La dose à employer est variable et doit être déterminée par des essais en laboratoire. (*Mouhamed, 2008*).



❖ Avantages du charbon actif en poudre

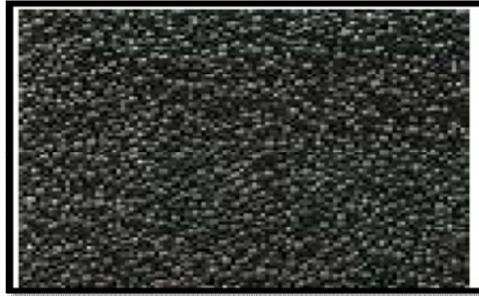
- ✓ Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.
- ✓ Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.
- ✓ L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est 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. (*Djidel, 2011*).

3. Charbon actif en grain (CAG)

Pour ce type de charbon, la taille des particules dépasse 0,4 mm. Le CAG convient aussi bien pour la récupération de vapeur de solvant qu'en phase liquide. Les traitements en phase liquide se font sous le principe d'un lit filtrant d'épaisseur normalement supérieure à 0,6 Mme de vitesse spatiale comprise entre 4 et 20 v/h (pour un liquide de viscosité analogue à celle de l'eau) (*BA- Mouhamed ,2008*).



II.9 Utilisations du charbon actif

Les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre, très efficaces pour adsorber la matière organique et la micropollution dissoute (organique ou inorganique). Par exemple, les charbons actifs permettent d'éliminer la couleur, la pollution dissoute (pesticides , organon - halogénés) ou no (hydrocarbures), les odeurs, le goût. Ces adsorbants sont aussi utilisés pour purifier l'air dans des espaces clos (désodorisation), récupérer des solvants dans l'industrie chimique ou des métaux précieux (or, argent...) et d'autres compositions organiques dans l'industrie hydro-métallurgique.

Dans le traitement des eaux, les charbons actifs sont utilisés pour produire de l'eau destinée à la consommation humaine, pour traiter des eaux de « process » et des eaux résiduaires urbaines ou industrielles, et également chez le particulier. Dans la filière de potabilisation d'une eau, les charbons sont utilisés pour traiter, par exemple, des pollutions accidentelles ou saisonnières de la ressource en eau, ou pour l'affinage de la qualité de l'eau dans un traitement tertiaire. (*Chenine ,2012*).

II.10 Adsorption des substances humiques sur charbon actif

Dans les travaux qui ont été réalisés par *Amimeur, (2012), Masmoudi (2014), Yahiaoui (2016), Hamzaoui (2017)* ont bien enregistré que, les travaux qui ont été réalisés par *Lee et al, (2005), Roberts et Summers, (1982), Hubert et Zimmer, (1989)* ont montré que les caractéristiques physiques du charbon actif ont une influence évidente sur l'adsorption de grosses molécules telles que les substances humiques. Dans ce cas, *Khirani (2007)* a testé trois charbons actifs fournis par (NORIT SA.UF, WB35 et SA. PLUS) avec des distributions variables de tailles de pores afin de comparer leurs rendements d'élimination des substances humiques naturelles et synthétiques. Les résultats obtenus montrent que l'adsorbant SA. UF (structure mésoporeuse) présente une meilleure efficacité d'adsorption que les deux autres charbons (structure microporeuse). La raison de cette efficacité est due essentiellement à sa plus grande surface spécifique qui lui donne également un volume poreux largement plus important que les deux autres charbons testés.

D'autres travaux ont été également cités et réalisés par *Daifullah et al, (2004), Khirani (2007) Yahiaoui (2012), Hamzaoui (2017)* et semblent s'entendre sur le fait que le charbon actif que ce soit en poudre (CAP) ou en grain (CAG) est efficace pour éliminer la matière organique de type humique présente naturellement dans des eaux naturelles et même en solutions synthétiques, cette élimination peut atteindre les 90%. D'autres tels que, *Oxenford et Lykins (1991)* ont montré que le charbon actif en poudre serait généralement moins efficace que le charbon actif en grain pour éliminer ces composés organiques.

Mc Creary et Snoeyink (1980) ont constaté que l'adsorption de l'acide humique sur le charbon actif granulé (CAG) est plus importante que celle de l'acide fulvique.

La taille moléculaire n'est pas le seul paramètre contrôlant l'adsorption des macromolécules organiques par le charbon actif, il semble que dans certains cas, les interactions chimiques entre ces macromolécules sont plus importantes que la taille (*Karanfil et al, 1996*).

Randtke et Jespen, (1982) ont indiqué que l'adsorption de la matière organique naturelle sur le charbon actif est promue par l'augmentation de la force ionique et la présence de cations bivalents particulièrement Ca^{+2} .

En fin, il est important d'annoter que, *Herzing et al. (1977)*, *Fabre (1990)*, *Ayele et al, (1993)* ont pu mettre en évidence que la capacité d'adsorption d'autres composés organiques tels que les pesticides, la gésine etc...., en présence des substances humiques subissent une diminution allant de 30 à 60%, ils suggèrent que la présence des substances humiques induit globalement une inhibition de l'adsorption des composés organiques.

II.11 Conclusion

L'objectif fondamental de ce chapitre était de donner une description générale sur le procédé d'adsorption. A travers ce chapitre nous avons pu conclure que :

- ✓ L'adsorption est un phénomène physico chimique permettant la rétention de la matière dissoute à travers un milieu poreux et par le biais des différentes forces.
- ✓ Le processus de la cinétique d'adsorption se fait en trois étapes ; diffusion externe, diffusion interne et diffusion de surface. Il peut être modélisé par des lois numériques
- ✓ La capacité d'adsorption dépend de la surface spécifique d'adsorbant, de la porosité de matériau adsorbant et de la polarité d'adsorbant.
- ✓ Le mécanisme d'adsorption se modélise en générale par deux lois principale la loi de Freundlich et loi de Langmuir.
- ✓ En fin, les travaux cités dans notre chapitre ont bien suggéré que l'adsorption de la matière organique de type humique sur charbon actif que ce soit en poudre ou en grains est perceptible et elle dépend de plusieurs paramètres réactionnels tels que la concentration de la matière organique, la température, pH du milieu et l'adsorbant.

I.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons décrire les principales techniques expérimentales utilisées au cours de notre étude il s'agit également :

- ✓ Lieu de prélèvement des échantillons d'eaux
- ✓ La méthode de la détermination des substances humiques des eaux de surface
- ✓ Détermination des caractéristiques physico chimiques des eaux testées
- ✓ Les principales méthodes de dosage des substances humiques et les caractéristiques des eaux testées. En fin une description plus au moins détaillée sur le procédé d'adsorption.

I.2 Lieu du prélèvement des échantillons d'eaux

Le prélèvement des eaux qui font l'objet de notre étude sont effectuées à partir d'une station de pompage se trouve au niveau de la station de traitement d'eau potable de Timgad.

Cette station est alimentée à partir d'une eau de barrage de *Koudiet Medouar*. Ce barrage est construit en 1994 sur l'oued Rebôa est situé à 7 km au Nord-Est de Timgad et à 35 km de Batna en Algérie. C'est un barrage réservoir qui mobilise les eaux superficielles de l'oued Rebôa, dont le bassin versant couvre une superficie de 59 000 km².

Les caractéristiques physico chimiques de l'eau testée sont présentées dans le tableau 8.

Tableau 8 : caractéristiques physico-chimiques des eaux de surface testées.

Paramètres	Eau de barrage
T C°	19
PH	6,31
Conductivité (µs/cm)	1050
TA (°F)	0,0
TAC (°F)	5,03
TH (°F)	45
Ca ⁺² (mg/l)	87,2
Mg ⁺² (mg/l)	87,2
SO ₄ ⁻² (mg/l)	310
Cl ⁻ (mg/l)	163.78
SH (mg/l)	5,2
Oxydabilité au KMnO ₄ (mg/l)	48

I.3 Préparation des solutions mères des substances humiques testée

I.3.1 Préparation des solutions mères 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 9.

Tableau 9: Caractéristiques des substances humiques étudiées (Ahour, 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.4 Dosage des substances humiques et les paramètres physicochimiques de l'eau testée

I.4.1 Dosage des substances humiques

Pour déterminer la teneur en SH dans l'eau brute (eau de barrage Koudiet- Medouar) proposée pour nos essais, nous utilisons la méthode des ajouts dosés. Il faut tracer la courbe l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions étalons (mg/l).

Le dosage des substances humiques s'effectue par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 335 nm. Le spectrophotomètre utilisé est de type (JENWAY 6305 UV/vis).

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 substances humiques.

Il est important de signaler que l'étalonnage est répété avant chaque série d'essai. Tableau 10 et la courbe de la figure 9 présente un exemple de calcul.

Tableau 10 : Résultat de l'étalonnage de substance humique

SH (mg/l)	2	4	6	8	10	20
Abs en UV à 335nm	0,065	0,075	0,098	0,184	0,243	0,478

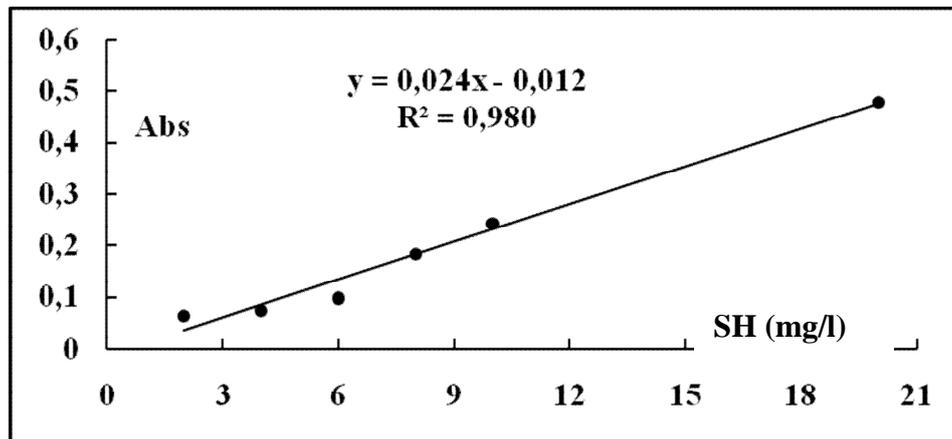


Figure 9: Courbe d'étalonnage des substances humiques

I.4.2 Dosage des paramètres physico-chimiques de l'eau testée

a) Température

On mesure la température de l'eau à l'aide d'un thermomètre gradué à 1/10.

b) PH

On mesure la conductivité à l'aide d'un PH mètre (CONSORT p800) avant chaque essai, on effectue son étalonnage des solutions tampons de pH 4 et 7.

c) Conductivité

on mesure la conductivité à l'aide d'un conductimètre électrique (BIOBLOK Scientifique Lf315), exprimée en u siemens/cm ou en ms/cm

d) Dureté totale (TH)

La dureté totale ou titre hydrométrique (TH) est la somme des concentrations en Ca^{+2} et Mg^{+2} . Elle est dosée par complexométrie en présence de l'E.D.T.A et Noir Eriochrome (T) comme indicateur, et cela en milieu alcalin tamponné à $\text{pH}=10$, car c'est à cette valeur que le complexe E.D.T.A est plus stable (*Rodier, 2009*).

e) Dureté calcique

pour déterminer la dureté calcique, on emploie le plus souvent la méthode complexométrique, on utilise l'E.D.T.A en présence de NaOH, et cela à $\text{pH}=12$, et la température de l'échantillon est de 25 à 30 °C. L'indicateur coloré est la murexide (*Rodier, 2009*).

f) Titre alcalimétrique TA

$$\text{TA} = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3]$$

Depuis que nous avons $\text{pH} < 8.30$ donc $\text{TA} = 0$ °F

g) Titre alcalimétrique complet (TAC)

L'échantillon d'eau à analyser est additionné de quelques gouttes (2 à 3) de méthylorange puis titré à l'aide d'acide sulfurique jusqu'au virage au jaune orange. Le TAC est exprimé en milliéquivalents par litre ou en degrés français. (*Tardat-Henry, 1984*).

h) Dosage des chlorures

Les chlorures sont dosés par volumétrie, par la méthode de Moher (*Rodier, 2009*).

i) Les Sulfates

sont dosés par colorimétrie en utilisant un photomètre du type «PALINT EST».

j) Calcium (Ca)

Nous avons pris 50 ml des eaux brut et 2 ml NaOH. Nous obtenons la couleur rose par contre le titrage avec EDTA nous obtenons la couleur violet.

$$[\text{Ca}^{+2}] = (\text{V}_{\text{EDTA}} \times 400) / 50 = 87.2 \text{ mg/l}$$

k) Magnésium (Mg)

Grâce au compte dureté TH et ca Nous pouvons trouver de la valeur Mg déduit de la relation suivante :

$$\text{TH} = [\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}] \quad \text{donc} \quad [\text{Mg}^{+2}] = \text{TH} - [\text{Ca}^{+2}]$$

l) Oxydation KMNO₄ par la méthode en milieu acide à chaud.

Dans 100ml d'eau brut, nous avons ajoutée 1ml de acide sulfurique, 5ml de KMNO₄ la résultat de cette essai une couleur violet, après la réchauffement et le refroidissement de la solution nous obtenus une couleur rouge. Donné par l'expression suivante :

$$(\text{N}-\text{n}) \times 100/200 = (\text{N}-\text{n})/2.$$

Avec :

n : le nombre de millilitres de solution de permanganate de potassium nécessaire.

N : le nombre de millilitres de solution de permanganate de potassium utilisés .

I.5 Essais d'adsorption**I.5.1 Caractéristique des adsorbants****a) Charbon actif en grains (DARCO), produit Aldrich**

- ✓ Granulométries : 12-20 mesh (0,3 à 0,5mm)
- ✓ pH acide
- ✓ Surface spécifique : 550 m²/g

b)Charbon actif en poudre

- ✓ Granulométrie de 20 µm
- ✓ Méso poreux
- ✓ Surface spécifique : 658 m²/g

I.5.2 Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption sont réalisés en réacteur statique en adoptant différentes conditions opératoires.

Nos expériences pour découvrir l'efficacité du charbon actif dans l'élimination des substances humiques sont les suivantes :

- **L'effet du temps d'agitation** : L'étude de l'effet de temps d'agitation a été réalisée par des prélèvements au cours du temps (entre 0 minutes et 4 heures).Le dosage de la teneur résiduelle d'eau brute permet de suivre la cinétique de sa rétention sur l'adsorbant utilisé. Nous avons procédé au rajout de 0,2 g de l'adsorbant dans l'eau, les solutions ont été agitées pendant 4 heures sur des agitateurs magnétiques.
- **L'Effet de la variation de la masse du charbon actif** : Les essais ont été réalisés sur des solutions d'eau brute de 100 ml, la masse du charbon actif varie de 0,01 g à 0,06g.
- **L'effet du pH de traitement** : Le pH des solutions a été ajusté durant la période de l'essai et a été fait varier entre 2 et 12. L'effet du pH a été étudié en ajustant le pH des solutions avec HCl (0,1 N) et NaOH (0,1 N).

pour l'ensemble de nos essais, les échantillons après adsorption sont soumis à une filtration sous vide, puis le filtrat est analysé par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 335 nm.

Les rendements d'élimination des substances humiques contenus dans l'eau de Barrage est défini par : $R\% = (C_0 - C) / C_0 * 100$

C_0 : concentration initiale des substances humiques (mg/l).

C : concentration résiduelle des substances humique en solution (mg/l).

I.6 Conclusion

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

Les caractéristiques des substances humiques et de l'eau de barrage testé. Ainsi que les diverses méthode de dosage des constituants de l'eau et des substances humiques.

Dans ce chapitre, nous avons décrits d'une part, l'essai d'adsorption que nous avons adopté comme procédé de traitement. D'autre part, les principales caractéristiques des charbons actifs que nous avons pratiqués.

II.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de donner une contribution à la connaissance des performances du charbon active en poudre sur la capacité d'élimination de la matière organique de type humique contenue dans les eaux de barrage de *Koudiet Meddaour* par adsorption.

Pour aboutir à nos objectifs différents paramètres seront également étudiés-ils s'agit :

- ✓ Cinétique d'adsorption des substances humiques sur charbon actif en poudre
- ✓ Effet de la variation du pH
- ✓ Effet de la variation de la masse du charbon actif

De même, des modèles gouvernant le procédé vont être également étudiés.

II.2 Cinétique d'adsorption de la matière organique de type humique sur charbon actif en poudre

L'évolution des rendements d'élimination de la matière organique de type humique en fonction de la variation du temps de contact est suivie pour les d'eaux de surface brutes auxquelles nous rajoutons 0,20 g d'adsorbant (charbon actif en poudre et en grains,) pour 1 litre d'eau. Les solutions sont agitées pendant de l'adsorbant dans l'eau, les solutions ont été agitées pendant 4 heures sur des agitateurs magnétiques. Puis 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 et par la suite ils sont analysés par spectrophotométrie à une longueur d'onde $\lambda = 335 \text{ nm}$. Les résultats obtenus sont représentés sur les courbes des figure 10 et 11.

Les résultats obtenus des figure 10 et 11 montrent que les rendements d'élimination de la matière organique de type humique augmentent avec le temps d'agitation jusqu'à un maximum (optimum) puis ils diminuent aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains.

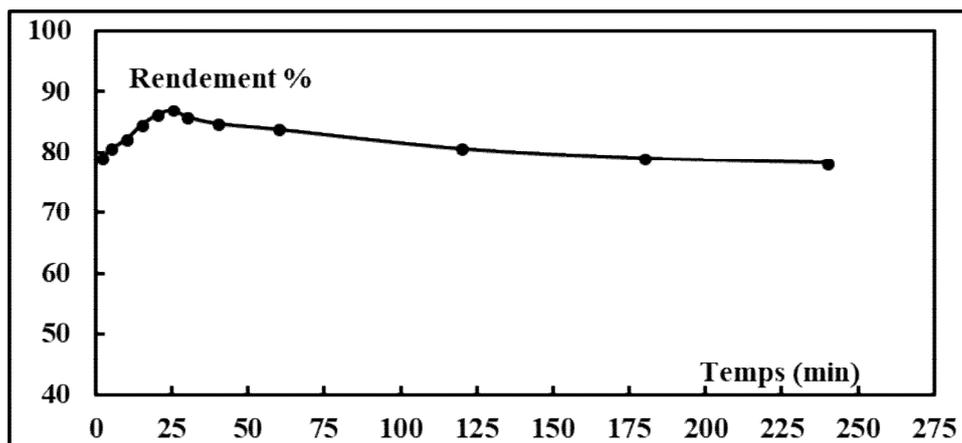


Figure 10 : Cinétique d'adsorption des substances humiques des eaux de barrage de Koudiet Meddaour sur charbon actif en poudre

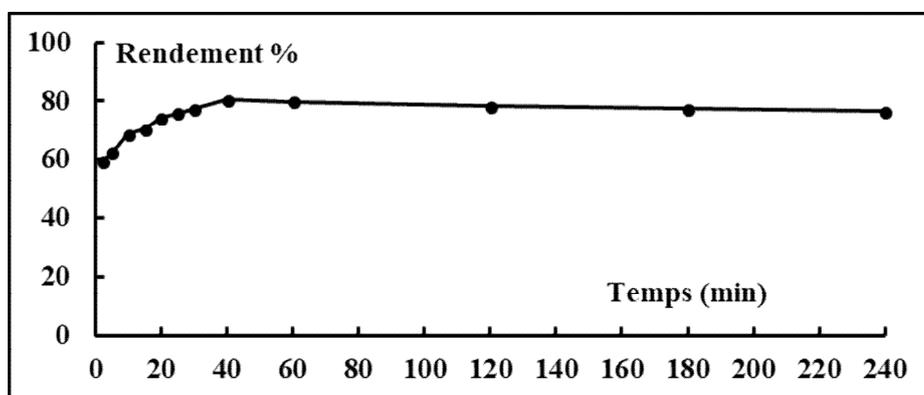


Figure 11 : Cinétique d'adsorption des substances humiques des eaux de barrage de Koudiet Meddaour sur charbon actif en grains

Pour mieux distinguer le phénomène, on récapitule les résultats que nous avons obtenus dans le tableau 11.

Tableau 11 : Rendements maximum et temps d'équilibres après adsorption des eaux de barrage de Koudiet Meddaour sur charbon actif en poudre (CAP) en grains (CAG)

	Rendement %	Quantité adsorbé (mg/g)	Temps d'équilibre (min)
CAP	86,92	22,60	25
CAG	80,60	20,95	40

Nos résultats (figure 10 et 11) ont montré que :

- L'équilibre est atteint pendant un temps de contact compris entre 25 à 40 min respectivement pour le charbon actif en poudre et en grains. Ce court temps met en évidence la rapidité du phénomène, qui pourrait être probablement dû à la présence de la matière organique et minérale dans l'eau de barrage testée et qui peuvent servir comme un support naturel d'adsorption et contribuer à une rétention importante des substances humiques dans un temps assez court.
- De plus, la quantité maximale de la matière organique adsorbée Q_t (mg/g) est de 22,6 et 20,95 mg/g pour le CAP et le CAG respectivement. Cette capacité correspond à un rendement maximal de 86,92% et de 80,6%. Après ce maximum, nous pouvons néanmoins remarquer une légère diminution du taux d'adsorption de la matière organique de type humique sur CAP et sur CAG.
- Le CAP présente la meilleure affinité vis-à-vis de la matière organique de type humique. 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 ($550 \text{ m}^2/\text{g}$).

L'ensemble de nos résultats pourront être confirmés par les travaux cités et réalisés par *Yahiaoui (2010) et Amimeur (2012)* qui ont montré 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 adsorbable. 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.

II.2.1 Etude des modèles de la cinétique d'adsorption

Afin d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption et les étapes de contrôle de la vitesse de réaction, deux modèles cinétiques les plus utilisées ont été étudiés dans notre travail étant le modèle cinétique pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

II.2.1.1 Modèle cinétique pseudo-premier ordre

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

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

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 (figure 12 et 13), et sont regroupées dans le tableau 7 avec le coefficient de corrélation de l'ajustement linéaire R^2 .

Au vu de ces résultats, nous avons pu remarquer qu'il n'y a pas une concordance entre les quantités calculées et les quantités expérimentales, malgré les valeurs élevées de R^2 .

II.2.1.2 Modèle cinétique pseudo-second ordre

Comme nous l'avons évoqué dans la partie bibliographique, ce modèle s'exprime comme suit (*Ho et Mc Kay, 1998*) :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

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 figure 14 et 15 les résultats de calcul sont regroupés dans le tableau 12.

Contrairement au modèle précédent de pseudo-premier ordre, l'exploitation des données cinétiques dans l'équation pseudo-second ordre a montré l'existence d'une part, une bonne linéarité avec un coefficient R^2 élevée. D'autre part, les quantités adsorbées calculées fixées à l'équilibre sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement. Ces constatations nous permettent de déduire que le processus d'adsorption suit bien le modèle de pseudo-second ordre.

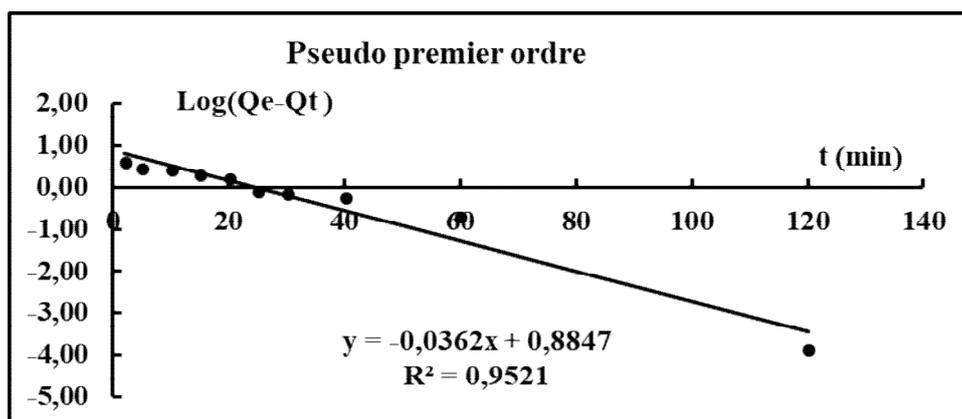


Figure 12 : Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de barrage Koudiet Meddaour sur charbon actif en poudre [SH] =5,20 mg/l);CAP = 0,2 g/l).

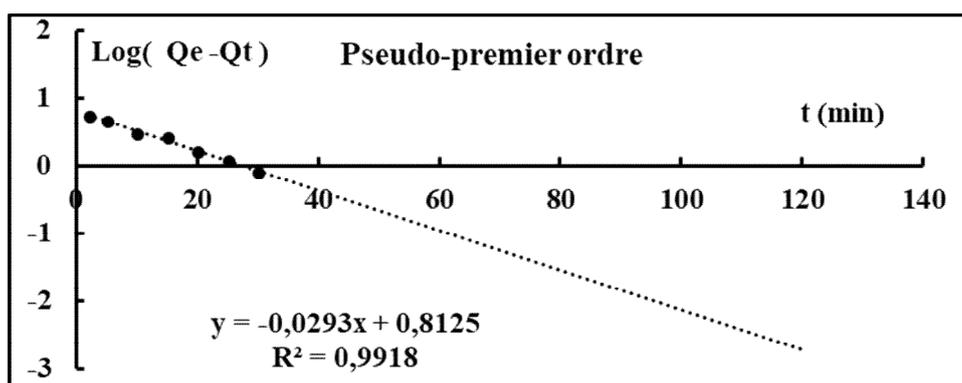


Figure 13 : Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de barrage Koudiet Meddaour sur charbon actif en grains [SH] =5,20 mg/l);CAG = 0,2 g/l).

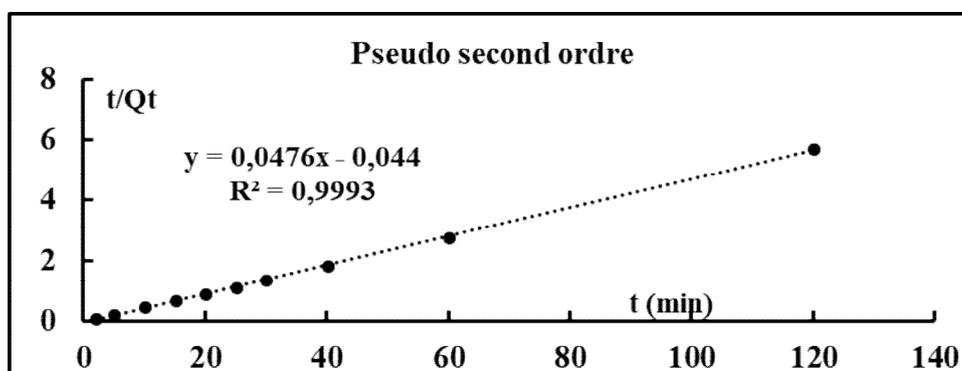


Figure 14 : Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de barrage Koudiet Meddaour sur charbon actif en poudre [SH] =5,20 mg/l);CAP= 0,2 g/l).

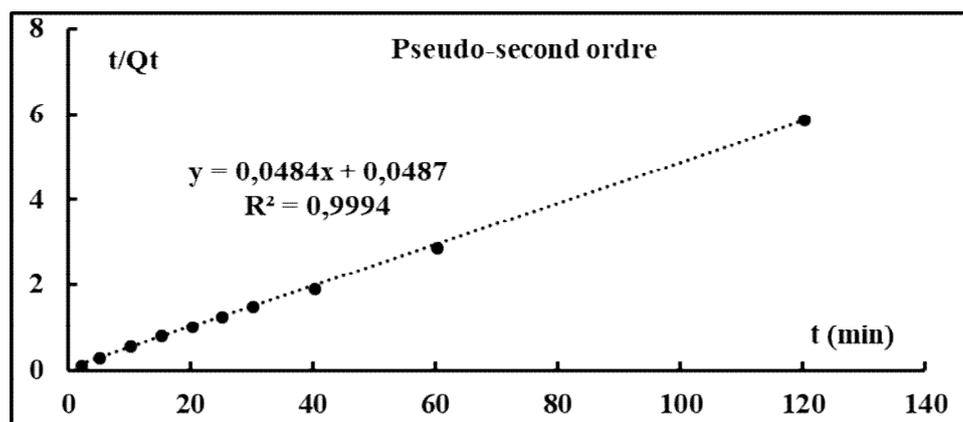


Figure 15 : Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de barrage Koudiet Meddaour sur charbon actif en grains [SH] =5,20 mg/l); CAG = 0,2 g/l).

Tableau 12 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de barrage Koudiet Meddaour sur charbon actif en poudre et en grains

Charbon actif	$q_{e\text{exp}}$ (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo – premier ordre			Modèle cinétique Pseudo-Second ordre		
		K_1 (l/min)	$q_e \text{ cal}$ (mg/g)	R^2	$q_e \text{ cal}$ (mg/g)	K_2 (g/min. mg)	R^2
CAP	22,60	0,08340,	7,668	0,9521	21,00	0,0028	0,9993
CAG	20,96	0,00675	1,106	0,9918	20,66	0,0481	0,9994

II.2.1.3 Diffusion intra-particule

Pour étudier les étapes caractérisant le transfert de la matière organique de type humique des eaux de barrage de Koudiet Meddaour lors de son adsorption sur charbon actif en poudre et en grains et vérifier l'existence de la diffusion intra particule au cours du processus d'adsorption. Nous avons utilisé l'équation suivante (*Weber et Morris, 1963*):

$$qt = k_{\text{int}} t^{1/2} + C_i$$

Lorsque la diffusion intra particule est impliquée dans le processus d'adsorption, la courbe $qt = f(t^{1/2})$ sera linéaire.

Les résultats obtenus sont présentés sur les courbes des figure 16 et 17.

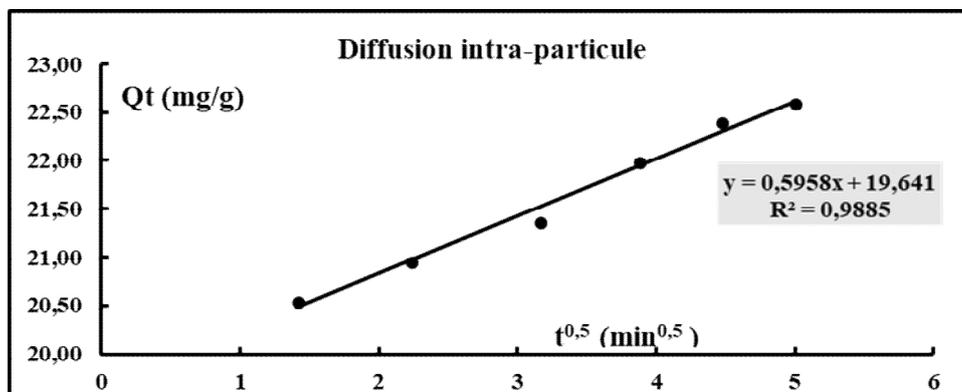


Figure 16 : Modèle de la diffusion intra particule de l'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de barrage Koudiet Meddaour sur charbon actif en poudre [SH] =5,20 mg/l); CAP = 0,2 g/l).

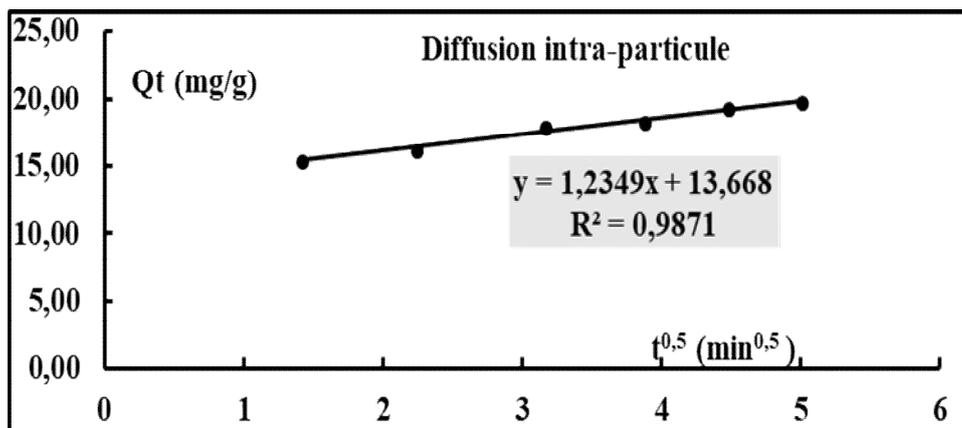


Figure 17 :Modèle de la diffusion intra particule de l'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de barrage Koudiet Meddaour sur charbon actif en grains [SH] =5,20 mg/l); CAP = 0,2 g/l).

Selon *Webber et Morris (1963)*, si la courbe $q_t = f(t^{0.5})$ ne passe pas par l'origine, «C » sera différent de 0. Ceci indique la présence de l'effet de la couche limite de diffusion (c'est-à-dire, l'adhérence à la surface de la diffusion externe et l'adsorbat à la surface externe de

L'adsorbant. Ainsi, la diffusion intra particulaire n'est pas la seule étape limitante de l'adsorption et la vitesse d'adsorption est contrôlée par un autre mécanisme.

Bien que, les droites que nous avons obtenues ne passe pas par l'origine, donc la double linéarité n'est pas observée sur la courbe $q_e=f(t^{0.5})$ qui permis d'expliquer l'existence de deux étapes au cours de la cinétique de sorption (diffusion externe et diffusion interne). Ceci peut être dû à la rapidité de la vitesse de diffusion.

Le tableau 13 présente les paramètres du modèle de la diffusion intra particule ou nous avons bien enregistré que les valeurs du coefficient K_{int} sont très faibles aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains. Ce qui montre une autre fois la rapidité du mécanisme tableau 13.

Tableau 13 : Paramètres du modèle de la diffusion intra-articulaire l'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de barrage Koudiet Meddaour sur charbon actif en poudre et en grains

	$K_{int}(mg /g/min^{1/2})$	C_i	R^2
CAP	0,5958	19,641	0,9885
CAG	1,2349	13,668	0,9871

II.3. Effet de la variation de la concentration initiale en substance humique sur les rendements d'élimination des substances humiques en eau de surface testée

II.3.1 Effet de la variation de la concentration initiale en substance humique

En fixant à la fois la dose du charbon actif en poudre et en grain à 0,2 g/l, nous avons fait varier la concentration des substances humiques commercialement rajoutée dans la gamme de 2 à 12 mg/l pour l'eau du barrage de *Koudiet Meddaour*. A l'équilibre les rendements d'élimination des substances humiques obtenus apparaissent sur les courbes figure 18 et 19.

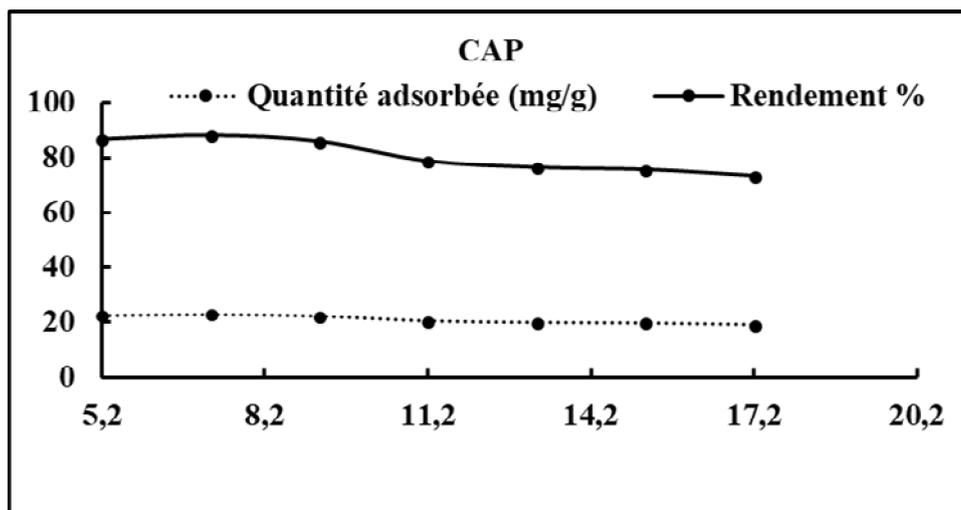


Figure 18 : Effet de la variation de la teneur initiale de la substance humique rajoutée sur le procédé d'adsorption sur charbon actif en poudre des eaux de barrage Koudiet Meddaour

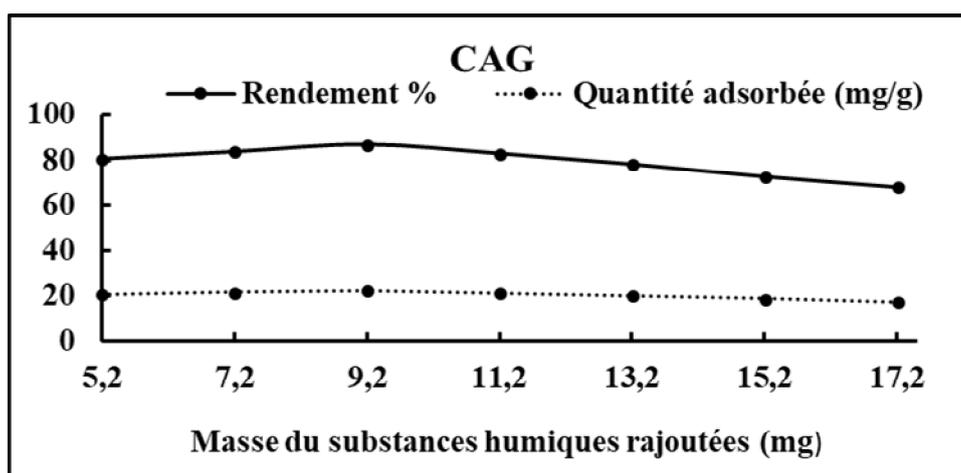


Figure 19 : Effet de la variation de la teneur initiale de la substance humique rajoutée sur le procédé d'adsorption sur charbon actif en grains des eaux de barrage Koudiet Meddaour

L'analyse de ces résultats indique que la matière organique absorbant à 335 nm est fortement retenue par le charbon actif en poudre et celui en grain, malgré que les rendements subissent une diminution avec l'augmentation des teneurs en substances humiques, mais ces rendements restent toujours supérieurs à 50%. En se basant sur ces résultats nous pourrions expliquer l'effet antagoniste du charbon actif par le fait que :

- ✓ Il est possible que les substances humiques ajoutées au cours de nos essais présentent des caractéristiques différentes de celles présentes naturellement dans ces eaux. Dans ce cas le comportement de l'adsorbant varie en fonction de sa structure chimique ou sa capacité qui interfère avec les matrices organiques et minérales en présence.
- ✓ Il est à noter que le charbon actif est préalablement saturé par certains composés organiques de types humiques ou non humiques et même inorganiques tels que le calcium, fer et manganèse pendant le temps d'équilibre, donc il n'adsorbe pas entièrement toutes les substances humiques. Ceci confirme l'hypothèse précédente qui suggère un mécanisme d'inhibition de l'adsorption à la fois par répulsion électrostatique et par encombrement stérique, c'est-à-dire les sites communs deviennent moins accessibles à la rétention des substances humiques.
- ✓ Selon *Black et al (2002)*, *Yahiaoui (2016)*, 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 polluant lui-même.

II.4 Effet de la variation du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de l'adsorption, six valeurs de pH (2, 4, 6, 8, 10 et 5.5) sont adoptées. 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. Selon le temps d'équilibre que nous avons obtenu les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les courbes figure 20 et 21.

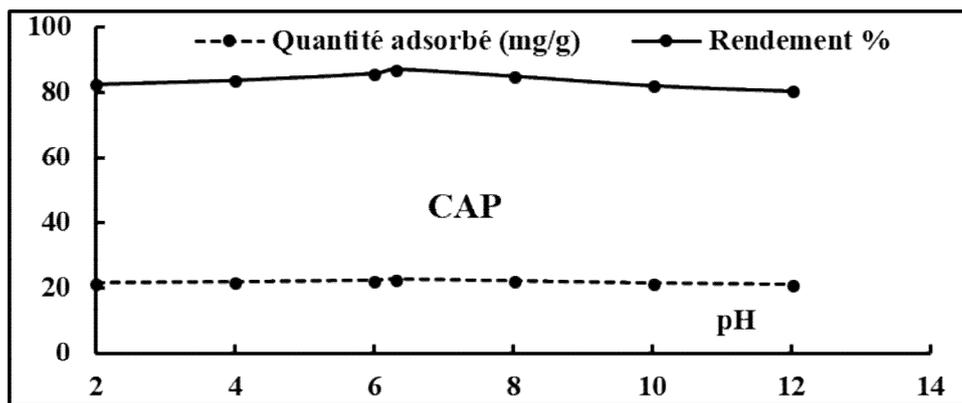


Figure 20 : Effet du pH sur l'élimination de la matière organique de type humique des eaux de barrage de Koudiet Meddaour sur charbon actif en poudre $[SH]_0=5,20\text{mg/l}$; $[CAP]=0,2\text{ g}$

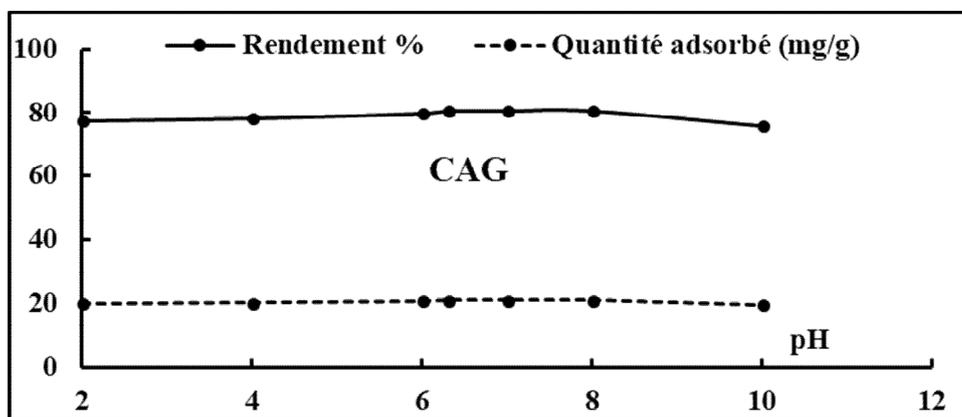


Figure 21 : Effet du pH sur l'élimination de la matière organique de type humique des eaux de barrage de Koudiet Meddaour sur charbon actif en poudre $[SH]_0=5,20\text{mg/l}$; $[CAG]=0,2\text{ g}$

D'après les résultats consignés dans les figure 20 et figure 21, nous constatons que le taux d'élimination de la matière organique de type humique augmente progressivement jusqu'à un pH de 6,31, puis, les rendements ainsi que la quantité adsorbée subissent une diminution.

Selon l'ensemble de nos résultats, il apparaît que l'élimination de la matière organique de type humique 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 expliqué selon la littérature *Li et al., (2002)*; *Bouchemal, (2007)*; *Khirani, (2007)*; *Yahiaoui, (2016)* 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 de la matière organique de type humique sur charbon actif en poudre et en grains correspond au pH égal à 6,31. 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, 2016*).

II.5 Effet de la variation de la masse d'adsorbant sur l'élimination des substances humiques de l'eau de surface testée

L'objectif de cette étape est de tester les performances du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination des substances humiques présentes naturelles dans les eaux de surface testées. Dans ce cas, on fait varier les masses des charbons actifs introduites de 0,10 à 0,6 g. À l'équilibre, les résultats obtenus sont présentés sur les courbes des figure 22 et 23.

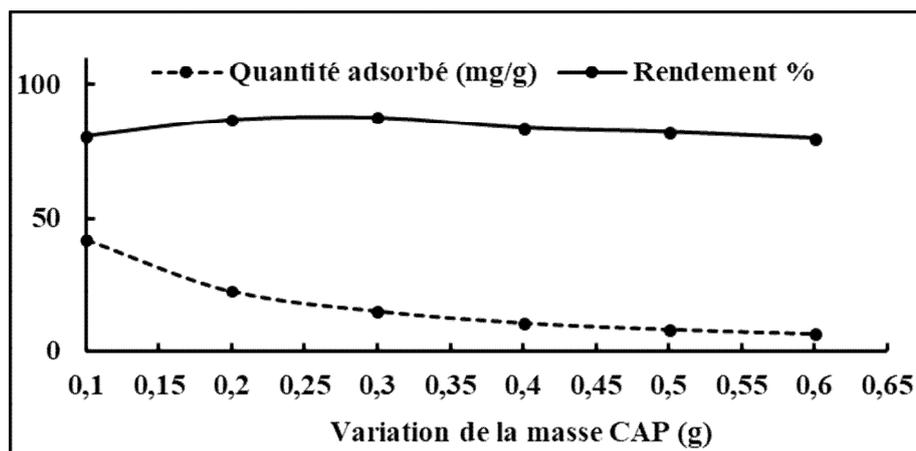


Figure 22 : Effet de la Variation de la masse du charbon actif en poudre sur l'élimination de la matière organique de type humique des eaux de barrage de Koudiet Meddaour $[SH]_0=5,20\text{mg/l}$

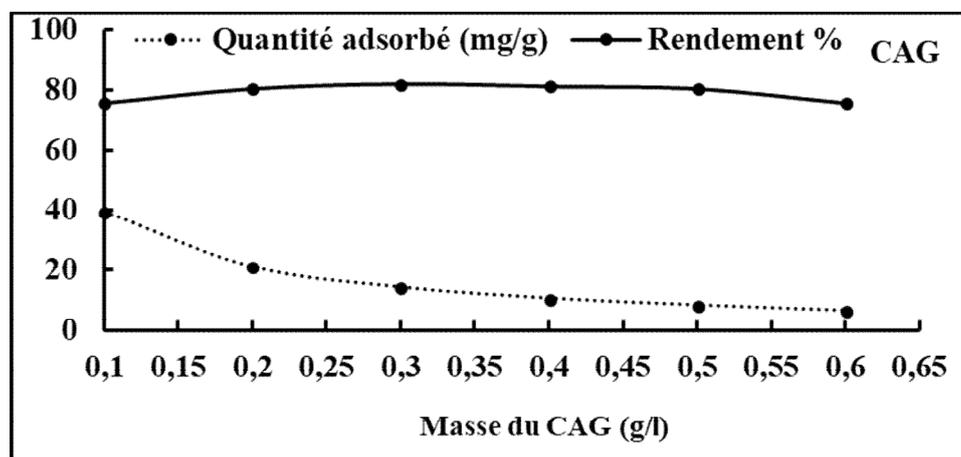


Figure 23 : Effet de la Variation de la masse du charbon actif en poudre sur l'élimination de la matière organique de type humique des eaux de barrage de Koudiet Meddaour $[SH]_0=5,20\text{mg/l}$

À travers nos résultats (figure 22 et 23), nous pouvons dire que l'élimination de la matière organique de type humique des eaux de barrage de *Koudiet Meddaour* varie avec la masse d'adsorbant mis en jeu. Cette augmentation est admissible jusqu'à une masse d'adsorbant de 0,3 g/l, puis elle subisse une diminution aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains. Il peut être justifié par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse.

Compte tenu des résultats obtenus, il est permis peut-être de suggérer d'une part, qu'une masse de 0,3 g/l d'adsorbant sous forme du charbon actif en poudre et/ou en grains est capable d'éliminer une fraction importante la matière organique de type humique des eaux de surface. D'autre part, que la composition de la matrice organique et minérale des eaux de surfaces de Koudiet Meddaour peut jouer un rôle important au cours des essais d'adsorption. La présence en quantité importante de composés minéraux soit promoteurs et/ou inhibiteurs peut expliquer les différences observées et rendre la rétention de la matière organique de type humique significative.

Il est important des signaler que l'ensemble de nos résultats sont similaires et analogues à ceux obtenus par *Guergazi et al., (2013), Hamzaoui (2017) et Missaoui (2018)* en solutions synthétiques des substances humiques en eau distillée et en eaux minéralisés.

II.6 Détermination des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption.

Les isothermes expérimentales de l'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de barrage de *Koudiet Meddaour* (figure 22), sur charbon actif en poudre et en grains sont données par les courbes représentant la quantité adsorbée (q_e) en fonction de la quantité du polluant en solution (C_e).

Modèles de Langmuir et de Freundlich

Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption. Les équations de Langmuir et de Freundlich ont été utilisées sous leur forme linéarisée (figure 24 et 25) pour l'exploitation des isothermes d'adsorption. Rappelons que ces lois sont exprimées par :

Loi de Langmuir :

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

Avec :

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 :

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

Avec :

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

m : Masse de l'adsorbant (g).

q : Capacité maximale d'adsorption par unité de masse d'adsorbant (mg g^{-1}).

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

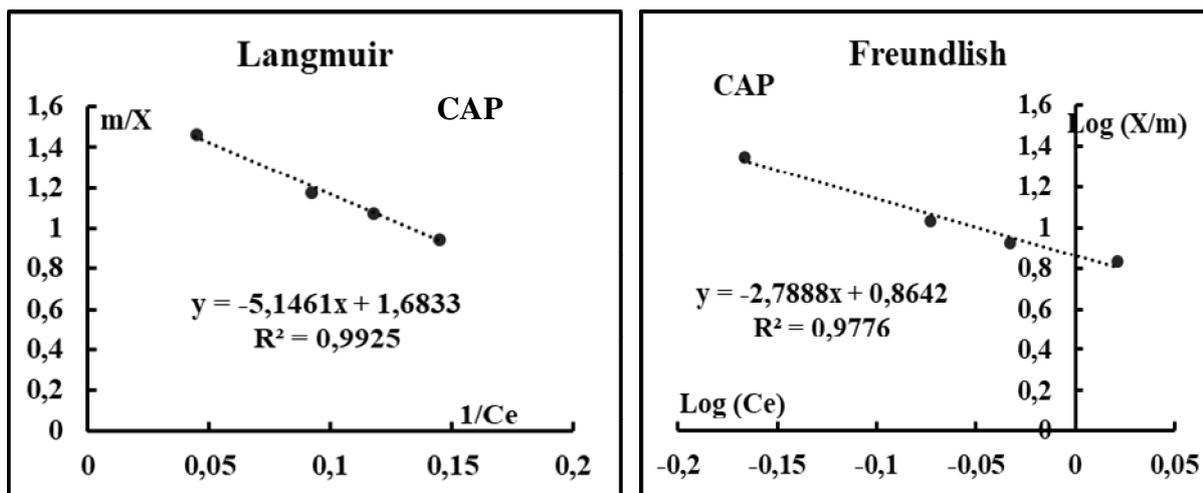


Figure 24 : Isothermes de Langmuir et de Freundlich ([SH] =5,20 mg/l)

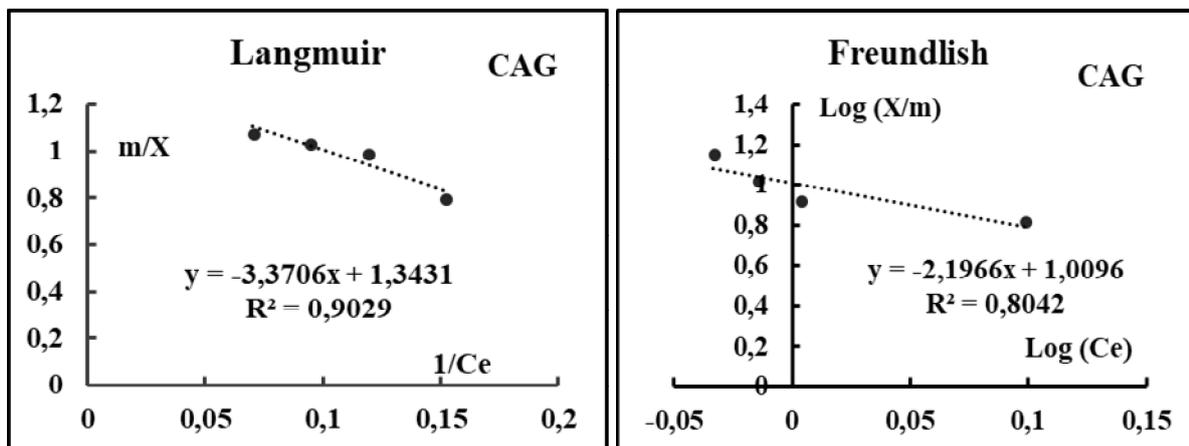


Figure 25 : Isothermes de Langmuir et de Freundlich ([SH] =5,20 mg/l)

L'exploitation des équations des droites de Langmuir et de Freundlich permettent de calculer les paramètres d'adsorption qui sont regroupés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir du plomb en présence de substances humiques en eau distillée

Adsorbant	Freundlich				Langmuir			
	n	k	R ²	1/n	b (mg-1)	Qm (mg/g)	R ²	R _L
CAP	0,3586	7,315	0,9776	2,7888	0,327	0,594	0,9925	0,370
CAG	0,4552	10,223	0,8042	2,1966	0,398	0,7445	0,9029	0,325

Conformément aux travaux de certains chercheurs ont été réalisés dans le Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (**Larhyss**), *Amimeur (2012)* *Yahiaoui (2016)*, *Hamzaoui (2017)* et *Missaoui (2018)*, les tracés de nos 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 quel que soit la nature du charbon actif que nous avons testé et que la rétention de la matière organique de type humique contenue dans les eaux du barrage de Koudiet Meddaour obéit bien à un phénomène d'adsorption.

Il est important de signaler, pour le modèle de Langmuir il est utile de calculer le facteur

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

b : la constante de Langmuir et C₀ : la concentration initiale.

R_L qui est la constante d'équilibre dimensionnée, 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

Les valeurs calculées de R_L sont données dans le Tableau II.4, ils montrent bien que l'adsorption est favorable.

II.7 Conclusion

Les essais expérimentaux que nous avons réalisés ont été consacrés à l'élimination de la matière organique de type humique contenue dans l'eau de barrage *Kodiette Meddaouar* qui alimente la station de potabilisation de Timgad par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains.

L'étude des différents paramètres réactionnels a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- L'élimination de la matière organique de type humique par utilisation du charbon actif est assez courte car la cinétique d'adsorption atteint son équilibre pendant 25 min et 40 min d'agitation respectivement pour le charbon actif en poudre et celui en grains.
- Dans l'intervalle de concentration initiale des substances humiques commerciale ajoutée allant de 2 à 12 mg/l et pour une dose constante de l'adsorbant (0,2 g/l). De même, la variation de la masse des deux charbons actifs testés (0,10 à 0,6 g/l), l'efficacité du traitement subit une nette diminution. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus.
- Le pH de traitement influe considérablement sur les rendements d'élimination de la matière organique contenue dans l'eau de barrage. Les meilleurs rendements sont obtenus à pH acide.

Conclusion générale

Notre étude s'est inscrite dans le cadre global de la recherche de l'amélioration du traitement des eaux destinées à l'alimentation humaine et plus particulièrement celle des eaux de surface.

L'objectif de notre étude était d'étudier la possibilité d'élimination de la pollution organique des eaux de barrage de *Koudiet Meddaouar* par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains

La première partie de notre mémoire a été consacrée à une étude bibliographique portant sur des généralités sur la pollution organique des eaux de surface. Nous nous sommes également intéressés à différentes sources de la pollution des eaux de surface, les différentes catégories de matières organiques de type humique. Ainsi qu'une brève description des conséquences de la pollution des eaux de surface, accompagné par la grille de la qualité des eaux superficielle. Dans cette partie, nous avons également insisté sur la présence des substances humiques par ce qu'ils font l'objectifs de notre étude.

Dans cette partie, nous avons bien marqué, les eaux de surface qui contiennent une grande variété de polluants, l'adsorption peut apporter une contribution importante à leurs éliminations. Les matériaux adsorbants peuvent alors intervenir à deux niveaux, au cours de la phase de clarification ou comme traitement d'affinage, en lits filtrants avant la phase de désinfection, en fin de traitement avant distribution.

Il est intéressant de noter que, dans cette partie, nous avons décrit aussi le procédé d'adsorption, les principales lois régissant le mécanisme d'adsorption.

La deuxième partie de notre étude est destinée à l'étude expérimentale dont laquelle nous a permis de tester les performances de deux charbons actifs à savoir le charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination de la matière organique de type humique des eaux de barrage de *Koudiet Meddaouar*.

Au cours de nos expérimentations, nous avons pu obtenir les principaux résultats suivants :

- L'élimination de la matière organique de type humique par utilisation du charbon actif est assez courte car la cinétique d'adsorption atteint son équilibre pendant 25 min et 40 min d'agitation respectivement pour le charbon actif en poudre et celui en grains.

Conclusion générale

- L'étude de la cinétique a bien montré que les quantités adsorbées calculées fixées à l'équilibre sont très proches aux valeurs retrouvées expérimentalement. Ces constatations nous ont permis de déduire que le processus d'adsorption suit bien le modèle de pseudo-second ordre.
- Les meilleurs rendements sont obtenus à pH acide du traitement.
- Dans l'intervalle de concentration initiale des substances humiques commerciales ajoutées allant de 2 à 12 mg/l et pour une dose constante de l'adsorbant (0,2 g/l). De même, la variation de la masse des deux charbons actifs testés (0,10 à 0,6 g/l), même phénomène est apparu, l'efficacité du traitement subit une nette diminution pour les concentrations plus ou moins égales aux rendements optimaux.

L'efficacité de l'adsorption de la matière organique de type humique en eau de ***Koudiet Meddaour*** testée est clairement apparue grâce à l'exploitation des isothermes de Freundlich et de Langmuir.

Références bibliographique

- **ABH** (Agence de Bassin Hydrographique), **1999-2004**. *Les Cahiers de l'Agence N°12. Le Bassin du Kébir-Rhumel*. Agence de Bassin Hydrographique Constantinois-Seybouse-Mellegue, Ministère des Ressources en Eau,
- **Abdelghani , T ; Jacqueline, D ; Philippe, D ; Philippe ,T,(2014)**. Propriétés physico-chimiques et biologiques des substances humiques en relation avec le développement végétal. *Journal of Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 18(3), 436-445.
- **Achour ,S ; Harrat , N ; Guerggazi,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 ; 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, (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.*
- **Afoufou, F, (2002)**. *Incidence de la préoxydation au chlore et au permanganate de potassium sur l'élimination des substances humiques par floculation. Thèse de magister, E.N.S.H., Blida.*
- **Al mardini, F, (2008)**. *Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieux aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de docteur. Chimie et microbiologie de l'eau, Université de Poitiers, France.*
- **Ala , A,(2009)**. *Etude de l'élimination de violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, Mémoire En vue de l'obtention du Diplôme de Magister en Chimie , Université Mentouri-Constantine.*
- **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 ,(2012)**. *elimination de la matière organique des eaux de surface par adsorption sur différents matériaux. Mémoire de Magister en hydraulique, Université de Bejaia, Algérie*
- **Aranguren , M.M.S, (2008)**. *Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers.*

Références bibliographique

Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. Doctorat de l'université de Toulouse, université Toulouse III, Paul Sabatier, 381p.

➤ **Arris , S, (2008).***Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales,THèse En vue l'obtonition Université de Constantine.*

➤ **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.*

➤ **Ba. Mouhamed,L ;(2008).***Adsorption de métaux lourds dans des eaux usees par des charbons actifs prepares a partir de biomasses locales, Mémoire pour l'obtention du Diplôme d'Ingénierie de l'équipement rural, Institu International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement.*

➤ **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.*

➤ **Barkat, k ,(2016).** *Suivi de la qualité physico-chimique des eaux du Barrage Béni Haroun, Mémoire présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master ,Université des Frères Mentouri Constantine .*

➤ **Bekouche , S ,(2003).***Etude de l'adsorption du phénol sur TiO2. Thèse Magistère, Université Mentouri Constantine.*

➤ **Belanger, D, 2009.** *Utilisation de la faune macrobenthique comm bioindicateur en biologie incluant un cheminement de type cours en écologie international. Cannda.*

➤ **Benaissa, A, (2012).** *Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen ,Algérie.*

➤ **Benarima ,A ; Kouadri Moulay, R,(2017).***Préparation et Caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'oeufs,Mémoire Master Academique ,Université Kasdi Merhab Ourgla.*

➤ **Berne,F ; Cordonnier,J,(1995).** *Industrial water treatment, Edition Technip Pari*

➤ **Biney C, Amuzu AT, Calamari D, Kaba N, Mbome IL, Naeve H, Ochumba PBO, Osibanjo O, Radegonde V, Saad MAH, (2008).***Review of heavy metals in the african aquatic environment. Ecotoxicologyand Environmental Safety, 28: 134-159.*

Références bibliographique

- **Birgand , f; Novince, E,(2009),** *Facteurs expliquant la présence de Matière Organique dans les Eaux Superficielles en Bretagne : Analyse des données existantes(85)p*
- **Blacke ,U., Kulikova, N.A., Hesse,S., Kopinke, F.D.,Perminova, I.V AND Frimmel, F.H. (2002).** *Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features, Soil Science American Journal,66, 1805-1812.*
- **Bouacherine ,S.(2013).** *Elimination des Polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, MÉMOIRE En vue de l'obtention du Diplôme de Magister Spécialité: Chimie physique et analytique Option: traitement des eaux et Environnement , Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras , Faculté des Sciences Et La Technologie Département des Sciences de la matière, P(13).*
- **Bouchemal, F, (2007) .***Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. Mémoire de Magister en Hydraulique urbaine et aménagement, Université de Biskra, Algérie.*
- **Boumesrane , A ; Bounour ,(2014-2015).***L'élimination des polluants industriels par l'adsorption sur charbon actif et par la dégradation photo catalytique (TiO₂/UV), Mémoire Master Academique ,Universite Kasdi Merbah Ouargla.*
- **Brasquet , C ; Cloirec ,P, (2000).** *Expérimentale data Modelling using classical*
- **Canellas, L.P; Zandonodi, D.B; Busato, J.G; Baldotto, M.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. SoilSci., 173(9), 624-637.*
- **Chaoui , M,(2013).** *Contribution à l'étude de la qualité physico-chimique et métallique des eaux de surface (Oued Moulouya/Barrage Hassan II) au voisinage de la mine abandonnée Zeïda (Haute Moulouya),Mémoire de stage de fin d'étude , Université Cadi Ayyad.*
- **Chenine, M,(2012).** *Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master ,Université Kasdi Merbah Ouargla*
- **Citeau ,L, (2004).***Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés:relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu). Thèse Sciences du sol, Sciences du sol, Agro. Paris [INAPG] (2004) n°2004INAP0010.*

Références bibliographique

- **Croué, J.P. (1987).** *Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface. Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers, France.*
- **Daifullah ,A .A.M ;Girgis ,B.S;Gad ,H.M.H, (2004).***A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material Colloids and surfaces A,235,1-10.*
- **Damel S.G., Trans. Farad. Soc, 47, 13-45, (1951).**
- **Dégréement (1978).** *Mémento technique de l'eau, Paris 1978.*
- **Degrémont (2005).** *Mémento technique de l'eau. 10^{ème} Ed. Degrémont-Suez : Rueil Malmaison, 1718 p.*
- **Delage, F, (2000).** *“Echauffement des lits de charbon actif lors de l'adsorption de composés organiques volatils: étude expérimentale et modélisation”, PhD thesis, Université de Poitiers, Ecole des Mines de Nantes, France.*
- **Djidel ,T,(2011).** *Etude de la préparation d'un charbon actif a partir des grain d'olives et application sue des rejets industriels, Mémoire pour l'obtention du diplôme de Magister ,Université des Sciences et de la Technologie Med-Boudiaf d'Oran.*
- **Edeline , f, (1992).** *L'épuration physiqc-chimique des eaux : théorie et technologie ., Edition CEBEDOC lavoisier .*
- **Edwards ,G.A ; Amirtharajah , A,(1985).***Removing color caused by humic acids .J.Am. Water Works Assoc ;77,3,50-57.*
- **Fabre, B. (1990).** *Influence de la nature des sols et de la matière organique sur l'adsorption des pesticides, conséquences pour la pollution des nappes souterraines, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, n° d'ordre 381.*
- **Freundlic,H,(1909).** *kapillarchemie .Akademische Verlagsgesellschaft,Leipzig, Germany.*
- **Freundlich, H.M.F.(1906).** *Uber die adsorption in losungen. Zeitschrift fur PhysikalischeChemie (Leipzig), Vol 57 (A), pp. 385–470.*
geloesterstoffe.Veternskapsakad Handlingar, No 24 (4), pp. 1-39.
- **George , I ; Sevaris ,P.(2002).***Sources et dynamique des coliformes dans le bassin de la Sein. Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, France.*
- **Giles,C. H ; Mac Ewan, T. H; Nakhwa, S. N; Smith, D. (1960).** *"Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids" journal of the Chemical Society, P 3973-3993.*

Références bibliographique

- **Graindorge, J ; Landot, E, (2007)** « La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités » Territorial Editions, 2007.
- grains », Thèse de doctorat, USTHB 1991
- **Guergazi S ; Amimeur D. ; Achour S. (2013).** *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.*
- **Guiraud, J. P, (1998).** *Microbiologie alimentaire, Ed DUNOD, Paris.*
- **Hamdaoui et Naffrechoux, (2007)** , *modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon ,J.Hazard.Mater .hydroxylapatite ,A review , adsorption on and surface chemistry of Hydroxyapatite.Misra D(ed) plenum press, New York .*
- **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 diplôme de Doctorat en science , Université Mohamed Khider – Biskra.*
- **Haslay ,C ; Leclerc , H ,(1993).** *Microbiologie des eaux d'alimentation. Technique et documentation-lavoisier, Ireéd., Paris, France, 495 p.*
- **Hazourli,** « adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif
- **Hébert, S ; S. Légaré. (2000).** *Suivi de la qualité des rivières et petits cours d'eau.Québec, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ministère de l'Environnement, envirodoq noENV-2000-0487, rapport n° QE-121, 24p. et 3 annexes.*
- **Herzing. D. R; Snoeyink. V.L;Wood. N.F, (1977),** *Activated carbon adsorption of odorous compounds 2- methylisoborneol and geosmin. Journal. Américaino Water Works. Assoc., 69 (4), 223 – 228*
- **Ho, Y. S. ; Mckay, G, (1998).***The sorption of lead (II) ions on peat, Water Res., Vol 33 (2), 578-584 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.*
- **Hubert , L ; Zimmer,G ;Sontheime, H,(1989).***powdered or granular activated carbon for micropolluant removed.Aqua,38:118-130.*
- **Jansen ,R, (2005).** *Ozonation of Humic Substances in a membrane contactor. PhD Thesis, University of Twente, The Netherlands.*
-

Références bibliographique

- **Karanfil, T; Kilduff, J.A; Schlautman, M.A; Weber, W.J, (1996).** *Adsorption of organic macromolecules by Granular Activated Carbon. Influence of Molecule Properties under Anoxic solution conditions. Environ. Sci. Technol., 30, 2187-2194*
- **Khalifaoui, A, (2012).** *Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Thèse de Doctorat. Université Mentouride .*
- **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.*
- **Koller, E, (2009).** *Aide-mémoire Génie chimique. 3eme édition. Edition Dunod. Paris.*
- **Lacoue-Labarthe ; Thomas.(2007).** *Incorporation des métaux dans les oeufs de la seiche commune *Sepia officinalis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires. Thèse de doctorat : Océanologie Biologique & Environnement Marin. 200P*
- **Lagergren S ; Svenska B.K, (1898).** *Zurtheorie der sogenannten adsorption*
- **Langmuir, I, (1918).** *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc, Vol. 40, pp. 1361–1367, doi:10.1021 / ja02242a004.*
- **Lee , N; amy ,G; et lozier ,L ,(2005).** *understanding natural organic matter in low - pressure membrane filtration . desalination , vol.178,pp.85.93*
- **Legub e,B,(1996).** *Le traitemet des eaux de surface pour la production d'eau potable ,guide technique ,Agence loire .Bretagne ,France.Magister en hydraulique urbaine et aménagement ,Université de Biskra , Algérie.*
- **Legube, B. (1996).** *Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide technique, Agence Loire. Bretagne, 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 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.*

Références bibliographique

- **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.*
- **Mazet, M; Angbo, L; Serpaud, b, (1992).** *Adsorption de substances humiques sur floccs d'hydroxyde d'aluminium préformés, Wat.Res., 24, 12, 1509-1518.*
- **Mc Creary, J.J., Snoeyink, V.L. (1980).** *Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances. Water Res., 14 (2), 151-160.*
- **Mekaoui , M. (2001).** *Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photo dégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau; Thèse de Doctorat d'état de l'Université de Mohammed V.*
- **Merzoug ,N,(2014).** *Application des Tiges de Dattes dans L'adsorption de Polluants Organique, Mémoire En vue de l'obtention du Diplôme de Magister ,Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras .*
- **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.*
- **Missaoui ,M. M, (2017).** *Influence de la présence des métaux lourds au cours de l'élimination des substances humiques sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable. Thèse de Doctorat en Hydraulique. Université de Biskra.*
- **Nedjar, R,(2016).** *Dosage des métaux lourds Cd, Cr, Pb dans les rejets liquides de trois industries de la wilaya de Constantine Dosage des métaux lourds Cd, Cr, Pb dans les rejets liquides de trois industries de la wilaya de Constantine. Mémoire de Master, Université des Frères Mentouri Constantine.*
- **Oxenford ,J.L ;Lyins,B.W,(1991).** *Conference summary: Practical aspects of the design and use of GAC .Journal of the American Water Works Association ,83.58-64.*
- **Randtke, S.J; Jespen C.P, (1982).** *Effect of salts on activated carbon adsorption of fulvic acids. J. Am. Water. Works. Assoc., 74, 2, 84-93*
- **Robert ,P .V., Summers ,R.S ,(1982).** *Performance of granular activated carbon for Totale Organic carbon Removal,Journal AwwA,74-113.*
- **Rodier ,J,(2009).** *l'analyse de l'eau .9ème édition ,Ed.dunod.paris.*
- **Rook, J.J. (1974).** *Formation of haloforms during chlorination of natural waters, J.Water.Treat- Exam, 23,234-243.*

Références bibliographique

- **Schulten, H. R ; Leinweber , P, (2000).** *New insights into organic-mineral particles: composition, properties and models of molecular structure. Biology and Fertility of Soils* 30, 399-422.
- **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.*
- **Tardat-Henry, M; Beaudry, J.P, (1984),** *Chimie des eaux, Ed. Le Griffon d'argile INC, Canada.*
- **Thomazeau, R, (1981).** *Station d'épuration eaux potables - eaux usées, Précis théorique et technologique, Tec et Doc Paris Edition LAVOISIER.*
- **Thurman E.M, Malcolm R.L, (1983).** *Structural study of humic substances: New approaches and methods, In "Aquatic and terrestrial humic materials"- Ed. By*
- **Thurman, E.M, (1985) .** *Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters- Ed. by NIJHOFF M., Dr W. JUNK Publishers, DORDRECHT .*
- **Van Bemmelen J.M,(1888).***die adsorption verbindungen und das adsorption vermo gen der ackererde .die landwirtschaftlichen versuchs-stationen,35,pp69-136.*
- **Verlay, S,(1990).** *Technologie des eaux résiduaires, , Paris 1990*
- **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.*
- **Wheal,C,(1991).***Freshwater pollution. Nairobi. United Nations,Environnement Programme. UNEP/GEMS-Environnement Library N°6,Montréal, Canada.*
- **Xiaoli C ; Shimaoka T ; Qiang G. ; 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.*
- **Yahiaoui , N,(2012).** *Etude de L'adsorption des Composes Phénoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium hydrox apatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou .*
- **Yahiaoui, K ; (2016).** *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.*
- **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.*

Références bibliographique

- **YahiaouiA, N,(2012).** " étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. " Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012), p. 35, 37, 38, 45.
- **Zoller, W.H, (1984).** *Anthropogenic perturbations of metal fluxes in to the atmosphere. In Changing metal cycles and human health, édité par J.O. Nriagu. Dahlem Konferenzen. Berlin, Springer, pp 27–34.*
- <https://www.aquaportail.com/definition-6139-eau-de-surface.html>.
- https://www.ecosociosystemes.fr/caracteristiques_eauxsoutsurf.doc