

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



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

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat en sciences en : Hydraulique

Spécialité (Option) : Sciences Hydrauliques

**Incidence de la minéralisation sur l'élimination du
mercure par deux procédés physico-chimiques.
Application à deux effluents résiduaires**

Présentée par :
Masmoudi Toufik

Soutenue publiquement le

Devant le jury composé de :

Dr. YUCEF Leila
Dr. GUERGAZI Saadia
Dr. SAGGAÏ Sofiane
Dr. SEKIOU Fateh

Professeur
Professeur
M.C.A
M.C.A

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur

Université de Biskra
Université de Biskra
Université d'Ouargla
Université d'O. E.-Bouaghi

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 a acquis une grande expérience dans le domaine de traitement des eaux.

Cette page de cette thèse de Doctorat, 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 **Saâdia Guergazi**, Professeur à l'Université de Biskra et directrice du laboratoire Larhyss, 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. Qu'elle trouve ici l'expression de ma très respectueuse gratitude.

Je me dois de remercier, le Professeur **Youcef Leila**, pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

J'adresse également mes vifs remerciements à Monsieur **Saggai Sofiane**, Maitre de conférences A à l'université Kasdi Merbah de Ouargla pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail et pour sa présence en tant qu'examineur.

Je suis très reconnaissant à Monsieur **Sekiou Fateh**, Maitre de conférences A à l'université de Larbi Ben M'hidi de Oum El Bouaghi pour l'honneur qu'il m'a fait en participant à ce jury.

Mes remerciements vont aussi à mes collègues au laboratoire Larhyss pour leurs encouragements, ainsi que pour leurs précieux conseils qui, ont su m'apporter leur soutien moral tout au long des différentes étapes de ce travail.

Résumé

L'objectif de ce travail consiste à l'étude expérimentale de l'élimination du mercure (Hg^{2+}) en solution aqueuse par deux procédés physico-chimiques à savoir l'adsorption et la coagulation-floculation ainsi que l'incidence de la minéralisation sur les rendements d'élimination.

Différents milieux de minéralisation ont été testés à savoir l'eau distillée, l'eau de Gueddila (W de Biskra) et l'eau de robinet de l'université de Biskra. Une application de ces deux procédés a été également réalisée sur deux eaux résiduaires provenant des zones industrielles de Biskra et de Tizi Ouzou.

Les effets des paramètres influant sur l'adsorption et la coagulation-floculation, ont été étudiés comme la variation de la teneur initiale du mercure (Hg^{2+}), du pH, la masse du charbon actif, la dose du sulfate d'aluminium et l'adéquation des modèles de la cinétique, ainsi que l'équilibre d'adsorption.

Les différents résultats obtenus montrent que le charbon actif pourrait constituer l'adsorbant le plus adéquat pour la rétention du mercure. Les essais d'adsorption dans les trois milieux de dilution ont montré que les rendements obtenus dans les eaux minéralisées sont supérieurs à ceux obtenus en eau distillée. De plus, on a enregistré que l'adsorption du mercure est un processus hautement dépendant du pH, plus la valeur du pH de la solution augmente, plus la capacité de rétention de mercure (Hg^{2+}) s'accroît. Les résultats ont indiqué aussi que l'augmentation de la masse de l'adsorbant conduit à une augmentation du rendement d'élimination du fait de la disponibilité de sites d'adsorption autant que la masse du charbon actif est importante. Par contre, on a enregistré une diminution de la capacité d'adsorption par unité de masse d'adsorbant. L'analyse des données de la cinétique par les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre montrent que la cinétique d'adsorption du mercure sur charbon actif sont adéquatement décrites par le modèle de pseudo-second ordre. La diffusion intra-particulaire s'effectue en deux étapes limitantes, le transfert à travers le film externe et la diffusion intraparticulaire. L'application de la modélisation des équilibres d'isothermes d'adsorption, il en ressort que les équations de Langmuir et de Freundlich ont montré une meilleure description des données des isothermes expérimentales d'adsorption.

Les résultats que nous avons obtenus au cours des essais de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium pour le traitement des solutions contenant initialement 10 mg/l de mercure, ont bien montré que les doses optimales du sulfate d'aluminium sont 60, 100 et 120 mg/l, respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet de l'université de Biskra.

Les essais réalisés nous ont permis d'enregistrer que les pourcentages d'élimination de mercure s'améliorent lorsque le pH augmente et diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en mercure. L'ajout de charbon actif en poudre ou en grains entraîne une amélioration dans les rendements d'élimination.

Les essais d'application des deux procédés sur deux effluents industrielles ont montré que seul un couplage des deux procédés coagulation-floculation et adsorption pourraient donner des résultats satisfaisants aux normes recommandées par la législation Algérienne et l'OMS.

Mot clés : Mercure, Adsorption, Coagulation-floculation, Charbon actif, pH, Sulfate d'aluminium, Minéralisation

Abstract

The objective of this work consists in the experimental study of the elimination of mercury (Hg^{2+}) in aqueous solution by two physicochemical processes namely adsorption and coagulation-flocculation as well as the incidence of mineralization on the elimination yields. Different mineralization media were tested, namely distilled water, Gueddila water (Biskra W) and tap water from the University of Biskra. An application of these two processes was also carried out on two waste waters from the industrial areas of Biskra and Tizi Ouzou. The effects of parameters on adsorption and coagulation-flocculation were studied such as variation in initial mercury (Hg^{2+}) concentration, pH, mass of activated carbon, dose of aluminum sulphate and adequacy of kinetic models, and adsorption equilibrium.

The various obtained results show that activated carbon could be the most suitable adsorbent for mercury retention. Adsorption tests in the three dilution media showed that the yields obtained in mineralized waters are higher than those obtained in distilled water. In addition, it has been recorded that mercury adsorption is a highly pH dependent process, the higher the pH value of the solution, the greater the mercury retention capacity (Hg^{2+}) occurs. The results also indicated that the increase in the mass of the adsorbent leads to an increase in yield elimination due to the availability of adsorption sites as well as the mass of activated carbon is important. However there has been a decrease in adsorption capacity per unit mass of adsorbent. The analysis of the kinetic data by the pseudo-first-order and pseudo-second order models shows that the kinetics of mercury adsorption on activated carbon are adequately described by the pseudo-second order model. Intra-particle diffusion is carried out in two limiting steps, transfer through the external film and intra-particle diffusion. From the modeling of isothermal adsorption equilibrium, it appears that the Langmuir and Freundlich equations have shown a better description of the data of the experimental adsorption isotherms

The results we obtained during the coagulation-flocculation tests with aluminum sulphate for the treatment of solutions initially containing 10 mg/l of mercury, showed that the optimal doses of aluminum sulphate are 60, 100 and 120 mg/l, respectively in distilled water, Gueddila water and tap water from the Biskra University.

The tests conducted have allowed us to conclude that the percentages of mercury removal improve when the pH increases and decrease with the increase in the initial mercury concentration. The addition of powdered or granular activated carbon improves the elimination yields.

Application tests of these two processes on two industrial effluents have shown that only a coupling of the two coagulation-flocculation and adsorption processes could give results that meet the standards recommended by Algerian legislation and the WHO.

Keywords: Mercury, Adsorption, coagulation-flocculation, Activated carbon, pH, Aluminum sulphate, Mineralization.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى الدراسة التجريبية لإزالة الزئبق في المحلول المائي بالعمليات الفيزيو-كيميائية ، هما الامتزاز والتخثر-التكتل فضلا عن تأثير التمعدن على مردود الإزالة. وتم تجريب عدة أوساط مختلفة التمعدن، ألا وهي الماء المقطر، مياه قديلة المعدنية (من بسكرة) ومياه الحنفية بجامعة بسكرة، بالإضافة إلى المياه المستعملة من المناطق الصناعية بسكرة وتيزي وزو. كما تمت دراسة تأثير بعض العوامل على الامتزاز والتخثر-التكتل مثل التغيير في التركيز الأولي للزئبق (Hg^{+2})، درجة الحموضة، كتلة الفحم المنشط، تركيز كبريتات الألومنيوم، ومدى تلاؤم النماذج الحركية، وتوازن الامتزاز.

تظهر النتائج المتحصل عليها أن الفحم المنشط يمكن اعتباره المادة الأكثر ملائمة لإمتزاز الزئبق. وأظهرت تجارب الامتزاز في الأوساط مختلفة التمعدن أن مردود الإزالة في المياه المعدنية أكبر من ذلك الذي تم الحصول عليه في الماء المقطر. زيادة على ذلك، لقد سجلنا أن عملية امتزاز الزئبق تعتمد بشكل كبير على درجة الحموضة، كلما زادت قيمة الرقم الهيدروجيني، كلما زادت قدرة امتزاز الزئبق (Hg^{+2}). وأشارت النتائج أيضا إلى أن الزيادة في كتلة الفحم المنشط يؤدي إلى زيادة إزالة الزئبق بسبب توفر مواقع الامتزاز، بالمقابل، كان هناك انخفاض في قدرة الامتزاز على كل وحدة كتلة. وبيّن تحليل البيانات الحركية حسب ترتيب النماذج أن حركية الامتزاز على الفحم المنشط موصوفة على نحو كاف بنموذج النظام الدرجة الثانية. يجري نشرها داخل الحبيبات في مرحلتين عن طريق الجسيمات داخل الفيلم الخارجي والانتشار داخل الحبيبات، يبدو أن معادلات لانغموير وفروندليتش أظهرت وصفاً أفضل لبيانات الامتزاز التجريبية

وأوضحت النتائج المتحصل عليها أثناء تجارب التخثر والتكتل بكبريتات الألومنيوم لمعالجة المحاليل التي تحتوي مسبقا على 10 مغ/لتر من الزئبق، أن التراكيز الأمثل من كبريتات الألومنيوم هي 60، 100 و 120 ملغ/لتر، على التوالي في الماء المقطر، مياه قديلة المعدنية، مياه حنفية جامعة بسكرة. وتمكنا من خلال التجارب التي أجريت من استنتاج أن النسب المئوية لإزالة الزئبق تتحسن عندما تزيد درجة الحموضة وينخفض مع تزايد تركيز الأولي للزئبق. ويؤدي إضافة الفحم المنشط المسحوق أو الحبيب زيادة مردود إزالة الزئبق. أظهرت تجارب تطبيق تقنيات المعالجة التي تمت دراستها على المياه المستعملة الصناعية أن المزج بين عمليتي الامتزاز والتخثر-التكتل وحده يمكن أن يعطي النتائج التي تتناسب والمعايير التي أوصى بها التشريع الجزائري ومنظمة الصحة العالمية.

كلمات: الزئبق، الامتزاز، التخثر-التكتل، الفحم المنشط، درجة الحموضة، كبريتات الألومنيوم، التمعدن.

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Partie Bibliographique	
Chapitre 1 : Généralité sur la pollution par le mercure	
1.1 Introduction.....	4
1.2 Rappels généraux sur les métaux lourds.....	4
1.2.1 Définition des métaux lourds ou éléments traces métalliques (ETM).....	4
1.2.2 Origines des métaux lourds ou E.T.M.....	6
1.2.2.1. Origines naturelles.....	6
1.2.2.2. Origines anthropiques.....	7
1.3. Impact des métaux lourds sur la contamination de l'environnement	8
1.3.1. Contamination des sols.....	8
1.3.2. Contamination de l'air.....	8
1.3.3. Contamination des eaux par les ETM.....	9
1.3.4 Normes Algériennes des rejets des eaux résiduaires.....	10
1.4. Pollution de l'eau par le mercure	11
1.4.1. Généralité sur le mercure.....	11
1.4.2. Sources de mercure.....	13
1.4.2.1. Sources naturelles.....	13
1.4.2.2. Sources anthropiques.....	14
1.4.3. Propriétés physicochimiques et usages du mercure.....	15
1.4.3. 1. Propriétés physiques	15
1.4.3.2. Propriétés chimiques.....	16
1.4.3.2.1. Stabilité des composés du mercure dans l'eau.....	17
1.4.3.2.2. Spéciation en phase aqueuse.....	17
1.5. Effets du mercure sur l'environnement et sur la santé humaine.....	19
1.5.1. Effets du mercure sur l'environnement.....	20
1.5.1.1. Contamination du sol par le mercure	20
1.5.1.2. Contamination de l'eau par le mercure.....	21
1.5.2. Effet du mercure sur la santé humaine.....	22
1.6. Réduire les risques.....	26

1.7 Conclusion.....	27
Chapitre 2 : Théorie du procédé d'adsorption	
2.1. Introduction.....	28
2.2. Théorie de l'adsorption.....	28
2.2.1 Définition.....	28
2.2.2 Le principe de l'adsorption.....	29
2.2.3 Les différents types d'adsorption.....	30
2.2.3.1 Adsorption physique.....	30
2.2.3.2 Adsorption chimique.....	31
2.2.4. Description du mécanisme d'adsorption	32
2.2.5. Paramètres affectant l'adsorption.....	33
2.2.6. Cinétique d'adsorption.....	34
2.2.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	35
2.2.7.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre	35
2.2.7.2 Model pseudo-second ordre.....	36
2.2.7.3 Modèle basé sur la diffusion moléculaire.....	37
2.2.7.4 Modèle d'Elovich.....	39
2.2.8. Isotherme d'adsorption.....	39
2.2.8.1 Généralités sur les isothermes d'adsorption.....	39
2.2.8.2. Différents types d'isothermes et de modèles d'adsorption.....	40
2.2.8.2.1. Types d'isothermes selon Brunauer et al, (1943).....	41
2.2.8.2.2. Types d'isothermes selon Giles et al, (1974).....	43
2.2.9. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	44
2.2.9.1 Modèle de Langmuir.....	45
2.2.9.2 Modèle de Freundlich (Freundlich, 1906).....	46
2.2.9.3 Isotherme de Temkin (Temkin, 1940).....	47
2.2.9.6. Autres modèles.....	49
2.3. Généralités sur le charbon actif.....	49
2.3.1. Origine du charbon actif.....	50
2.3.2. Fabrication du charbon actif.....	50
2.3.3. Différentes formes du charbon actif.....	51
2.4. Applications du charbon actif dans le traitement des eaux	53
2.4.1. Adsorption des ions.....	54
2.4.2. Synthèse des travaux réalisés sur l'élimination du mercure par adsorption.....	55
2.5. Conclusion.....	63
Chapitre 3 : Théorie de la coagulation-floculation	
3.1. Introduction.....	64
3.2. Généralités sur la coagulation – floculation.....	64
3.2.1. Les colloïdes.....	64
3.2.2. Théorie de la coagulation-floculation.....	66
3.2.3. Mécanisme de la coagulation floculation (Stabilité des suspensions colloïdales).....	67
3.2.3.1. Modes d'action des coagulants et floculants.....	69
3.2.3.2. Réactions d'hydrolyse et effet du pH.....	70
3.3. Pratique de la coagulation floculation dans les stations de traitement	75
(P40 Duhang Moise)	

3.4. Synthèse des travaux de l'élimination du mercure par coagulation-floculation.....	77
3.5. Conclusion.....	82
Partie Expérimentale	
Chapitre 1 : Procédure expérimentale	
1.1. Introduction	84
1.2. Solutions de composés testés.....	84
1.3. Milieux de dilution.....	84
1.3.1 Eaux pour solutions synthétiques.....	84
1.3.1.1. Eau distillée.....	84
1.3.1.2. Eaux minéralisées.....	85
1.3.1.3. Eaux résiduares.....	85
1.4. Caractéristiques physico-chimiques des eaux testées.....	85
1.5. Méthode de dosage du mercure.....	89
1.5.1. Préparation de la courbe d'étalonnage	89
1.6. Procédé d'adsorption.....	90
1.6.1. Caractéristiques des adsorbants utilisés.....	90
1.6.2. pH de point de charge nulle (pHpzc).....	91
1.7. Diffraction des rayons X	91
1.7.1. Résultats de l'analyse DRX sur le charbon actif en poudre.....	92
1.7.2. Spectrométrie infrarouge (IR) (Schor H.H.R et Teixeira E.L, 1994)	93
1.7.3 Résultats de l'analyse IR sur échantillon de charbon actif en poudre.....	93
1.8. Description des essais d'adsorption.....	94
1.9. Procédé de la coagulation-floculation.....	95
1.9.1. Préparation du coagulant.....	95
1.9.2. Description des essais de la coagulation-floculation.....	95
1.7. Conclusion.....	96
Chapitre 2 : Effet de la minéralisation sur l'élimination du mercure par adsorption	
2.1. Introduction.....	98
2.2. Résultats et discussion.....	98
2.2.1. Effet du temps de contact sur l'élimination du mercure.....	98
2.2.2. Analyse de la cinétique.....	102
2.2.2.1. Modèle de la diffusion intraparticulaire (Weber et Morris).....	102
2.2.2.2 Modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren).....	105
2.2.2.3 Modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard).....	107
2.2.3 Effet de la variation de la masse du charbon actif.....	110
2.2.4 Étude de l'équilibre d'adsorption.....	113
2.2.4.1. Isotherme d'adsorption.....	114
2.2.4.1.1. Isotherme expérimentale d'adsorption	114
2.2.4.2. Application des modèles de l'isotherme d'adsorption du mercure.....	115
2.2.5. Effet de la variation de la teneur initiale du mercure.....	122
2.2.6. Effet de la variation du pH.....	124
2.3. Conclusion.....	128

Chapitre 3 : Elimination du mercure par coagulation-floculation	
3.1. Introduction.....	130
3.2. Résultats et discussion.....	130
3.2.1. Effet de la dose du coagulant.....	130
3.2.2. Effet du pH de traitement.....	136
3.2.3. Effet de la teneur initiale en mercure.....	138
3.2.4. Effet de la présence des charbons actifs dans la coagulation – floculation.....	142
3.2.5. Comparaison entre l'élimination du mercure par adsorption et par coagulation floculation	143
3.3. Conclusion.....	146
Chapitre 4 : Application de l'adsorption et de la coagulation-floculation à deux effluents résiduaires	
4.1. Introduction.....	148
4.2. Résultats et discussion du procédé d'adsorption.....	148
4.2.1. Effet du temps de contact sur l'élimination du mercure.....	148
4.2.2. Analyse de la cinétique.....	151
4.2.2.1. Modèle de la diffusion intraparticulaire (Weber et Morris).....	151
4.2.2.2. Modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren).....	153
4.2.2.3. Modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard).....	155
4.2.3. Effet de la variation de la masse du charbon actif.....	157
4.2.3.1. Étude de l'équilibre d'adsorption.....	158
4.2.3.1.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	158
4.2.3.1.2. Isotherme expérimentale d'adsorption.....	158
4.2.3.1.3. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du mercure.....	159
4.2.4. Effet de la variation du pH.....	163
4.3. Résultats et discussion du procédé coagulation-floculation.....	166
4.3.1. Résultats et discussion.....	166
4.3.1.1. Effet de la dose du coagulant.....	166
4.3.1.2. Effet du pH de traitement.....	169
4.3.1.3. Effet de la présence d'un adjuvant de la coagulation – floculation.....	170
4.3.1.4. Couplage Coagulation-floculation/adsorption.....	172
4.3.1.5. Comparaison entre l'élimination du mercure par adsorption..... et par coagulation- floculation	173
4.4. Conclusion.....	175
Conclusion Générale.....	177
Références Bibliographiques.....	183

Liste des figures

N°	Intitulé	page
1	(a) Un pot à mercure ; (b) Cinabre sur dolomite mine Chatian- Hunan, Chine	12
2	Le cycle biogéochimique conceptuel du mercure (source : Gouvernement du Canada.2013)	14
3	Le mercure est le seul métal liquide à température ambiante	16
4	Diagramme potentiel – pH du mercure ([Hg] = 0,1 mol.L-1	17
5	Principales voies de transformations chimiques et biologiques du mercure dans l'environnement d'après (Poissant et al., 2002)	18
6	Le ratio de mercure dans la couche arable par rapport au sous-sol en Europe	20
7	Cycle du mercure dans l'environnement, source : (CNRS, 2010)	25
8	Les termes de base pour l'adsorption (Worch, 2012)	29
10	Schéma de l'adsorption physique	30
11	Schéma du mécanisme d'adsorption (Krou, 2010)	32
12	Différentes zones des isothermes de sorption	40
13	Les cinq types isothermes selon (Brunauer et al ,1943)	42
14	Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon Giles et Smith, (1974)	43
15	Représentation de la structure poreuse du charbon actif (Al Mardini ,2008).	50
16	Principes de fabrication des charbons actifs (Nicolas, 2010).	51
17	Image sous un microscope électronique d'un charbon actif (Omlin et al, 2010)	52
18	Représentation graphique de la théorie de la double couche (Arris 2008)	54
19	L'effet du temps de contact sur l'adsorption des ions métalliques étudiés Cu ²⁺ , Zn ²⁺ Pb ²⁺ , Cd ²⁺ et Hg ²⁺ par l'adsorbant Gu-MC (0,030 g), pH 6,0,	57
20	(a) Effet de la concentration initiale en Hg (charbon A) ; (b) Effet de la concentration initiale en Hg (charbon B)	59
21	Représentation d'un colloïde (Carnot, 2010)	65
22	Représentation de la double-couche d'une particule colloïdale (Bechac et al, 1984 ; Leblanc, 2012)	65
23	Attraction et répulsion entre deux particules : théorie DLVO (Barres et al, 2007).	68
24	Modes de déstabilisation d'une suspension de kaolinite (Mottot, 2000)	69
25	Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH. Concentration totale en Al ³⁺ = 1,85 x10-6 mol /L (0,5 mg/L) (Black et al, 1961).	72
26	Diagramme de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium (Sigg, et al, 2014)	72
27	Domaines de solubilité de l'hydroxyde ferrique de l'hydroxyde d'aluminium dans l'eau.(Stumm et Omelia, 1968)	74
28	Turbidité résiduelle d'une suspension de kaolin de pH 7 coagulée avec le sulfate d'aluminium. Résultat d'un Jar-test classique (Gregory, 2005).	75
29	Effet de la variation de la dose de MAPEI synthétique sur l'élimination du mercure (Xu Min et al, 2006)	80
30	Effet du pH sur l'élimination du mercure (Xu Min et al, 2006)	82
31	Appareil de mesure de la DBO ₅ (Oxitop)	87

32	Courbe d'étalonnage du mercure en eau distillée.	90
33	Détermination du Le point de charge nulle du charbon actif (CAP et CAG)	91
34	Diffractogramme DRX d'échantillon du charbon actif en poudre (Ouakouak, 2017).	92
35	Spectre IR du charbon actif en poudre d'après (Ouakouak, 2017)	94
36	Effet du temps d'agitation sur la rétention des ions de mercure Hg^{2+} sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de minéralisation variables. [Hg^{2+}]=10mg/l; [CAP] = [CAG]= 1g, pH 7 ± 0.1	99
37	Evolution du pH en fonction du temps d'agitation	101
38	Présentation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de mercure sur CAP dans différents milieux de dilution, pH non ajusté, $C_o = 10mg/l$, $5CAP = 1 g/l$.	103
39	Présentation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de mercure sur CAG dans différents milieux de dilution, pH non ajusté, $C_o = 10mg/l$, $CAG = 1 g/l$.	104
40	du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du mercure sur CAP et CAG dans différents milieux de dilution, pH non ajusté, $C_o = 10 mg/l$, $CAP = CAG = 1 g/l$.	106
41	Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du mercure sur CAP dans différents milieux de dilution, pH non ajusté, $C_o = 10 mg/l$, $CAP = 1 g/l$.	108
42	Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du mercure sur CAP dans l'eau de robinet, pH non ajusté, $C_o = 10 mg/l$, $CAP = 1 g/l$.	108
43	Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du mercure sur CAG dans différents milieux de dilution, pH non ajusté, $C_o = 10 mg/l$, $CAG = 1 g/l$.	109
44	Effet de la variation de la dose de charbon actif en poudre sur : A, Le rendement d'élimination et B, La quantité adsorbée des ions mercure Hg^{2+} dans différents milieux de dilution, (pH non ajusté, $Hg^{2+} = 10 mg/l$),	111
45	Effet de la variation de la dose de charbon actif en grain sur : A, Le rendement d'élimination et B, La quantité adsorbée des ions mercure Hg^{2+} dans différents milieux de dilution, (pH non ajusté, $Hg^{2+} = 10 mg/l$),	112
46	Isotherme expérimentale d'adsorption du mercure le charbon actif en poudre dans différents milieux de dilutions à pH non ajusté	114
47	Isotherme expérimentale d'adsorption du mercure le charbon actif en grains dans différents milieux de dilutions à pH non ajusté	115
48	Modèle des isothermes l'adsorption de mercure sur charbon actif en poudre par les équations de Langmuir et de Freundlich en eau distillée et eaux minéralisées	117
49	Evolution du paramètre de Hall forme I ; [Hg^{2+}] = 10 mg/l, pH non ajusté ; [CAP]=1 g/l	118
50	Modèle des isothermes l'adsorption de mercure sur charbon actif en grains par les équations de Langmuir et de Freundlich en eau distillée et eaux minéralisées	118
51	Evolution du paramètre Hall forme I ; [Hg^{2+}] = 10 mg/l, pH non ajusté ; [CAG]=1 g/l	119
52	Modélisation des isothermes d'adsorption du mercure sur CAP et CAG par l'équation de Temkin ; [Hg^{2+}]= 10 mg/l, pH non ajusté. [CAP]= [CAG]=1 g/l	120
53	Effet de la variation de la concentration initiale du mercure sur le charbon actif en poudre: A le rendement d'élimination et B la quantité adsorbée des ions mercure Hg^{2+} dans différents milieux de dilution, (pH non ajusté, $CAP = 1g/l$),	122
54	Effet de la variation de la concentration initiale du mercure sur le charbon actif en grain: A le rendement d'élimination et B la quantité adsorbée des ions mercure Hg^{2+} dans différents milieux de dilution, (pH non ajusté, $CAG = 1g/l$),	123
55	Effet du pH sur l'évolution du rendement et de la capacité d'adsorption du mercure dans des milieux de minéralisations variables.([Hg^{2+}] = 10 mg/l, $CAP= CAG = 1 g/l$).	123
56	Evolution du rendement d'élimination du mercure en fonction de la dose de la sulfate	131

	d'aluminium dans des milieux de minéralisation variable $[Hg^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$.	
57	Evolution du pH en fonction de la dose de la sulfate d'aluminium dans des milieux de minéralisation variable $[Hg^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$.	132
58	Influence de la dose du coagulant sur l'évolution TAC	135
59	Effet du pH du milieu de traitement sur l'élimination du mercure par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium (SA)	136
60	Effet de la variation de la teneur initiale en mercure sur le rendement par coagulation-floculation en eau distillée et en eaux minéralisées (Eau distillée : SA=40mg/l ; Eau de Gueddila : SA=100mg/l ; Eau de robinet : SA=12mg/l).	139
61	Evolution du pH final en fonction de la variation de la teneur initiale en mercure	140
62	Evolution des ions Al^{3+} résiduel en fonction de la teneur initiale en mercure [SA]=60,100 et 12 mg/l, respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet.	141
63	Evolution du résiduel de mercure en fonction de la teneur initiale en mercure [SA]=60,100 et 120 mg/l, respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet	141
64	Effet de la dose de l'adjuvant de coagulation-floculation CAP sur le rendement d'élimination du mercure dans différents milieu de minéralisation, $[Hg]=10\text{mg/l}$, SA=60, 100 et 120mg/l ; pH non ajusté	142
65	Effet de la dose de l'adjuvant de coagulation-floculation CAG sur le rendement d'élimination du mercure dans différents milieu de minéralisation, $[Hg]=10\text{mg/l}$, SA=60, 100 et 120mg/l ; pH non ajusté	143
66	Rendements optima d'élimination de mercure par adsorption et par coagulation-floculation (40 mg/l de [SA]=60 ; 100 ; 120 mg/l, respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet ; [CAP]=[CAG]=1g/l ; $[Hg]=10\text{mg/l}$.	144
67	Rendements optima d'élimination de mercure par coagulation-floculation dans différents milieu de minéralisation, sans charbon actif (bleu) et avec une dose de 1g/l de CAP et CAG (rouge et vert)	145
68	Rendement optima d'élimination de mercure par adsorption sur 1g/l de charbon actif et par coagulation-floculation dans différents milieu de minéralisation, avec une dose d'adjuvant de 1g/l de CAP et CAG	145
69	Effet du temps d'agitation sur la rétention des ions de mercure Hg^{2+} sur charbon actif en poudre et en grains. [CAP] = 1g	149
70	du temps d'agitation sur la rétention des ions de mercure Hg^{2+} sur charbon actif en poudre et en grains. [CAG] = 1g	150
71	Présentation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de mercure sur CAP dans différents milieux de dilution, pH non ajusté, 5CAP = 1 g/l.	152
72	Présentation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de mercure sur CAG dans différents milieux de dilution, pH non ajusté, CAG = 1 g/l.	152
73	Présentation du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du mercure sur CAP et CAG, pH non ajusté, CAP = CAG = 1 g/l.	154
74	Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du mercure sur CAP, pH non ajusté, CAP = 1 g/l.	155
75	Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du mercure sur CAG, pH non ajusté, CAG = 1 g/l.	156
76	Effet de la variation de la dose de charbon actif en poudre : (A) Le rendement d'élimination et (B).La quantité adsorbée des ions Hg^{2+} , (pH non ajusté)	157
77	Effet de la variation de la dose de charbon actif en grain : (A) Le rendement d'élimination et (B) La quantité adsorbée des ions Hg^{2+} , (pH non ajusté)	157
78	Isotherme expérimentale d'adsorption du mercure en eaux résiduaires sur le charbon actif en poudre à pH non ajusté	159
79	Isotherme expérimentale d'adsorption du mercure en eaux résiduaires sur le charbon actif	159

	en grains à pH non ajusté	
80	Modèle des isothermes l'adsorption de mercure sur charbon actif en poudre par les équations de Langmuir et de Freundlich en eaux résiduaires (ERT et ERB).	161
81	Modèle des isothermes l'adsorption de mercure sur charbon actif en grains par les équations de Langmuir et de Freundlich en eaux résiduaires (ERT et ERB)	161
82	Modélisation des isothermes d'adsorption du mercure sur CAP et CAG par l'équation de Temkin ; [Hg ²⁺] de l'eau résiduaire, pH non ajusté. [CAP]= [CAG]=1 g/l	162
83	Effet du pH sur l'évolution du rendement et de la capacité d'adsorption du mercure dans les eaux résiduaires testées.([Hg ²⁺] des eaux résiduaires, CAP=1 g/l).	164
84	Effet du pH sur l'évolution du rendement et de la capacité d'adsorption du mercure dans les eaux résiduaires testées.([Hg ²⁺] des eaux résiduaires, CAG=1 g/l	164
85	Evolution du rendement d'élimination du mercure en fonction de la dose du sulfate d'aluminium dans les eaux résiduaires testées.	167
86	Evolution du pH en fonction de la dose du sulfate d'aluminium dans les eaux résiduaires testées	168
87	Evolution du pH en fonction de la dose du sulfate d'aluminium dans les eaux résiduaires testées	168
88	Effet du pH du milieu de traitement sur l'élimination du mercure par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium (SA) en eaux résiduaires testées	169
89	Effet de la dose de l'adjuvant de coagulation-floculation CAP sur le rendement d'élimination du mercure dans les eaux résiduaires testées, SA=200 mg/l (ERB) et 180mg/l (ERT) ; pH non ajusté	170
90	Effet de la dose de l'adjuvant de coagulation-floculation CAP sur le rendement d'élimination du mercure dans les eaux résiduaires testées, SA=200 mg/l (ERB) et 180mg/l (ERT) ; pH non ajusté	171
91	Comparaison entre les Rendements d'élimination de mercure par adsorption, par coagulation-floculation et par un couplage coagulation-floculation/adsorption ([SA]=200 ; 180 mg/l, en eau ERT et en eau ERB ; [CAP]=[CAG]=1g/l ; [Hg](ERB) =1.01 mg/l; [Hg](ERT) =1.82 mg/l.	173
92	Le résiduel en Hg ²⁺ après différents procédés de traitement	174

Liste des tableaux

N	Intitulé	page
1	Quelques utilisations des ETM dans la vie quotidienne	5
2	Valeurs limites maximales de la teneur en substances nocives des eaux usées autres que domestiques au moment de leur déversement dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration (décret 09/209).	11
3	Caractéristiques physico-chimiques du mercure et de ses principaux composés. (Thomassin J.F et al, 2003)	19
4	Teneur en mercure total dans des sols en mg/kg	21
5	Distinctions entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Chitour, 2004).	31
6	Différents équations d'autres isothermes	49
7	Différents adsorbants utilisés pour l'élimination du mercure	56
8	Constante de stabilité pour l'aluminium et le fer (Stumm et Morgan, 1962)	73
9	Caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution (non résiduaires)	88
10	Caractéristiques physico chimiques d'une eau usée industrielle testées	89
11	Les valeurs de l'étalonnage du dosage de mercure en eau distillée	90
12	Rendements maxima d'élimination des ions de mercure Hg ²⁺ sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de minéralisation variables. [Hg ²⁺]=10mg/l; [CAP] = [CAG]= 1g, pH 7± 0.1	100
13	les paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de l'Hg	102
14	Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du mercure sur CAP et CAG dans différents milieux de dilution	107
15	Paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du mercure	109
16	Constantes d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de mercure dans les différents milieux de dilution	119
17	Constantes d'adsorption de mercure des modèles Temkin dans les différents milieux de dilution	121
18	Comparaison des résiduels en mercure avec les valeurs maximales d'eau potable et de diversément après la coagulation-floculation C ₀ = 10 mg/l	133
19	pH et teneurs en aluminium résiduel pour l'élimination mercure aux rendements optimaux dans différents milieu de dilution, [Hg ²⁺]= 10 mg/l	135
20	Rendements maxima d'élimination des ions de mercure Hg ²⁺ sur charbon actif en poudre et en grains, [CAP] = [CAG]= 1g,	150
21	les paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du mercure en eaux résiduaires	153
22	Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du mercure sur CAP et CAG dans différents milieux de dilution	154
23	Paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption des ions Hg ²⁺ en eaux résiduaires de Biskra et de Tizi ouzou	156
24	Constantes d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de mercure dans des eaux résiduaires testées	162
25	Constantes d'adsorption des modèles Temkin de mercure des eaux résiduaires testées	163
26	Les valeurs du paramètre adimensionnel de Langmuir (RL) pour les eaux résiduaires testées	163
27	Rendement d'élimination des ions de mercure après la coagulation-floculation + adjuvant avec adjuvant.	171
28	Comparaison des résiduaires en mercure avec les valeurs maximales de diversément après un couplage coagulation-floculation/adsorption	172
29	Récapitulatif des rendements d'élimination de mercure par trois procédés étudiés	174

Liste des acronymes scientifiques

AgNO₃	Nitrate d'argent
Al₂(SO₄)₃	Sulfate d'aluminium
BET	Brunauer, Emmet, Teller
CA	Charbon actif
CAG	Charbon actif en grain
CAP	Charbon actif en poudre
Ce	Concentration à l'équilibre
Cl	Ions chlorures
Cond	Conductivité
D-R	Dubin-Radushkevich
DRX	Diffraction des rayons X
EDTA	Ethylène Diamine Tétra Acétique
ERB	Eau résiduaire de Biskra
ERT	Eau résiduaire de Tizi ousou
ETM	Eléments traces métalliques
HCl	Acide chlorhydrique
Hg	Mercure
IR	Infra-rouge
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
JORA	Journal officiel de la république Algérienne
LARHYSS	Laboratoire de recherche en hydraulique de surface et souterraine.
m	masse de matériaux adsorbant
MO	Matière organique
MOD	Matière organique dissoute
MON	Matière organique naturelle
N.T.U	Néphélométrie turbidity unites
NaOH	Soude (hydroxyde de sodium)
NO₂⁻	Nitrites
NO₃⁻	Nitrates
OMS	Organisation mondiale de la santé
pH	Potentiel hydrogène
pHi	pH isoélectrique
pHpzc	pH zéro charge
qe	quantité adsorbée à l'équilibre
qt	quantité adsorbée à l'instant t
R %	Rendement
SA	Sulfate d'aluminium
SAA	Spectrophotométrie d'absorption Atomique
SH	Substances Humiques

SO₄²⁻	Ions sulfates
TAC	Titre alcalimétrique complet
TH	Titre hydrotimétrique
THM	Trihalométhanes
x	quantité d'impuretés fixées (mg)
x/m	concentration dans la phase solide (mg/g)

Introduction générale

L'eau, cette denrée précieuse, rare et épuisable. Le stock d'eau douce planétaire existant est très faible si on le compare à la masse d'eau salée, selon les chiffres de l'Organisation des Nations Unies, plus de 2 milliards de personnes n'ont pas accès à l'eau potable et plus de 4,5 milliards de personnes ne disposent pas de services d'assainissement adéquats (*OMS et UNICEF, 2017*). Ce paradoxe que connaît le monde, d'un côté on manque d'eau et au même temps la terre est couverte aux deux tiers par les océans. C'est donc un problème de quantité insuffisante en eau douce par contre, il y a abondance en eau salée.

Les difficultés envisagées portent sur les insécurités ou crises liées à la sécheresse, au manque d'eau, aux crues, aux excès d'eau, et à la détérioration de la qualité de l'eau et des écosystèmes (*Labre et al, 2006*). Il ne s'agit pas moins d'appréhender les mécanismes complexes du cycle naturel de l'eau que d'évaluer les moyens de sauvegarder les ressources, d'en protéger la qualité, que de développer les technologies de contrôle et d'épuration les plus appropriées et les moins onéreuses et de lutter contre les gaspillages (*Lesage, 2009*).

Les activités industrielles sont une source importante de contamination de l'environnement. Les effluents d'eaux usées contenant des métaux lourds provenant du placage des métaux, de l'exploitation minière, du raffinage du pétrole, du traitement du caoutchouc, des stabilisateurs, etc. trouvent leur chemin vers les milieux aqueux. Les métaux présentant les niveaux de toxicité les plus élevés sont le plomb, le cadmium, le chrome (VI) et le mercure (*Rizzuti et al, 2015*).

Compte tenu des graves conséquences de la pollution par les eaux usées, il est essentiel d'élaborer des stratégies simples et économiques de traitement des eaux usées qui soient applicables et abordables pour les pays en développement, il existe un grand besoin de mettre au point des moyens appropriés d'élimination des métaux lourds, pour protéger les ressources en eau existantes en raison de l'industrialisation et de l'urbanisation rapides, et une éventuelle réutilisation des eaux épurées dans l'irrigation sous conditions et pour combler le déficit hydrique comme celui de notre pays.

En tant que l'un des contaminants les plus courants des métaux lourds, les ions de mercure dans l'eau potable proviennent de l'érosion des dépôts naturels, des rejets provenant de raffineries ou d'usines et les eaux de ruissellement des décharges ou des terres cultivées,

qui peut causer des lésions rénales à la suite d'une exposition prolongée (*Limei et al, 2015*). Le mercure est un contaminant qui est très toxique et qui s'accumule facilement dans les organismes (*Ghaedi et al, 2006 et Shokrollahi et al, 2009*).

Le mercure peut pénétrer dans le corps humain par inhalation de la vapeur de mercure sous forme de Hg^0 , en buvant l'eau potable sous forme de mercure inorganique, Hg^{2+} , et/ou par la consommation de poisson et les produits de poisson sous forme de méthyl-mercure CH_3Hg^+ dans les aliments (*Foo et al, 1998*).

En Algérie, malgré les investissements énormes consentis depuis 2000 par le secteur des ressources en eau, en réalisant des barrages et le recours au dessalement d'eau de mer (ressource non conventionnelle), l'Algérie reste un pays marqué par le stress hydrique. Il est de ce fait fort dépendant des aléas climatiques. Devant la rareté de la ressource en eau conventionnelle, l'Algérie ne peut plus permettre de tourner le dos à la possibilité de réutiliser les énormes quantités d'eaux usées rejetées dans la nature ou à la mer (*Hannachi et al, 20014*)

Dans ce contexte, l'objectif primordial de notre étude est d'observer l'incidence de la minéralisation sur l'élimination du mercure par deux procédés physico-chimiques et d'enregistrer les performances du charbon actif dans l'élimination des ions mercures par adsorption et le sulfate d'aluminium par le procédé coagulation-floculation. De même, un couplage des deux procédés adsorption/coagulation-floculation a été également réalisé.

Pour aboutir à notre objectif, le manuscrit est scindé en deux parties :

La première partie est une approche bibliographique formée de trois chapitres, le premier chapitre, nous a permis de faire une description générale sur les métaux lourds et de rétablir les connaissances sur la pollution des eaux par le mercure en insistant sur leurs effets néfastes vis-à-vis de la santé humaine et de l'environnement, ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques.

Les données bibliographiques cités dans le deuxième chapitre, nous a permis d'exposer une description sur le phénomène d'adsorption et de voir les différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur différents adsorbants, nous avons également présenté quelques travaux ayant pour objectif l'élimination du mercure par adsorption.

Le troisième et dernier chapitre de cette partie bibliographique sera consacré à une description générale sur la théorie de la coagulation-floculation, ainsi qu'aux travaux réalisés en solutions synthétiques sur l'élimination du mercure.

La seconde partie de notre travail a pour objectif de présenter l'étude expérimentale et composée de quatre chapitres.

Le premier chapitre permettra dans un premier temps, de donner une appréciation sur les caractéristiques physico-chimiques des eaux minéralisées et résiduaires testées et cela après la description générale de différentes méthodes et matériels utilisés dans les essais de notre étude à l'échelle du laboratoire.

Dans un second temps et dans le deuxième chapitre, notre étude sera consacrée à l'évaluation du rendement d'élimination des ions de mercure dans des milieux de dilutions différentes sur le charbon actif en poudre et en grains. Divers paramètres réactionnels ayant une influence sur les rendements de rétention des ions Hg^{2+} seront pris en compte tels que, le temps d'agitation, la masse de l'adsorbant (charbon actif en poudre et en grain), le pH du milieu et l'effet de la teneur initiale du mercure.

Le troisième chapitre de cette deuxième partie sera dédié plus spécifiquement au processus de coagulation floculation et son efficacité d'élimination des ions de mercure, dans des milieux de dilutions différentes et pour lesquels différents paramètres réactionnels ont été suivies (la dose optimale du coagulant, le pH, variation de la concentration initiale de mercure, variation de la masse de l'adjuvant (CAP et CAG).

Le quatrième et le dernier chapitre sera consacré à une application des deux procédés déjà étudiés sur deux eaux résiduaires, la première eau provient d'un rejet brut de l'unité ENIEM sise à la zone industrielle de la ville de Tizi ouzou et la deuxième eau provient de la zone industrielle de Biskra. Et pour achever la partie expérimentale, l'étude des deux procédés précités (adsorption et coagulation-floculation) permettra d'évaluer la pertinence d'un procédé hybride couplant coagulation-floculation et adsorption dans l'élimination du mercure des eaux résiduaires.

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude.

Partie Bibliographique

Chapitre 1
Généralité sur la pollution
par le mercure

1.1. Introduction

La pollution de l'eau par le déversement d'effluents contenant des métaux est devenue une préoccupation mondiale au cours des dernières décennies. Il est bien connu que certains métaux lourds sont nocifs et provoquent des effets toxiques sur les êtres humains et perturbent les milieux écologiques sains. Les métaux sont omniprésents dans les eaux de surface, toute fois leurs concentrations sont en général très faibles ce qui explique leur dénomination de « métaux traces » ou « éléments traces métalliques »(ETM) (*Matías, 2008*).

Dans notre pays, l'économie a connu une croissance remarquable, à l'égard des autres secteurs stratégiques, l'industrie a connu un véritable sursaut sur le plan économique, mais ce développement qui n'a pas été suivi d'un véritable système pour prendre en charge le processus de traitement des eaux résiduaires et de prêter main forte aux unités polluantes, a engendré une pollution dans les systèmes biologiques (*Djorfi et al, 2013*).

La pollution des eaux par les ETM en Algérie, est devenue un sujet de polémique, malgré l'existence d'un arrêté interministériel qui règlemente les normes des rejets industriels. Cette pollution si elle est pérenne, elle constituera un obstacle sur le processus de l'épuration biologique à cause de la présence de colorants, solvants etc...., ainsi que certains ions métalliques toxiques tel que le cadmium, le plomb, le mercure, le chrome etc...., et qui peuvent ensuite s'infiltrer dans les nappes phréatiques.

Parmi ces métaux on trouvera le mercure qui est l'un des premiers métaux connus et ses composés ont été utilisés tout au long de l'histoire de l'humanité (*Djorfi et al, 2013*).

Dans un objectif de suivre l'ampleur du risque de la pollution émise par les eaux résiduaires évacuées par les industries sans traitement préalables et d'évaluer les éventuelles conséquences sur les systèmes biologiques : eau, sol et plantes, notre présent chapitre a pour but d'élaborer un état de connaissances sur la pollution des eaux par le mercure, ainsi que ses caractéristiques physiques et chimiques et leurs impacts sur la santé publique et sur l'environnement.

1.2. Rappels généraux sur les métaux lourds

1.2.1. Définition des métaux lourds ou éléments traces métalliques (ETM)

La notion « d'Éléments Traces Métalliques » (ou ETM) est mal définie, néanmoins, celle-ci se substitue peu à peu à celle de « métaux lourds » (*Miquel, 2001*).

Certains auteurs (*Goullé et al, 2010 ; Mariana et al, 2007*) définissent les métaux lourds comme les éléments métalliques ayant une masse volumique supérieure à une certaine valeur (cette valeur minimale variant entre 4000 kg/m³ et 5000 kg/m³). Pour d'autres (*Marinussen et al, 1997 ; (Miquel, 2001).*) il s'agit de tous les éléments métalliques à partir de la quatrième période du tableau périodique des éléments. Par confusion, compte tenu du caractère potentiellement toxique de composés de certains des métaux lourds (mercure, plomb, cadmium en particulier), on inclut même parfois dans la catégorie des métaux lourds certains éléments toxiques comme l'arsenic (métalloïde), voire certains composés organiques. Il vaut mieux dans ce cas parler d'éléments traces.

Pour (*Sahraoui, 2015*), les métaux lourds sont des métaux ayant une densité > 5 g/cm³ ils peuvent se trouver dans l'air, dans l'eau et dans le sol. Les éléments traces métalliques ou métaux lourds sont les éléments métalliques dont la concentration dans la croûte terrestre est inférieure à 0,1%. Le tableau 1 présente quelques utilisations des ETM dans la vie quotidienne.

Tableau 1 : Quelques utilisations des ETM dans la vie quotidienne (*Sahraoui, 2015*)

Élément	Utilisation
Le fer (Fe)	Alliages, aciers, aciers inoxydables
le plomb (Pb)	Les batteries d'accumulateurs, les tuyauteries, les soudures, les peintures anticorrosion. Les grenailles de plomb des munitions de chasse et de ball-trap, perdues dans l'environnement
le mercure (Hg)	Pour de très nombreux usages dont les alliages dentaires et les piles électriques, Industrie du chlore et pesticide.
l'uranium (U)	Pour les quilles de certains bateaux, les munitions anti-blindage (uranium appauvri)
le chrome (Cr)	Comme pigment rouge et pour le chromage de pièces
le cuivre (Cu)	Le domaine de l'électronique ainsi que comme fongicide (sulfate de cuivre, notamment utilisé lors du traitement des vignes) ;
l'argent (Ag)	Bijouterie et l'argenterie, la photographie argentique, les miroirs, de nombreux usages industriels (en particulier électriques et électroniques), les monnaies et médailles ;
le zinc (Zn)	Galvanisation de l'acier, et pour des pièces moulées utilisées dans l'automobile ;
le titane (Ti)	En raison de son inertie chimique pour la construction de réacteurs chimiques, ou pour la confection de prothèses (prothèse de la hanche par exemple) ;
le nickel (Ni)	Les aciers inoxydables.

1.2.2. Origines des métaux lourds ou E.T.M

Il existe des sources distinctes pour les métaux lourds dans l'environnement. Ces sources peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. Ce chapitre donne une introduction générale aux différentes sources de métaux lourds telles que les roches magmatiques, sédimentaires et métamorphiques, l'altération et la formation des sols, le cycle des roches, l'origine des métaux lourds dans les eaux de surface et souterraines ainsi que dans l'atmosphère, et les sources anthropiques provenant d'activités humaines telles que la production industrielle et l'agriculture.

Quoi qu'il en soit, le développement de nos sociétés industrielles est très lié à la découverte et à l'utilisation de métaux. Ainsi, la consommation de métaux a augmenté de 300 % dans les cinquante dernières années et les relargages anthropogéniques d'éléments métalliques tels que le plomb (Pb), mercure (Hg), zinc (Zn), cadmium (Cd), cuivre (Cu) et chrome (Cr) ont été multipliés par trois, depuis le début de l'ère industrielle (*Rollin et al, 2006*).

1.2.2.1. Origines naturelles

Les roches et les sols sont les principales sources naturelles de métaux lourds dans l'environnement. Les roches primaires, appelées roches magmatiques ou ignées, se cristallisent à partir du magma lors du refroidissement. Le magma est défini comme un matériau rocheux en fusion provenant du manteau terrestre, qui peut être remonté à la surface par plusieurs processus géologiques tels que le volcanisme ou la tectonique des plaques (*Press, 1994*).

Selon (*Bradl, 2005*), le magma contient une grande variété d'éléments chimiques différents. Les métaux lourds sont inclus sous forme d'oligo-éléments dans le réseau cristallin des minéraux primaires, qui se forment pendant le refroidissement du magma. Ce processus est appelé substitution isomorphe, car les métaux lourds substituent d'autres atomes pendant la cristallisation. La plupart des métaux lourds se concentrent principalement dans le magma résiduel. Seuls quelques métaux lourds forment leur propre minéral ou forment un composant important d'un minéral principal.

(*Lisk, 1972*) et (*Aubert et al, 1971*) cités par (*Belabed, 2010*) ont déclaré d'une part, que les sédiments, réservoirs de métaux lourds, forment une partie intégrale dans le cycle de ces

éléments. D'autres parts, les teneurs en métaux lourds des sédiments varient dans le même sens que celles de la roche mère qui représente la source et la réserve. Ces teneurs dépendent également de l'influence de plusieurs processus intervenant dans la diagénèse des sédiments.

1.2.2.2. Origines anthropiques

La source majeure de contamination est d'origine anthropique. Si les métaux sont souvent indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), nombre d'entre eux peuvent s'avérer contaminants pour diverses formes de vie, lorsque leur concentration dépasse un seuil, lui-même fonction de l'état physico-chimique (spéciation) de l'élément considéré (*Belabed, 2010*).

Les métaux traces ou ETM sont présents dans toutes les parties de l'environnement, à la fois parce qu'ils sont naturellement présents (sources naturelles) ou parce que certaines activités de l'homme favorisent leur dispersion (source anthropique), ils peuvent être transportés par voie aqueuse par l'intermédiaire de l'eau, par voie éolienne via des aérosols. *Alloway et Ayres, (1997)* cité par (*Belabed, 2010*), ont confirmés que les matières en suspension ou les sédiments de fond des cours d'eau ; leurs concentrations est un paramètre important pour caractériser l'impact, toutefois il est très important de connaître la disponibilité de leurs concentrations dans le milieu vis-à-vis des organismes terrestres et aquatiques.

Dans ce contexte, nous pouvons dire que, les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes

Les sources anthropiques sont les suivantes (*Boukrah, 2008*):

- Activités pétrochimiques
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, (fours à ciment)
- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations)
- Incinération de déchets
- Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents)
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles

1.3. Impact des métaux lourds sur la contamination de l'environnement

1.3.1. Contamination des sols

Tous les sols contiennent naturellement des éléments traces métalliques. On parle de pollution des sols par un élément trace lorsque l'élément trace est présent à une dose constituant une menace pour l'activité biologique ou les fonctions du sol (*Bouvet, 2005*). Les contaminations diffuses, qui affectent les niveaux superficiels des sols, résultent de phénomènes naturels tels que les retombées atmosphériques d'aérosols d'origine volcanique, ou d'actions anthropiques intentionnelles ou non : poussières et dépôts atmosphériques, fertilisants minéraux (cuivre contenu dans les phosphates), pesticides, lisiers et fumiers, boues de stations d'épuration, activités minières, déchets industriels (bâtiments) ou urbains, transports. (*Boukrah, 2008*).

Au cours des averses pluvieuses ou lors de la pratique de l'irrigation, une partie de cette eau pénètre dans le sol et se dirige alors soit vers les racines des plantes, soit, par gravité, vers les nappes phréatiques. Au cours de ces transports, l'eau se charge en éléments en traces dissous (*Marcos, 2001*).

Selon (*Citeau, 2004*), cité par (*Boukrah, 2008*) un sol acide facilite la mobilisation. Les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques et les fleuves ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque pour la santé. Par contre un sol calcaire contribue à l'immobilisation de certains métaux (certains éléments réagissent différemment, notamment l'arsenic, plus mobile dans un sol calcaire).

Il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être relargués quand l'environnement est modifié. Au niveau des sols, les risques sont divers (transfert vers les nappes phréatiques, biodisponibilité, écotoxicité), et dépendent principalement de la spéciation (degré d'oxydation, mode de complexation avec les macromolécules organiques et les constituants minéraux du sol).

1.3.2. Contamination de l'air

Les métaux lourds se dispersent dans l'atmosphère et retombent ailleurs, après un transport sur de très longues distances. On estime qu'une particule de mercure dans l'atmosphère reste un an dans celui-ci, avant de retomber (*Miquel, 2001*).

Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes :

- Soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée ;
- Soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion.

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. Les métaux lourds sont transportés par des particules atmosphériques provenant de la combustion à haute température, de fusions métallurgiques, des véhicules.

Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition. Le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines.(*Veeresh, 2003*).

1.3.3. Contamination des eaux par les ETM

La présence de métaux dans l'environnement est un phénomène naturel, amplifié par certaines activités anthropiques notamment l'industrialisation (*Sigget al, 2000*).

La production et les émissions de polluants sont souvent dérivées des activités humaines, telles que l'agriculture (les fertilisants, pesticides et produits agrochimiques), l'industrie (les métaux lourds, les éléments traces et les composés organiques), l'urbanisme (agents pathogènes, substances organiques, métaux lourds et éléments traces contenus dans les eaux usées), le tourisme (détritus plastiques sur les côtes) (*Larno et al, 2001*).

Dans l'eau, les métaux sont présents sous forme hydratée (M^{2+}), complexée par des ligands organiques (acides fulviques et substances humiques) ou inorganiques ou sont adsorbés sur des particules (*Tessier et al, 1995*). Les cours d'eau pollués véhiculent des charges considérables de déchets liquides vers le milieu marin. En plus des apports provenant des installations industrielles et des agglomérations urbaines, les rivières peuvent parfois aussi transporter les fertilisants et les pesticides utilisés en agriculture. Ainsi, les rivières contribuent fortement au transport des polluants et à la pollution des nappes d'eaux et les sols.

En plus des eaux de pluies, les eaux résiduaires urbaines sont principalement d'origine domestique mais peuvent contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle d'extrême diversité.

Les eaux résiduaires d'origine industrielle ont généralement une composition plus spécifique et directement liée au type d'industrie considérée. Indépendamment de la charge de la pollution organique ou minérale, de leur caractère putrescible ou non, elles peuvent présenter des caractéristiques de toxicité propres liées aux produits chimiques transportés (*Rodier., 2009*).

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

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

Signalant qu'en Algérie les industries installées dans les zones industrielles déversent leurs déchets directement dans la mer, ou dans les cours d'eau, malgré que d'entre eux disposent de station d'épuration qui sont généralement hors service après quelques années de service faute d'entretien et de mains d'œuvres qualifiées. Les émissions atmosphériques provenant des industries projettent des polluants qui peuvent être transférés par voie atmosphérique vers les cours d'eaux ou les agglomérations (les rejets industriels peuvent contenir des métaux lourds (Cuivre, Cadmium, Nickel, Mercure, Plomb...etc.).

I.3.4. Normes Algériennes des rejets des eaux résiduaires

Tout déversement d'eaux usées autres que domestiques dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration est soumis à autorisation octroyée par l'administration chargée des ressources en eau. Pour ce faire, le décret 09/209 du 11 juin 2009 a fixé les Valeurs limites maximales de la teneur en substances nocives des eaux usées autres que domestiques au moment de leur déversement dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration. Le tableau 2 présente les valeurs limites maximales de la teneur en substances nocives des eaux usées autres que domestiques au

moment de leur déversement dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration (décret 09/209) (**JORA, 2009**).

Tableau 2 : Valeurs limites maximales de la teneur en substances nocives des eaux usées autres que domestiques au moment de leur déversement dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration (décret 09/209).

Parameters	Valeurs limites maximales (mg/l)	Parameters	Valeurs limites maximales (mg/l)
Azote global	150	Cadmium	0,1
Aluminium	5	Chlore	3
Argent	0,1	Chrome trivalent	2
Arsenic	0,1	Chrome hexavalent	0,1
Béryllium	0,05	Chromates	2
Cuivre	1	Cyanure	0,1
Cobalt	2	Fluorures	10
Etain	0,1	Hydrocarbures totaux	10
Fer	1	MES	600
Magnésium	300	Nickel	2
Mercure	0,01	Nitrites	0,1
Phosphore total	50	Plomb	0,5
Phénol	1	Sulfures	400
Sulfates	400	Zinc et composés	2

1.4. Pollution de l'eau par le mercure

1.4.1. Généralité sur le mercure

Pour les alchimistes de l'antiquité et du moyen-âge, le mercure est un élément extrêmement polyvalent, autant par ses propriétés physiques que par ses propriétés chimiques. Ces propriétés sont une des explications pour lesquelles le comportement et la propagation du mercure dans l'environnement sont complexes (*Berthelot, 1967*).

Dans le système des alchimistes, le mercure tenait une place centrale. L'utilisation la plus ancienne de Mercure remonte à 1500 av. J.-C. lorsqu'il était utilisé pour orner les tombes de l'Égypte ancienne. Probablement en raison de ses propriétés uniques, le mercure a été utilisé, étudié et apprécié par de nombreuses civilisations, y compris les Grecs, les Romains, les Chinois et les Mayas (*Berthelot, 1967*).

Pendant des siècles, les gens ont cru que le mercure possédait des propriétés curatives spéciales et, par conséquent, l'ont utilisé comme diurétique et analgésique, ainsi que dans les médicaments pour traiter diverses maladies, de la dépression à la syphilis. Il a été utilisé en cosmétique et comme matériau décoratif. Les alchimistes du Moyen Âge s'intéressaient particulièrement à la capacité du mercure à extraire l'or du minerai.

En Inde, ils ont utilisé un pot à mercure (figure 1), pour extraire le mercure du cinabre (sulfure de mercure II : HgS), ils en chauffent pendant 3 heures, parfois en présence de jus de citron ou de feuilles de nimba, et ils ont collecté le condensat de mercure à l'intérieur du couvercle refroidi par l'extérieur.

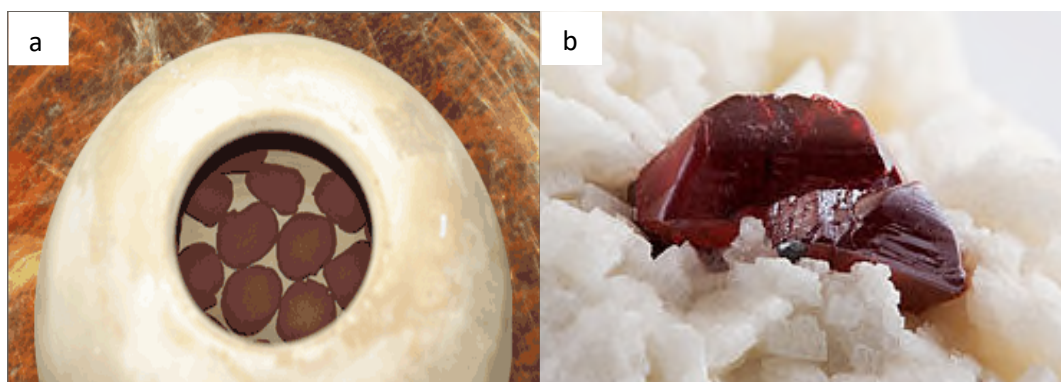


Figure 1 : (a) Un pot à mercure ; (b) Cinabre sur dolomite mine Chatian- Hunan, Chine

Dès le début, il est devenu évident que le mystérieux métal liquide était toxique pour les humains en raison de l'incidence élevée de la folie et de la mort dans les mines de mercure. Cela n'a cependant pas empêché l'expérimentation. L'utilisation du nitrate de mercure pour transformer la fourrure en feutre, souvent employé par les chapeliers des XVIII^e et XIX^e siècles, a donné naissance à l'expression « fou comme un chapelier » (*Guillerme, 2007*).

Entre 1554 et 1558, Bartolomé de Medina a mis au point le procédé de patio pour extraire l'argent des minerais à l'aide de mercure. Le processus de patio repose sur la capacité du mercure à s'amalguer avec l'argent. Soutenu par de grandes mines de mercure à Almaden, en Espagne, et à Huancavelica, au Pérou, le processus de patio a été essentiel à l'expansion rapide de la production d'argent en Espagne au cours des 17^e et 18^e siècles. Plus tard, pendant la ruée vers l'or de la Californie, des variations du processus de patio ont été utilisées pour extraire l'or (*Encyclopædia Britannica, 2011*).

Dans la seconde moitié du 20^e siècle, des recherches de plus en plus nombreuses ont commencé à établir une corrélation entre le ruissellement des déchets chimiques et la teneur en méthyl mercure des fruits de mer. L'attention a été attirée sur les effets du métal sur la santé humaine. Au cours des dernières années. La plus célèbre affaire sur le mercure remonte aux années cinquante du siècle passé (1950), lorsque commence à se répandre parmi les

habitants de la baie de Minamata, au Japon, une mystérieuse épidémie de troubles neurologiques graves, de malformations congénitales et de maladies neuro-développementales souvent fatales. Plus tard et en En 1959, le rôle du mercure contenu dans les poissons de la baie était démontré ; une usine de chlorure de vinyle vidangeait son déchet liquide, depuis plusieurs années, ses catalyseurs à base de mercure empoisonnant l'écosystème et, du même coup, les communautés de pêcheurs de cette région japonaise. Certaine source médiatique mentionnait des dizaines de milliers de victimes.

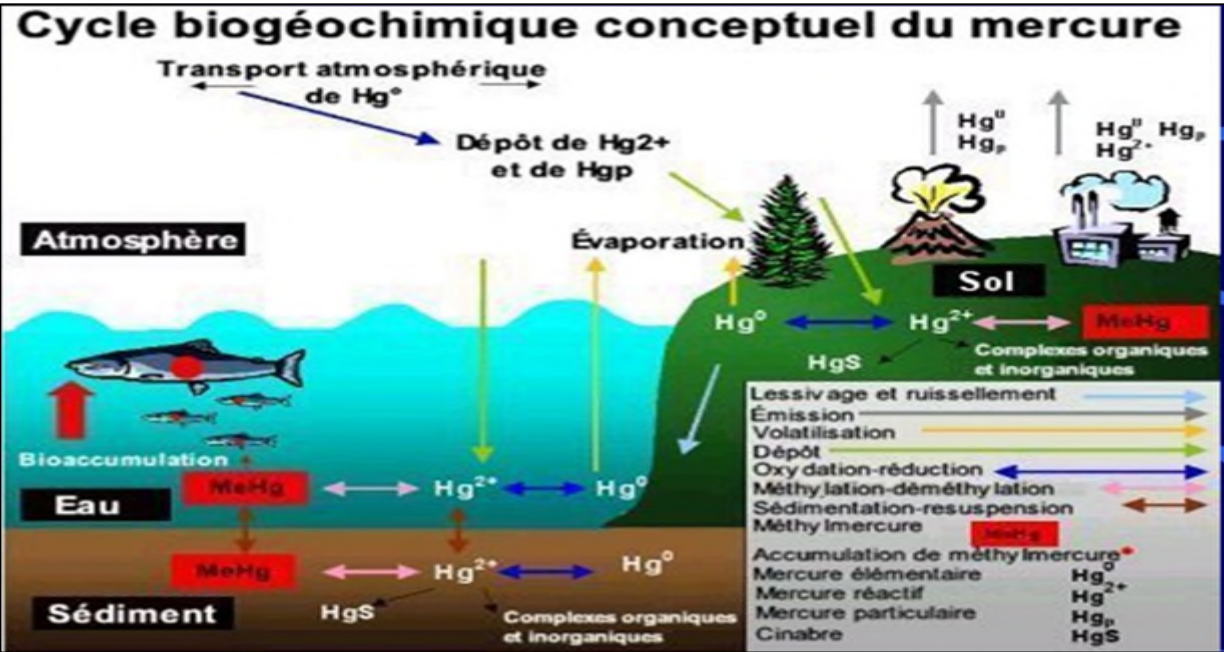
Au cours des dernières années, les États-Unis et l'Union européenne ont mis en place des règlements stricts sur la production, l'utilisation et l'élimination du mercure.

1.4.2. Sources de mercure

1.4.2.1. Sources naturelles

Le mercure est un élément naturel qui existe partout dans notre système solaire. Sur la Terre, les dépôts géologiques naturels de mercure se trouvent généralement sous forme de sulfure de mercure (HgS). La teneur en mercure dans ce minerai peut atteindre 86 %. Les concentrations de mercure dans le granite peuvent atteindre 0,2 partie par million (ppm) et on peut trouver des concentrations de moins de 0,1 ppm dans d'autres roches crustales. Divers processus naturels, notamment les éruptions volcaniques, l'altération des roches et les cheminées sous-marines peuvent libérer du mercure de la croûte terrestre dans les cours d'eau, les sols et l'atmosphère.

Une fois que le mercure est libéré dans la biosphère, il peut s'intégrer dans le cycle biogéochimique ou peut être transporté dans l'atmosphère sur de longues distances. Au fur et à mesure que le mercure s'intègre à la biosphère, des émissions mesurables sont attribuables à la végétation, aux feux de forêt, aux cours d'eau, aux cristaux de sels marins et aux sols. Bien que les émissions naturelles se produisent principalement sous forme de vapeurs de mercure élémentaire (Hg⁰), des particules et des vapeurs d'oxydes, de sulfures, d'halogénures ainsi que des vapeurs de méthylmercure peuvent également être émises (Nriagu, 1989 ; Thomassin et al., 2003). La figure 2 présente le biogéochimique conceptuel du mercure.



La figure 2 : Le cycle biogéochimique conceptuel du mercure (source :Gouvernement du Canada.2013)

Les chercheurs (Pirrone et al, 2010 ; Fuet al, 2012) estiment que les émissions naturelles de mercure dans l'atmosphère à l'échelle de la planète sont issues majoritairement des océans (52%), des feux de biomasse (13%) suivi des zones désertiques, métallifères et non-végétalisées (10%). A l'échelle de la chine, des calculs de modélisation ont estimé que les émissions issues des surfaces naturelles étaient de l'ordre de 462 T en 2001.

1.4.2.2. Sources anthropiques

Les sources ponctuelles anthropiques sont par ordre d'importance :

- La combustion des hydrocarbures fossiles, en particulier le charbon, l'incinération d'ordures ménagères, hospitalières et les procédés industriels (fabrication de la soude caustique, métallurgie non ferreuse, etc.) (Cossa et Ficht, 1999).
- La production de métaux, l'extraction de minerais et les procédés à haute température. Il est également utilisé dans l'extraction de l'or.
- Les sources diffuses sont nombreuses : tubes fluorescents, piles, thermomètres, peintures, gaz d'échappement des véhicules, décharges d'ordures, certains dépôts d'armes, sols contaminés et certaines exploitations de gaz naturel (Cossa et Ficht, 1999 ; Belabed, 2010).

- Les émissions anthropiques mondiales de mercure dans l'air sont estimées à environ 2000 t/an (*Pirrone et al, 1996 ; Pacyna et Pacyna, 2002*). L'incertitude associée à ces estimations est de l'ordre de 25-30%. Les combustions représentent à elles seules plus des $\frac{3}{4}$ des émissions globales. Selon la nature des combustibles ou des processus de combustions, les formes élémentaires et divalentes du mercure pourront être émises.

Signalant d'une part que, les émissions atmosphériques de mercure dues à l'activité humaine ont augmenté d'environ 4,5 fois depuis le début du siècle dernier (*Mason et al, 1994 ; Belabed, 2010*) et plus des deux tiers de la production du mercure ont été effectués au cours du vingtième siècle. Selon (*Fitzgerald et Watras, 1989*), environ 30 à 40 % des émissions totales annuelles de mercure dans l'atmosphère sont d'origine anthropique. D'autre part, les principales sources polluantes par le mercure sont les effluents des industries du chlore, du papier, du raffinage du pétrole, de l'électricité, de la transformation du caoutchouc, de la tannerie et des engrais (*Baeyens et al, 1996*).

1.4.3. Propriétés physicochimiques et usages du mercure

1.4.3. 1. Propriétés physiques

a) Mercure solide

Il se présente sous la forme d'un solide blanc, malléable, et possède un point de fusion à $-38,87^{\circ}\text{C}$.; cette valeur correspond, en fait, à son point de congélation et il bout vers 357°C . Le mercure possède huit isotopes naturels : sept stables, de nombres de masse 202 (29,86 p. 100), 200 (23,10 p. 100), 199 (16,87 p. 100), 201 (13,18 p. 100), 198 (9,97 p. 100), 204 (6,87 p. 100), 196 (0,15 p. 100), et un radioactif secondaire (*David, 2009*).

b) Mercure liquide

Le mercure est le seul métal qui se présente sous une forme liquide à température ordinaire. Il est alors très mobile et d'une couleur argentée, très brillante, ce qui lui a valu le surnom de "vif argent". Il est légèrement volatil à température ambiante. La figure 3 présente le mercure liquide à température ambiante (*Goldwater, 1957*).

De tous les liquides, c'est celui qui possède la densité la plus élevée ($13,54\text{ g/cm}^3$ à 20°C). Sa conductivité électrique est très élevée. Cette propriété associée à son point de fusion bas a permis son utilisation pour le procédé d'électrolyse du chlorure de sodium lors de la

production de la soude caustique (hydroxyde de sodium) et de chlore. Sa conductivité thermique élevée a aussi permis son utilisation comme agent de transfert de la chaleur dans certains processus industriels.

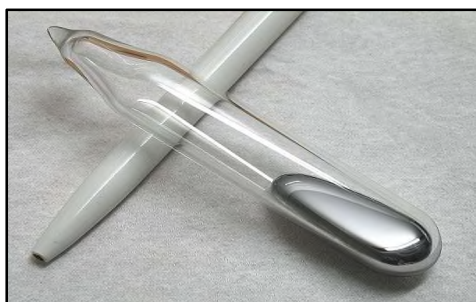


Figure 3: Le mercure est le seul métal liquide à température ambiante

1.4.3.2. Propriétés chimiques

Le mercure métal Hg^0 possède un nombre atomique de 80 et un poids atomique de 200.59.

Il fournit (David, 2009; Liang, 2010):

- ✓ Des ions mercureux : Hg^+ - Hg^+ ou Hg_2^{2+}
- ✓ Et des ions mercuriques: Hg^{++}
- Il correspond respectivement à des composés mercureux : $\text{Hg}_2 \text{X}_2$ (Hg_2Cl_2 , Hg_2SO_4 . . .) et à des composés mercuriques: Hg X_2 (HgS , HgCl_2 . . .).
- Il donne des dérivés organométalliques : R-Hg-R , très réactifs, et des dérivés mixtes : R-Hg-X , selon le procédé dit de mercuration.
- Le mercure s'oxyde lentement à l'air.
- Il est insoluble dans l'eau, les solvants habituels, et les alcalins.
- Le mercure métallique n'est pas oxydé à l'air sec. En présence d'humidité, le mercure subit une oxydation. Les oxydes formés sont Hg_2O à température ambiante,
- Il n'est pas attaqué par les acides chlorhydrique et sulfurique dilués, mais se dissout dans l'acide nitrique dilué et chaud, et dans l'acide sulfurique concentré.
- Une des particularités du mercure est celle de former, avec les autres métaux, des alliages spécifiquement appelés amalgames.

Ces amalgames sont obtenus par dissolution des métaux (notamment l'or et l'argent) dans le mercure, parfois à la température ordinaire, ce qui en fait une utilisation de choix dans la récupération industrielle d'autres métaux, et surtout des métaux précieux.

Il est annoté que ces amalgames se décomposent facilement sous l'influence de la chaleur, donnant du mercure et le métal constituant. Et que le mercure ne forme pas d'amalgame avec le platine et le fer, d'où l'utilisation de ce dernier comme contenant pour le mercure.

1.4.3.2.1. Stabilité des composés du mercure dans l'eau

Le diagramme potentiel-pH (également appelé diagramme de Pourbaix) du mercure, permet de visualiser les différents domaines de prédominance ou d'existence de chaque espèce en solution aqueuse. Ce diagramme nous indique à titre d'exemple qu'il est nécessaire d'avoir une solution dont le pH est inférieur à 1,8 pour éviter de former le précipité HgO (degré d'oxydation +II).

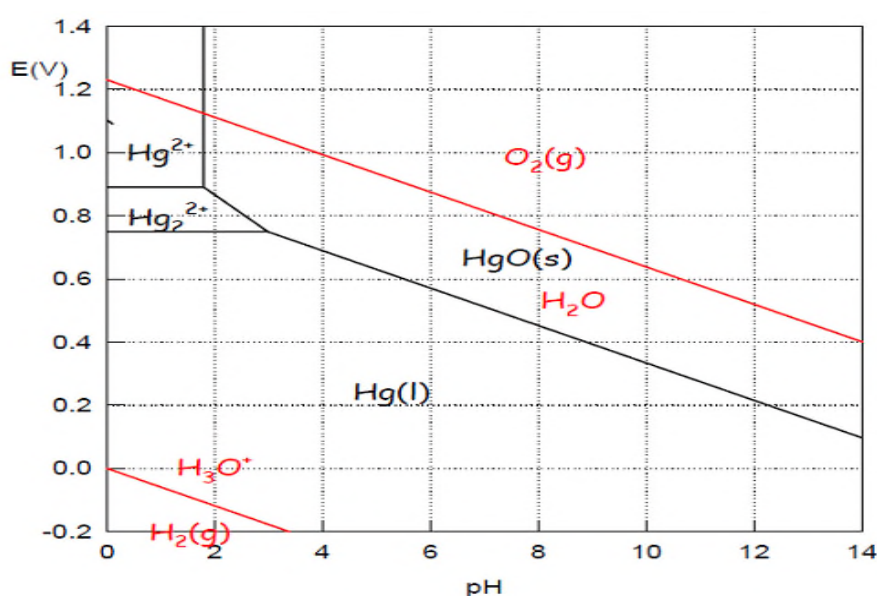


Figure 04 : Diagramme potentiel – pH du mercure

([Hg] = 0,1 mol.L⁻¹) (Rémi, 2013)

1.4.3.2.2. Spéciation en phase aqueuse

Le mercure existe sous les trois valences : 0, +1 et +2. La forme élémentaire gazeuse (Hg⁰) est l'espèce prépondérante dans l'atmosphère. Les dérivés mercureux (Hg₂²⁺) et mercuriques (Hg²⁺) forment des complexes inorganiques et organiques avec les autres éléments. On les trouve dans les sols, les milieux aqueux (eaux douces, océans, neige), etc.

Des réactions d’oxydoréductions sont à l’origine des conversions entre les espèces inorganiques de degrés d’oxydation 0, 1 et 2. En outre, des processus biologiques sont susceptibles de transformer les composés inorganiques en dérivés organiques : le méthylmercure et le diméthylmercure (CH_3Hg^+ et $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$). Ces derniers se caractérisent par la présence d’une liaison covalente carbone-mercure. Ces conversions entre espèces sont schématisées sur la figure (*Fain et al, 2003*)

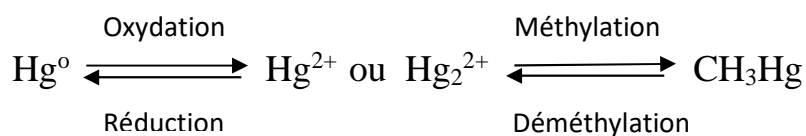


Figure 05 : Principales voies de transformations chimiques et biologiques du mercure dans l’environnement d’après (*Poissant et al, 2002*)

Le mercure possède également d’autres propriétés uniques : une forte tension superficielle le mercure ne « mouille » pas le verre, une faible résistance électrique, un coefficient de dilatation élevé et la capacité de se combiner avec les métaux dits nobles (or, argent, platine et palladium) pour former des amalgames (*Fain et al, 2003*)

À température ordinaire et à sec, le mercure n’est pas oxydé par l’air, mais en présence de traces de vapeur d’eau, l’oxydation peut se produire lentement. Elle peut être accélérée par des impuretés métalliques ou des radiations. Le soufre et les halogènes se combinent facilement au mercure à température ordinaire (*Thomassin et al, 2003*). Le tableau 3 présente quelques caractéristiques physico-chimiques du mercure et de ses principaux composés

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques du mercure et de ses principaux composés.
(Thomassin et al, 2003)

	Mercure	Oxyde mercurique	Chlorure mercurique	Chlorure mercurieux calomel	Sulfure mercurique	Sulfate mercurique	Chlorure de méthylmercure	Diméthylmercure
Formule	Hg	HgO	HgCl ₂	Hg ₂ Cl ₂	HgS	HgSO ₄	CH ₃ HgCl	C ₂ H ₆ Hg
Masse molaire	200.59	216.61	271.52	472.09	232.65	296.68	251.1	230.66
Point de fusion	- 38.9 °C	Décompose 500 °C	276 °C	Sublimation à 385 °C	Sublimation à 580 °C	Décompose avant 550 °C		
Point d'ébullition à Patm.	356.6 °C		302 °C		584			
Densité t/m ³	13.55	11.14	5.4	7.15	8.1	6.47	4.06	3.19
Densité de vapeur (air = 1)	6.93		9.8		5.39			
Tension de vapeur (en Pa)	0.16 à 20 °C 1.69 à 50 °C 11.84 à 80 °C	9,2 ^E -12 à 20 °C 12 000 à 360 °C	13 à 100 °C 347 à 150 °C 3200 à 200 °C	0,009			1,76 à 20 °C	8,3 ^E +03 à 20 °C
CteHenry/ Volatilité H = Pa m ³ /Mol	729	3,76 ^E -11	3,69 ^E -5				1,90 ^E -05	646
Hydro-solubilité à 20 °C à 100 °C	0.02 mg/L 0.6 mg/L	52 mg/L 410 mg/l	66 g/L 584 g/l	2 mg/L	0.01 mg/L	Hydrolysé	0,1 g/l	1 g/L

1.5. Effets du mercure sur l'environnement et sur la santé humaine

Rappelant que, le mercure est un métal présent naturellement dans l'environnement. Il pénètre dans l'environnement lors de la rupture naturelle des minéraux dans les roches et le sol exposé au vent et à l'eau. La dispersion de mercure provenant de sources naturelles est restée à peu près la même au cours des ans. Pourtant la concentration en mercure dans l'environnement ne cesse d'augmenter, ceci est à attribuer à l'activité humaine.

La plupart du mercure rejeté par les activités humaines est rejeté dans l'air, lors de la combustion de combustibles fossiles, de l'exploitation minière, la fonderie, et la combustion des déchets solides. Certaines activités rejettent du mercure directement dans le sol ou dans l'eau, par exemple l'application de fertilisants agricoles et les rejets d'eaux usées industrielles. Tout le mercure rejeté dans l'environnement finit finalement dans les sols ou les eaux de surface.

1.5.1. Effets du mercure sur l'environnement

1.5.1.1. Contamination du sol par le mercure

Le mercure déversé au sol est rapidement immobilisé. Il est fixé par les oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse et par la matière organique. Il se lie avec la matière organique sous forme de complexes organiques très stables.

Les principaux facteurs influençant les spéciations et le comportement du mercure dans les sols sont : le pH, la concentration de matière organique, le potentiel redox, la capacité d'échange cationique, la concentration en chlorures, l'aération, la composition minéralogique du sol et la texture du sol (*Thomassin et al, 2003*).

Le sol contient du mercure issu de la roche-mère sur laquelle il s'est formé. Par conséquent, le sol sera d'autant plus riche en mercure que la roche-mère l'est également. Ainsi, des sols formés sur des sables quartzeux renferment de faibles quantités de mercure, alors que ceux qui se sont formés sur des schistes sont plus riches. (*Barbier et Piantone, 2001*). La figure 6 présente le ratio de mercure dans la couche arable par rapport au sous-sol en Europe.

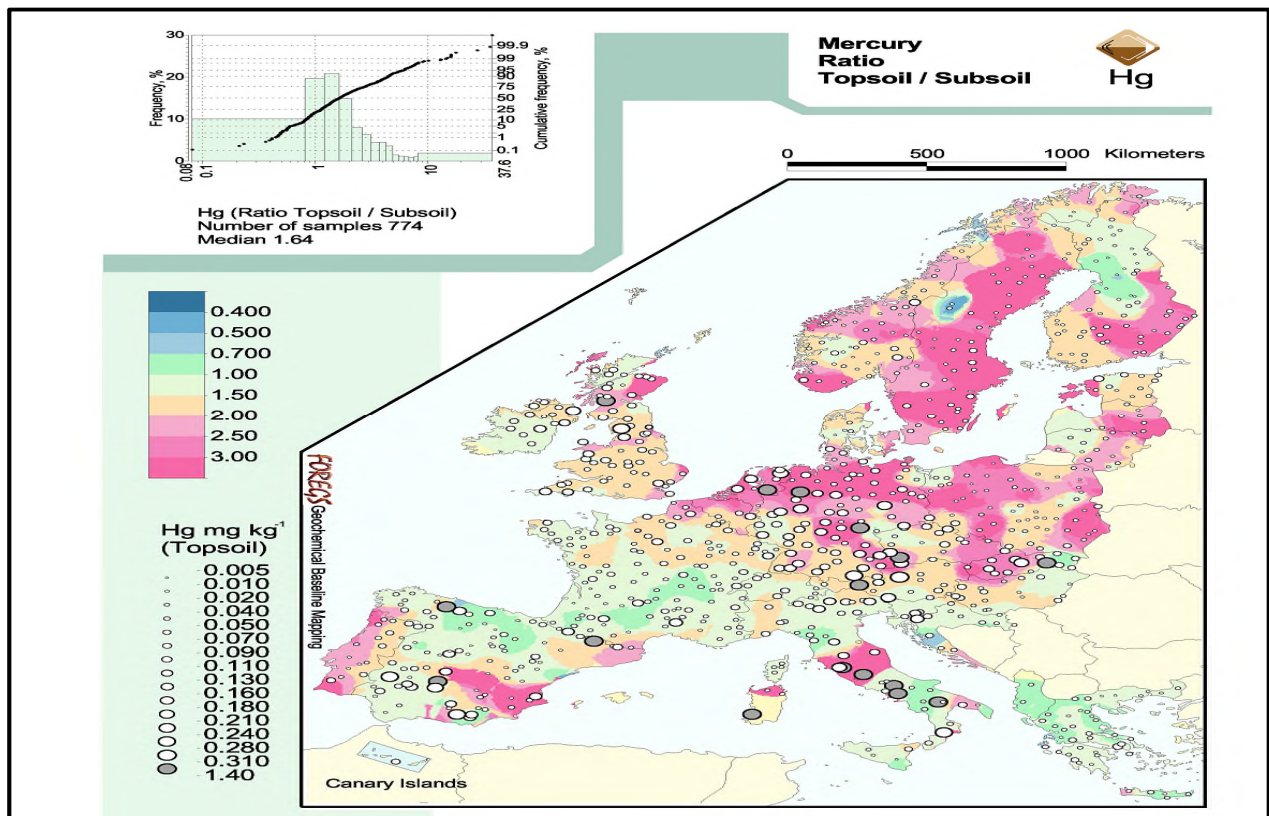


Figure 6: Le ratio de mercure dans la couche arable par rapport au sous-sol en Europe

D'après la figure 6, le ratio moyen terre arable/sous-sol est de 1,66 pour le Hg. Cela indique probablement une contamination anthropique majeure par le mercure en Europe, mais une affinité naturelle du mercure pour la matière organique (plus abondante dans la couche arable) peut être en partie responsable.

Les principaux minéraux porteurs de mercure sont le calomel, le cinabre, le corderoite, le livingstonite et le métacinabre. Ils ont fait l'objet d'une extraction minière afin de produire du mercure.

Dans ce contexte l'apport anthropique direct sur les sols provient aussi de certaines techniques agricoles : l'utilisation de fertilisants, de fongicides et/ou l'épandage de boues de stations d'épuration ou de compost de déchets.

De ce fait, l'épandage des déchets : les composts d'ordures ménagères et les boues résiduelles de stations d'épuration utilisés comme amendements organiques fertilisants représentent une source reconnue de mercure dans les sols agricoles. Le tableau 4 présente quelques teneurs en mercure dans des sols industriels qui supportent des installations utilisant ou traitant des produits contenant du mercure. Il apparaît clairement que les sites de récupération de mercure sont les plus polluants des sols (Tableau 4) (*Thomassin et al, 2003*).

Tableau 4 : Teneur en mercure total dans des sols en mg/kg

Profondeur (cm)	Cl ² et cathode Hg	Atelier de récupération de Hg	Production de PVC	Incinérateurs
Horizons	gamme moy	gamme moy	gamme moy	gamme moy
0 - 20	4,09 - 165,5 40,0	410,1 - 821,0 557,0	21,28 - 830,5 261,6	5,97 - 3663,0 161,5
40 - 60	2,04 - 49,18 9,83	10,57 - 13,36 12,36	0,67 - 44,53 9,13	37,86 - 133,2 37,86
90 - 110	0,40 - 13,15 4,95	1,36 - 47,75 18,55	0,28 - 7,26 2,23	1,94 - 45,57 12,18
140 - 160	0,48 - 7,36 2,60	1,47 - 6,55 3,28	0,25 - 1,32 0,93	0,55 - 13,98 4,90

1.5.1.2. Contamination de l'eau par le mercure

Le mercure se trouve dans l'eau naturelle sous plusieurs formes, y compris le mercure élémentaire (Hg^0), qui est rare dans les eaux non polluées, le mercure ionique (Hg^+ et Hg^{2+}) et le mercure (Hg) méthylé (CH_3Hg^+ , CH_3Hg). Il est de plus en plus évident que les matières organiques naturelles forment de forts complexes avec le mercure, par l'intermédiaire de groupes fonctionnels sulfurés, qui influencent la concentration, la spéciation et la

bioaccessibilité subséquente du mercure dans l'environnement du milieu aquatique. (*Mahalingam 2004*).

Par ailleurs, c'est le mercure divalent, complexé ou non par des espèces organiques, est la forme la plus fréquemment rencontrée dans les eaux. En milieux aqueux, deux réactions chimiques essentielles sont en compétition : la réduction et la méthylation. La première favorise le recyclage atmosphérique, la seconde la bioaccumulation. C'est la réduction ou la méthylation du Hg^{2+} dans les systèmes aquatiques qui vont donc modifier son comportement et déterminer sa mobilité, sa biodisponibilité et sa toxicité.

Les concentrations de mercure dans les eaux de surface sont généralement très faibles, généralement $<0,1 \mu g \text{ l}^{-1}$. Les minéraux de mercure, comme le cinabre et le métacinnabre, sont insolubles dans des conditions normales, le mercure métallique ne réagira pas directement avec l'eau du ruisseau.

Cependant, ce comportement apparemment inerte peut être préoccupant, car les déversements de mercure métallique peuvent persister dans les sédiments du cours d'eau pendant de nombreuses années et peuvent encore être mobilisés, mais en importantes quantités, par méthylation microbienne dans des conditions favorables (*Mahalingam 2004*).

Par contre, les eaux de surface acides peuvent contenir une quantité significative de mercure. Lorsque le pH est entre 5 et 7 les concentrations en mercure de l'eau augmentent car on mobilise le mercure du sol. Une fois que le mercure a atteint les eaux de surface ou les sols, les micro-organismes peuvent le transformer en méthyl de mercure, une substance qui peut être absorbée rapidement par la plupart des organismes et dont on sait qu'elle cause des dommages aux nerfs. Les poissons sont des organismes qui absorbent des quantités importantes de méthyle de mercure des eaux de surfaces tous les jours. Par conséquent le méthyl de mercure peut s'accumuler dans les poissons et les chaînes alimentaires auxquelles ils appartiennent. Les effets du mercure sur les animaux sont des problèmes aux reins, une perturbation de l'estomac, des problèmes aux intestins, des échecs de reproductions ou une altération de l'ADN.

1.5.2. Effet du mercure sur la santé humaine

Les effets sur la santé de l'exposition au mercure dépendent de la forme chimique dans laquelle l'élément se trouve (élémentaire, inorganique ou organique), de la voie d'exposition

(inhalation, ingestion ou contact cutané) et du niveau d'exposition. Les vapeurs de mercure élémentaire liquide et le méthylmercure sont absorbés plus facilement que les sels de mercure inorganique et peuvent, de ce fait, être plus nocifs. Il importe de réduire, dans la mesure du possible, son exposition à toute forme de mercure (**Santé canada, 2009 ; Rémi, 2013**).

- **De vapeur de mercure** : il est alors principalement introduit dans l'organisme par les voies respiratoires. La vapeur est facilement produite par évaporation d'une surface libre de mercure liquide, sa tension de vapeur étant, à 20°C, de $2,4 \cdot 10^{-6}$ atm. Sous cette forme, liposoluble, il est *neurotoxique*, avec atteinte sur le cerveau. Cette forme d'intoxication, lorsqu'elle est massive donne *l'hydrargyrisme*. En conséquence, la valeur limite d'exposition est de 50 µg d'Hg/m³ d'air afin que la teneur limite de 100 µg d'Hg/l de sang ne soit pas dépassée.
- De même, les vapeurs monoatomiques de mercure diffusent à travers les poumons et pénètrent ainsi dans le sang et dans le cerveau. La vapeur aspirée est retenue à environ 80% dans l'organisme. Les conséquences en sont des détériorations sérieuses du système nerveux central (**Rémi, 2013**).
- **De sels de mercure avec présence d'ions Hg⁺ ou Hg²⁺**. La principale voie d'introduction dans l'organisme est alors la voie digestive, les sels de mercure sont des poisons violents. Ces sels une fois ingérés sont retenus dans l'organisme à hauteur de 10%. L'absorption d'une grande quantité de sels de Hg²⁺ provoque des brûlures de la cavité buccale, du pharynx et de l'œsophage accompagnés de nausées et de vomissements. Une absorption en plus petites quantités mais régulières provoque une polyurie chez l'adulte et une acrodynie chez l'enfant qui regroupe un ensemble de symptômes tels que l'irritabilité, l'insomnie, la photosensibilité et des rougeurs (**Reichl, 2010**).
- **Mercuré élémentaire** : Les effets sur la santé du mercure élémentaire dépendent de la durée et du type d'exposition. Si, par exemple, une personne avalait du mercure élémentaire liquide provenant d'un thermomètre brisé, l'absorption par le corps serait limitée. En revanche, l'inhalation des vapeurs de mercure émanant de ce thermomètre brisé faciliterait l'absorption et pourrait occasionner des problèmes de santé. Des concentrations élevées de vapeur de mercure peuvent causer des lésions à la bouche, aux voies respiratoires et aux poumons et sont susceptibles de provoquer la mort par

insuffisance respiratoire. L'exposition à long terme à de faibles concentrations peut provoquer des symptômes analogues à ceux provoqués par le méthylmercure.

- **Composés inorganiques du mercure :** Le mercure inorganique peut provoquer de l'insuffisance rénale et des lésions gastro-intestinales. Les sels de mercure sont irritants et peuvent provoquer des cloques et des ulcères sur les lèvres et la langue. Les éruptions cutanées, la transpiration excessive, l'irritabilité, la fibrillation musculaire, la faiblesse et l'hypertension artérielle sont autant de symptômes de l'exposition à des niveaux élevés.
- **Composés organiques du mercure (comme le méthylmercure) :** Le mercure peut se transformer dans l'environnement. Le méthylmercure tend à s'accumuler, jusqu'à un certain point, dans tous les poissons, mais plus particulièrement dans les prédateurs susmentionnés. L'absorption du méthylmercure se fait d'abord par le tube digestif pour ensuite se répandre dans le reste du corps. L'élément toxique pénètre facilement dans le cerveau, où il peut demeurer pendant une longue période. Chez la femme enceinte, il peut traverser le placenta et s'accumuler dans le cerveau et les tissus du fœtus. L'enfant peut également être contaminé au méthylmercure par ingestion de lait maternel. Le système nerveux en développement d'un enfant est particulièrement sensible au méthylmercure. Les effets varient selon le niveau d'exposition ; ils peuvent se manifester par une baisse de la mesure de l'intelligence (QI), des retards moteurs et verbaux, un manque de coordination, des problèmes de cécité ou encore des crises d'épilepsie. Chez les adultes, les effets d'une exposition importante se remarquent par des changements de personnalité, des tremblements, des troubles visuels, des problèmes de surdité, la perte de coordination musculaire et de sensation, des troubles de la mémoire, des déficiences intellectuelles et même le décès.

Il est important de marquer dans les environnements terrestres et aquatiques, le mercure inorganique (Hg^{2+}) peut être transformé, dans certaines conditions physico-chimiques, en méthylmercure (CH_3Hg^+ , mercure organique) par un processus de méthylation, principalement initié par des bactéries sulfato-réductrices. Donc, le méthylmercure, liposoluble, qui peut donc franchir les membranes cellulaires et s'accumuler dans la chaîne alimentaire : du plancton, aux poissons puis à l'homme. Il est estimé que 5 % du mercure apporté annuellement dans la Méditerranée se retrouve dans les poissons. La figure 7 le cycle du mercure dans l'environnement (CNRS, 2010)

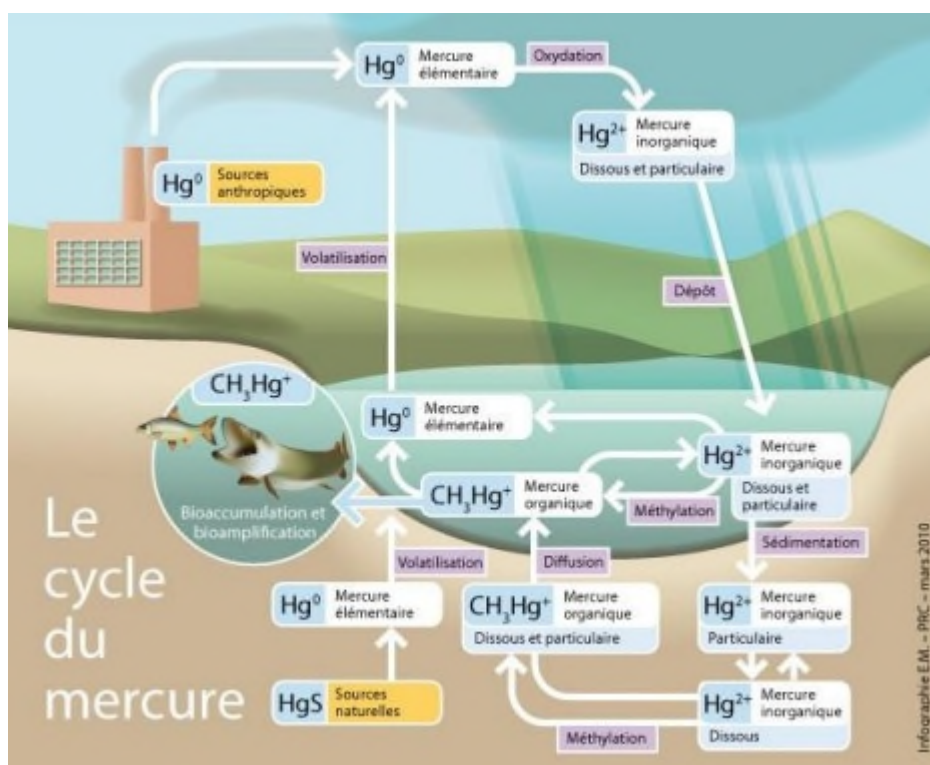


Figure 7 : Cycle du mercure dans l'environnement, source : (CNRS, 2010)

Rajoutons que le rapport du *CNRS (2010)* sur la prévention du risque chimique ont constaté que le cycle du mercure dans l'environnement est assez complexe, Il fait intervenir d'une part, de nombreuses espèces chimiques aussi bien inorganiques qu'organiques, et d'autre part, des équilibres gouvernés par de nombreuses variables, acidité, état redox, température, luminosité, concentration relative des espèces dissoutes, activité bactérienne. Plusieurs espèces chimiques du mercure coexistent dans l'environnement (spéciation) : l'espèce élémentaire gazeuse (Hg^0), une variété d'espèces divalentes inorganiques (Hg^{2+}) des espèces organo-mercurielles, dont le méthylmercure (CH_3Hg^+), extrêmement toxique.

Le méthylmercure est la forme chimique du mercure la plus toxique. Il possède la capacité de s'accumuler dans les tissus des organismes vivants (bioaccumulation) et de se concentrer le long des différents maillons de la chaîne alimentaire (bioamplification). Les concentrations en méthylmercure sont les plus importantes chez les espèces de plus grande taille et les prédateurs, dont se nourrissent l'homme et d'autres animaux. La consommation de poissons est la principale source d'exposition au mercure dans la population générale (*Lauwerys et al, 2007*).

Cependant, signalant que dans le cas de l'intoxication de la baie de Minamata au Japon, des rejets de méthylmercure ont été accumulés par les poissons consommés par les habitants de la baie (en 1956 : 549 victimes, en 1965 : 119 victimes et au total 1200 morts). Le mercure, sous forme d'oxyde, était utilisé par l'usine Chisso comme catalyseur dans la production d'acétaldéhyde. Au total, entre 1932 et 1968, 81 tonne de mercure ont été rejetées dans la baie.

1.6. Réduire les risques

Une étude a été également réalisée par la *Santé Canada en (2009)* sur *le mercure et la santé humaine*, dans cette étude les responsables de la Santé Canada expose comment en réduit les risques de la toxicité du mercure. De ce fait, ils ont enregistré les recommandations suivantes :

- ❖ Le mercure élémentaire contenu dans les amalgames dentaires ne constitue généralement pas un risque pour la santé. Il existe, cependant, un petit nombre de gens qui affichent une hypersensibilité au mercure. Bien que les responsables de Santé Canada ne recommandent pas le remplacement des amalgames dentaires au mercure, ils suggèrent toutefois l'utilisation de produits exempts de mercure lorsqu'une obturation doit être réparée.
- ❖ Les femmes enceintes, les personnes allergiques au mercure et celles qui souffrent de malaises rénaux devraient éviter les amalgames au mercure. Dans la mesure du possible, il faudrait aussi éviter de les faire extraire durant la grossesse en raison du risque d'exposition aux vapeurs de mercure. S'il y a lieu, les obturations sur la première dentition des petits devraient être faites avec des matériaux qui ne contiennent pas de mercure.
- ❖ Il est recommandé de suivre les conseils de Santé Canada en matière de consommation de poisson pour profiter pleinement des bienfaits de cet aliment tout en contrôlant l'exposition au mercure. Les poissons prédateurs comme le requin, l'espadon, le thon frais ou surgelé, le voilier et l'hoplostète orange enregistrent toutefois des niveaux de mercure plus élevés que les autres espèces et ne devraient être consommés qu'à l'occasion.

- ❖ Certains groupes (notamment les jeunes enfants et les femmes enceintes ou qui prévoient le devenir) devraient limiter leur consommation de thon blanc en conserve. Cette recommandation ne s'applique toute fois pas aux autres types de poissons vendus au détail.
- ❖ Pour consommer le fruit de la pêche récréative dans les eaux d'une région quelconque, il vaut mieux obtenir plus de renseignements sur le sujet.

1.7 Conclusion

Ce chapitre a été dédié au « mercure », leur origine, leur utilisation, le risque de leur présence dans l'environnement et pour la santé humaine. De ce fait, nous avons bien marqué que :

- ❖ L'origine du mercure peut être naturel ou anthropique. On le trouve dans l'air, entre autres, par les émissions atmosphériques émises par l'incinération de matières résiduelles, en provenance d'industries et par les émissions transfrontalières. L'eau en contiendra en raison des retombées atmosphériques ainsi que lors de l'enneigement des réservoirs hydroélectriques. On trouve également du mercure dans certains produits d'usage courant dont l'usage est en décroissance et finalement les legs du passé.
- ❖ Le mercure est un métal dont la toxicité est reconnue depuis l'Antiquité. Chez l'être humain, les effets toxiques du mercure métallique dépendent de son état physique et de la voie d'exposition. Si sa forme liquide est très peu assimilable par voie digestive, ses vapeurs sont par contre bien absorbées par voie respiratoire et sont solubles dans le plasma, le sang et l'hémoglobine. Une fois dans la circulation sanguine, il peut affecter les reins, le cerveau et le système nerveux en général. Comme il est soluble dans les graisses, il traverse facilement la barrière placentaire et présente des risques pour le fœtus. De plus, étant excrété dans le lait maternel, il constitue un danger pour les nouveau-nés.
- ❖ Le mercure est donc un redoutable toxique. Pour réduire les risques du mercure il y'a des recommandations à suivre. Mais le plus important, il faut les éliminer des eaux par différents procédés physico-chimiques tels que, la précipitation, l'adsorption et la coagulation-floculation. Ces deux derniers procédés feront l'objectif de notre étude.

Chapitre 2

Théorie du procédé d'adsorption

2.1. Introduction

La pollution générée par le développement rapide des industries telles que les installations de placage de métaux, les exploitations minières, les industries des engrais, des tanneries, des batteries, les industries du papier et des pesticides, etc. représente une menace de plus en plus inquiétante vis-à-vis de l'homme et des écosystèmes. Avec les métaux lourds (des eaux usées) sont de plus en plus directement ou indirectement rejetés dans l'environnement, en particulier dans les pays en développement. Contrairement aux contaminants biodégradables, les métaux lourds ne sont pas biodégradables et s'accumulent dans les organismes vivants et de nombreux ions de métaux lourds sont connus pour être toxiques ou cancérigènes (*Kadouche, 2013*). De ce fait, l'élimination de cette pollution métallique est indispensable plutôt obligatoire avant de rejeter les eaux industrielles dans les réseaux d'égouts et au niveau des stations de potabilisation des eaux avant distribution des eaux aux usagères.

Donc, l'objectif fondamental de ce chapitre est d'exposer une description générale sur un procédé prouvant leur efficacité dans le domaine de traitement des eaux. Il s'agit du procédé d'adsorption. Pour aboutir, différents paramètres caractérisent ce procédé, ainsi que, le mode de fabrication du charbon actif que ce soit en poudre ou en grains et les différents travaux qui ont été réalisés sur l'adsorption du mercure seront également exposés.

2.2. Théorie de l'adsorption

2.2.1 Définition

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuels parmi celles-ci sont:

- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide (*Edeline, 1992*).
- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles : (liquide/solide) ou (gaz/solide), on parlera donc du couples (adsorbat/adsorbant) (*Robert, 1989*).
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve (*Jelly et al, 1997*).

- Selon (*Laurette, 2004*) cité par (*Boukrah, 2008*), l'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (figure 8), (*Worch, 2012*).

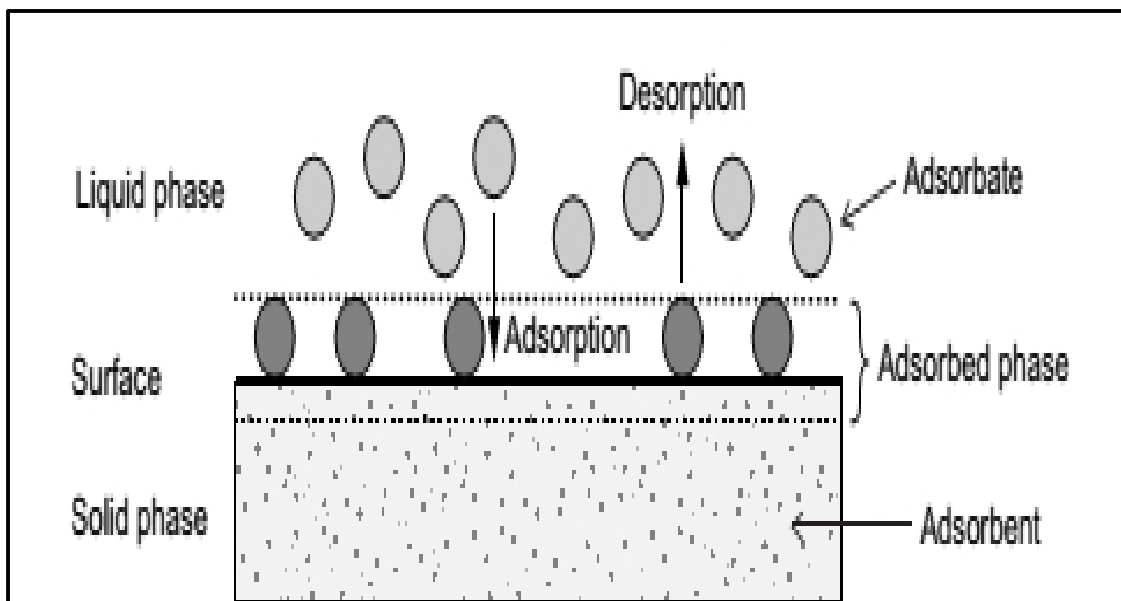


Figure 8: Les termes de base pour l'adsorption (*Worch, 2012*)

Comme l'adsorption est un processus de surface, l'aire de surface est un paramètre de qualité clé des adsorbants. Leur porosité permet de réaliser des surfaces aussi grandes que les surfaces internes constituées par les parois poreuses (*Worch, 2012*).

2.2.2 Le principe de l'adsorption

L'adsorption est le processus suivant lequel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) appelées adsorbate se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbate sont appelés sites actifs. Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption (*Robert, 1989 ; Chitour, 1992*).

Signalant qu'une solution renfermant le soluté concerné par l'adsorption est mise en contact avec une masse connue d'un solide adsorbant. L'adsorption du soluté se traduit par des variations simultanées de sa concentration en solution et de celle à la surface du solide. La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales (*Gherbi, 2008*) :

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution, donc désorbées.

2.2.3 Les différents types d'adsorption

2.2.3.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Ce phénomène est contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes), mais il 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.

La physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches: la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat (Figure 9), (*N'guessan, 2010*).

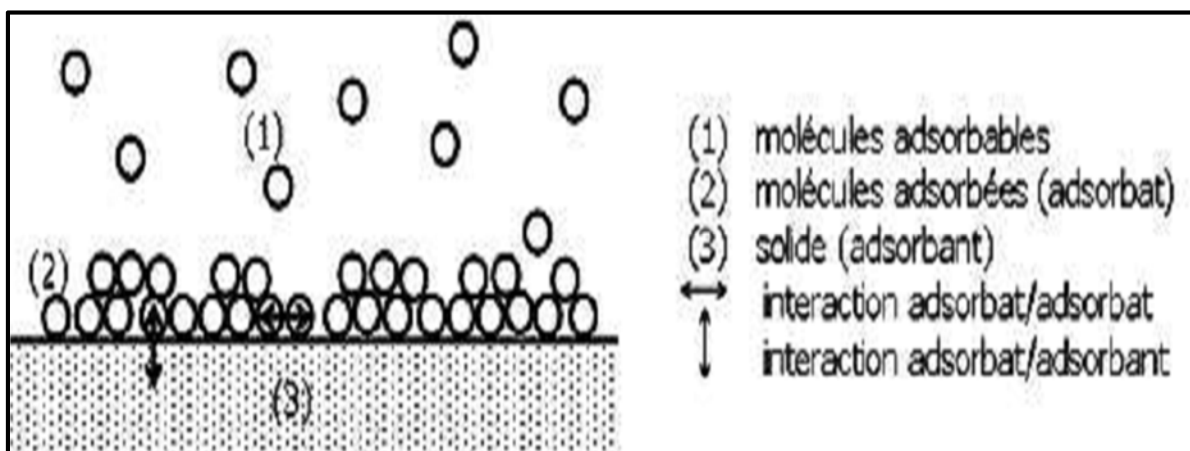


Figure 9 : Schéma de l'adsorption physique

Dans la bibliographie citée par (*Slasli, 2002*), il a indiqué que la physisorption présente un intérêt particulier car, elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères.

2.2.3.2 Adsorption chimique

Dite chimisorption ou encore adsorption activée, est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal/ mol (*Chitour, 2004*). D'après (*Weber, 1980*), l'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intraparticulaire totale du charbon.

Le tableau 5 présente quelques caractéristiques comparatives entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau 5 : Distinctions entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (*Chitour, 2004*).

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
Energie d'adsorption	5 Kcal/mole environ	10 Kcal/mole environ
Température de processus	Relativement basse	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
La cinétique	Très rapide	Lente
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

Comme une seule couche au plus d'adsorbat peut se lier chimiquement à la surface de l'adsorbant, la chimisorption est nécessairement restreinte à une monocouche. De plus, ce phénomène est spécifique car la formation de liens chimiques (pouvant modifier la nature de l'adsorbat puisque des ruptures de liaison peuvent se produire) a lieu entre une molécule adsorbée et une position particulière de l'adsorbant (site chimiquement actif). Ce type

d'adsorption est rencontré lors des réactions catalytiques à la surface du solide et lors du stockage de substances par immobilisation chimique des polluants par formation de composés moins solubles (N'guessan, 2010).

2.2.4. Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce mécanisme s'opère sur quatre étapes (Figure 11):

Étape 1 : Transfert externe (résistance de surface) : les molécules doivent traverser la couche de diffusion autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers. On parle parfois de résistance de surface au transfert vers la particule. Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques et physico-chimiques du milieu.

Étape 2 : Transferts internes : transfert interne macroporeux et transfert interne microporeux. Le transfert de matière interne macroporeux correspond à la diffusion de l'adsorbat dans les macropores et les mésopores du grain d'adsorbant, généralement de sa surface jusqu'à l'entrée des micropores. Le transfert de matière interne microporeux correspond à la diffusion de l'adsorbat dans les micropores.

Étape 3 : Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. Cette étape est très rapide pour l'adsorption physique.

Étape 4 : (très rapide) : l'adsorption sur les sites actifs, sur la surface interne de l'adsorbant (dans les micropores).

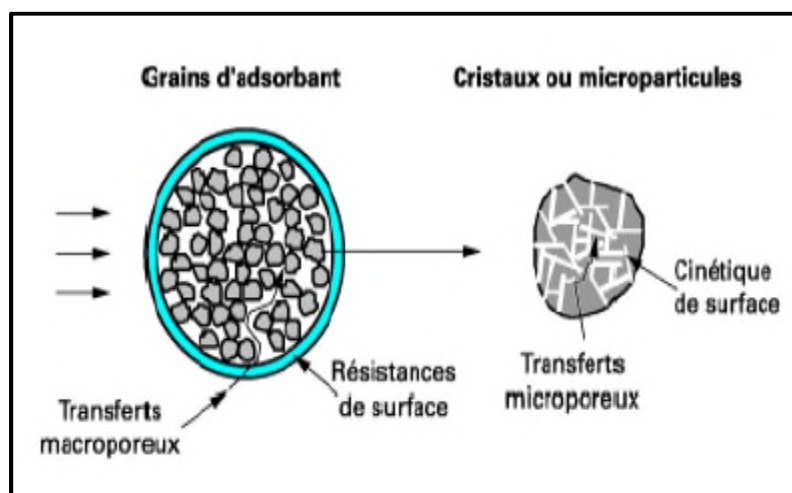


Figure 11: Schéma du mécanisme d'adsorption (Krou, 2010)

2.2.5. Paramètres affectant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support (*Perrat, 2001 ; Mekaoui, 2001*). Il s'agit des paramètres suivants (*Bouziane, 2007*) :

- **La taille de molécules adsorbées** : la disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.
- **La solubilité** : plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue.
- **Le pKa** : un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa (*Gao et al, 1998; Chiou et al., 1979 ; Karickhoff et al., 1979 ; Pussemier, 1978*). Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié
- **La polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée** : l'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption. (*Bouziane, 2007*).
- **Structure de l'adsorbant** : Elle 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 alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre,

cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. (*Bouziane, 2007*). Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m².g⁻¹) caractéristiques d'une très forte microporosité (*Houas et al, 1996*). Dans ce cas la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. La structure de l'adsorbant peut affecter directement, la nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface d'une part et la capacité d'échange cationique (CEC) : Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur d'autre part. (*Bouziane, 2007*).

- D'autres facteurs, comme la température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent également influencer la capacité d'adsorption (*Bellir, 2002 ; Slejko et al, 1985*). Du fait de l'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption.

2.2.6. Cinétique d'adsorption

Il est nécessaire de bien connaître les cinétiques d'adsorption quand on cherche à avoir des prévisions quantitativement correctes des performances des procédés. La maîtrise des cinétiques d'adsorption devient de plus en plus importante avec l'utilisation de cycles de plus en plus rapides des procédés industriels d'adsorption.

Compte tenu de la complexité de la composition et de la structure de la phase solide du matériau, il est important de tenir compte du temps nécessaire pour que le polluant en solution s'équilibre éventuellement avec la phase solide. La forme de la courbe d'atteinte de l'équilibre donne un certain nombre de renseignements sur les mécanismes mis en jeu au cours de l'adsorption. La variabilité des résultats obtenus selon les auteurs met en évidence la difficulté des études de cinétiques d'adsorption des polluants organiques dans les sols. La plupart des travaux effectués montrent que l'adsorption est un phénomène rapide où souvent plus de 50% du soluté est adsorbé en quelques minutes (*Bayard, 1997*). Quelques heures de contacts

suffisent généralement pour atteindre l'équilibre (*Calvet, 1989*). D'une façon générale, la vitesse du processus cinétique est déterminée par la vitesse du processus le plus lent.

Il est important de signaler que, la cinétique de l'adsorption dépend de la concentration de l'adsorbat et des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant. Des essais ont été menés pour déterminer l'effet du pH, de la température, de la concentration initiale d'adsorbant, de la taille des particules de l'adsorbant et du rapport solide/liquide. L'adsorption des ions Hg (II) augmentait avec l'accroissement du pH et le procédé était exothermique. Sur la base de ces études, divers paramètres tels que le coefficient de transfert de masse, le coefficient de diffusion effective, l'énergie d'activation et l'entropie d'activation ont été évalués pour établir les mécanismes.

2.2.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption

A l'heure actuelle, il n'existe pas de théorie générale, permettant d'expliquer le phénomène d'adsorption. Toutefois, plusieurs modèles partiels ont été proposés par différents auteurs pour des conditions statiques ou dynamiques (*Ziati, 2012*).

L'étude cinétique permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption en fonction de l'adsorbant utilisé à des conditions opératoires déterminées (*Oliveira, 2011*), et de déduire les caractéristiques énergétiques des déplacements moléculaires et les réactions à proximité ou sur la surface de l'adsorbant (*Calvet, 1989*).

Dans la littérature, il y a plusieurs modèles qui décrivent la cinétique de ce phénomène, mais nous allons citer quatre modèles de cinétiques lors de notre travail : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, le modèle de diffusion intraparticulaire et le modèle d'Elovich.

2.2.7.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren (*Lagergren, 1898*) a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible (*Lagergren en 1898 ; Cavet, 2003*). Autrement dit ce modèle n'est applicable que pour les premières minutes de l'adsorption.

Suivant ce modèle, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre.

Ce modèle s'exprime selon la forme différentielle suivante (*Ho et al, 1999*):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

Avec :

k_1 : C'est la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_e : C'est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_t : C'est la capacité d'adsorption au temps t (mg/g).

L'intégration de l'équation (2.1) pour les conditions aux limites :

($q_t = 0$ à $t=0$, et $q_t = q$ à $t = t$), nous donne l'équation (2.2) :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (2.2)$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite :

$$\log(q_e - q_t) = f(t) \quad (2.3)$$

La pente de cette droite est :

$$\left(-\frac{K_1}{2,303}\right) \quad (2.4)$$

2.2.7.2. Model pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimio sorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant du solide. Il est représenté par La cinétique du modèle de pseudo-second ordre peut être exprimée par la relation de (*Ho et Kay, 1998*) :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (2.5)$$

L'intégration de l'équation (2.5) entre les instants initiaux et finaux (à $t=0$, $q_t = 0$), on obtient la relation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (2.6)$$

Avec :

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

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

t : Temps de contact (min)

k_2 : La constante de vitesse

Les paramètres cinétiques du modèle, notamment la constante de vitesse k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e (mg/g), peuvent être obtenues en représentant la droite :

$t / Q_t = f(t)$, où $1/Q_e$ est la pente de cette droite.

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (*Ho et McKay, 1999*). Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- La vitesse de désorption est négligeable devant celle d'adsorption,
- Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats sur la surface de l'adsorbant.

2.2.7.3. Modèle basé sur la diffusion moléculaire

Dans la littérature, et selon (*Almadrani, 2008 ; Ouakouak, 2015 ; Hamzaoui, 2017 ; Missaoui 2018 et Amimeur, 2018*), plusieurs travaux faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intraparticulaire s'appuient généralement sur des travaux de (*weber et Morris, 1963*) portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif.

Selon (*Unuabonah et al, 2007*), il y a trois étapes qui caractérisent le transfert d'un soluté de la phase liquide à la surface des particules d'adsorbantes, à savoir :

- Le transport de soluté à partir de la solution et à travers le film liquide jusqu' à la surface extérieure adsorbant.
- La diffusion du soluté dans les pores de l'adsorbant, sauf pour une petite quantité d'adsorption sur la surface externe ; parallèlement à cela est le mécanisme de transport de la diffusion intraparticulaire de surface.
- L'adsorption de soluté sur les surfaces intérieures des pores et des espaces capillaires de l'adsorbant.

L'étape qui détermine la vitesse de la réaction et contrôle le processus d'adsorption est l'étape la plus lente qui serait soit la diffusion externe (à travers le film liquide) ou la diffusion dans les pores du solide adsorbant (*Ouakouak, 2017*).

Selon (*weber et Morris, 1963*), la concentration en adsorbat (Q_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (K). Ces auteurs ont également établi plusieurs relations entre la valeur de K et les paramètres expérimentaux, notamment :

$$qt = k_{int} t^{1/2} + C_i \quad (2.7)$$

Avec : k_{int} : est la constante de la diffusion intraparticulaire en ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$).

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

k_{int} est indépendante de la concentration en adsorbant. Elle est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

Si la courbe $qt=f(t^{1/2})$ est linéaire, la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le procédé d'adsorption. De plus, si cette courbe passe par l'origine, alors la diffusion intraparticulaire est la seule étape de limitation de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption (*Deng et Shi, 2015*).

Par contre, si les données présentent une multi-linéarité alors une combinaison de deux ou plusieurs étapes influent sur ce processus (*Kumar et al, 2010*).

2.2.7.4. Modèle d'Elovich

L'équation du modèle d'*Elovich* est applicable pour l'adsorption chimique sur des adsorbants hétérogènes. L'équation d'*Elovich* s'écrit comme suit : (*Low, 1960*)

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \cdot \exp(-\beta - qt) \quad (2.8)$$

Avec : **qt**: la capacité de sorption à l'instant t (mg/g).

α : le taux d'adsorption initiale (mg/g/min).

β : la constante de désorption (g/mg) liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption.

Pour les conditions aux limites : $qt = 0$ à $t = 0$ et $qt = qt$ à $t = t$, et avec **$\alpha \cdot \beta t \gg 1$** , l'équation (2.8) devient :

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (2.9)$$

2.2.8. Isotherme d'adsorption

2.2.8.1 Généralités sur les isothermes d'adsorption

L'étude des interfaces gaz-solides a suscité, depuis plus d'un siècle, un intérêt particulier de la part de la communauté scientifique. Cet intérêt est motivé tant par l'importance des interfaces dans la compréhension des interactions moléculaires, que par la richesse et la diversité des applications technologique exploitant ces phénomènes (catalyse hétérogène, filtration et purification).

Ainsi, les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. En effet quand une solution est mise en contact prolongé avec un adsorbant, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide (*Krou, 2010 ; Bouaziz, 2014*).

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température

donnée. Pour une espèce donnée, l'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (Q_e) en fonction de la concentration dans la phase liquide à l'équilibre (C_e). Ainsi chaque point d'une isotherme est obtenu par la formule suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.10)$$

- Q_e est la quantité adsorbée sur le charbon actif par g de charbon actif (mol (ou g)/g CA)
- C_e est la concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre (mol (ou g)/l)
- C_0 est la concentration initiale de l'espèce (mol (ou g)/l)
- V est le volume de solution introduit au départ (l)
- m est la masse de charbon actif (g)

Ces expressions mathématiques sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique (*Slejko et Dekker, 1985*). En faisant varier la masse du charbon introduit et en conservant concentration initiale du polluant et un volume de liquide fixe (ou inversement), on obtiendra une courbe représentative de l'efficacité de l'adsorption pour chaque espèce. Il s'agit ensuite de trouver des modèles mathématiques qui permettront de bien représenter les isothermes obtenues dans la plupart des cas expérimentalement.

2.2.8.2. Différents types d'isothermes et de modèles d'adsorption

Les isothermes d'adsorption présentent en général trois zones, chaque zone correspondant à un mode de fixation particulier de l'eau sur le produit, la figure 12 présente les différentes zones d'adsorption (*Jannot, 2008*).

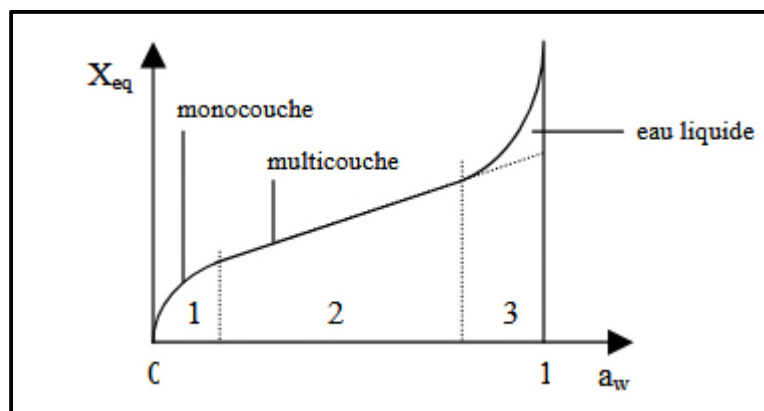


Figure 12: Différentes zones des isothermes de sorption

Zone 1: Constitution d'une mono couche moléculaire à la surface du produit. Elle est caractéristique de l'action des forces de Van der Waals entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau. L'adsorption des molécules d'eau se fait progressivement jusqu'à constituer une monocouche recouvrant toute la surface externe des pores du produit. L'eau est dans un état rigide en raison de l'importance des forces de liaisons entre les molécules d'eau et la surface. Le passage à la zone suivante s'effectue quand toute la surface est saturée.

Zone 2: Adsorption des molécules sur la monocouche initiale. L'isotherme est linéaire dans cette zone et l'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide.

Zone 3: Eau présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que l'eau soit présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'eau micro-capillaire constitue une phase continue.

Cette description très générale des isothermes d'adsorption a été reprise de manière plus précise par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a établi cinq types différents d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz, correspondant chacune à un type différent d'interaction et de porosité (*Brunauer et al, 1943 ; Balbuena et al, 1992*). Tandis que *Giles et Smith (1974)* en ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide : les isothermes de type L, S, C et H dont les allures sont présentées aux figures 13 et 14 (*Bouaziz, 2014*).

2.2.8.2.1. Types d'isothermes selon Brunauer et al, (1943)

Il existe cinq types d'isothermes d'adsorption selon la classification (*Brunauer et al, 1943*). Les évolutions de la quantité adsorbée en fonction de la pression sont représentées pour les différents types d'isotherme sur la figure (figure 13) ont admet la classification suivante :

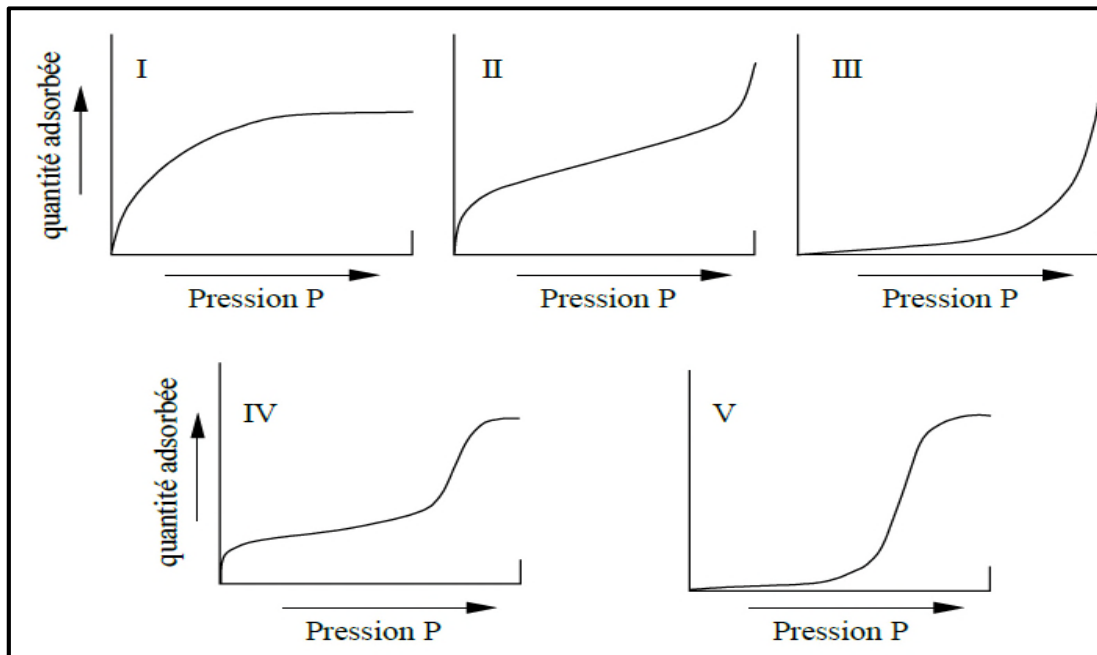


Figure 13 : Les cinq types isothermes selon (*Brunauer et al ,1943*)

- **L'isotherme de type I :** correspond à une isotherme de type Langmuir, c'est à dire à une adsorption monocouche (C'est une adsorption essentiellement mono-moléculaire). Elle est également appelée favorable car des quantités importantes peuvent être adsorbées à faible pression partielle. Ici, il peut y avoir de fortes interactions en jeu (éventuellement chimisorption).
- **L'isotherme de type II :** illustre l'adsorption de type BET (Brunauer, Emmett, Teller) ou multicouches. Ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire épaissement progressif de la couche adsorbée. Ici il y a superposition de l'adsorption monocouche et multicouche.
- **L'isotherme de type III :** correspond à une adsorption dite défavorable, les quantités adsorbées sont faibles aux basses pressions partielles (faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface)). L'augmentation aux fortes pressions est due à la condensation capillaire dans les mésopores. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- **L'isotherme de type IV :** peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre molécules adsorbées.

Ce phénomène n'est pas réversible, on observe en général un hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption ne sont pas présentés.

- *L'isotherme de type V*: traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible. Les phénomènes d'hystérésis pouvant apparaître entre l'isotherme d'adsorption et celle de désorption ne sont pas représentés.

2.2.8.2.2. Types d'isothermes selon Giles et al, (1974)

Giles et al., (1974) pour classifier les différents types d'isothermes, ils ont basé sur la forme et la pente initiale de la courbe d'isotherme d'adsorption pour distinguer les différentes. Ces types sont présentées sur la figure 14 (*Giles et al, 1974*). Une synthèse détaillée sur cette classification, dans laquelle quatre cas particuliers sont actuellement utilisés comme les principales formes de l'isotherme fréquemment observés a été présenté dans les travaux de *Limousin et al, (2007)*, *Khalfaoui, (2012)* et cité par *Ouakouak (2017)*.

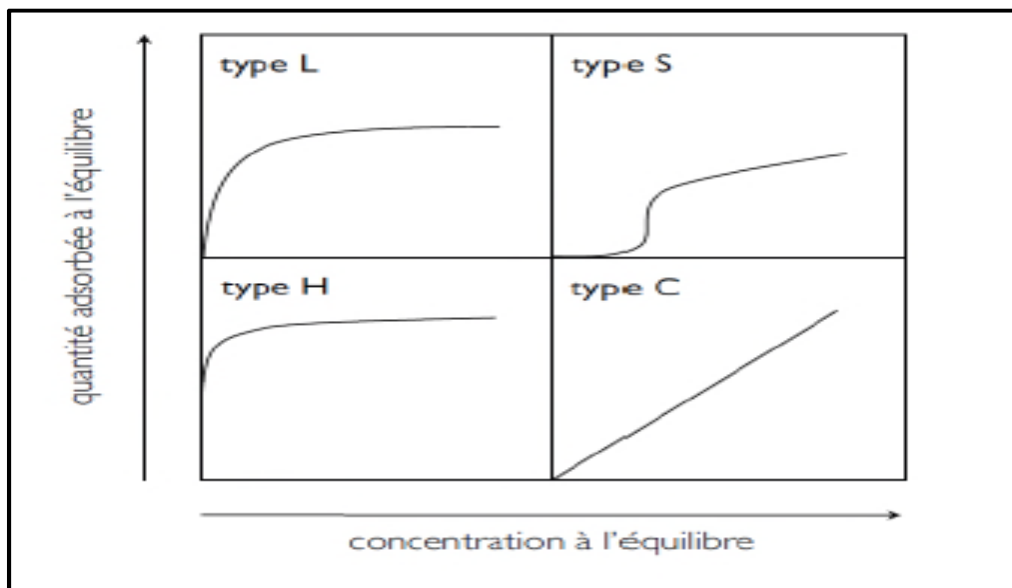


Figure 14: Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon *Giles et Smith, (1974)*

- La forme H, dite de (haute affinité).
- La forme L, dite de (Langmuir).
- La forme C, dite de (partition constante).
- La forme S, dite (sigmoïdale).

La forme H, est un cas particulier de la forme L, où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.

La forme L, correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

La forme S, présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

La forme C, est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. A de faibles concentrations de nombreux systèmes comportent de cette façon, surtout quand l'équation de Langmuir est un modèle approprié pour les processus de sorption.

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H dans le cas de l'adsorption de composés organiques et inorganiques en solution aqueuse sur des charbons actifs. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich.

2.2.9. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin d'étudier l'équilibre de l'adsorption, des modèles ont été développés aux cours des dernières décennies. Ces lois se basent sur l'approche qui consiste à établir des isothermes d'adsorption décrivant la répartition de l'adsorbat entre le solvant et la phase solide à l'équilibre.

Parmi ces modèles on peut noter (*Khalfaoui, 2012*):

- Les modèles à deux paramètres (*Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovichet Dubinin-Radushkevich*)
- Les modèles à trois paramètres (*Langmuir-Freundlich, Langmuir généralisé, Toth, Redlich-Peterson*);

D'après les travaux de (*Bougdah, 2007 ; Ouakouak, 2017*), les modèles de Langmuir et de Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. Par contre l'isotherme de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches. Alors que, l'isotherme Dubinin–Radushkevich est couramment utilisé pour évaluer l'énergie libre apparente de la porosité et examiner la spécification de l'adsorption.

2.2.9.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle correspond aux isothermes de type L (*Langmuir, 1918*). Le modèle de Langmuir repose sur trois hypothèses : (*Duong, 1998*)

- ❖ L'énergie d'adsorption est constante sur tous les sites.
- ❖ L'adsorption se fait sur des sites localisés
- ❖ Chaque site peut accueillir une seule molécule ou un atome.

L'expression de la loi de Langmuir est donnée par :

$$Q = \frac{x}{m} = Q_m \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.11)$$

Avec :

Q : Capacité d'adsorption par unité de masse d'adsorbant (mg.mg⁻¹ ou mol.g⁻¹)

m : Concentration de l'adsorbant (g.l⁻¹ ou mol.l⁻¹).

Q = x/m : quantité de soluté adsorbée (x) par unité de masse adsorbant (m) à l'équilibre.

Ce: concentration de la substance restée en solution à l'équilibre (mg/l).

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

b ou K : Constante d'équilibre de Langmuir

La linéarisation de l'équation (2.11) a conduit à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir plus simples. Parmi plusieurs formes citées dans la littérature, les deux suivantes sont très couramment utilisées (*Khalfaoui, 2012*):

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m b} \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Forme I} \quad (2.12)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left(\frac{1}{Q_m b} \right) + \left(\frac{C_e}{Q_m} \right) \quad \text{Forme II} \quad (2.13)$$

L'isotherme de Langmuir est caractérisé par un rapport adimensionnel appelé facteur de séparation ou paramètre d'équilibre (R_L), ce qui est définie comme (*Hall et al., 1966*):

$$R_L = \frac{1}{(1+b \cdot C_0)} \quad (2.14)$$

Avec, C₀ est la concentration initiale du substrat

b : Constante d'équilibre de Langmuir

La valeur de RL indique la nature de l'adsorption :

Elle peut être défavorable ($RL > 1$), linéaire ($RL = 1$), favorable ($0 < RL < 1$) ou irréversible ($RL = 0$). Selon (*Sun et Meunier, 2003*), le modèle de Langmuir est uniquement valable pour une surface d'adsorption énergétiquement homogène.

2.2.9.2. Modèle de Freundlich (*Freundlich, 1906*)

Le modèle est présenté par l'équation :

$$Q = \frac{x}{m} = k \cdot C_e^{1/n} \quad (2.15)$$

Avec :

K et n sont deux constantes empiriques (avec $n < 1$) qui dépendent du système adsorbant/molécule étudié (*Giles et al, 1974 ; Edeline, 1989*) ainsi que des conditions physico-chimiques du milieu (Température, pH...).

x : la quantité d'adsorbat, et m : est la masse d'adsorbant.

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

C_e : concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre.

La constante de Freundlich K est un indicateur de la capacité d'adsorption d'un solide. Elle représente la teneur en polluant dans

La linéarisation de l'équation (2.15), a donné une forme comme suit (*Cardot, 2010*) :

$$\text{Log} \left(\frac{x}{m} \right) = \text{Log} (Q_e) = \text{Log} K + \frac{1}{n} \text{Log} C_e \quad (2.16)$$

Avec :

C_e : est souvent exprimé en mg/l

Q_e en mg/g,

n : constante (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

Pour ($0,1 < n < 0,5$) : une bonne adsorption, ($0,5 < n < 1$) : une adsorption modérée et pour ($n > 1$), l'adsorption est faible (*Hamdaoui et Naffrechoux, 2005*).

2.2.9.3 Isotherme de Temkin (*Temkin, 1940*)

Cette isotherme est basée sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement, lors de l'adsorption en phase gazeuse.

Ce modèle a été utilisé en phase liquide, en traçant q_e en fonction de $\ln(C_e)$ suivant l'équation suivante:

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{R \cdot T}{\Delta Q} \ln(K_T) + \frac{R \cdot T}{\Delta Q} \ln(C_e) \quad (2.17)$$

Si on pose : $B = R \cdot T / \Delta Q$,

L'équation (2.17) devient :

$$\frac{q_e}{q_m} = B \cdot \ln(K_T) + B \cdot \ln(C_e) \quad (2.18)$$

Avec :

C_e : concentration à l'équilibre, en (mg/l).

K_T : constante de Temkin (l/mg).

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption (kJ/mol).

$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

T (K) est la température absolue.

- **Isotherme d'Elovich (*Elovich et Larinov, 1962*)**

Dans ce modèle le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption, ce qui implique une adsorption en plusieurs couches.

Le modèle est présenté par l'équation suivante:

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = K_E \cdot C_e \cdot \exp\left(\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (2.19)$$

La linéarisation de l'équation (2.19) donne :

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(K_E \cdot q_m) - \frac{q_e}{q_m} \quad (2.20)$$

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

qm: La capacité maximale adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

KE: C'est la constante d'adsorption d'Elovich. (l/mg)

Ce: C'est la concentration de l'adsorbât à l'équilibre. (mg/l)

Le tracé de la courbe : $\ln q_e/C_e = f(q_e)$, nous permet de déterminer la pente $a = -1/q_m$ de la droite, et l'ordonnée à l'origine égale à $\ln(K_E \cdot q_m)$.

- **Isotherme de Dubinin–Radushkevich** (*Dubinin et Radushkevich, 1947*)

L'isotherme D-R est basé sur la supposition qu'il y a une relation entre la porosité de l'adsorbant d'une part et les caractéristiques de la courbe d'adsorption d'autre part.

L'hypothèse de remplissage des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable, et que l'enthalpie libre d'adsorption dépend du taux de saturation des pores.

L'isotherme Dubinin–Radushkevich est présenté par la relation suivante :

$$\ln q_e = \ln q_s - \beta \varepsilon^2 \quad (2.21)$$

Avec :

qe: C'est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

qs : C'est la capacité théorique de saturation (mg/g).

β : C'est une constante liée à l'énergie d'adsorption, ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$)

ε : C'est le potentiel de Polanyi donné par :

$$\varepsilon = R \cdot T \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (2.22)$$

Avec:

R est la constante universelle des gaz ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T(K) est la température absolue.

D'autre part, l'énergie libre moyenne de l'adsorption par molécule de l'adsorbât lors de son transfert à la surface du solide, et peut être déterminée par l'équation suivante.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (2.23)$$

La valeur de (E) nous permet de distinguer (*Ozcan et al, 2005*):

$E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$: le procédé d'adsorption est de nature physique.

$8 \leq E < 16 \text{ kJ mol}^{-1}$: l'échange ionique est le facteur dominant (adsorption chimique)

$E > 16 \text{ KJ mol}^{-1}$: l'adsorption est dominée par la diffusion intraparticulaire.

Si on trace la courbe : $\ln q_e = f(\epsilon^2)$, on aura une droite avec une pente β , et q_s comme l'ordonnée à l'origine.

2.2.9.6. Autres modèles

D'autres modèles cités dernièrement dans les travaux *d'Amimeur (2012)* sont avancées pour décrire les isothermes d'adsorption d'un gaz sur un solide, ont été transposés pour l'étude d'adsorption en phase liquide. Ce sont les équations *Fowler et Guggenheim (1965)*, *Hill (1946)*, *De Boer (1953)*, *Kiselev (1958)*.

L'ensemble de ces relations sont regroupées dans le tableau 6.

Tableau 6: Différents équations d'autres isothermes

Nom	Equation et Application	Cités dans les études de
Hill et De Boer	$K_1 C_e = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{K_2 \theta}{RT}\right)$ Adsorption physique et chimique	Cités également par Hamdaoui et Naffrechoux, 2007
Fowler et Guggenheim	$K C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)} \exp\left(\frac{2\theta W}{RT}\right)$ Adsorption physique et chimique	
Kiselev	$K_1 C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)(1+K_n \theta)}$ Adsorption physique et chimique	

2.3. Généralités sur le charbon actif

Le Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC) donne la définition suivante pour le charbon actif : « c'est un produit carboné noire insoluble, sans odeur ni saveur, doté d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne ».

Les charbons activés peuvent être classés d'après leurs caractéristiques (la surface spécifique, les indices d'iodes et de phénol, la friabilité, la taille effective, le poids spécifique, le coefficient d'uniformité, etc), d'après leurs origine organique ou minérale (bitume, tourbe, noix de coco, noyaux de dattes, lignite, etc.) ou d'après leurs aspect commercial (en poudre : CAP ou en grain: CAG) ; le CAG est caractérisé par une granulométrie s'étalant de 1 à 5 mm, le CAP est composé de particule de 1 à 4 microns. (*Ziati, 2012*).

Les charbons actifs ont une caractéristique essentielle qui est l'existence d'un réseau très développé de micropores, les quels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important. Ils constituent une matrice de carbone inerte et microporeuse, dotée d'une très grande surface interne (700 à 1500 m^2/g) (Almardini, 2008). Cette surface spécifique dépend du matériau de base, de la méthode d'activation et de la densité. La figure 15 présente la structure poreuse du charbon actif.

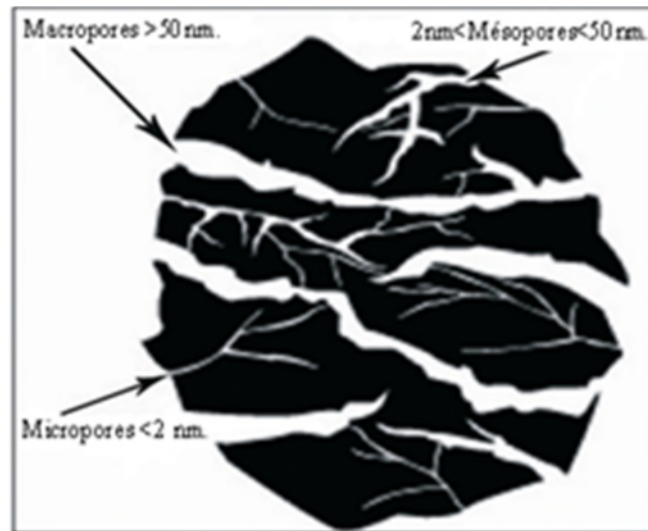


Figure 15: Représentation de la structure poreuse du charbon actif (Al Mardini, 2008).

2.3.1. Origine du charbon actif

Le charbon actif peut être d'origine organique ou minérale. Il provient de diverses matières animales (os) ou végétales (coques de noix de coco, tourbe, houille, etc) (Anundo, 1986 ; Bouanga 1986) ; les charbons actifs issus de ces derniers produits sont le plus souvent employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire (Ziati, 2012).

2.3.2. Fabrication du charbon actif

Toutes matières premières organiques qui contiennent du carbone, est à priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Néanmoins, les matières premières utilisées conditionneront en grande partie la qualité finale du charbon actif (Valix et al, 2004 ; 2006). Une fois ces matières premières sélectionnées, elles sont activées physiquement ou chimiquement dans des fours d'activation. Par cette activation on obtient, une structure de carbone hautement poreuse et très active.

La figure 16 présente un organigramme explicatif de l'activation physique et chimique du charbon actif.

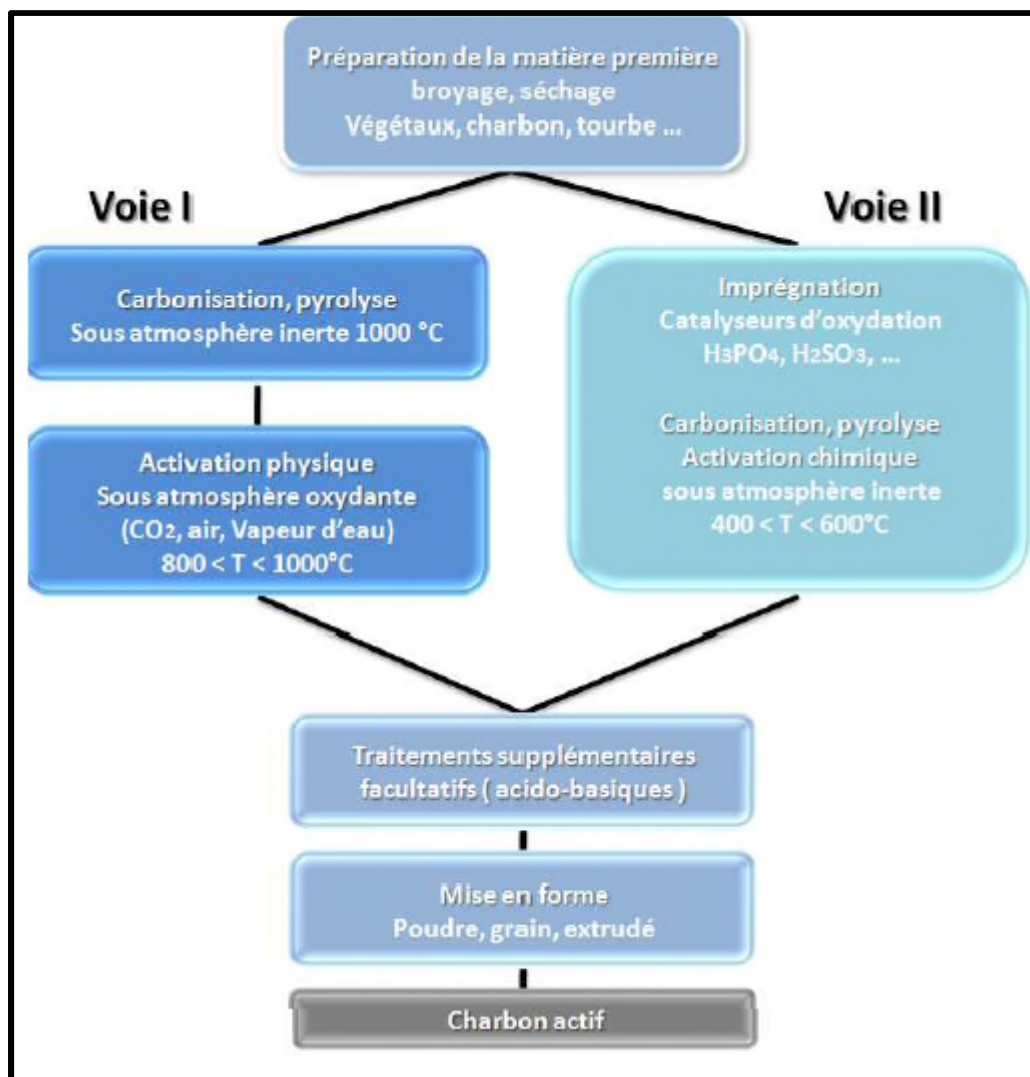


Figure 16 : Principes de fabrication des charbons actifs (Nicolas, 2010).

2.3.3. Différentes formes du charbon actif

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont:

➤ Charbon actif en poudre (CAP)

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

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

➤ **Charbon actif en grain (CAG)**

Les charbons actifs en une paille supérieur à 1 mm, avec un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible.

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

Les filtres à CAG sont la meilleure solution technico-économique pour faire face à une pollution chronique d'une ressource. Lorsqu'un pic de pollution est présent dans l'eau à traiter, il pourra être plus ou moins écrêté en fonction de l'âge du charbon actif. En effet, un charbon actif neuf peut faire face à plusieurs $\mu\text{g/L}$ de polluant (métaux lourds et/ou organiques) mais cette possibilité n'existe plus en fin de fonctionnement. Dans ce dernier cas, il faut soit régénérer le CAG, soit utiliser une autre adsorbant tel que le CAP (*Drouet, 2005*).

➤ **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.



Figure 17 : Image sous un microscope électronique d'un charbon actif (*Omlin et al, 2010*)

2.4. Applications du charbon actif dans le traitement des eaux

Parmi les procédés utilisés, l'adsorption sur des matériaux poreux, comme les charbons actifs, offre des avantages en termes d'efficacité, de facilité de mise en œuvre et de coût. Ce procédé offre une grande souplesse dans la conception et l'exploitation et dans de nombreux cas, produit des effluents de haute qualité. Grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques.

En Algérie et comme plusieurs pays du monde, le charbon actif est utilisé plus dans le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine dans les usines de production d'eau potable, mais aussi dans la purification des eaux destinées à l'industrie comme l'industrie textile (unités de Biskra, Bejaia, Laghouat, Constantine, Oran, Batna, Sétif etc...), l'industrie de papier et dans la plupart des industries qui utilisent l'eau comme élément principal qui influe sur la qualité de sa production.

Le charbon actif en grain peut être utilisé dans des procédés de filtration rapide utilisant des filtres à gravité, de filtration lente utilisant des filtres à sable sandwich où encore dans des adsorbants mobiles ou fixes. La filtration au moyen de charbon actif en grain (CAG) est une étape très répandue dans les filières de production d'eau potable à partir des eaux souterraines ou de surface. L'affinage de l'eau au moyen de CAG améliore la qualité en éliminant:

- Les composés à l'origine des goûts et des odeurs,
- Les pesticides et sous-produits de pesticides,
- La couleur,
- Les trihalométhanes et autres sous-produits de désinfection,
- Les toxines algales,
- Les hydrocarbures chlorés et autres composés organiques volatils (COV),
- Les perturbateurs endocriniens et les nombreux micropolluants xénobiotiques,
- Les résidus médicamenteux et les résidus de tous nos produits du quotidien (produit d'entretien et d'hygiène).
- Les polluants organiques de l'eau sont par nature très variés allant de micropolluants tels que des pesticides aux substances organiques naturelles.

Le traitement de l'eau potable nécessite alors l'utilisation d'un charbon actif en grain dont la structure poreuse permet l'adsorption de cette large gamme de composés. Le charbon

actif en grain (CAG) doit posséder un nombre de pores suffisants afin que les molécules puissent être transportées vers les sites d'adsorption.

Le charbon actif en grain dans les applications en eau potable doit avoir une grande résistance mécanique pour résister aux différents :

- Contre-lavages
- Brassages à l'air
- Réactivations
- Manipulations et transports

L'application de charbon actif en poudre en combinaison avec les membranes d'ultrafiltration est récemment devenue une alternative pour l'élimination de composés organiques dans l'eau potable. Cette combinaison de procédés intègre l'intérêt de l'adsorption sur charbon actif en poudre aux propriétés des membranes.

Cependant, comme le précise (*Dabrowski et al, 2005*), ainsi que (*Ayral, 2009*), l'adsorption est un procédé qui dépend de plusieurs facteurs tels que, la nature physique et chimique de l'adsorbant, la nature de l'adsorbat (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et la solution elle-même (pH, force ionique, concentration en adsorbat).

2.4.1. Adsorption des ions

Pour le charbon actif, l'adsorption des ions reste un peu complexe compte tenu des divers paramètres qui rentrent en jeu lors de l'adsorption, surtout à l'interface liquide-solide ou double couche électrique, où peut se jouer la compétition des ions provenant du soluté, du solvant et des fonctions superficielles appartenant au support adsorbant (*Ziati, 2012*).

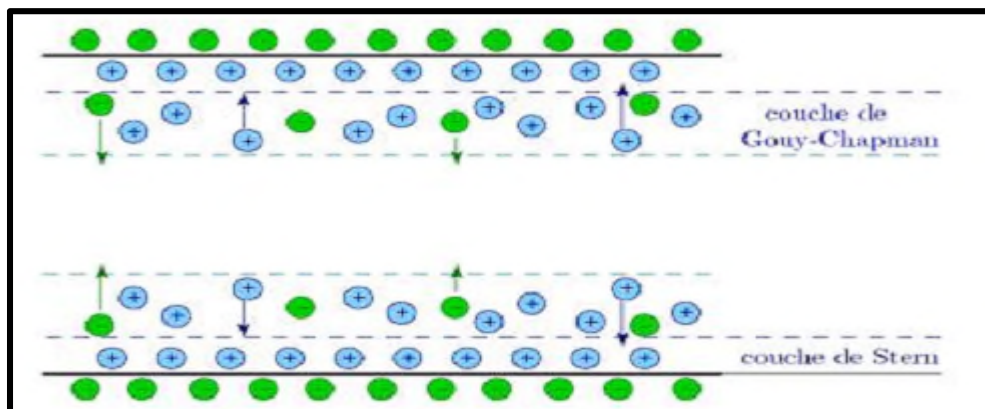


Figure 18 : Représentation graphique de la théorie de la double couche (*Arris 2008*)

Selon (*Ziati, 2012*), la double couche (figure 18) signifie une série de particules chargées et/ou dipôles orientés qui est considérée comme existante pour chaque interface de matériau. Cette double couche est formée de : La phase solide ou support adsorbant (on trouve une couche ionique ou moléculaire parfaitement organisée, d'épaisseur 10 \AA) et de l'autre côté de l'interface, la solution. Ensuite vers la solution une autre couche diffuse où peuvent se passer des attractions électrostatiques du type coulombien attirant l'ion solvaté ou pas vers le support, d'où la notion :

- Adsorption non spécifique : appliquée pour les espèces adsorbées électro statiquement
- Adsorption spécifique : destinée pour les ions adsorbés directement sur la surface du support.

2.4.2. Synthèse des travaux réalisés sur l'élimination du mercure par adsorption

Les travaux de recherches récemment réalisés par (*Hadi et al, 2013a, 2013b, 2013c, 2013d, 2014a, 2014b, 2015a, 2015b*) et ceux de (*Ahmed et al, 2013 ; Nabais et al, 2006 ; Ramadan et al, 2010 ; Xu et al, 2014*), ont abouti aux mêmes conclusions de point de vue efficacité, selon la quelle l'adsorption s'est avérée une méthode très prometteuse pour l'élimination des métaux lourds des flux d'eaux usées en raison de la facilité de fonctionnement, de l'efficacité de l'élimination des métaux lourds, du taux d'adsorption élevé, de l'élimination sélective et de la disponibilité d'une large gamme de matériaux adsorbants.

Parmi tous les types de matériaux adsorbants utilisés pour l'élimination du mercure de l'eau et cités par (*hadi et al, 2015b*) qui figurent sur le tableau 7, le charbon actif a fait l'objet d'une attention particulière tant dans les travaux de recherches que dans les applications industrielles pratiques.

De plus, certaines études ont soutenu que le coût élevé des matériaux à base de charbon actif demeure un problème important et ont proposé une solution à ce problème en utilisant des charbons actifs dérivés de déchets pour diminuer le coût de production de cet adsorbant (*Kadirvelu et al, 2004 ; Mohan et al, 2001 ; Rao et al, 2009; Zabihi et al, 2010; Zhang et al, 2005*).

Tableau 7 : Différents adsorbants utilisés pour l'élimination du mercure

Adsorbants	Auteurs
Les biopolymères extracellulaires	(Inbaraj et al, 2009),
Les matériaux cellulosiques	(Takagai et al, 2011)
Les zéolithes et aluminosilicates	(Liu et al, 2013 Somerset et al, 2008)
Les nanomatériaux	(Bandaru et al, 2013),
Les charbons actifs	(Anoop et Anirudhan, 2002 ; Di Natale et al. 2011 ; Ranganathan, 2003),

Dans cette partie, on va présenter quelque unes de ces études de recherches, articles de synthèse et ouvrages de base traitant de l'adsorption du mercure.

- *Kenawy et al, (2017)*, l'objectif de l'étude était de mettre au point une nouvelle cellulose chimiquement modifiée au guanyl (Gu-MC) (fibres chélatantes Gu-MC), qui a été synthétisée pour l'adsorption des ions métalliques Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} à partir d'une solution aqueuse en fonction de la variation du pH de 1 à 6. Ils ont remarqué que l'adsorption de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} et les ions métalliques Hg^{2+} augmentent en augmentant la valeur du pH. L'adsorption des ions métalliques se fait par le biais de la coordination entre les sites actifs de cellulose modifiée et les ions métalliques. La majorité des sites actifs à faible pH sont protonés de sorte qu'il y a concurrence entre H^+ et des ions métalliques pour ces positions actives, ce qui conduit à une diminution de la capacité de ces positions à capter les ions métalliques étudiés.
- De même *Kenawy et al, (2017)* ont montré aussi que, l'efficacité d'adsorption des ions métalliques augmente avec le temps de 30 à 100 min et reste constante (figure 19). Par conséquent, 100 min a été choisi comme temps de contact optimal. L'adsorption maximale des ions métalliques étudiés suit l'ordre de $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$. La capacité d'adsorption de la cellulose modifiée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en ions métalliques des ions métalliques étudiés jusqu'à atteindre un équilibre à 250-350 mg/l. Les données expérimentales ont bien prouvé que, les grandes capacités d'adsorption des ions métalliques révèlent que les fibres chélatantes Gu-MC sont d'excellents adsorbants qui peuvent être utilisés efficacement pour le traitement des échantillons d'eaux usées.

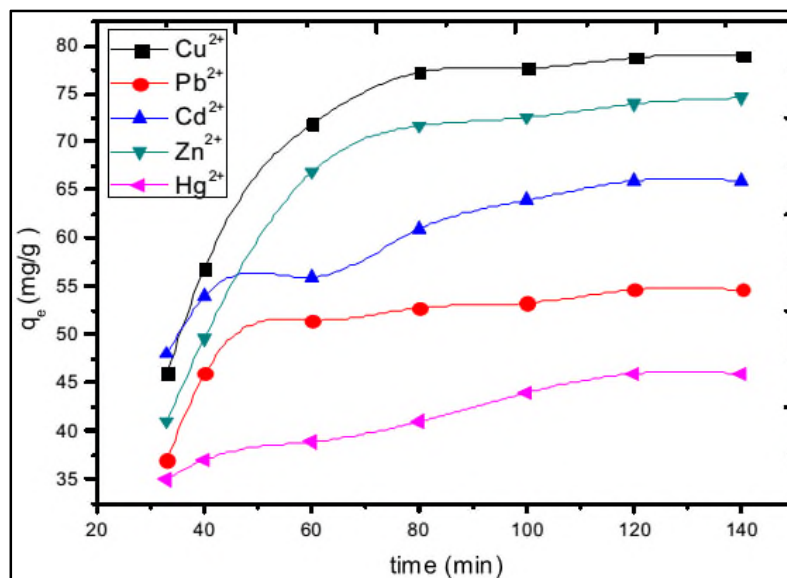


Figure 19 : L'effet du temps de contact sur l'adsorption des ions métalliques étudiés Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+} par l'adsorbant Gu-MC (0,030 g), pH 6,0,

- *Hadi et al, (2015)*, se sont intéressés à l'élimination du mercure des eaux usées à l'aide de charbon actif, qui s'est avérée très prometteuse car les matériaux adsorbants possèdent une combinaison appropriée de propriétés. Le plus intéressant dans les travaux de (*Hadi et al, 2015*), c'est le fait d'avoir examiné les effets de la surface et des groupes fonctionnels des charbons actifs sur l'absorption du mercure. Dans cette étude, ils ont critiqué l'idée fautive selon laquelle une plus grande surface d'un adsorbant entraîne une plus grande adsorption du mercure. Dans ce cas, il a été démontré qu'une combinaison d'une surface moyenne ou élevée avec des propriétés de surface bien fonctionnelles sont indispensables pour améliorer l'élimination du mercure. Malgré ces résultats, des recherches très imitées selon (*Hadi et al, 2015*), ont été menées sur l'optimisation simultanée des caractéristiques de surface et de texture des charbons actifs. Par conséquent, ils ont marqué qu'une étude plus approfondie est nécessaire pour une telle optimisation afin d'économiser la grande quantité d'énergie nécessaire pour obtenir des charbons actifs de très grande surface inutiles.

En outre, ils pensent que l'adsorption du mercure se fait en deux étapes ; au départ, les sites tensioactifs sont impliqués dans le processus d'adsorption et lorsque les sites de surface sont disponibles, les ions mercuriques doivent se diffuser dans les pores. Par conséquent, il faut envisager une combinaison de pseudo-modèles et de modèles de diffusion pour modéliser les résultats cinétiques de l'adsorption du mercure. Néanmoins,

cette stratégie de modélisation n'a pas été prise en compte. D'autres recommandations peuvent être présentées comme suit :

- Le mercure forme des complexes dans les véritables systèmes de traitement des eaux usées et on le trouve rarement sous forme ionique. Par conséquent, l'étude de l'efficacité des adsorbants de charbon actif utilisant des eaux usées industrielles semble être une priorité élevée.
- La présence d'autres composés métalliques dans l'effluent affectera sans équivoque l'efficacité de l'élimination du mercure des échantillons de charbon actif. Donc, une étude plus détaillée des systèmes d'adsorption à plusieurs composants doit être réalisée.
- La régénération des échantillons de charbon actif doit être effectuée pour améliorer la faisabilité économique. Malheureusement, dans les processus d'adsorption, la régénération est négligée. S'il n'est pas régénéré, en raison de sa nature dangereuse, le charbon actif chargé de mercure doit être stabilisé ou vitrifié, puis éliminé dans un site d'enfouissement dangereux. Néanmoins, ce charbon mis en décharge n'est pas réutilisable, ce qui souligne l'importance du coût de production du charbon actif.
- En règle générale, la recherche sur les systèmes d'adsorption du mercure est axée sur des études en laboratoire sur l'adsorption par lots. Cependant, les études ne doivent pas se limiter à ces expériences en laboratoire et des études en colonne doivent être réalisées pour mieux comprendre les défis de l'exploitation à l'échelle industrielle.

Toujours selon (*Hadi et al, 2015*), il a été démontré que l'adsorption du mercure est conforme à une tendance générale selon laquelle le taux d'absorption du mercure est très rapide au début en raison du grand nombre de sites de groupes fonctionnels vacants à la surface du charbon actif disponible pour les ions mercure. Comme les sites sont occupés au fil du temps, le taux de rétention est progressivement ralenti jusqu'à ce qu'un plateau soit atteint à l'équilibre (*Zabihi et al, 2009*).

Un temps de contact plus court nécessaire à l'adsorbant pour atteindre l'équilibre est économiquement plus favorable dans l'industrie.

- *Zabihi et al, (2010)*, ont consacré leurs travaux à l'étude de la capacité d'adsorption d'un charbon actif en poudre (PAC) dérivé de la coque de noix dans le but de produire des adsorbants plus économiques et plus efficaces pour le contrôle de l'ion Hg(II) à

partir de flux de liquides industriels. Les échantillons en poudre (de la coque de noix) ont été imprégnés de solution concentrée de ZnCl_2 (136,28 g/mole, 98%) dans un rapport pondéral (coquille : ZnCl_2) de 1:0,5 (charbon A de surface spécifique égal à $780 \text{ m}^2/\text{g}$) et 1:1 (charbon B de surface spécifique égal à $803 \text{ m}^2/\text{g}$). Ces auteurs ont enregistré que, la quantité de l'ion métallique adsorbé augmente fortement avec le temps dans la phase initiale (de 0 à 20 min), puis augmenter graduellement pour atteindre l'équilibre dans environ 60 min (figure 20) (*Zabihi et al, 2010*), ont constaté que l'augmentation supplémentaire du temps de contact a un effet négligeable sur la quantité de sorption d'ions. Le temps d'équilibre s'est avéré indépendant de la concentration initiale en ions $\text{Hg}(\text{II})$.

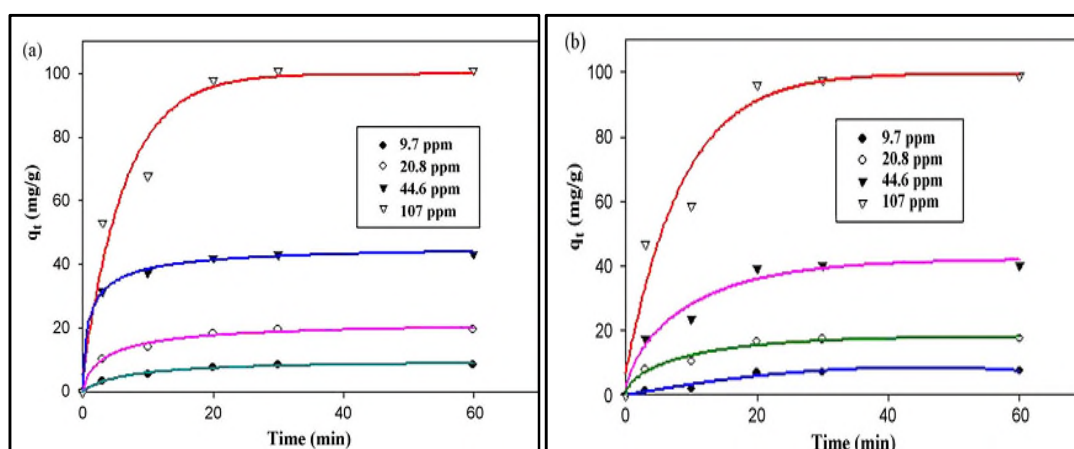


Figure 20 : (a) Effet de la concentration initiale en Hg (charbon A) ; (b) Effet de la concentration initiale en Hg (charbon B)

La variation de la quantité retenue peut également être due au fait qu'au départ, tous les sites actifs à la surface des charbons actifs étaient vides et que le gradient de concentration des ions métalliques était relativement élevé. Par conséquent, la quantité adsorbée en ions diminue considérablement en augmentant le temps de contact, selon la réduction des sites vacants sur la surface de l'adsorbant. Ils ont marqué, que le modèle de Langmuir correspond un peu mieux aux résultats que le modèle de Freundlich et que le modèle de la cinétique pseudo second ordre est le plus apte à expliquer la cinétique d'adsorption.

Dans cette étude les auteurs ont mis en évidence un rôle vital du pH de la solution dans tout le processus d'adsorption. Ils ont constaté que l'efficacité d'élimination du $\text{Hg}(\text{II})$ diminue avec l'augmentation du pH aussi bien pour le charbon A et celui du charbon B. Dans cette étude *Zabihi et al, (2010)* ont indiqué que la charge superficielle est un facteur important pour l'adsorption des ions métalliques (*Hilson, 2006*), (*Sreedhar et al, 1999*) et (*Srivastava et al, 1989*), la charge de la surface est très dépendante du pH de la solution

(*Huang, 1978*). En outre et en augmentant le groupe fonctionnel OH⁻, la concurrence entre les ions mercure et ce groupe commence et par la suite les OH⁻ occupent les sites actifs de l'adsorbant. Par conséquent, la surface accessible et par la suite l'adsorption des ions de mercure sera réduite.

Zabihi et al, (2010) ont constaté aussi que l'élimination de l'Hg (II) a augmenté presque linéairement avec l'augmentation de la concentration d'Hg (II). De nombreux chercheurs ont observé des résultats similaires. Par exemple, *Zhang et al, (2004)* ont étudié l'adsorption du mercure avec le charbon des boues d'épuration et ont montré que l'élimination du mercure augmentait linéairement avec la concentration des ions Hg(II). *Inbaraj et al, (2006)*, ont constaté que la capacité d'adsorption est passée de 21,67 à 85,32 mg/g, tandis que la concentration initiale du mercure Hg(II) est passée de 5 à 60 mg/l. Les mêmes résultats ont été également enregistrés par *Yardim et al, (2003)*.

- *Kadirvelu et al, (2004)*, ont montrés dans leurs travaux intitulés : Adsorption du mercure (II) par du charbon actif fabriqué à partir de déchets de sagou, que l'adsorption du Hg (II) augmente avec l'augmentation du temps d'agitation et atteint l'équilibre en 105 min pour 20 mg/ l et 120 min pour 30, 40 et 50 mg/l en Hg (II) respectivement. Le temps de contact nécessaire à l'élimination des ions métalliques est très court. Ce résultat est intéressant car le temps d'équilibre est l'un des paramètres importants pour les applications économiques de traitement des eaux usées. En comparant avec le temps d'équilibre des travaux (*Aoyoma et al, 2000*), ont trouvés un temps d'équilibre de 16 heures pour un charbon actif à base d'ancien papier de journal carbonisé et avec une concentration de 100 mg/l en Hg (II), ce qui indique que le charbon du sagou a besoin d'un temps de contact plus court par rapport aux les fibres de papier journal carbonisées.

Les mêmes auteurs ont révélé que :

- ❖ Les modèles des isothermes d'équilibre de Langmuir et de Freundlich se sont très bien adaptés aux données d'adsorption, avec un coefficient de corrélation proche de 1.
- ❖ La capacité d'adsorption de Hg (II) (Q_0) obtenu à partir du modèle isotherme d'équilibre de Langmuir s'est avéré être 55,6 mg g/l à un pH 5,0 pour la taille des particules plage de 125-250 μm .
- ❖ Le pourcentage d'élimination a augmenté avec l'augmentation du pH de 2 à 10, ceci ont été expliqué comme suit : à l'état acide, l'adsorbant et l'adsorbat sont chargés

positivement (M^{2+} et H^+) et, par conséquent, l'interaction prédominante est celle de la répulsion électrostatique. En outre, la concentration plus élevée d'ions H^+ présents dans le mélange réactionnel rivalise avec les ions Hg (II) chargés positivement pour les sites d'adsorption de surface, ce qui entraîne une diminution de l'élimination de l'Hg (II).

Les mêmes auteurs, ont montrés que, l'efficacité d'élimination des ions métalliques est dépendante de la concentration initiale d'ions métalliques, c'est à dire l'efficacité d'élimination des ions Hg(II) diminue au fur et à mesure que la concentration d'ions métalliques augmente à pH constant. Cela a été expliquer par le fait qu'à faible rapport métal/charbon, l'adsorption des ions métalliques concerne les sites à haute énergie. Au fur et à mesure que le rapport métal/charbon augmente, les sites les plus énergétiques sont saturés et l'adsorption commence sur les sites moins énergétiques, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité d'adsorption, puisque les courbes de pH sont déplacées vers des parties alcalines, comme l'ont déjà signalé plusieurs auteurs (*Namasivayam et al, 1993*), (*Kadirvelu, 1998*), (*Kadirvelu et al, 2004*), (*Kadirvelu et al, 2000*) et (*Serpone et al, 1988*). À un pH de 10, l'élimination maximale a été observée, et qui pourrait être due à l'hydrolyse partielle de Hg(OH) et Hg(OH)₂.

- L'étude de *Mohan et al, (2001)* a été consacré à la cinétique de l'adsorption du mercure des eaux usées à l'aide de charbon actif dérivé de déchets d'engrais. La surface de l'échantillon de l'adsorbant utilisé, déterminée par la méthode BET était de 629 m²/g. Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon n'a montré aucun pic, ce qui indique la nature amorphe du produit. L'analyse chimique du produit a donné des teneurs en carbone, en aluminium et en fer de 92, 0,45 et 0,6 %, respectivement. L'absorption de Hg (II) en fonction de la concentration d'ions hydrogène a été évaluée dans la plage de pH de 2 à 6. A des valeurs de pH inférieures à 2, les ions hydrogène sont susceptibles de concurrencer les ions mercuriques et à des valeurs de pH supérieures à 6,5, les ions mercuriques peuvent précipiter. L'adsorption maximale a été observée à pH 2,0. En général, les résultats indiquent que l'adsorption dépend fortement du pH.
- D'autre part, (*Mohan et al, 2001*) ont conclu que l'adsorption se produit par l'intermédiaire d'un mécanisme de diffusion en film à de faibles concentrations, et la diffusion de particules à des concentrations plus élevées.

Selon les mêmes auteurs, les modèles de Freundlich et de Langmuir pourraient être utilisés pour ajuster le modèle de données et d'estimation paramètres. L'ajustement était légèrement meilleur pour le Modèle Langmuir.

Ce qui intéresse dans cette étude de (*Mohan et al, 2001*), c'est que la boue de déchets produite dans une usine d'engrais a été convertie en une matière carbonée et utilisée comme adsorbant pour l'absorption des ions Hg (II) des eaux usées.

- *Namasivayam et al, (1993)*, ont étudié l'efficacité d'un charbon actif préparé à partir de coques d'arachides traitées au carbonate (Bicarbonate-Treated Peanut Hull Carbon : BPHC) a été utilisé pour l'adsorption des ions Hg(II) sur une gamme de concentrations en ions métalliques initiaux (10-20 mg/l), le temps d'agitation (5-180 minutes), le dosage adsorbant (5-120 mg/100 ml) et le pH (1,5-10,0). Et d'autre part comparer les résultats avec celles du charbon actif commercial.

De ce fait, *Namasivayam et al, (1993)*, ont prouvé que l'adsorption des ions métalliques d'Hg(II) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de 10 à 20 mg/l et le temps d'équilibre de l'adsorption passe de 75 à 90 min pour une dose de BPHC de 100 mg/100ml.

Pour la modélisation de l'adsorption, le processus d'adsorption obéit à la fois aux isothermes Freundlich et Langmuir. L'applicabilité du modèle cinétique de Lagergren a également été prouvée. Il y a eu une élimination quantitative de 20mg/l d'ions de Hg(II) dans 100ml par 70mg d'adsorbant a sur une gamme de pH entre 3,5 et 10,0. Ainsi une étude comparative avec un charbon actif granulaire commercial (CAC) a montré que l'effet du temps d'agitation sur l'élimination des ions Hg(II) par BPHC et CAC a montré que le temps d'équilibre est de 75, 90 et 90 minutes pour les BPHC et 120, 150 et 180 minutes pour le CAC pour des concentrations initiales d'Hg (II) de 10, 15 et 20 mg/l, respectivement.

Pour la variation de la dose de BPHC et CAC, les auteurs ont bien montré que le BPHC est 7 fois plus efficace que le CAC pour l'élimination de 20 mg/l de mercure. Ces auteurs ont suggéré que cela a été dû à la porosité plus élevée et à la capacité d'échange d'ions modérée du BPHC par rapport au CAC. En plus l'étude des effets de la variation du pH initial sur l'élimination d'Hg (II) par BPHC et CAC, a montré que le BPHC est efficace pour l'élimination des ions d'Hg (II) à un pH compris entre 3,5 et

10,0. Cependant, le CAC, est efficace dans une gamme étroite de pH 3,5-4,5. D'autre part (*Namasivayam et al, 1993*), ont montré par des calculs de constante de stabilité qu'en présence des ions chlorure (Cl⁻), l'espèce prédominante à pH > 4,0 est Hg(OH)₂ et à pH < 4,0 (*Knocke et al, 1981*). Ces auteurs ont constaté que la formation de HgCl₂.

- Selon (*Ma et al, 1992*) ont montré que la sorption du Hg(II) diminue sur un FS-400 GAC commercial. Par conséquent, l'adsorption du Hg(II) a diminué aussi lorsque le pH a été abaissé de 4,0 à 2,0 avec de l'acide chlorhydrique pour le BPHC et le CAC.

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue l'aspect théorique du procédé d'adsorption dans le but est l'élimination des métaux lourds et particulièrement le mercure.

Les données bibliographiques cités dans ce chapitre nous a permis d'exposer une description sur le phénomène d'adsorption et de voir les différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur différents adsorbants.

A travers ce chapitre nous avons pu avoir plusieurs renseignements qui nous a permis de voir que:

- La cinétique d'adsorption pourra se faire en trois étapes ; diffusion externe, diffusion interne et diffusion de surface. L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide.
- La capacité d'adsorption dépend de trois facteurs : la surface spécifique, la polarité, et la porosité du matériau, mais elle peut être influencée par d'autres facteurs tels que : le pH, la température, présence d'espèces compétitives, masse de l'adsorbat, distribution des diamètres des pores, masse moléculaire de l'adsorbat, solubilité de l'adsorbat, nature des groupements fonctionnels.
- La modélisation de l'adsorption par l'utilisation de différents modèles (les plus utilisés sont la loi de Freundlich et la loi de Langmuir), ces isothermes d'équilibre permettront d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène d'adsorption, et la relation entre les concentrations de soluté et l'adsorbant. L'utilisation du charbon actif en poudre ou en grain qui présente de nombreux avantages tels que sa grande stabilité et son fort pouvoir adsorbant, reste jusqu'à ce jour, la méthode la plus utilisée.
- Dans ce chapitre, nous avons également présenté quelques travaux ayant pour objectif l'élimination du mercure par adsorption. Ces travaux ont globalement indiqué que le procédé d'adsorption est capable d'éliminer le mercure selon les conditions opératoires qui ont été adoptés.

Chapitre 3

Théorie de la Coagulation-floculation

3.1. Introduction

La coagulation-floculation est un procédé physico-chimique visant la déstabilisation et l'agglomération des particules colloïdales présente dans l'eau. L'efficacité de cette étape de traitement est liée au pH, au type et au dosage du coagulant ainsi qu'à la nature des particules et des matrices minérales et organiques. Ce chapitre sera consacré à une description générale sur la théorie de la coagulation-floculation, ainsi qu'aux travaux réalisés en solutions synthétiques sur l'élimination du mercure. Ce dernier est considéré comme le plus dangereux métal pour l'homme et l'environnement.

3.2. Généralités sur la coagulation - floculation

3.2.1. Les colloïdes

Le terme colloïde est proposé par Thomas Graham en 1861. Il provient des mots grecque (Kolla) qui signifie colle, et (eido) ou (eidomei) qui signifie comme. On appelle communément colloïdes les particules de très petites tailles en solution avec des temps de sédimentation plus ou moins importants (*Mottot, 2000*). Ces particules sont très petites, de l'ordre du 0,001 à 1 μm (*Cardot, 2010*). Ils peuvent provenir de l'érosion des sols, de la dissolution minérale ou encore de la décomposition de la matière organique.

Les colloïdes sont chargés en surface et bien souvent négativement, ce qui induit des répulsions intercolloïdales (figure 21) (*Cardot, 2010*). Ces charges de surface vont entraîner l'attraction sur une couche dense dite de Stern de particules de charges opposées (positives si le colloïde est de charge de surface négative). Une seconde couche se forme ainsi en aval composée d'ions de même charge que le colloïde et de quelques ions de charges opposées. Cette couche s'appelle la couche diffuse ou couche de Gouy.

Cette théorie de la double couche induit une décroissance rapide et linéaire du potentiel de Nernst le long de la couche de Stern jusqu'au plan externe de Helmholtz où il est possible de remarquer un coude, puis décroissance plus lente de ce potentiel jusqu'à zéro, valeur de base de l'eau électriquement neutre (figure 22).

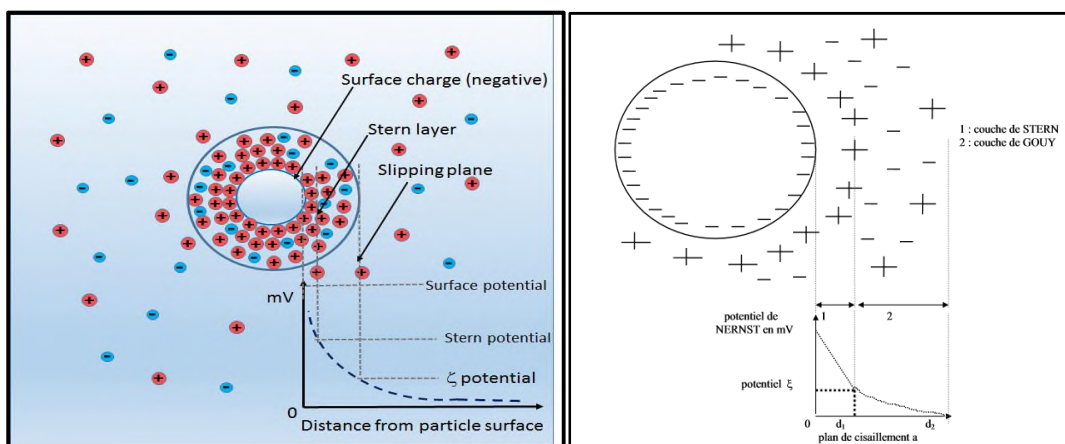


Figure 21 : Représentation d'un colloïde (Carnot, 2010)

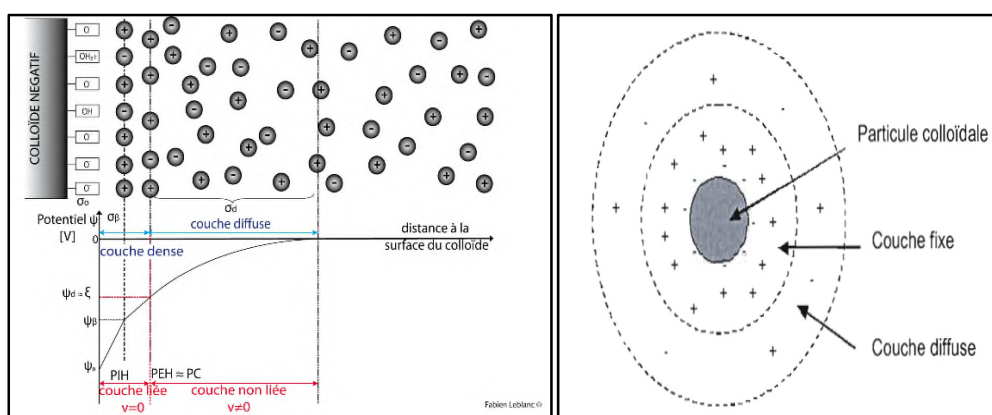


Figure 22 : Représentation de la double-couche d'une particule colloïdale (Bechac et al, 1984 ; Leblanc, 2012)

Au sein même de la couche liée, on peut différencier la partie ionique réellement « accrochée » au colloïde et la partie plus mobile. Le plan qui sépare ces deux parties s'appelle le plan de cisaillement et correspond au potentiel Zêta. Généralement très proche du potentiel de Helmholtz, d'où la possibilité de confondre les deux parties dans le cas des eaux naturelles.

Cependant, il est important de rajouter que cet ensemble stable -particule + double couche ionique - crée le potentiel Zêta lequel est d'une grande importance dans le domaine du traitement des eaux. Il détermine la mobilité électrophorétique de la particule (Vigouret, 1985) et théoriquement, l'annulation du potentiel Zêta correspond à l'optimale de la coagulation - floculation.

3.2.2. Théorie de la coagulation-floculation

Le mot coagulation vient du latin *coagulare* qui signifie « agglomérer » (*Ruthven, 1984*). La coagulation est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques amenant une suspension stable ou « sol » de particules de très petites tailles en solution « les colloïdes » à se séparer en deux phases distinctes. En effet, la coagulation contribue à l'élimination des colloïdes en facilitant le processus d'agrégation par neutralisation des charges de surface. Ainsi, les particules sont déstabilisées par l'ajout d'un coagulant qui vient annuler le potentiel zêta des molécules ou particules colloïdales et donc permet leur agrégation. Les coagulants les plus utilisés dans les procédés classiques de traitement des eaux usées sont les sels d'aluminium (III) et de fer (III). Cette modification entraîne une décantation plus rapide, ainsi qu'une réduction de la concentration en polluants dissous (*Awel, 2014*). Le procédé de coagulation - floculation est utilisé pour traiter les eaux résiduaires chargés en métaux lourds (*Kurniawan et al, 2006*).

La floculation est l'ensemble des phénomènes aussi physico-chimiques menant à l'agrégation de particules stabilisées pour former des flocons ou « flocs ». Ce phénomène est réversible, c'est à dire que l'on peut casser ces agrégats, en agitant fortement le liquide, pour retrouver la solution de colloïdes initiale. Par ailleurs, la floculation est une étape dont on s'en sert dans un but de faciliter la séparation solide-liquide suite à l'étape de coagulation (*Mottot, 2000*).

En effet, la coagulation et la floculation sont des processus souvent indissociables. La coagulation, favorise les collisions et la formation d'agrégats en diminuant les forces de répulsion entre les particules. La floculation permettant la croissance des agrégats est accélérée la séparation des phases (*Mottot, 2000*).

Dans ce contexte, la coagulation-floculation a pour but d'éliminer les matières en suspensions et les colloïdes qui ne sont pas décantables (notamment une partie des précipités). Les mécanismes qui entrent en jeu dans cette technique, s'avèrent assez complexes et nécessitent des connaissances approfondies sur le composé à éliminer et le coagulant utilisé.

Les différents additifs utilisés sont :

Coagulation (Colombano et al. 2010)

❖ **Coagulants minéraux**

- Sels d'aluminium : sulfate d'aluminium, chlorure d'aluminium, aluminate de sodium, sulfate d'aluminium+chaux, sulfate d'aluminium+carbonate de sodium, polymère d'aluminium : polychlorure basique d'aluminium,
- Sels de fer : chlorure ferrique, chlorure ferrique + chaux, sulfate ferrique, sulfate ferrique + chaux, chlorosulfate ferrique, sulfate ferreux, sulfate ferreux + chlore, sulfate ferreux + chaux
- Autres coagulants minéraux : produits mixtes Al^{3+}/Fe^{3+} , sulfate de cuivre, ozone, chlore..).

- ❖ **Coagulants organiques de synthèse** : Mélamine formaldéhyde (ou mélamine formol), épichlorhydrinediméthylamine, polychlorure de diallyldiméthylammonium)

Floculation (Colombano et al. 2010)

❖ **Floculants naturels**

- Floculants minéraux : Silice activée, silico-aluminate, certaines argiles, carbonate de calcium précipité, diatomées, sable fin,
- Floculants organiques : Alginates, amidons, pectines, xanthanes.

- ❖ **Floculants organiques de synthèse** : Anioniques (copolymères de l'acrylamide et de l'acide acrylique), neutres (polyacrylamides), cationiques (méthacrylate de diméthylamino-éthyle, acrylate de diméthylamino-éthyle).

3.2.3. Mécanisme de la coagulation floculation (Stabilité des suspensions colloïdales)

Dans l'eau, les particules en suspension sont soumises à des forces opposées qui varient avec la distance entre ces particules. L'énergie potentielle d'interaction entre deux particules est la somme de l'énergie d'attraction de van der Waals et de l'énergie de répulsion électrostatique liée aux charges de surface des colloïdes. Aux valeurs de pH habituelles d'une eau de surface (pH compris entre 5 et 8), la surface des colloïdes est en effet généralement chargée négativement (*Mottot, 2000*).

Le comportement des colloïdes a été en partie expliqué par la théorie DLVO (Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek) (figure 23). Cette théorie considère que les colloïdes sont soumis à deux types de forces (*Cardot, 2010*) :

- Les forces d'attraction de Van Der Waals comprenant les interactions dipôle-dipôle, les effets d'induction et les effets de dispersion
- Les forces de répulsion électrostatiques de la double couche

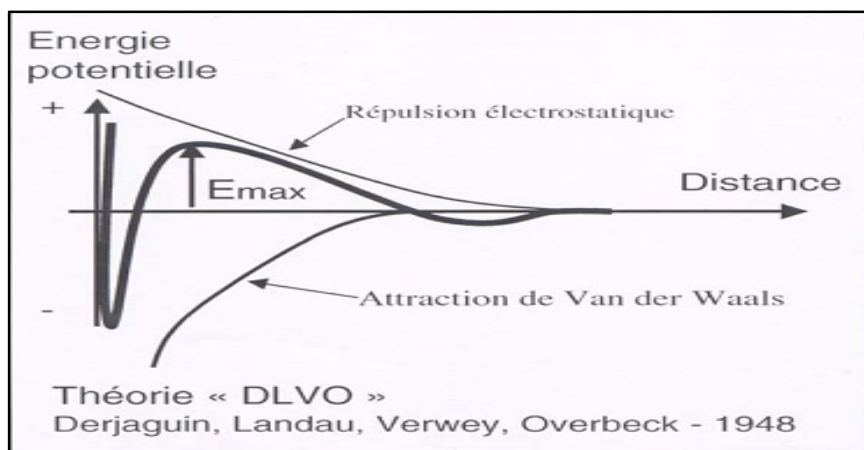


Figure 23: Attraction et répulsion entre deux particules : théorie DLVO (*Barres et al, 2007*).

Lorsque les particules se rapprochent sous l'effet du mouvement brownien ou de l'agitation de la solution, l'énergie d'interaction quasi nulle à grande distance devient négative : les molécules s'attirent. Puis les forces électrostatiques deviennent prépondérantes et les particules se repoussent. Cette énergie de répulsion est maximale à un niveau correspondant à l'énergie d'activation ou « barrière d'énergie » E_{max} (figure 23). Le système est d'autant plus stable que E_{max} est élevée. Si l'on arrive à surmonter cette barrière énergétique, les forces attractives deviennent à nouveau prépondérantes et il y a coagulation. Pour cela, il faudrait agiter ou chauffer l'eau pour que l'énergie cinétique des particules soit supérieure à E_{max} , ou bien il faut réussir à abaisser la valeur de la barrière d'énergie.

De même, on peut mesurer la différence de potentiel qui existe entre le voisinage d'une particule et le sein du liquide à l'aide d'un appareil appelé zétamètre. Sous l'influence du champ électrique, les particules se déplacent jusqu'à atteindre une vitesse limite correspondant à l'équilibre entre la force électrique d'attraction et la force de friction due à la viscosité du milieu.

Pour cela, La valeur du potentiel électrique correspondant, appelée "potentiel zêta" est indépendante du diamètre de la particule. Le potentiel zêta caractérise la stabilité d'une

suspension de colloïdes : plus sa valeur absolue est élevée et plus le système est stable (*Mottot, 2000*).

3.2.3.1. Modes d'action des coagulants et floculants.

Les particules colloïdales présentes dans les eaux naturelles ne peuvent pas sédimenter en raison de leur faible dimension. Elles ne peuvent pas s'agglomérer puisqu'elles sont chargées négativement et que les forces électriques de répulsion prédominent sur les forces d'attraction.

Pour favoriser la séparation des colloïdes, il faut d'une part déstabiliser la suspension par annulation du potentiel zêta - c'est l'étape de coagulation - et augmenter la taille des microflocs issus de la coagulation - c'est l'étape de floculation.

Il y a plusieurs modes de déstabilisation des colloïdes : (*Mottot, 2000*).

Selon les travaux de (*Mottot, 2000*), il a bien enregistré que l'introduction des quantités croissantes d'ions sodium Na^+ , calcium Ca^{2+} ou aluminium Al^{3+} à une suspension de kaolinite, et à partir d'une certaine de concentration en sel introduit, une brusque diminution de la turbidité (cas A, figure 24). Cette variation apparaît à des doses différentes selon la nature de l'ion introduit, mais ces doses sont pratiquement indépendantes de la concentration en colloïdes. Elles ne dépendent que de la charge ionique de l'espèce considérée.

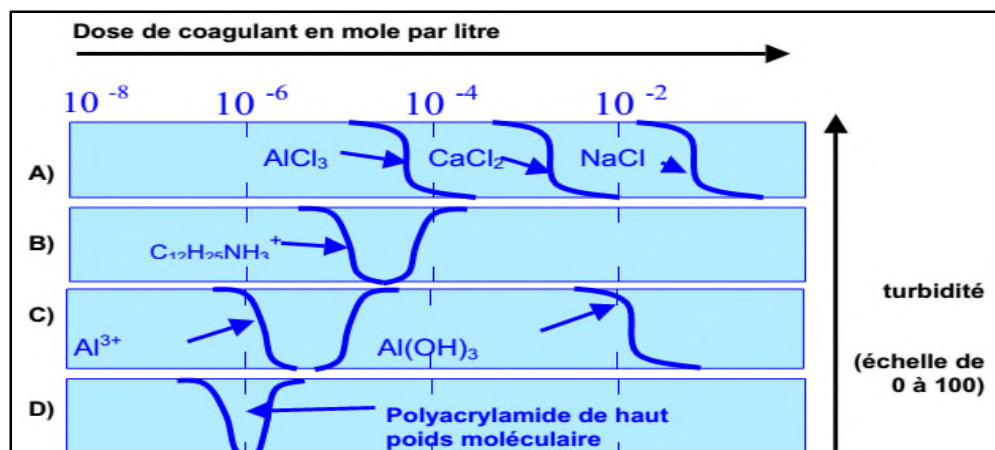


Figure 24 : Modes de déstabilisation d'une suspension de kaolinite (*Mottot, 2000*)

L'apport de cations (charges positives) dans la solution modifie le potentiel au voisinage des particules et permet aux particules de se rapprocher. C'est ce que l'on appelle "compression de la double couche". En raison de la valence des ions, l'effet coagulant de l'aluminium trivalent

est dix fois plus important que celui du calcium, et environ 700 fois plus important que celui du sodium.

La déstabilisation de la suspension de kaolinite par adsorption d'un sel d'ammonium sur la surface des colloïdes est plus efficace (cas B, figure 24). Le résultat observé pour ce cation est très différent de celui observé par un apport d'ions sodium. En particulier, il a constaté que la variation de turbidité est réversible. Les doses correspondant à la déstabilisation puis à la stabilisation de la suspension sont proportionnelles à la concentration en colloïdes.

La figure 24 correspondant au cas C montre l'effet d'ajouts croissants d'ions Al^{3+} dans des conditions de pH où l'aluminium est hydrolysable. La courbe présente une première zone de coagulation, puis une restabilisation de la suspension. Si l'on poursuit l'ajout du sel d'aluminium, on observe à nouveau la déstabilisation de la suspension de colloïdes. L'hydratation des ions Al^{3+} conduit à la formation de complexes successifs, ions polycondensés existant sous forme linéaire, ramifiée ou cyclique, d'autant plus polymérisés que l'on se rapproche de la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium.

Enfin, la figure 24 cas D représente l'effet de l'ajout d'une solution d'un polymère cationique de haut poids moléculaire sur la stabilité d'une suspension de kaolinite. On note à nouveau que la déstabilisation est réversible et que la zone de déstabilisation est assez étroite. Ceci est important en pratique, car cela indique qu'il faut éviter le surdosage d'un polymère en traitement de coagulation. Le polymère s'adsorbe à la surface des particules colloïdales via les groupements ammonium. Mais l'adsorption n'est pas seule à l'origine de l'efficacité des polymères.

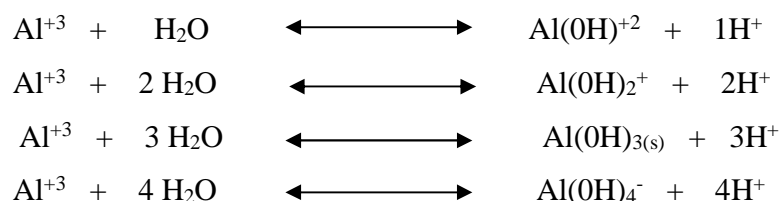
3.2.3.2. Réactions d'hydrolyse et effet du pH

Dans le domaine de traitement des eaux, on compte parmi les coagulants plusieurs familles. Ces coagulants sont minéraux ou organiques, toujours cationiques à forte densité de charge, de faible poids moléculaire et sous forme liquide essentiellement (*Baudin et al, 2005*).

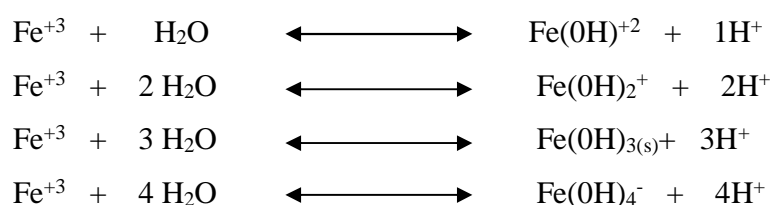
Dans les usines de production d'eaux potables, la coagulation est souvent réalisée à l'aide des sels d'aluminium et de fer.

L'hydrolyse de ces sels conduit dans la première étape très rapide à la formation de monomères selon les réactions suivantes (*Stumm et Morgan, 1962*):

Hydrolyse de l'aluminium



Hydrolyse de fer



Selon (*Stumm et Morgan, 1962*), l'action des sels introduit s'effectue généralement au moyen de ces complexes hautement chargés, dont la masse moléculaire peut être très élevée. D'autre part, au cours de l'hydrolyse, les ions métalliques hydratés qui demeurent moins efficaces en tant que coagulant peuvent former des complexes polymérisés suite à la substitution d'une ou plusieurs molécules d'eau d'hydratation par des ions hydroxydes.

Au fur et à mesure que le pH augmente, le degré d'hydrolyse devient généralement plus important. Il en résulte ainsi une série de complexes hydroxy-alumineux et il en est de même pour les produits d'hydrolyse du fer (*Dentel, 1991 ; Van Benschoten et al, 1990*). Les figures 25 et 26 indiquent respectivement le diagramme de répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH (*Black et al, 1961*) et le diagramme de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium (*Sigg et al, 2014*).

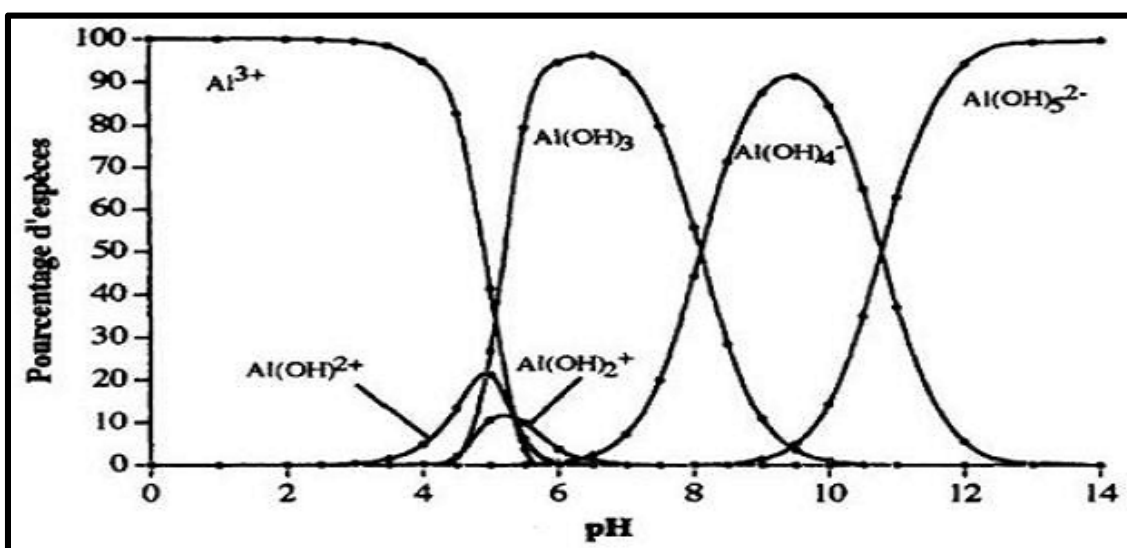


Figure 25 : Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH. Concentration totale en $\text{Al}^{3+} = 1,85 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ (0,5 mg/L) (Black et al, 1961).

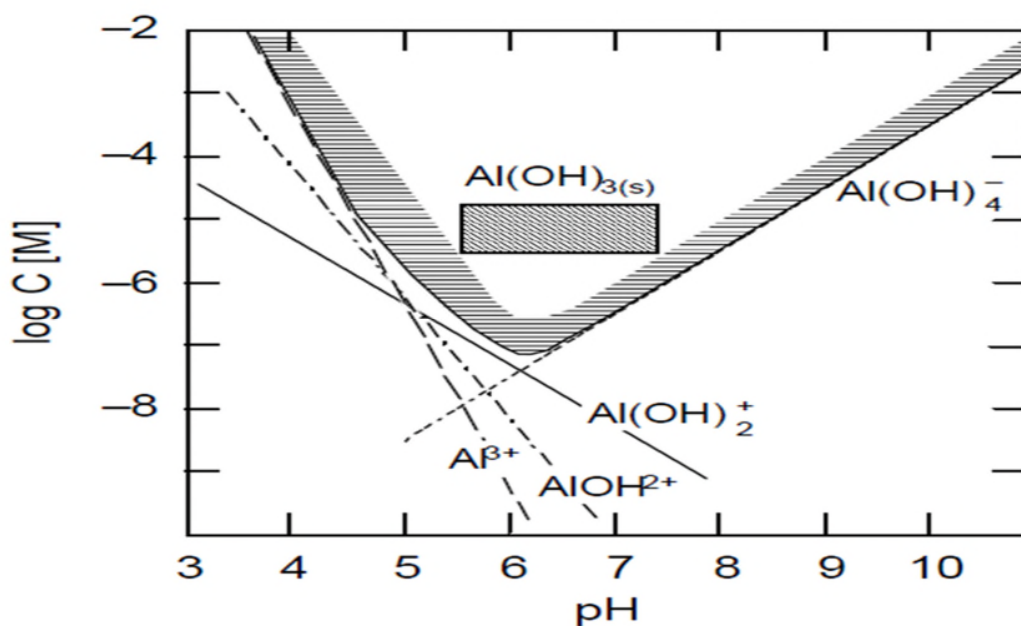


Figure 26 : Diagramme de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium (Sigg et al, 2014)

Pour *Bratby*, (1980), les valeurs des constantes de stabilité K pour certaines réactions d'hydrolyse avec le fer et l'aluminium qui sont données dans le tableau 8, ces constantes de stabilité nous permet de déterminer la concentration (ou fraction présente) de chaque espèce en solution dans des conditions d'équilibre.

Tableau 8 : Constante de stabilité pour l'aluminium et le fer (*Stumm et Morgan, 1962*)

Réaction	logK (25°)
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$	-2,17
$[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}(\text{OH})_2]^+ + \text{H}^+$	-4,7
$2[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} = [\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$	1,46
$\text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	-6,0
$\text{Fe}(\text{OH})_3^0 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+$	-18,5
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-5,03
$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	-9,10
$2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+} + 2\text{H}^+$	-6,27
$\text{Al}(\text{OH})_3^0 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+$	-12,74
$6\text{Al}^{3+} + 15\text{H}_2\text{O} = [\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+} + 15\text{H}^+$	163,0

On peut trouver aussi une valeur de pH qui correspond au point de charge nulle, ou encore appelé pH de point isoélectrique (pHP-i-e), il peut alors être défini comme le pH auquel des quantités égales de sel migrent vers l'anode et la cathode d'une cellule électrophorétique. C'est-à-dire où il y a une prédominance d'une forme insoluble d'un sel utilisé, pour lequel aucune charge ne peut être mesurée sur le composé obtenu.

En conséquence, lorsqu'un polymère est formé dans une zone inférieure au pHP-i-e c'est la prédominance des polymères cationiques tandis que les polymères anioniques se forment dans une zone de pH supérieur au pHP-i-e (*Stumm et Morgan, 1981*).

(*Stumm et Omelia, 1968*), ont montré sur la figure 27 les concentrations des espèces présentes à différents pH pour les solutions d'aluminium et de fer et à l'équilibre. Les valeurs sont dérivées des constantes de stabilité telles que celles présentées dans le tableau 8.

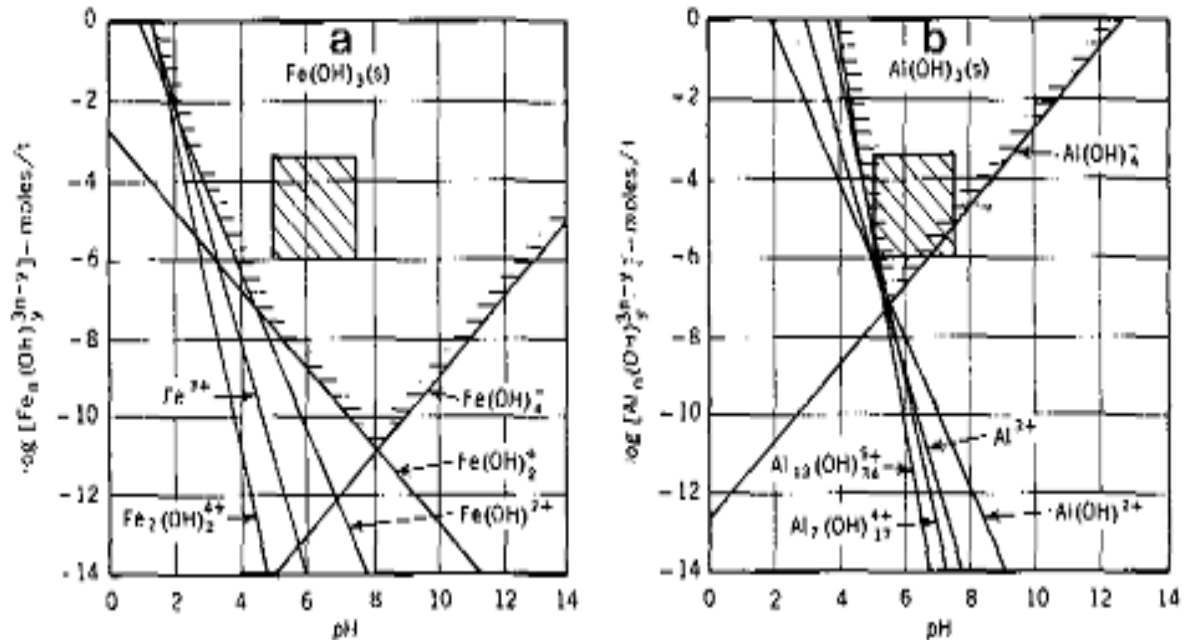


Figure 27 : Domaines de solubilité de l'hydroxyde ferrique de l'hydroxyde d'aluminium dans l'eau. (*Stumm et Omelia, 1968*)

Les zones hachurées indiquent la gamme de dosages de coagulants qui sont normalement utilisés dans le traitement de l'eau. À partir de ces chiffres, on pourrait être tenté de marquer que les espèces impliquées dans la coagulation sont les précipités d'hydroxyde métallique insoluble. Bien que les réactions de précipitation soient sans doute importantes dans certains cas : par exemple lors de l'élimination de la couleur organique, l'élimination du phosphore dans le traitement tertiaire des eaux usées et l'élimination du fer, les réactions de déstabilisation sont les suivantes souvent autres que les précipitations (*Stumm et O'melia, 1968*).

Le taux de transition entre les ions métalliques aqueux et l'hydroxyde métallique précipité dépend du pH et de la concentration appliquée de la solution. Pour les concentrations utilisées dans le traitement de l'eau, comme le montrent les figures 26 et 27, on peut, dans certains cas, prendre plus de temps qu'il n'en faut pour atteindre la déstabilisation.

Pour cette raison, l'utilisation de constantes de stabilité pour identifier les espèces efficaces lors de la déstabilisation dans les processus de traitement de l'eau peut ne pas être valide (*Stumm et O'melia, 1968*).

D'autre part, il faut également signaler que la coagulation entraîne une acidification du milieu puisque la réaction d'hydrolyse libère des ions H^+ (*Rahni, 1994*). Les fonctions hydroxydes à la surface des oxydes métalliques polymérisés peuvent réagir avec des espèces ioniques soit minérales ou organiques. L'adsorption d'anions peut faire apparaître des charges négatives sur les sites de surface ayant adsorbé, c'est ainsi qu'il s'ensuit une diminution du pH au point isoélectrique (*Bernhardt et al, 1986*).

3.3. Pratique de la coagulation floculation dans les stations de traitement (P40 Duhang Moise)

En station de traitement et notamment dans les pays développés, consiste à coaguler les eaux dans la zone du minimum de solubilité des sels métalliques hydrolysables utilisés (figure 28, zone IV). Pour des sels d'aluminium, cette zone correspond à un pH allant de 6 à 7,4. A défaut, l'on passe dans la zone de forte solubilité des ions métalliques formés par hydrolyse, avec le risque de pollution des eaux filtrées par ces ions (*Dihang, 2007*).

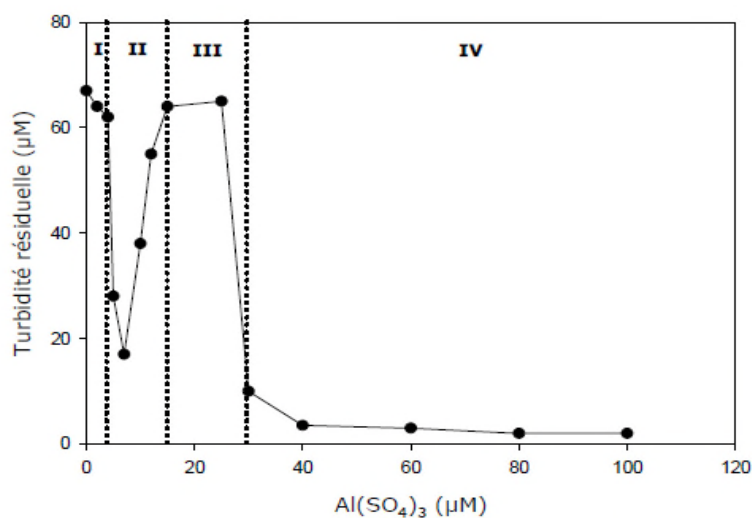


Figure 28 : Turbidité résiduelle d'une suspension de kaolin de pH 7 coagulée avec le sulfate d'aluminium. Résultat d'un Jar-test classique (*Gregory, 2005*).

Quoiqu'il en soit, la quantité de coagulant optimum ainsi que ses conditions d'emploi (pH, adjuvant de floculation) sont déterminées par essai sur Jar test ou par mesure du potentiel zêta. Cette détermination de la quantité de coagulant joue un rôle primordial dans les résultats de la floculation, pour laquelle la quantité de flocculant est aussi déterminée par essai sur Jar test et

dépend de nombreux autres paramètres (pH, type de coagulant, turbidité, couleur, température, alcalinité...)

Dans ces conditions, la réussite de la clarification et la réduction des coûts passent par une condition optimale de la clarification, c'est-à-dire par une combinaison de deux facteurs : une rétention effective des particules qui pénètre dans les filtres pour une durée d'usage plus élevée. Le choix de cette zone du minimum de solubilité permet d'obtenir des turbidités faibles à l'entrée des filtres (*Gregory, 2005 ; Dhang, 2007*).

D'après *Dhang, (2007)*, il a bien indiqué qu'à l'opposé de ce mode de fonctionnement, plusieurs traitants d'eau, et ce principalement dans les pays à faibles revenus, fonctionnent ou essaient de le faire au « minimum de coagulant ». Leurs motivations sont avant tout économiques, mais ce souci du « moins de coagulant possible » rejoint malgré tout une préoccupation des autorités sanitaires mondiales qui s'inquiètent des effets des sels métalliques hydrolysables contenus dans les eaux de consommation à la suite des traitements sur la santé du consommateur. Elles consistent à coaguler les eaux dans la zone du minimum de solubilité des sels métalliques hydrolysables utilisés (figure 28, zone II) (*Gregory, 2005*).

Dans cette zone du minimum de coagulant, les aspects cinétiques liés à l'agitation sont prépondérants sur la vitesse de la coagulation, dans la mesure où la vitesse de coagulation n'est plus fonction de la vitesse de formation du précipité d'hydroxyde. Cette zone II se manifeste par la dépendance de la turbidité avec la teneur en coagulant ajoutée et l'existence d'un optimum de coagulant. Cet optimum est relatif et dépend essentiellement du paramètre observé pour le déterminer et de la conduite du Jar test. En effet, deux teneurs en coagulant distinctes peuvent donner la même turbidité après décantation. Il est donc nécessaire de mesurer un autre paramètre, nous avons choisi pour cela le potentiel zêta. Cette instabilité se répercute sur les autres paramètres de la clarification tels que la teneur en floculant.

Il est important de signaler que, la zone du minimum de solubilité des sels métalliques hydrolysables (Figure 12, zone IV) correspond aussi aux teneurs en aluminium ajoutées élevées, au contraire de la zone du minimum de coagulant (figure 12, zone II) (*Gregory, 2005 ; Dhang, 2007*).

Actuellement, les traiteurs d'eau s'orientent de plus en plus vers l'optimisation de ce procédé qui est fonction des conditions qui peuvent être rattachées à la phase liquide (pH, force ionique, nature des ions, température...) ou à la phase solide (nature, taille, charge de surface) et peut être accomplie en jouant sur la nature physico-chimique du coagulant (*Bottero et Lartiges, 1992*). Chacun de ces paramètres a fait l'objet de nombreuses études tant à l'échelle du laboratoire, pilote ou en grandeur réelle.

En Algérie, la coagulation-floculation est rarement optimisée dans les stations car le dosage des réactifs ne correspond pas toujours aux doses optimales que l'on pourrait déterminer lors des essais de jar-test en laboratoire. Les doses appliquées en station sont souvent majorées et aboutissent à une amélioration médiocre de la qualité globale de l'eau (*Achour, 1997, Rezeg, 2004*).

3.4. Synthèse des travaux de l'élimination du mercure par coagulation-floculation

Très peu de recherche sur l'élimination du mercure par coagulation-floculation. Parmi les travaux qui existent actuellement, ils ont montré que, le mercure dans les eaux de surface est fortement associé à la matière organique dissoute (MOD) (*Lamborg et al, 2003; Schuster et al., 2008*). De ce fait des recherches (*USEPA, 1999 ; Conaway et al, 2008 ; Wood et al, 2010*) ont indiqué que les coagulants (Sulfate ferrique, Chlorure ferrique, Chlorure de polyaluminium) n'étaient pas efficaces pour éliminer le Hg de la solution. Cependant, ces études utilisaient des concentrations élevées d'Hg qui ne reflétaient pas les concentrations naturelles d'Hg dans les eaux.

De même, dans d'autres travaux (*Conaway et al, 2008 ; CASWRCB. 2008*), ils ont bien marqué que la présence de mercure inorganique (IHg) et de méthylmercure (MeHg) dans les eaux de surface est un problème de santé à l'échelle mondiale.

- *Henneberry et al, (2011)*, ont évalué l'utilisation des coagulants à base de métal. Trois coagulants de qualité industrielle ont été testés (ferrique chlorure, sulfate ferrique et chlorure de polyaluminium), comme moyen d'éliminer à la fois l'IHg et le MeHg dissous des eaux naturelles et fournit des informations sur l'importance des associations de Hg avec la fraction de matière organique dissoute (MOD) et les hydroxydes métalliques. Dans cette étude, l'eau recueillie à partir d'un drain agricole dans le delta de Sacramento-

San Joaquin a été filtrée pour isoler la fraction de matière organique dissoute (MOD). La matière organique dissoute (MOD) a ensuite été traitée avec une gamme de doses de coagulant allant de 0,21 à 1,05 mg/l pour le chlorure ferrique, de 0,2 à 0,98 mg/l pour le sulfate de fer et de 0,32 à 1,61 mg/l pour le chlorure de polyaluminium dans le but de déterminer l'efficacité de l'élimination de toutes les formes de Hg dans la solution. La coagulation a éliminé jusqu'à 85% de MOD de la solution. En l'absence de MOD, les trois coagulants libèrent IHg en solution. Mais en présence de MOD, les coagulants éliminent jusqu'à 97% d'IHg et 80% de MeHg.

Les résultats de cette étude suggèrent que l'élimination du Hg est gouvernée par les interactions MOD-coagulant. *Henneberry et al, (2011)* ont suggéré qu'il y avait une association préférentielle d'IHg avec la fraction la plus aromatique de la MOD, caractérisée par un poids moléculaire plus élevé, mais aucune relation de ce type n'a été trouvée pour MeHg. Cette étude offre de nouvelles idées fondamentales concernant l'élimination à grande échelle du mercure dans l'environnement.

- *Bouazza, (2011)* a effectué une étude sur l'effet de la coagulation-floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz à *Tlemcen*. Les eaux de cette station sont caractérisées par quelques métaux lourds tels que Fe (1,9 mg/l) ; Mn (20 mg/l); Cu (9 mg/l) ; Hg (0,30 mg/l); Cd (0,11 mg/l) et Pb (1,50 mg/l) après traitement par 26 mg/l du coagulant (sulfate d'aluminium), à pH = 7,6 et à une température T = 18 °C, avec addition de 1 ml d'une solution 1% du floculant. Il a remarqué que la concentration des métaux existant dans l'eau diminue pendant la coagulation-floculation, par contre pour le fer et le mercure, il y a une élimination totale (rendement 100%). Dans cette étude *Bouazza, (2011)* a confirmé d'une part, ces résultats par les travaux de (*Christian, 2000 ; Heidmann et Calmamo, 2008 ; Zongo, 2009*) qui ont bien enregistré que, le coagulant comporte des molécules chargées négativement, cela leur donne la possibilité de réagir comme ligands et de se complexer avec les métaux qui sont déjà présents dans l'eau à traiter. Si ces métaux sont déjà complexés avec les particules colloïdales la déstabilisation de celles-ci par effet de coagulant et de floculant implique leur intégration dans les floes formés.

D'autre part *Bouazza, (2011)*, a indiqué que la diminution de la concentration après traitement n'est pas régulière pour tous les métaux, cela revient premièrement à ce que la quantité initiale n'est pas la même pour les six éléments, une petite quantité est facilement complexée (comme le Fe et le Hg), et deuxièmement à la différence de la taille du cation métallique qui est un critère majeur dans la complexation où plus un métal est grand et plus il a tendance à se coordonner avec des molécules neutres ou anioniques (*Nadji, 1998 ; Zongo 2009*), ce qui favorise son élimination.

- *En 2015, Henneberry et al*, ont présenté une étude intitulée : Étude des effets temporels des coagulants à base de métaux (ferrique chlorure, sulfate ferrique et chlorure de polyaluminium), pour éliminer le mercure en présence de matière organique en solution. Dans cette étude, les chercheurs ont appliqué une dose de coagulant qui a permis d'éliminer moins de 40 % du stock total de la matière organique dissoute (MOD), mais plus de 75 % d'IHg. D'après l'évolution des valeurs de l'absorbance et les études antérieures (*Dempsey et al. 1984 ; Henneberry et al. 2011*), ils ont supposé que le MOD éliminée à ce taux comprît la fraction aromatique de poids moléculaire élevé, et non pas la fraction MOD aliphatique de poids moléculaire faible, qui nécessite une dose de coagulant plus élevée pour être éliminée. Cette étude a permis de découvrir qu'une fois les flocs MOD-Fe sont formés, ils sont capables d'adsorber davantage le mercure inorganique (IHg), ce qui suggère que le floc peut servir comme piège du l'IHg dissous.

Les résultats de cette étude indiquent d'une part que, la coagulation avec des sels à base de métaux peut éliminer efficacement non seulement le mercure qui se trouve dans la solution, mais aussi d'éliminer le mercure inorganique (IHg) et le méthylmercure (MeHg) de la solution par association avec des matières organiques dissoutes (MOD) et par floculation et précipitation subséquentes. D'autre part, leurs résultats ont été confirmé par des travaux antérieures (*Haitzer et al, 2002 ; Aiken et al, 2003 ; Ravichandran, 2004; Mergler et al.2007; Crump et Trudeau 2009*) qui suggèrent qu'il y'a une association préférentielle entre le mercure inorganique et la matière organique dissoute (MOD).

Dans cette étude, *Henneberry et al, (2015)*, n'ont vu aucun effet du temps de contact sur le pourcentage d'élimination du mercure inorganique (IHg) nouvellement ajouté, ce qui conduit que les associations IHg-MOD se produisent très rapidement.

Par contre, les échantillons d'eau de drainage agricole contenant des concentrations ambiantes de MOD et d'IHg ont été enrichis d'une quantité de d'IHg et dosés avec du sulfate ferrique après des durées de, 1 jour, 5 jours, et 30 jours. Le mercure des eaux de drainage a été éliminé en quelques heures, avec un rendement entre 69 et 79 %. Dans les mêmes conditions un rendement de 81 à 95 % de l'IHg nouvellement ajouté a été éliminé même à des concentrations de mercure plus élevées que supérieures aux concentrations ambiantes.

En effet, les résultats de cette étude indiquent que la coagulation avec le sulfate ferrique élimine efficacement l'IHg des eaux de drainage et l'IHg nouvellement ajouté. Ce travail fournit également de nouvelles informations concernant la capacité du floc à éliminer l'IHg supplémentaire de la solution même après sa formation.

- *Xu Min et al, (2006)*, ont testé un nouveau floculant qui est le mercapto-acétyl-polyéthylène-imine (MAPEI) et qui a été synthétisé à l'aide d'une réaction de polyéthylèneimine (PEI) avec l'acide thioglycolique (TGA). Ils ont utilisé le (MAPEI) comme floculant pour l'élimination des ions Hg^{2+} et la turbidité.

Différentes quantités de MAPEI synthétisées avec différents masses moléculaires ont été ajoutés aux échantillons d'eaux usées contenant 50 mg/l d'ions de mercure, avec des doses de MAPEI variaient de 7 à 20 mg/l et un pH ajusté à 5. Ils ont observé la formation de floccs blancs facilement sédimentés. Après la sédimentation, la concentration de mercure du surnageant a été réduite (figure 29).

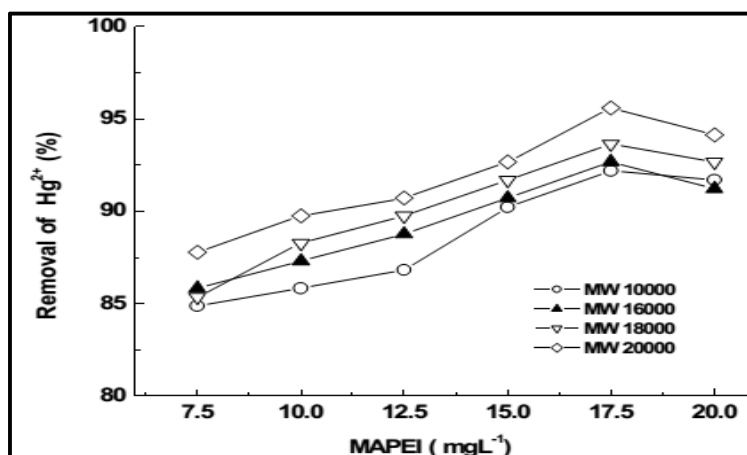


Figure 29 : Effet de la variation de la dose de MAPEI synthétique sur l'élimination du mercure (*Xu Min et al, 2006*)

La figure 29 montre l'évolution du taux d'élimination des ions de mercure en fonction de la variation de la dose de MAPEI. Elle montre clairement que le taux d'élimination maximum est de 94% pour une dose de l'ordre de 17,5 mg/l de MAPEI. Cette situation est similaire à celle d'autres métaux lourds. Le mécanisme peut s'expliquer comme suit :

L'interaction probable entre le MAPEI et les ions mercure pourrait être une coordination, une chélation, des réactions chimiques d'oxydoréduction et/ou des attractions électrostatiques. Ceci est en raison de la forte affinité entre les ions de mercure et -S- qui se forme à partir de l'ionisation de sulfhydryle (-SH) de MAPEI. Ce qui pourraient facilement réagir et forment un complexe métallique insoluble stable (*Xu Min et al, 2006*).

De plus, l'adsorption entre les ions macromoléculaires et les ions de mercure solubles peuvent également être utile à l'élimination des ions de mercure. Toutefois, en augmentant la concentration de MAPEI au-delà des conditions optimales de précipitation, une inversion de la concentration d'ions de mercure s'est produite. Cette propriété a également été observée par d'autres chercheurs travaillant avec des systèmes de métaux lourds macromoléculaires. Ce phénomène pourrait être attribué à la charge négative nette prévalant dans le complexe métal-polymère et qui empêche l'agrégation des particules.

Xu Min et al, (2006), ont testé l'effet du pH, ils ont observé que le taux d'élimination des ions de mercure augmente avec l'augmentation du pH (Figure 30). Ces chercheurs ont bien indiqué que :

Lorsque le pH est faible, les groupes sulfhydryles des macromolécules existent sous la forme de -SH. En même temps, les différents groupes amino (primaire, secondaire, tertiaire) de MAPEI coordonnent les ions hydrogène dans la solution, de sorte que la macromoléculaire est électriquement positive. Par conséquent, les ions métalliques cationiques (mercure) ne peuvent pas être très bien éliminés. Par contre, lorsque le pH augmente, la charge positive des groupes amino diminue et les groupes sulfhydryles ionisés en -S- négatifs sont importants, par conséquent la coordination et la chélation entre les ions -S- et le mercure ont augmenté. Il en résulte une meilleure élimination du mercure.

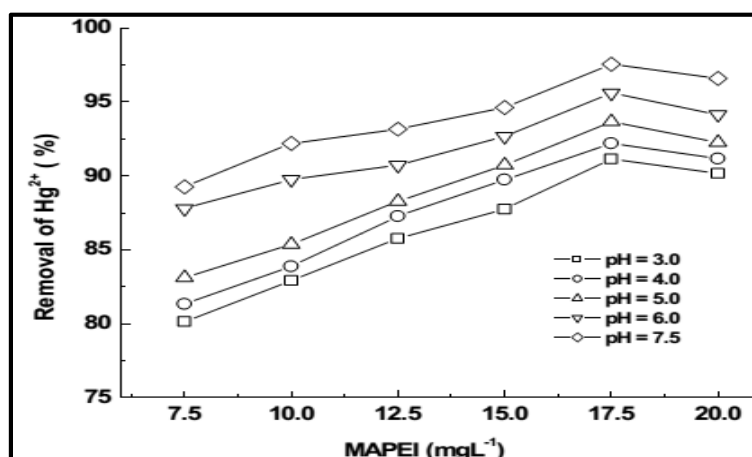


Figure 30 : Effet du pH sur l'élimination du mercure (*Xu Min et al, 2006*)

Ces chercheurs ont testé l'influence des ions métalliques coexistant sur l'élimination du mercure, quatre types d'ions métalliques (sodium (Na^+), potassium (K^+), calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+})) communs ont été ajoutés dans les eaux usées des échantillons. Parmi ceux-ci, Na^+ , K^+ , ont été utilisés en tant qu'éléments métalliques alcalins et Ca^{2+} , Mg^{2+} , en tant que éléments métalliques alcalino-terreux. L'affinité entre les ions de métaux alcalins (ou alcalino-terreux) et les groupes sulfhydryle était assez faible, ils ne peuvent pas rivaliser avec les métaux lourds pour les sites de chélation. De ce fait, ils ont enregistré que, la présence de ces ions métalliques n'influencerait pas l'élimination du mercure (*Song, 1990*).

Il est important de souligner les travaux d'une équipe allemande (*Fraval, 1996*) qui utilise des bactéries possédant un enzyme réducteur capable de réduire le mercure de l'état Hg^{2+} à HgO . Les concentrations initiales sont entre 1 et 10 mg/l et 0,1 à 0,2 mg/l pour les concentrations résiduelles (*Crine, 1992*). Ce genre de procédé semble adapté aux étapes de finition sur des installations où un seul métal est à traiter.

3.5. Conclusion

Selon l'objectif que nous avons fixé pour ce chapitre, nous avons bien noté que :

- En traitement des eaux, la coagulation et la floculation sont des traitements qui visent à optimiser l'élimination des particules en suspension par les procédés de décantation et de filtration.
- Ces traitements favorisent l'agrégation des particules colloïdales en larges et denses agrégats.

- Ils se déroulent en deux étapes principales à savoir la déstabilisation des particules et la collision des particules déstabilisées pour former des agrégats volumineux.
- La déstabilisation et l'agrégation sont des phénomènes physicochimiques. La séparation par décantation et filtration met en jeu des phénomènes essentiellement physiques.
- Les différents coagulants ainsi que les flocculants qui peuvent être mis en œuvre dans le procédé.
- La pratique du procédé de la coagulation-floculation en station de traitement.
- Les différents travaux qui sont réalisées pour l'élimination du mercure dans les eaux.

Partie Expérimentale

Chapitre 1

Procédure expérimentale

1.1. Introduction

Avant d'aborder la présentation et la discussion des différents résultats obtenus au cours de notre étude, il nous paraît impératif de décrire les diverses méthodes expérimentales et analytiques suivies.

Au cours de ce chapitre, nous préciserons les méthodes de dosage des différents paramètres physico-chimiques et biologique ainsi que la préparation des solutions de mercure. Nous décrirons ensuite les protocoles expérimentaux utilisés pour les deux procédés de l'adsorption et de la coagulation-floculation. Il est intéressant de signaler qu'une application de ces deux procédés à deux types d'eaux résiduaires va être également réalisés.

Il est important de noter que notre travail a été réalisé au niveau du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) de l'université de Biskra.

1.2. Solutions de composés testés

Au cours de nos essais d'adsorption et de coagulation-floculation, nous avons préparé une solution mère de mercure de 10g/l, en utilisant le Nitrate de mercure (II) monohydraté $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ de masse molaire 342,62 g/mol. Ensuite nous avons dilué dans des proportions différentes dans l'eau distillée pour préparer des solutions étalons pour le dosage des ions Hg^{2+} . Avant chaque série d'essais, on détermine la courbe d'étalonnage : $E(\text{mv}) = f$ (concentrations en mercure) à partir des dilutions successives de la solution mère des ions Hg^{2+} en eau distillée.

1.3. Milieux de dilution

1.3.1. Eaux pour solutions synthétiques

Dans un premier temps les manipulations auront pour but d'étudier l'effet de la minéralisation sur le rendement d'élimination du mercure par adsorption et par coagulation floculation. De ce fait, nous avons choisi trois types d'eau de point de vue minéralisation différente, il s'agit également :

1.3.1.1 Eau distillée

L'eau distillée utilisée dans nos travaux à une conductivité qui varie entre 4 et 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et un pH variant entre 5,2 et 5,9.

1.3.1.2 Eaux minéralisées

Pour apporter une contribution à la connaissance de l'effet de la minéralisation sur les procédés d'adsorption et de la coagulation-floculation, nous avons choisi deux eaux minéralisées. Une eau fortement minéralisée du forage alimentant l'université de Biskra et une eau faiblement minéralisée qui est l'eau minérale commercialisée de Gueddila (située à Djemourah, wilaya de Biskra). Ces deux eaux sont exemptes initialement de toute trace de mercure.

Les principaux paramètres physico-chimiques caractéristiques de ces eaux testées sont présentés dans le tableau 9. Ils sont déterminés par les méthodes standards d'analyse décrites par *Rodier (2009)*, ou dans les catalogues de l'appareillage utilisé.

1.3.1.3 Eaux résiduaires

Dans un second temps, nos essais ont pour objectif l'application de ces deux procédés (adsorption et coagulation-floculation) à des eaux résiduaires comprenant une concentration plus au moins importante en mercure. De ce fait, deux eaux résiduaires ont été choisies : l'une est prélevée de la zone industrielle de Biskra et l'autre provient du rejet brut de l'unité ENIEM de Tizi-Ouzou.

Les principaux paramètres physico-chimiques caractéristiques de ces eaux sont présentés dans le tableau 10.

1.4. Caractéristiques physico-chimiques des eaux testées

- **Température**

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

- **Conductivité**

La conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre électrique (BioblockScientific LF315), exprimée en μ siemens/cm ou en ms/cm.

- **Potentiel hydrogène (pH)**

On mesure le pH d'une eau à l'aide d'un pH mètre de laboratoire Consort C933. Avant chaque essai, on effectue son étalonnage avec des solutions tampons de pH 4 et 7.

- **Dureté totale (TH)**

La dureté totale ou titre hydrométrique (TH) est la somme des concentrations en calcium (Ca^{2+}) et en magnésium (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*).

- **Titre alcalin (TAC)**

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

- **Dosage du calcium et du Magnésium**

Les ions Ca^{2+} sont dosés par complexométrie dans un milieu alcalin à $\text{pH} = 12$, en présence de la soude (NaOH) avec le Murexide comme indicateur coloré. Nous titrons par l'EDTA (N=0,02 éq/l) jusqu'au virage pourpre, ce volume versé correspond à la dureté calcique (en °F) (*Rodier, 2009*).

La différence entre la dureté totale et la dureté calcique donne directement la dureté magnésienne (la teneur en magnésium), exprimé en degrés français (*Rodier, 2009*).

- **Dosage des ions aluminium (Al^{3+}), manganèse (Mn^{2+}), phosphate (PO_4^{3-}) et le fer (Fe^{2+})**

Le dosage des ions aluminium (Al^{3+}), manganèse (Mn^{2+}), phosphate (PO_4^{3-}) et le fer (Fe^{2+}), effectué grâce à un photomètre du type « Hanna C200 Multiparamètre Ion SpecificMeter ».

- **Dosage des sulfates**

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

- **Dosage des chlorures**

Pour le dosage des chlorures nous avons utilisé la méthode de Mohr. Cette méthode est basée sur le titrage de l'échantillon avec le nitrate d'argent (AgNO_3) (0,0141 éq/l) en présence de chromate de potassium (KCrO_4) jusqu'à apparition d'une coloration rouge brique (*Rodier, 2009*).

- **Dosage des nitrates et des nitrites**

Le dosage des nitrates (NO_3^-), et des nitrites (NO_2^-), a été effectué par photomètre du type « Hanna C200 Multiparamètre Ion SpecificMeter ».

- **Demande biochimique en oxygène (DBO_5)**

Les analyses de la DBO_5 de l'ensemble de nos échantillons ont été réalisés au niveau du laboratoire de l'office national d'assainissement (l'ONA) de la willaya d'El oued. La méthode de dosage est réalisée comme suit :

L'échantillon d'eau est introduit dans une enceinte thermo-staée est mis sous incubation. On prend la lecture de la masse d'oxygène dissous, nécessaire aux microorganismes pour la dégradation de la matière organique biodégradable en présence d'air pendant cinq (5) jours. Les microorganismes présents consomment d'oxygène dissous qui est remplacés en permanence par l'oxygène de l'air, contenu dans le flacon provoquant une diminution de la pression au-dessus de l'échantillon cette dépression sera enregistrée par une OXI TOP.

Exprimée en milligramme d'oxygène par litre, la DBO_5 est donnée par l'équation suivante :

$$[\text{DBO}_5] \text{ (mg/l)} = \text{Valeur lue sur l'Oxitop} * F$$

Avec F : Facteur de dilution.

La mesure de ce paramètre est réalisée selon le protocole décrit par la notice de l'appareil de mesure Oxitop. La figure 33 présente une image de l'appareil de mesure de la DBO_5 (Oxitop)



Figure 31: Appareil de mesure de la DBO_5 (Oxitop)

- **Demande chimique en oxygène DCO**

Parallèlement à la DBO₅, la DCO est déterminée aussi au sein du laboratoire de l'office national d'assainissement (l'ONA) de la willaya d'El oued. La méthode réalisée est comme suit :

On ajoute 2 ml d'échantillon en tube de réactif DCO, puis on le place dans le réacteur CR 2200 et on le chauffe pendant deux heures à 148 °C dans le thermo réacteur portoir.

On agite le tube pendant 10 minutes puis on le remet dans le portoir jusqu'à refroidissement à température ambiante. On mesure l'échantillon dans le photomètre (le résultat est donné directement en mgd'O₂/l).

Après avoir décrit les différentes méthodes de dosage des paramètres caractéristiques des eaux testées, les tableaux 9 et 10 présentent ces caractéristiques physico-chimiques.

Tableau 9: Caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution (non résiduelles)

Paramètre	Eau Gueddila	Eau de robinet Université de Biskra
Température (°C)	17	18
pH	7,34	7,63
Conductivité (µs/cm)	710	4280
TH (°F)	54	137,6
TAC (°F)	16	17
Ca ²⁺ (mg/l)	65,6	176,8
Cl ⁻ (mg/l)	59,55	792,09
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	120	810
Fe ²⁺ (mg/l)	0,10	0,22
Mn ²⁺ (mg/l)	0,23	14,10
Mg ²⁺ (mg/l)	39,36	86,64
NO ₃ ⁻ (mg/l)	2,12	6,64
NO ₂ (mg/l)	-	-
DBO ₅ (mg/l)	0	0
DCO (mg/l)	0	0

Tableau 10: Caractéristiques physico chimiques d'une eau usée industrielle testées

Paramètre	Eau Z.I de Biskra	Eau usée brute de l'unité ENIEM de Tizi Ouzou
Température (°C)	20	16
pH	7,12	7.65
Conductivité (µs/cm)	2200	870
TH (°F)	100.80	46
TAC (°F)	50	12
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	120	47
Fe ²⁺ (mg/l)	1.20	3.24
Cu ²⁺ (mg/l)	-	1.89
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	2.44	2.58
Hg²⁺ (mg/l)	1.01	1.82
DBO ₅ (mg/l)	55	30
DCO (mg/l)	210	151

1.5. Méthode de dosage du mercure

Le dosage des ions Hg²⁺ dans les solutions testées a été fait par potentiométrie à l'aide d'une l'électrode sélective d'ions de mercure « ELIT 8251 Crystal membrane ». Les mesures ont été effectuées, en prenant 25 ml de l'échantillon et 25 ml de la solution tampon « HNO₃⁻ » 0,1 M.

Afin d'effectuer le dosage de mercure, les solutions étalons sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de [Hg(NO₃)₂*H₂O] à 10 g/l.

1.5.1. Préparation de la courbe d'étalonnage

Pour tracer la courbe d'étalonnage, nous avons préparé des solutions étalons à différentes concentrations de mercure dans des fioles jaugées de 50 ml.

On prend de chaque fiole contenant la solution étalon, 25 ml d'échantillon et on rajoute 25 ml de la solution tampon « HNO₃⁻ » 0,1 M dans un bêcher en polypropylène, puis on introduit un barrot et on mettra le bêcher sur un agitateur magnétique avec une vitesse modérée. En émergeant l'électrode « ELIT 8251 » dans le bêcher, on peut lire la valeur du potentiel en mVolt.

Le tableau 11 et la figure 32 présentent un exemple de la courbe d'étalonnage. Notons que l'étalonnage est répété avant chaque essai d'adsorption et coagulation-floculation.

Tableau 11 : Les valeurs de l'étalonnage du dosage de mercure en eau distillée.

Hg ²⁺ (mg/l)	2	4	6	8	10	12
E (mV)	-47	-44	-41	-39	-38	-37

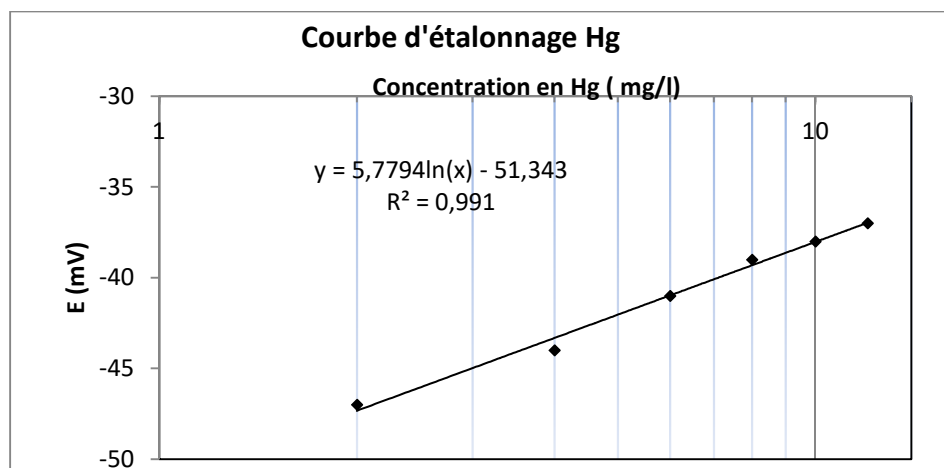


Figure 32: Courbe d'étalonnage du mercure en eau distillée.

1.6. Procédé d'adsorption

1.6.1. Caractéristiques des adsorbants utilisés

❖ Charbon actif en grains

- Produit utilisé : DARCO, produit aldrich
- pH : acide
- Granulométrie : 12- 20 mesh (0,3-0,5 mm)
- Surface spécifique : 550 m²/g

❖ Charbon actif en poudre

- Produit utilisé : laboratoire de chimie Riedel –de Haen
- Mésoporeux
- Granulométrie de 20 nm
- Surface spécifique : 658 m²/g

1.6.2. pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Ce qui est le cas avec les charbons actifs (*Reffas, 2010*). Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est d'utiliser la méthode de dérive du pH (*Jin et Row, 2005*), qui consiste à placer 50 ml de solution de KNO₃ 0,1 mol/L en flacons fermés, le pH initial des solutions a été varié entre 2 et 11 par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1mol/L). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0.5g d'échantillon de matériau. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24h, et le pH final est alors déterminé. Le pH_{pzc} est le point où la courbe pH final en fonction du pH initial intercepte la ligne pH_{final} = pH_{initial}. (*Smiciklas et al., 2000*)

Le point de charge nulle (PCN) ou PZC (Point of Zéro Charge) du charbon actif en poudre et en grains ont été déterminé dans le laboratoire LARHYSS (figure 33).

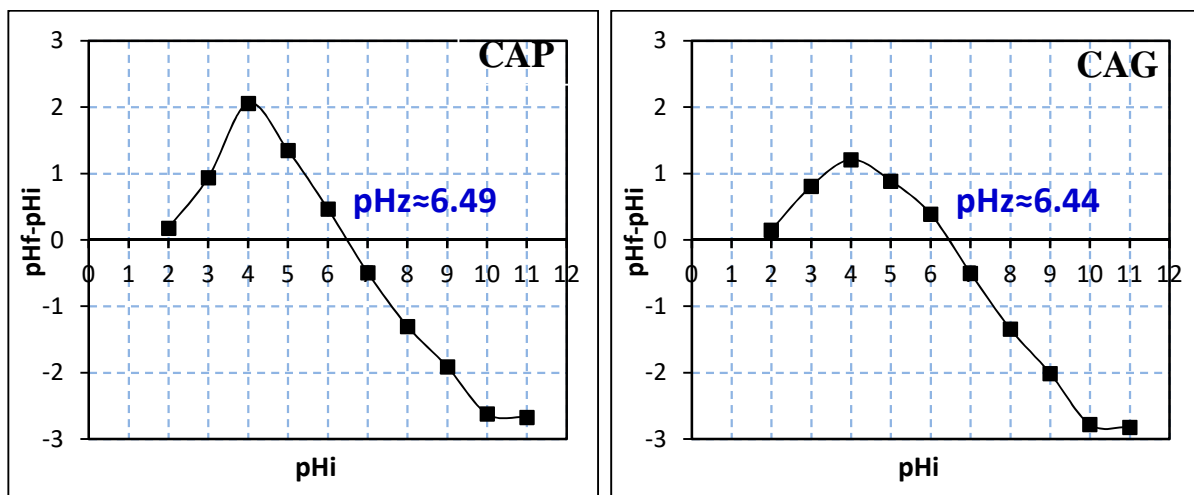


Figure 33 : Détermination du Le point de charge nulle du charbon actif (CAP et CAG)

1.7. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais « *X-ray diffraction* ») est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X

diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné. Une recherche dans la base de données standard ICDD des schémas de diffraction des rayons X permet de faire une identification rapide de phase dans une grande quantité d'échantillons cristallins.

En général, l'analyse DRX s'applique aux milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant un arrangement des atomes constitutifs de façon périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels (*Ouakouak, 2017*).

1.7.1. Résultats de l'analyse DRX sur le charbon actif en poudre

L'analyse des spectres de DRX a été faite par (*Ouakouak, 2017*) sur un échantillon de charbon actif en poudre utilisé au cours de l'adsorption, en utilisant le logiciel X'PertHighscore qui a permis de calculer la taille moyenne des cristallites ainsi que les informations de structure, le balayage de l'angle est dans la gamme : $2\theta = 00-90^\circ$ (un pas de $0,02^\circ/\text{min}$). Sachant que, le charbon actif que nous avons testé, dans les caractéristiques décrites précédemment (Voir 1.6.1.) et le même que celui pratiqué par *Ouakouak en 2017*.

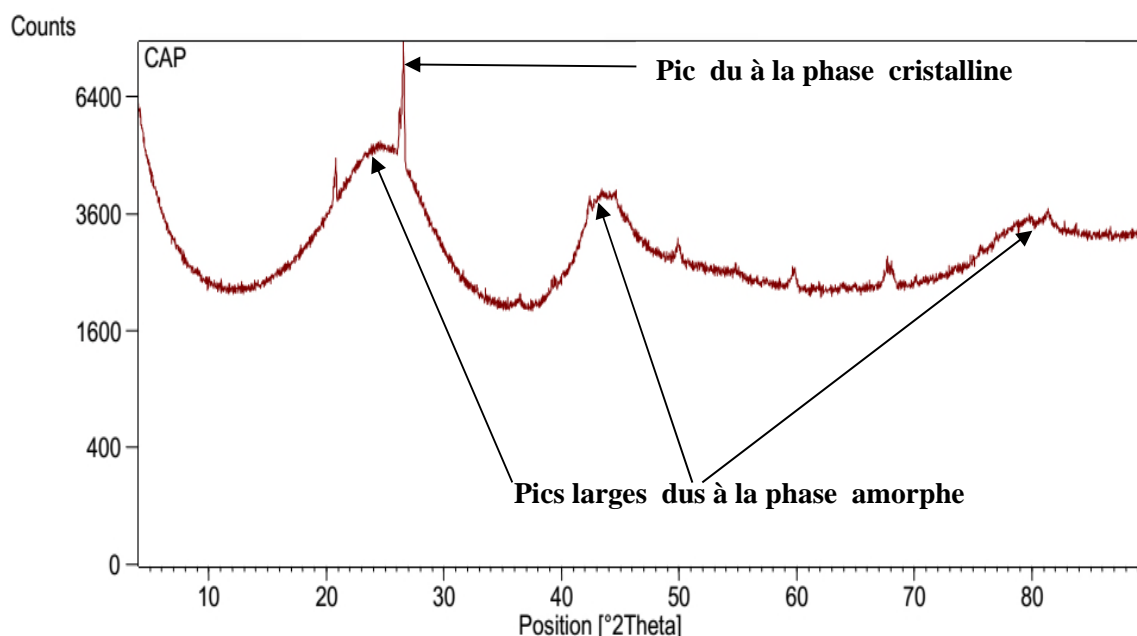


Figure 34: Diffractogramme DRX d'échantillon du charbon actif en poudre (*Ouakouak, 2017*).

Le diffractogramme du spectre de diffraction de rayon X (DRX) du charbon actif en poudre (figure 34) a montré des pics larges indiquant la présence d'une forme amorphe du

charbon par contre l'absence quasi-total des pics aigus pourrait être due au manque de substances inorganiques dans le charbon actif selon (*Ramachandran et al., 2011, Bouhamed et al., 2012*) cité par (*Ouakouak, 2017*).

1.7.2. Spectrométrie infrarouge (IR) (Schor H.H.R et Teixeira E.L, 1994)

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. La spectroscopie d'infra-rouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules simples.

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations.

Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison. Un spectre IR est représenté sur un graphe qui reporte la transmission (T, l'inverse de l'absorption : $T = -\ln 1/A$) en fonction du nombre d'onde, l'inverse de la longueur d'onde.

Dans notre cas les analyses Infrarouges ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque SHIMADZU par (*Ouakouak, 2017*), dont l'étendue est située entre 400 et 4000 cm^{-1} . Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (l'échantillon mélangé avec du bromure de potassium sous forme de pastille).

1.7.3. Résultats de l'analyse IR sur échantillon de charbon actif en poudre

D'après les résultats qui ont été obtenus par *Ouakouak, (2017)*, (figure 35) ont montré que le spectre IR du charbon actif en poudre présente plusieurs bandes de vibration de différents groupements dans la structure du charbon.

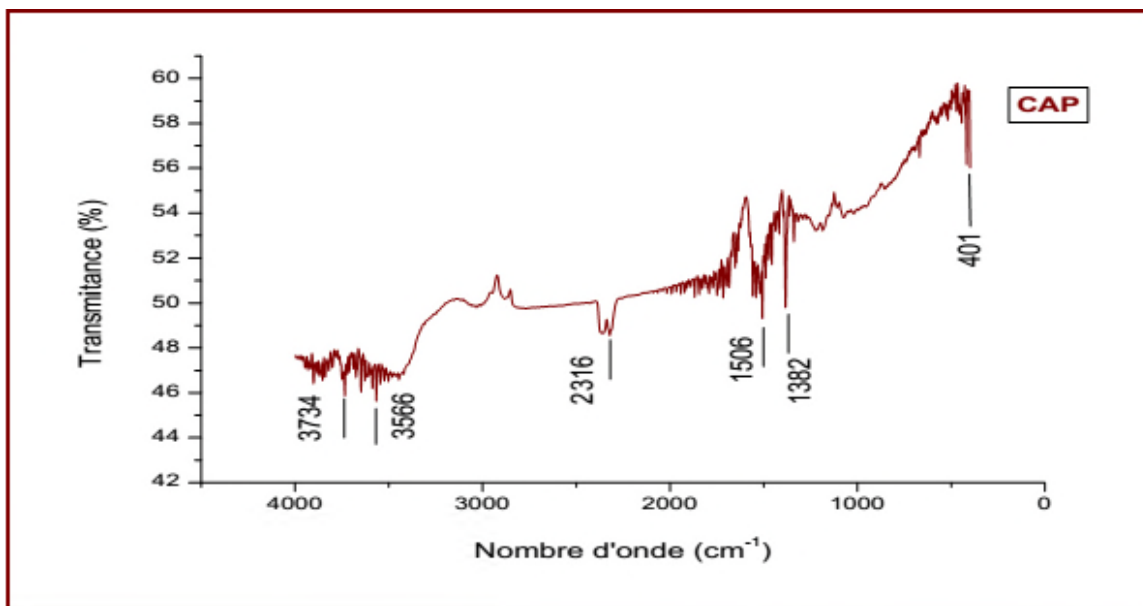


Figure 35: Spectre IR du charbon actif en poudre d'après (*Ouakouak, 2017*)

Selon (*Trachi et al, 2014*), sur ces spectres, sont relevées les bandes caractéristiques suivantes déchiffrées à l'aide d'un spectre de référence (*Estevinho et al, 2006*), une large bande à 3734 et 3566 correspondant à l'allongement des groupements OH.

D'autre part et selon (*Ouakouak, 2017*) :

- Une large bande 2316 cm^{-1} pourrait attribuer à la vibration de la triple liaison de nitriles (*Babakhouya, 2010*)
- Une large bande à 1506 cm^{-1} relative à l'élongation du groupement fonctionnels carboxyliques à la surface du charbon (*Babakhouya, 2010; Danish et al, 2013*).

De la faible bande à 1382 cm^{-1} qui est à mettre en relation avec les déformations C-H dans les chaînes aliphatiques (*Trachi et al, 2014*).

1.8. Description des essais d'adsorption

Nous avons réalisé nos essais d'adsorption en eau distillée puis en eaux minéralisées (Gueddila et de robinet) en réacteur statique en adoptant différentes étapes et conditions opératoires :

Dans un premier temps, les essais d'adsorption ont consisté à suivre les cinétiques d'élimination du mercure sur charbon actif en grains et en poudre. Dans un bécher contenant un litre d'une solution de 10 mg/l de mercure avons procédé au rajout de 1 g de l'adsorbant dans l'eau (eau distillée et eaux minéralisées). Les solutions ont été agitées pendant 6 heures sur des agitateurs électromagnétiques.) Les échantillons prélevés sont filtrés par une pompe sous vide à l'aide d'une membrane d'acétate de cellulose à $0,45\text{ }\mu\text{m}$ de porosité.

Dans un second temps, nos essais ont pour objectif d'observer l'effet de la variation des différents paramètres réactionnels tels que la masse d'adsorbant, la concentration initiale du mercure et l'effet de la variation du pH sur les rendements d'élimination du mercure.

Les doses optimales d'adsorbant correspondent alors au rendement d'élimination le plus élevé avec le rendement défini par :

$$R\% = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100$$

C_o : Concentration initiale de mercure (mg/l).

C_f : Concentration résiduelle de mercure en solution (mg/l).

Il est important de signaler que l'ensemble de nos essais ont été ajustés à un $\text{pH} = 7 \pm 0,1$.

Pour l'effet de la variation du pH, l'ajustement est effectué par l'acide chlorhydrique à 3 N et par la soude NaOH à 3 N.

1.9. Procédé de la coagulation-floculation

1.9.1. Préparation du coagulant

Au cours de nos essais de coagulation-floculation, nous avons utilisé le réactif sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$) comme coagulant, de masse molaire égale à 666,42 g/mol. Une solution mère est périodiquement préparée par dissolution de 10 g/l de ce réactif dans l'eau distillée.

1.9.2. Description des essais de la coagulation-floculation

Tous les essais de coagulation-floculation ont été conduits selon le protocole de « Jar-Test » sur un flocculateur à 6 agitateurs (Ficher 1198) avec une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr/min.

Nos essais ont été réalisés suivant le protocole suivant :

- Une première phase d'agitation rapide à 150 tr/min pendant 3 minutes durant laquelle on introduit le coagulant.
- Une deuxième phase d'agitation lente à 40 tr/min pendant 17 minutes.
- Une troisième phase de décantation pendant 30 minutes

Après la décantation, on prélève de chaque béccher un échantillon pour être filtré sous vide sur membrane OSMONICS INC de porosité 0,45 μm et ensuite mesuré le mercure résiduaire, pH, TAC, TH et l'aluminium résiduaire.

Pour avoir une idée sur l'influence des paramètres réactionnels sur le rendement d'élimination du mercure, on a débuté par la détermination de la dose optimale du sulfate d'aluminium en faisant varier la dose du coagulant de 10 à 200 mg/l en eau distillée, de 10 à 300 mg/l en eau minérale et de 10 à 900 mg/l pour les eaux usées industrielles.

D'autre part, on a testé la variation du pH dans une gamme 2-12 pour tous types d'eau testée et la variation de la teneur initiale du mercure entre 2 et 12 mg/l et on a aussi testé l'effet du charbon actif en poudre et en grain comme adjuvant dans une gamme de 2-500 mg/l.

L'influence de la minéralisation a été étudiée, dans un second temps, dans des solutions contenant du mercure en eaux minéralisées (eau de Gueddila et eau de robinet) puis coagulées avec des doses croissantes de sulfate d'aluminium.

Des mesures du pH, de la dureté totale et de l'alcalinité, exprimées respectivement par le titre hydrotimétrique « TH » et le titre alcalimétrique complet « TAC » ont été réalisées en fin de réaction.

Le pourcentage d'élimination du mercure lors des essais de coagulation-floculation est évalué par le rendement qui est exprimé par:

$$R\% = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100$$

C_o et C_f représentent respectivement les concentrations initiales et finales en mercure exprimées en mg/l.

Les concentrations finales des ions Hg^{2+} , sont déduites à partir des courbes d'étalonnage qui ont été établies préalablement pour chaque composé dans les différents milieux de dilution.

1.7. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation de la procédure expérimentale suivie pour l'élaboration de nos essais d'adsorption et de coagulation-floculation, ainsi que la méthode de

préparation des solutions synthétiques de mercure en eau distillée et les caractéristiques des charbons actifs utilisés (CAP et CAG).

Nous avons aussi effectué une étude sur les caractéristiques physico-chimiques des eaux testées au cours des essais d'adsorption et de coagulation-floculation.

Chapitre 2

Effet de la minéralisation sur l'élimination du mercure par adsorption

2.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser d'une part, à l'étude de l'incidence de la minéralisation au cours de l'élimination du mercure par adsorption sur charbon actif. D'autre part, de réaliser des essais tout en testant la performance de deux types de charbons actifs sur l'abattement des concentrations en mercure en variant différents paramètres réactionnels.

Dans ce contexte, différents paramètres ont été également étudiés en vue d'évaluer les rendements d'élimination du mercure dans l'eau dans différents milieux tels que:

- Effet de la variation du temps de contact sur l'élimination de mercure, différents modèles ayant une relation avec la diffusion et la composition des milieux vont être étudiés.
- L'effet de la variation de la masse de l'adsorbant.
- Effet de la variation de la teneur initiale du mercure dans la solution aqueuse.
- Effet de la variation du pH.

Au cours de nos travaux expérimentaux, nous avons utilisé le charbon actif sous deux formes en poudre et en grains.

2.2. Résultats et discussion

2.2.1. Effet du temps de contact sur l'élimination du mercure

Les cinétiques de rétention décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du mercure, en adoptant des essais d'adsorption qui ont été réalisés en réacteur statique, dans des béchers d'un litre. Une solution de 10 mg/l de mercure est mise en contact avec une masse de 1000 mg de charbon aussi bien en poudre que celui en grains. Nous avons suivi les rendements d'élimination du mercure par les deux adsorbants précités dans différents milieux de dilution. Nous avons ajusté l'eau distillée et les eaux minéralisées testées à un pH = 7 ± 0,1.

Le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre varie entre 2 minutes et six heures. L'évaluation du rendement d'élimination des substances humiques est suivie par le paramètre R% :

$$R\% = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

Avec C_0 la concentration initiale en substances humiques (mg/l) et C_f la concentration du mercure résiduelle (mg/l), déduite de la courbe d'étalonnage (figure 32). Les résultats obtenus reportés sur la figure 36 montre que l'adsorption du mercure est conforme à une tendance générale selon laquelle le taux d'adsorption du mercure est très rapide au début en raison du grand nombre de sites vacants de groupes fonctionnels à la surface du charbon actif disponible pour les ions mercure Hg^{2+} .

Ainsi les sites sont occupés au fil du temps, le taux d'adsorption est graduellement ralenti jusqu'à ce qu'un maximum soit atteint à l'équilibre pendant 25, 60 et 120 minutes pour des milieux de dilutions à savoir l'eau distillée, l'eau de Gueddila et l'eau de robinet avec une concentration initiale en mercure de 10 mg/l et des rendements d'élimination de mercure de 94,51, 96,24 et 95,71% sur charbon actif en poudre. Par contre, on a enregistré des temps d'équilibres de l'ordre, 60, 120 et 180 minutes pour des milieux de dilutions respectivement eau distillée, eau de Gueddila et eau de robinet et des abattements de 80,59, 86,80 et 85,84% sur charbon actif en grain.

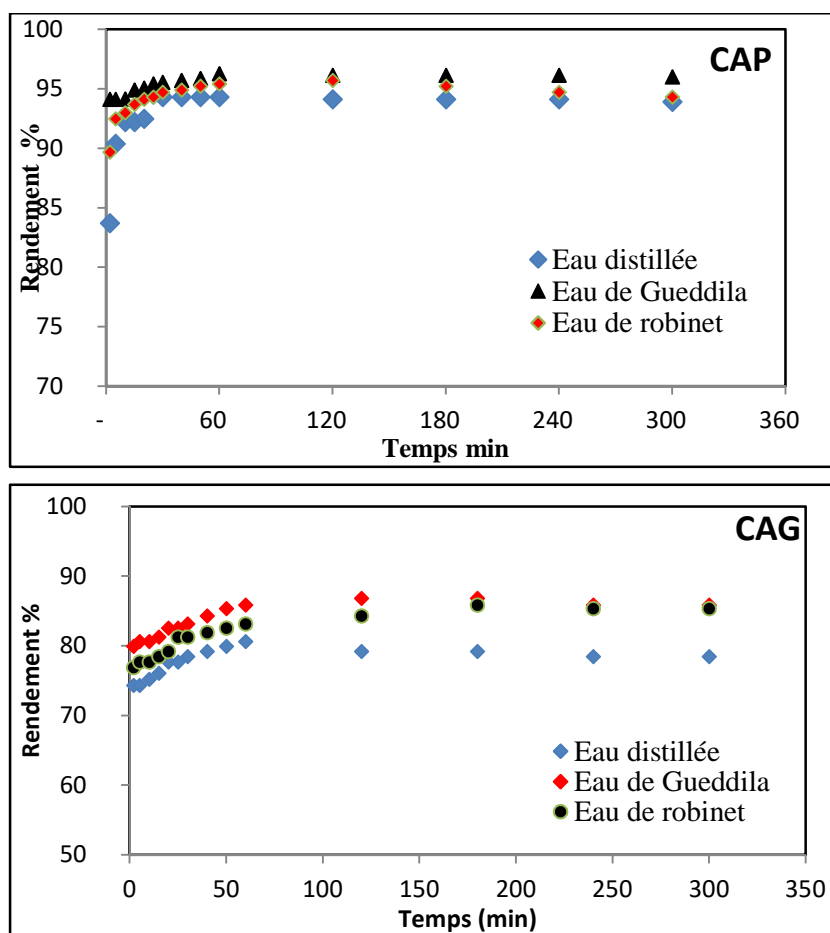


Figure 36 : Effet du temps d'agitation sur la rétention des ions de mercure Hg^{2+} sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de minéralisation variables. $[Hg^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$; $[CAP] = [CAG] = 1 \text{ g}$, $\text{pH } 7 \pm 0.1$

Le tableau 12 récapitule les résultats que nous avons obtenus.

Le tableau 12 : Rendements maxima d'élimination des ions de mercure Hg^{2+} sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de minéralisation variables.
 $[Hg^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$; $[CAP] = [CAG] = 1 \text{ g}$, $\text{pH } 7 \pm 0.1$

Milieux de dilution	Charbon actif en poudre		Charbon actif en grain	
	Temps d'équilibre (min)	R %	Temps d'équilibre (min)	R %
Eau distillée	25	94,51	60	80,59
Eau de Gueddila	60	96,27	120	86,80
Eau de robinet	120	95,71	180	85,84

Les résultats obtenus (figure 36 et tableau 12) montrent également que :

1. Des meilleurs rendements de rétention des ions Hg^{2+} ont été enregistrés avec le charbon actif en poudre. Ceci pourrait être expliqué par la plus grande surface spécifique du charbon actif en poudre ($658 \text{ m}^2/\text{g}$) qui lui confère également un volume poreux largement plus important que le charbon actif en grain ($550 \text{ m}^2/\text{g}$).
2. Dans les deux milieux minéralisés, on peut remarquer une grande amélioration dans le rendement d'élimination du mercure par rapport à ceux obtenus en eau distillée pour chaque adsorbant testé. Les rendements varient entre (96,27 et 86,80 %) en eau de Gueddila et entre (95,71 et 85,84%) en eau de robinet, alors que pour l'eau distillée les rendements sont entre (94,51 et 80,59 %).
3. Les résultats obtenus pour les deux eaux minéralisées, ont bien enregistré que l'eau de Gueddila faiblement minéralisée a donné des rendements meilleurs par rapport à l'eau de robinet fortement minéralisée. Cela est peut-être due à la matrice minérale des deux eaux et à l'effet de la compétition entre les différents ions minéraux présents dans les deux eaux qui pourront avoir un effet promoteur ou bien inhibiteur en particulier les chlorures et les sulfates (**Missaoui, 2018 et Amimeur, 2018**).
4. Tout au long de l'agitation, nous avons pu observer (figure 37) :
 - Les valeurs du pH de la solution aqueuse en eau distillée ont subi une diminution entre 7,1 et 6,8 pour le CAP et des valeurs de pH entre 6,4 et 5,8 pour le CAG.

- Les valeurs du pH de la solution aqueuse en eau de Gueddila augmentent avec le temps d'agitation et varient entre 8,04 et 8,48 pour le CAP et entre 7,92 et 8,39 pour le CAG.
- Pour l'eau de robinet, les valeurs du pH ont varié entre 7,91 et 8,42 sur CAP et entre 7,71 et 8,26 sur CAG.

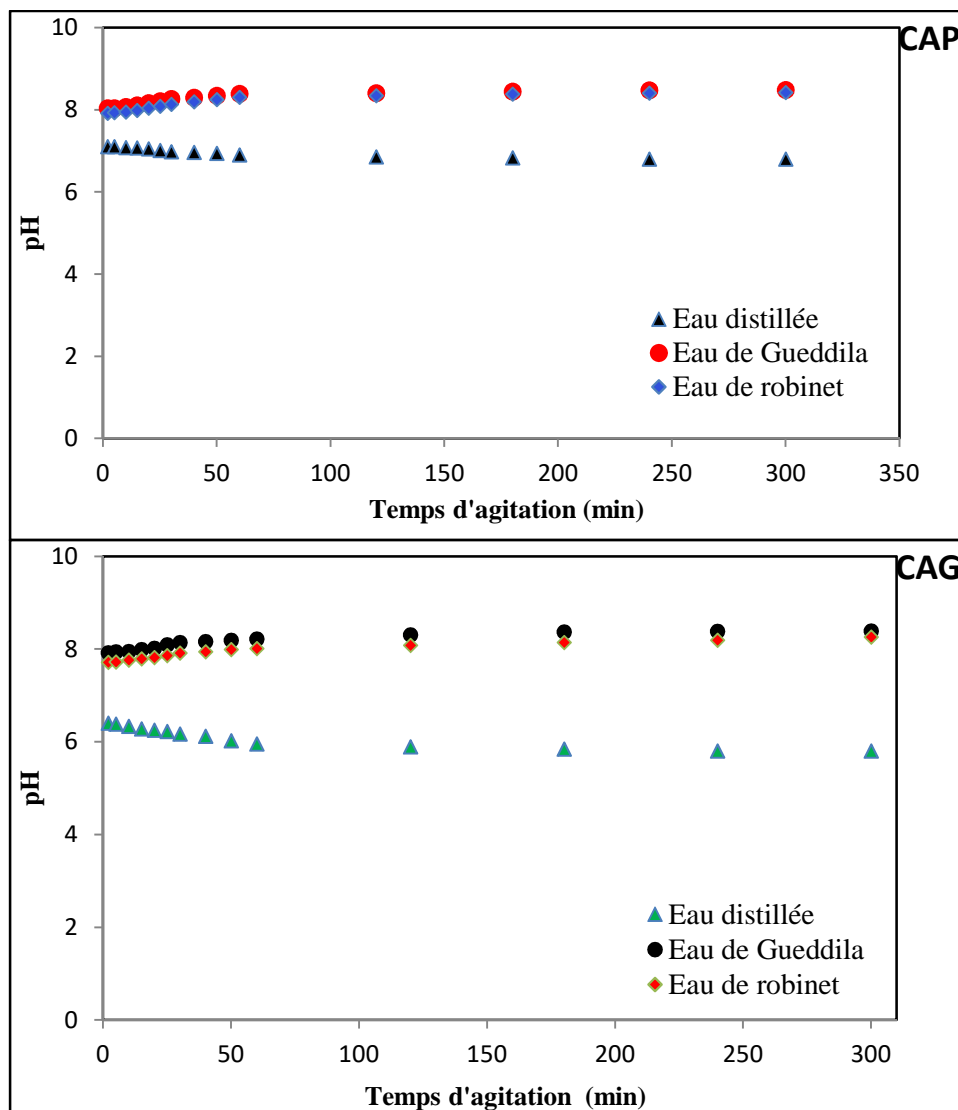


Figure 37 : Evolution du pH en fonction du temps d'agitation

Cette diminution du pH des solutions aqueuses pourrait s'expliquer par une migration d'ions H^+ de la phase solide d'adsorbant vers la solution. Par contre en eaux minéralisées l'évolution du pH pendant l'essai de la cinétique des deux eaux minéralisées enregistre une amélioration des rendements avec l'augmentation du temps d'agitation. Ceci pourrait prouver l'importance du rôle du pH dans le déplacement de l'équilibre de différentes formes ioniques de l'élément dans l'eau, qui pourrait engendrer un relargage des ions absorbés.

Il est important de signaler que, l'ensemble de nos résultats pourraient être confirmé par les travaux de (*Budinova et al, 2008*), ils ont abouti à une adsorption rapide du mercure de moins de 20 minutes pour atteindre l'équilibre sur des charbons activés préparés à partir de déchets antibiotiques et des cendres d'enveloppe de riz comme précurseurs. *Namasivayam et al, (1993)* cité par *Hadi et al, (2015)*, ont signalé que le taux d'adsorption du charbon active provenant de la coque d'arachide traitée au bicarbonate était plus élevé que celui du charbon actif commercial. Ils attribuent ce taux d'adsorption élevé à une plus grande porosité et à la capacité d'échange d'ions de l'adsorbant, ce qui réduit le temps d'adsorption nécessaire pour obtenir un certain pourcentage d'élimination du mercure et donc une meilleure rentabilité.

Le suivi des cinétiques de fixation du mercure sur les charbons actifs que ce soit en poudre ou en grain nous a permis de distinguer deux étapes au cours de la cinétique d'adsorption du mercure. Au cours de la première étape, une augmentation rapide jusqu'au temps d'équilibre, ceci s'explique par une fixation rapide des ions Hg^{2+} sur la surface des charbons actifs, c'est l'étape de transfert de masse externe. Au-delà de ce temps, c'est la deuxième étape de la cinétique qui se manifeste par une légère diminution ou stabilisation de la concentration résiduelle des ions mercure Hg^{2+} .

Au vu de ces résultats, on peut signaler, que la légère diminution de la quantité de mercure adsorbée après le temps d'équilibre pourrait être expliquée d'une part par la saturation des sites d'adsorption du charbon actif en poudre et d'autre part, le relargage des ions Hg^{2+} par le charbon après le temps d'équilibre résulte probablement de la nature physique des forces d'interactions adsorbant-adsorbat.

2.2.2. Analyse de la cinétique

Nous avons analysé les données de la cinétique d'adsorption du mercure sur le CAP et CAG sur la base de différents modèles, pour comprendre les mécanismes d'adsorption qui entrent en jeu.

2.2.2.1 Modèle de la diffusion intraparticulaire (Weber et Morris)

Pour avoir une idée sur si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus de sorption. Weber et Morris a proposé de porter la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps. Nous devons obtenir une droite (figures 38 et 39). Cette étape est l'étape limitant si la droite passe par l'origine.

Nous avons utilisé l'équation suivante (*Weber et Morris, 1962*):

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

Avec qt : quantité adsorbée au temps t (mg/g),

T : temps (min) ; K_{int} : constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g min^{1/2}) ;

C_i : ordonnée à l'origine (mg/g).

Lorsque la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le procédé d'adsorption, la courbe $qt = f(t^{1/2})$ sera linéaire. De plus, si cette courbe passe par l'origine, alors la diffusion intra-particulaire est la seule étape de limitation de vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption (Deng et Shi, 2015 ; Ouakouak, 2017 ; Amimeur, 2018).

Cependant, si les données présentent une multi-linéarité alors une combinaison de deux ou plusieurs étapes influent sur ce processus (Kumar et al, 2010 ; Ouakouak, 2017 ; Amimeur, 2018). Les résultats de la modélisation sur le modèle de Weber sont présentés sur les figures 38 et 39.

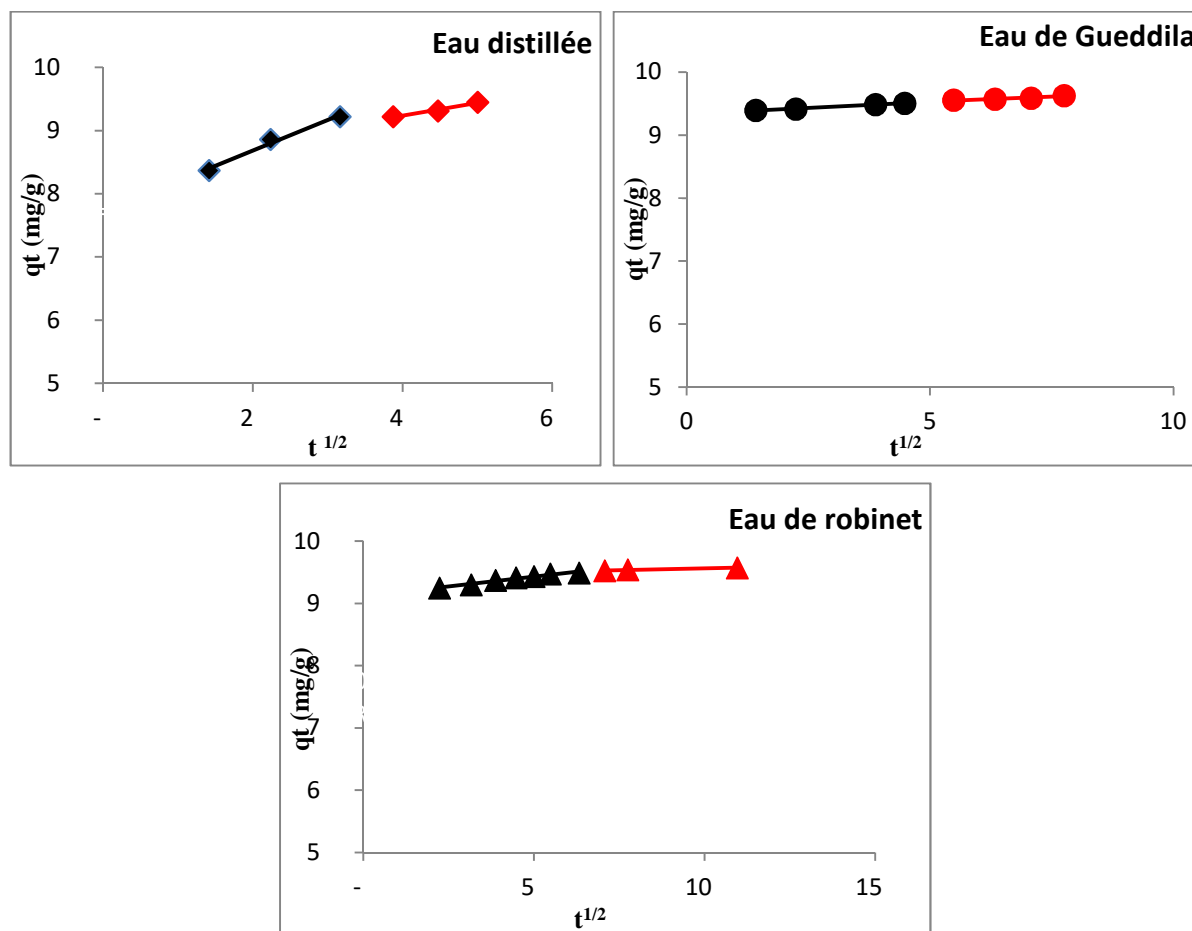


Figure 38 : Présentation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de mercure sur CAP dans différents milieux de dilution, pH non ajusté, $C_o = 10\text{mg/l}$, $CAP = 1\text{g/l}$.

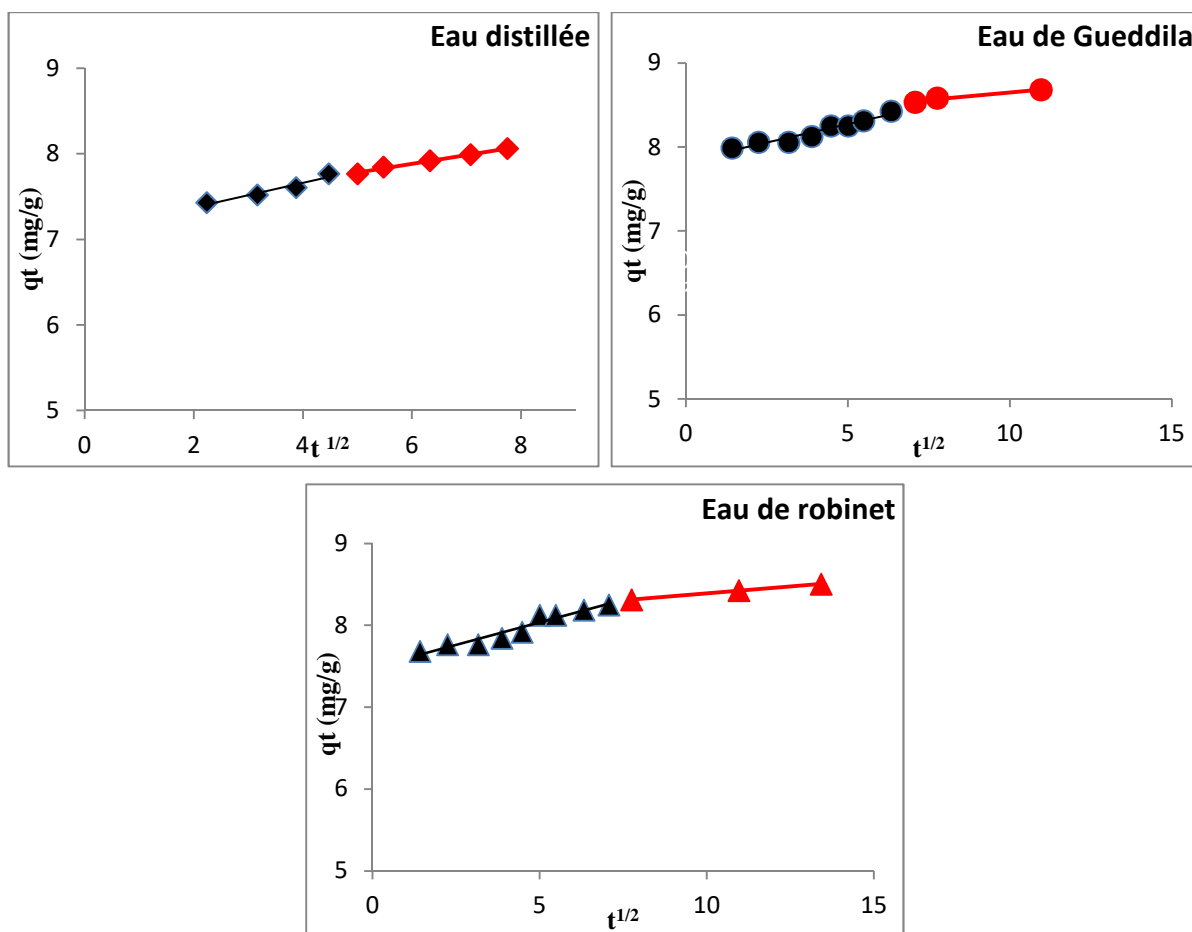


Figure 39: Présentation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de mercure sur CAG dans différents milieux de dilution, pH non ajusté, $C_0 = 10\text{mg/l}$, $C_{AG} = 1\text{g/l}$.

Au vu des résultats présentés sur les figures 38 et 39, on remarque que toutes les droites ne passent pas par l'origine, ce qui nous renseigne que la diffusion du mercure dans les pores du charbon actif n'est pas la seule étape limitant de la cinétique d'adsorption (*Deng et al, 2015*). Nous pouvons distinguer deux droites qui prouvent l'existence de deux étapes : La première étape représente la diffusion du film externe et à travers la couche limite de la surface extérieure du charbon actif. Cette étape se déroule pendant les premières minutes d'agitation (quelques minutes en eau distillées et des dizaines de minutes en eaux minéralisées, et avec un taux d'adsorption élevé. La seconde étape, c'est la diffusion intraparticulaire qui se caractérise par un ralentissement du pourcentage d'adsorption, c'est donc comme une étape de limitation de la vitesse d'adsorption (*Deng et al, 2015*). Le tableau 13 présente les paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du mercure

Le tableau 13 : Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de l'Hg

Milieux de dilution	Adsorbant	Etape	Diffusion intraparticulaire			
			$K_{int}(mg/g.min^{1/2})$	$C_i (mg/g)$	R^2	
Eau distillée	CAP	1 ^{ère} Etape	0,1072	8,82	0,9854	
		2 ^{ème} Etape	0,0036	9,45	0,9748	
Eau de Gueddila		1 ^{ère} Etape	0,0385	9,33	0,9915	
		2 ^{ème} Etape	0,0299	9,38	0,9017	
Eau de robinet		1 ^{ère} Etape	0,0628	9,11	0,9720	
		2 ^{ème} Etape	0,0115	9,44	0,9668	
Eau distillée		CAG	1 ^{ère} Etape	0,144	7,08	0,9368
			2 ^{ème} Etape	0,102	7,27	0,9923
Eau de Gueddila	1 ^{ère} Etape		0,0877	7,83	0,9401	
	2 ^{ème} Etape		0,0353	8,29	0,9668	
Eau de robinet	1 ^{ère} Etape		0,1100	7,49	0,9283	
	2 ^{ème} Etape		0,0339	8,05	0,9987	

Les résultats obtenus reportés sur le tableau 13, nous renseignons clairement que la vitesse diffusion k_{int} de la première étape est plus élevée que celle de la deuxième étape, ceci a été confirmé par les travaux de (*Deng et al, 2015*), qui ont conclu que la vitesse de la deuxième étape est lente par rapport à la première étape. Les figures 38 et 39 montrent une bonne linéarité après les premières minutes de réaction pour les deux charbons actifs testés et que la diffusion pourrait donc intervenir dès les premières minutes de la réaction sur les deux charbons actifs testés, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

L'adsorption du mercure se fait en deux étapes: d'abord, les sites tensioactifs sont impliqués dans le processus d'adsorption et, lorsque les sites de surface ne sont pas disponibles, les ions mercuriques doivent se diffuser dans les pores. Par conséquent, une combinaison de modèles pseudo et de diffusion doit être envisagée pour modéliser les résultats de la cinétique de l'adsorption du mercure (*Hadi et al, 2015*).

2.2.2.2. Modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren)

Dans ce modèle, la vitesse de sorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible (*Lagergren, 1898*).

Le modèle de pseudo-premier ordre est donné par l'équation suivante :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \frac{K_1}{2,303} t$$

Avec :

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

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

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

t : Temps (min).

La modélisation des résultats expérimentaux de la cinétique de l'adsorption du mercure sur le charbon actif en poudre par ce modèle est présentée sur la figure 40. Tandis que le tableau 14 présente les paramètres du modèle.

La validité de l'équation de Lagergren a été éprouvée par la courbe $\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction du temps t . La linéarisation des données de la cinétique d'adsorption du mercure sur les deux types de charbons actifs par le modèle de pseudo-premier ordre sont présentées sur la figure 40, les paramètres du modèle de Lagergren sont présentés sur le tableau 14.

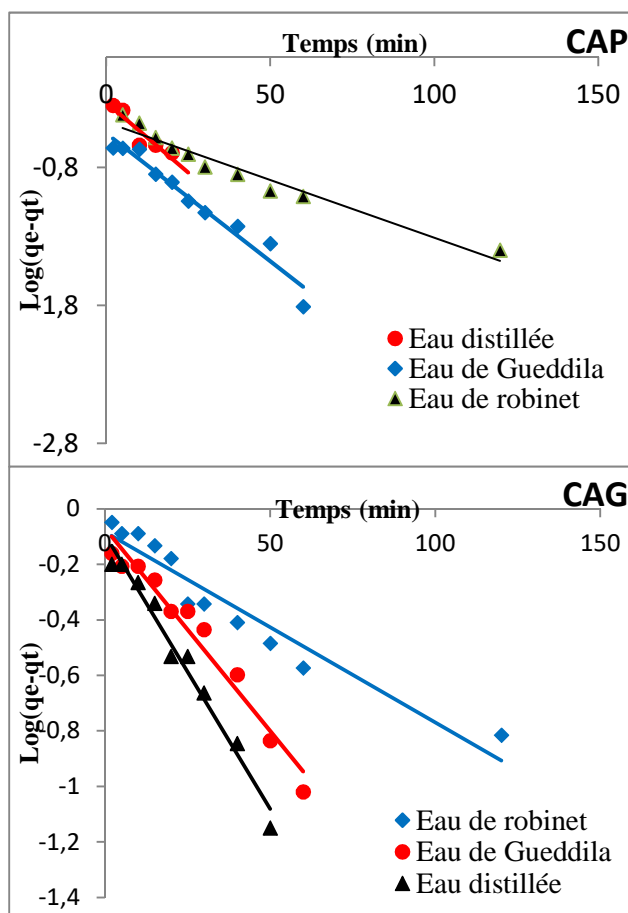


Figure 40: Présentation du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du mercure sur CAP et CAG dans différents milieux de dilution, pH non ajusté, $C_0 = 10 \text{ mg/l}$, $CAP = CAG = 1 \text{ g/l}$.

Tableau 14: Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du mercure sur CAP et CAG dans différents milieux de dilution

Milieux de dilution	Adsorbant	q _e expérimentale (mg/g)	Modèle de pseudo-premier ordre		
			K ₁ (1/min)	q _e cal (mg/g)	R ²
Eau distillée	CAP	9,45	0,0461	2,14	0,847
	CAG	8,06	0,0456	1,24	0,976
Eau de Gueddila	CAP	9,63	0,0415	3,58	0,956
	CAG	8,68	0,0336	1.18	0,961
Eau de robinet	CAP	9,57	0.0184	2,97	0,951
	CAG	8,58	0,0159	1.21	0,926

Les résultats obtenus et présentés dans le tableau 14 et la figure 40, ont montré un mauvais ajustement de ce modèle aux données expérimentales est expliqué par une grande divergence plutôt par la non cohérence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre théorique et expérimental bien qu'il y a une assez bonne corrélation.

2.2.2.3. Modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard)

Ce modèle est donné par l'équation suivante : (Ho and Mckay, 1999)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

K₂ : constante de vitesse de pseudo second ordre (g /mg min).

La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale de sorption h (mg/g min) en utilisant l'équation suivante :

$$h = k_2 * q_e^2 \quad (\text{Ho and Mckay, 1999})$$

La constante de vitesse k₂ et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g), peuvent être obtenus en représentant la droite : t / q_t = f (t),

Où: 1/q_e est la pente de cette droite.

Les figures 41, 42 et 43 présentent les résultats obtenus, les coefficients de corrélation et les constantes calculées par ce modèle sont récapitulés dans le tableau 15.

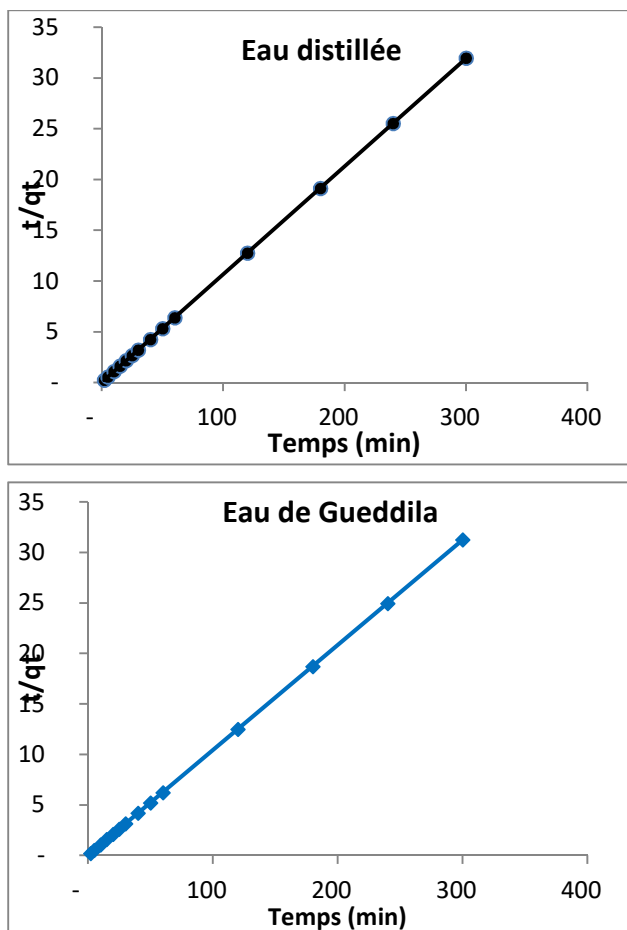


Figure 41: Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du mercure sur CAP dans différents milieux de dilution, pH non ajusté, $C_0 = 10$ mg/l, CAP = 1 g/l.

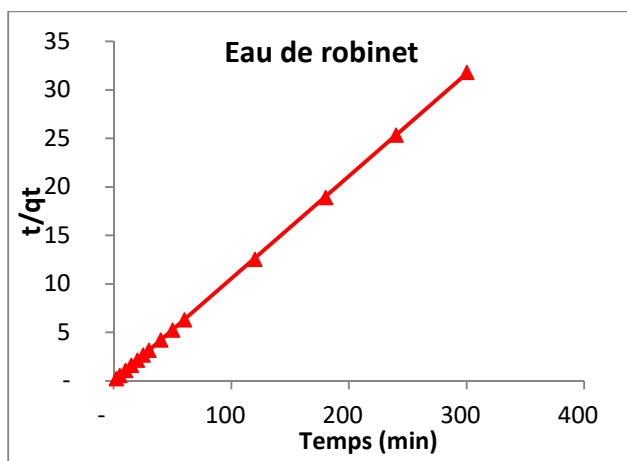


Figure 42: Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du mercure sur CAP dans l'eau de robinet, pH non ajusté, $C_0 = 10$ mg/l, CAP = 1 g/l.

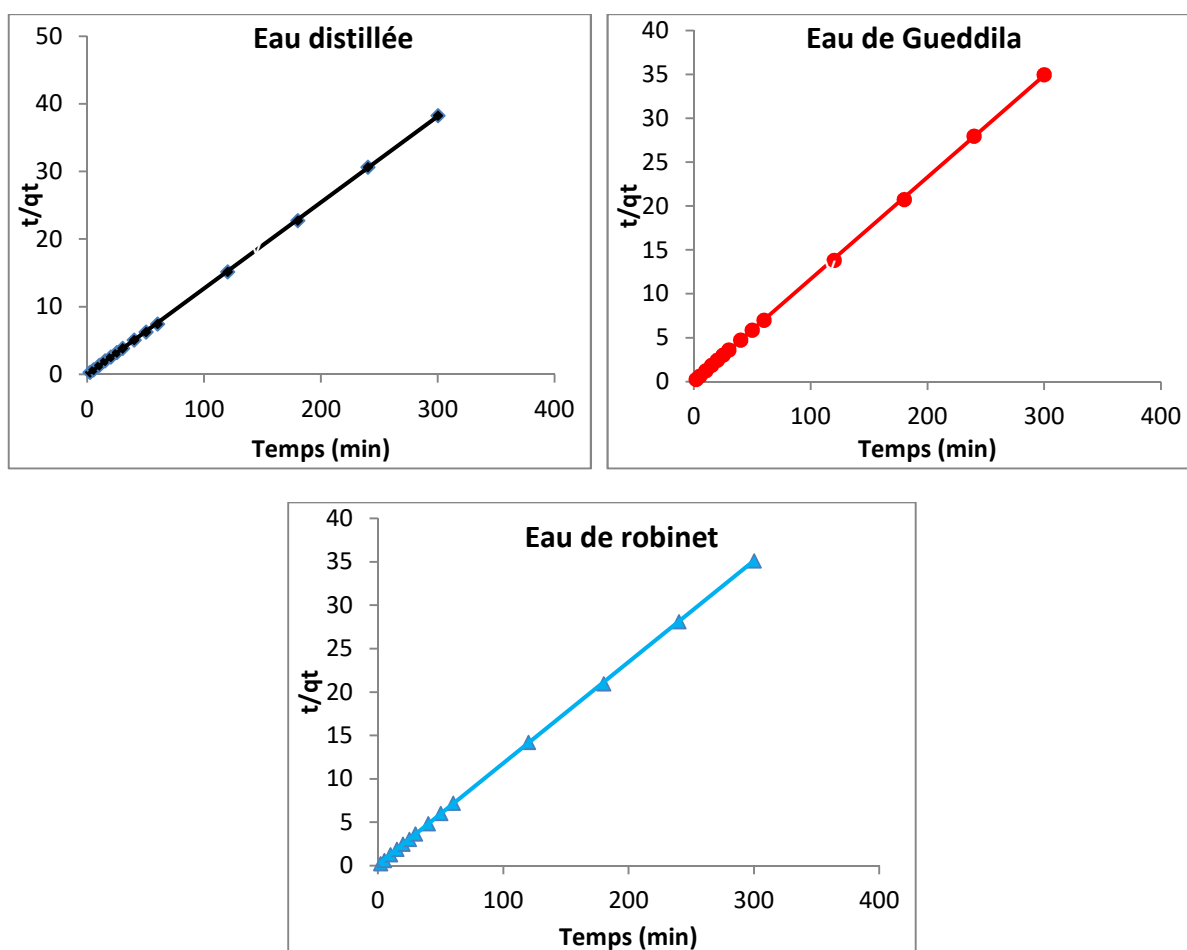


Figure 43 : Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du mercure sur CAG dans différents milieux de dilution, pH non ajusté, $C_0 = 10 \text{ mg/l}$, $CAG = 1 \text{ g/l}$.

Tableau 15: Paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du mercure

Milieux de dilution	Adsorbants	$q_{e\text{experimental}}$ (mg/g)	Modèle de Pseudo-second ordre		
			$q_{e\text{cal}}$ (mg/g)	K_2 (g/min.mg)	R^2
Eau distillée	CAP	9,45	9,41	1,886	1
	CAG	8,06	7,86	1,146	0,9999
Eau de Gueddila	CAP	9,63	9,62	0,859	1
	CAG	8,68	8,63	0,206	0,9999
Eau de robinet	CAP	9,57	9,46	0,827	1
	CAG	8,58	8,57	0,875	0,9999

Au vu des résultats que nous avons présentés sur les figures 41, 42 et 43 sur le tableau 15, il semble clairement que les valeurs expérimentales suivent parfaitement la variation linéaire donnée par ce modèle, les quantités expérimentales coïncident avec celles obtenues en utilisant le modèle de pseudo-second ordre, avec un coefficient de corrélation (R^2) est très proche de 1 et/ou égal à 1.

L'ensemble de nos résultats pourraient être confirmés par les travaux de certains auteurs, (*Zabihi et al, 2010 ; Ouakouak, 2017 ; Amimeur, 2018 ; Missaoui, 2018*) ont trouvé que le comportement d'adsorption est bien décrit par le modèle de pseudo-second ordre et les coefficients de corrélation du modèle cinétique du second ordre sont très proches de 1.

Dans le même contexte, Tuzen et al, (2009) ont obtenus des valeurs expérimentales ($q_{e,exp}$) qui ne sont pas en accord avec les valeurs théoriques calculées ($q_{e,cal}$) à partir de l'équation du modèle du pseudo-premier ordre.

Par conséquent, le modèle du pseudo premier ordre ne convient pas pour modéliser la biosorption de l'Hg (II) sur la biomasse. Au vu des résultats, ils ont conclu que le modèle cinétique du pseudo-second ordre a fourni une bonne corrélation pour la biosorption d'Hg (II) sur la biomasse de *Xanthoparmelia conspersa* (un champignon vivant en association symbiotique avec une algue verte ou bleue), contrairement au modèle du pseudo premier ordre.

D'autre part, les résultats modélisés de la cinétique qui ont été présentés par *Limei Cui et al, (2015)* donnent des valeurs de coefficient de corrélation indiquaient un meilleur ajustement de l'équation du pseudo-second ordre. Les valeurs calculées selon la pseudo-second ordre ($q_{e(cal)}$) étaient de 119,05 mg/g et 526,32 mg/g qui sont en accord avec les valeurs de l'expérience (118,54 mg/g et 521,54 mg/g).

2.2.3. Effet de la variation de la masse du charbon actif

L'effet de la masse du charbon actif sur l'adsorption du mercure a été étudié en variant la masse entre 0,1 à 4 g/l de charbon actif en poudre et en grain dans des solutions de 1 litre.

Les essais ont été réalisés en fixant la teneur initiale du mercure à 10 mg/l. Les résultats obtenus à l'équilibre apparaissent sur les figures 44 et 45 et montrent les rendements d'élimination du mercure dans différents milieux de dilution.

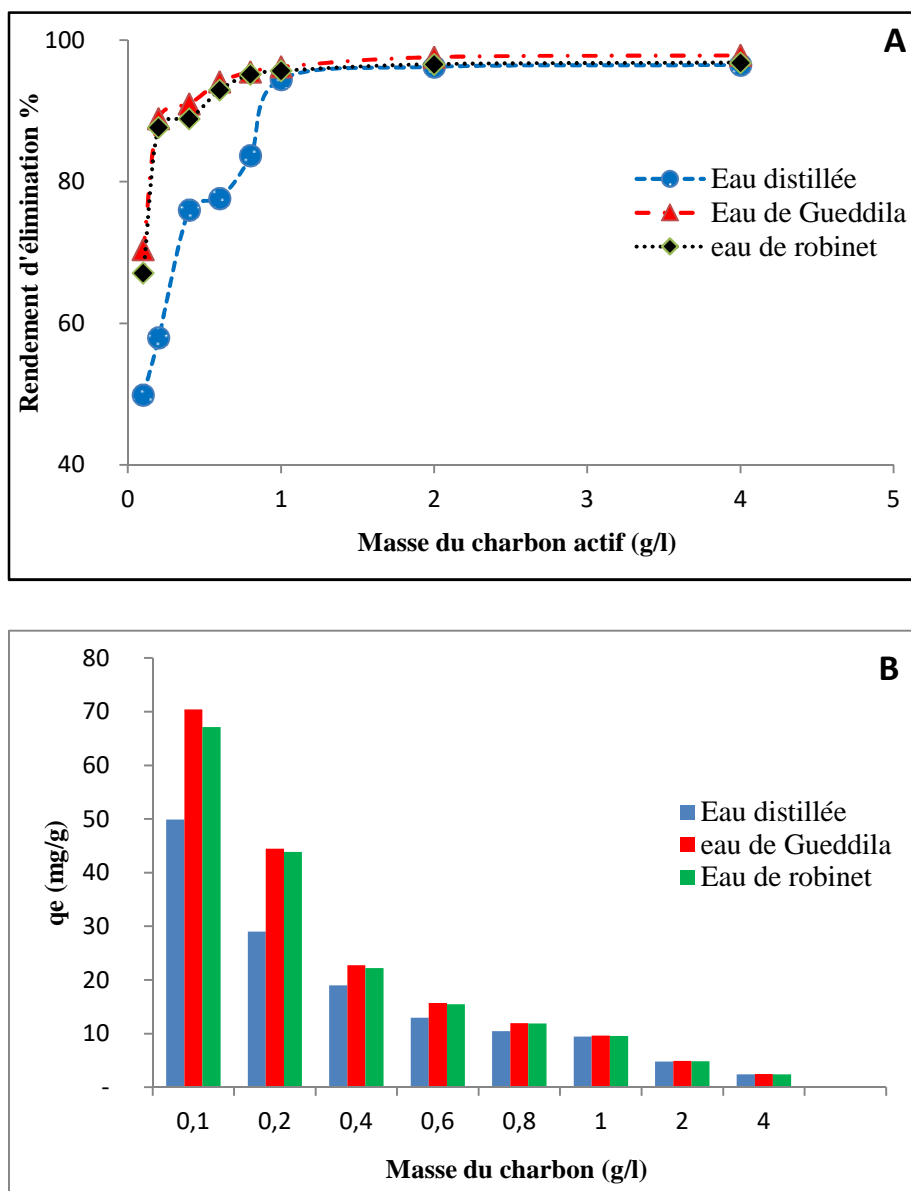


Figure 44: Effet de la variation de la dose de charbon actif en poudre sur : A, Le rendement d'élimination et B, La quantité adsorbée des ions mercure Hg^{2+} dans différents milieux de dilution, (pH non ajusté, $Hg^{2+} = 10$ mg/l,)

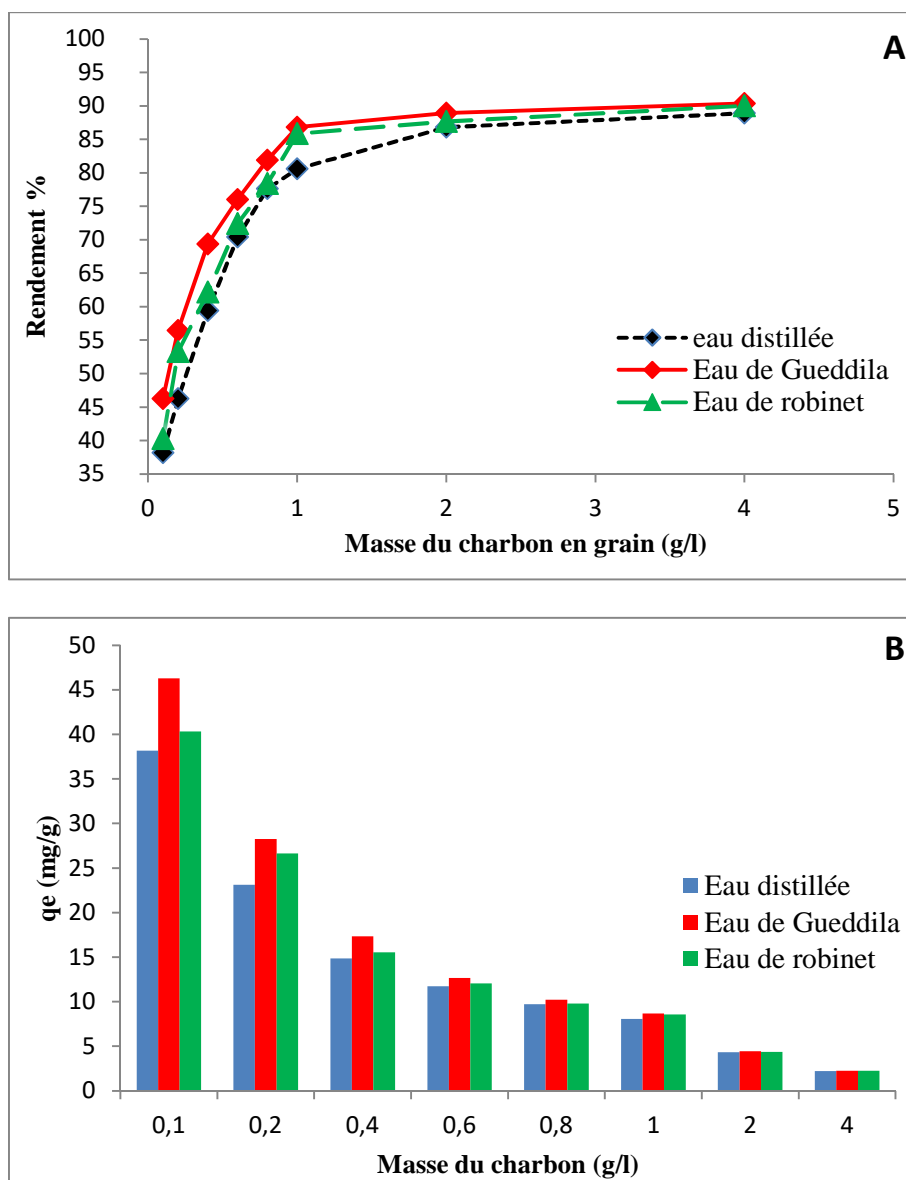


Figure 45: Effet de la variation de la dose de charbon actif en grain sur : A, Le rendement d'élimination et B, La quantité adsorbée des ions mercure Hg^{2+} dans différents milieux de dilution, (pH non ajusté, $Hg^{2+} = 10$ mg/l,)

Ces résultats (figures 44 et 45) révèlent que l'augmentation de la masse de charbon actif en grain ou en poudre a entraîné une augmentation du rendement de rétention des ions de mercure avec l'augmentation de la masse introduite du charbon actif.

Le rendement d'élimination des ions mercure augmente de 49,92 % à 96,52 % et de 38,18% à 88,93% respectivement pour des masses de charbon actif en poudre et en grain introduites de 0,1 à 4 g/l. Pour les eaux faiblement minéralisées (eau de Gueddila), l'abattement est entre 70,42% et 97,87% pour le charbon actif en poudre et de 46,27% à 90,38% pour le charbon actif en grain. Le même mécanisme est apparu aussi avec l'eau de

robinet fortement minéralisées, le rendement augmente, de 67,13% à 96,87% dans le cas du charbon actif en poudre et de 40,31% à 90,03% sur charbon actif en grains.

Cette augmentation dans les rendements d'éliminations des ions de mercure est expliquée par le fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface des charbons actifs augmentent avec l'accroissement de la masse introduite de l'adsorbant. Des recherches bien documentées ont prouvé qu'une augmentation de la dose d'adsorbant à pH constant et à concentration constante d'adsorbat « mercure » a un effet positif sur l'élimination des polluants des eaux usées riche en mercure (*Gupta et al, 2003 ; Namasivayam et al, 2001*).

Nos résultats pourraient être confirmés par les travaux qui ont bien révélés que le pourcentage d'élimination du mercure est passé de 40 % à près de 100 % lorsque la dose d'adsorbant de la coque de ceiba pentandra (fruits sous forme de Capsules à la coque dure, épaisse légèrement plissée, originaire des zones tropicales américaines) est passée de 25 à 300 mg (*Rao et al, 2009*).

En plus les travaux de *Wahi et al, (2009)* ont montré qu'une augmentation de la dose d'adsorbant entraîne généralement une plus grande disponibilité d'une plus grande surface et d'un plus grand nombre de groupes fonctionnels pour l'échange d'ions dans le système et conduit à une plus grande chimisorption et/ou physisorption ainsi qu'à un taux plus élevé d'élimination de l'adsorbat. Il est important de signaler que la capacité d'adsorption ne reflète pas, le pourcentage d'élimination du mercure que nous avons obtenu et qui est appréciable (figures 45B et 46 B).

2.2.4. Étude de l'équilibre d'adsorption

L'étude de l'équilibre d'adsorption a été réalisée en exploitant les résultats de la variation de la dose du charbon actif en poudre et en grains. Selon (*Ettili, 2008*) cité par (*Ouakouak, 2017*), les informations sur l'équilibre d'adsorption est indispensable dans l'étude de la cinétique d'adsorption comme pour l'analyse et la compréhension des résultats expérimentaux obtenus.

La quantité adsorbée de mercure q_e (mg/g) à l'équilibre sur le charbon actif a été calculée par la formule suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{W}$$

Avec :

C_0 , C_e : concentration initiale et à l'équilibre du mercure en solution (mg/l).

W : masse de charbon actif (g),

V : le volume de la solution (l).

2.2.4.1. Isotherme d'adsorption

Pour suivre la répartition du soluté entre le solvant et la phase solide à l'équilibre, plusieurs modèles mathématiques d'adsorption qui ont été développés. Les résultats de nos essais ont été évalués sur ces modèles comme celui de Langmuir, de Freundlich et de Temkin,

2.2.4.1.1. Isotherme expérimentale d'adsorption

La capacité de l'adsorbant à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. Les valeurs de la quantité de mercure adsorbée à l'équilibre q_e qui ont été déterminées précédemment, ont permis de construire les courbes q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (figure 46).

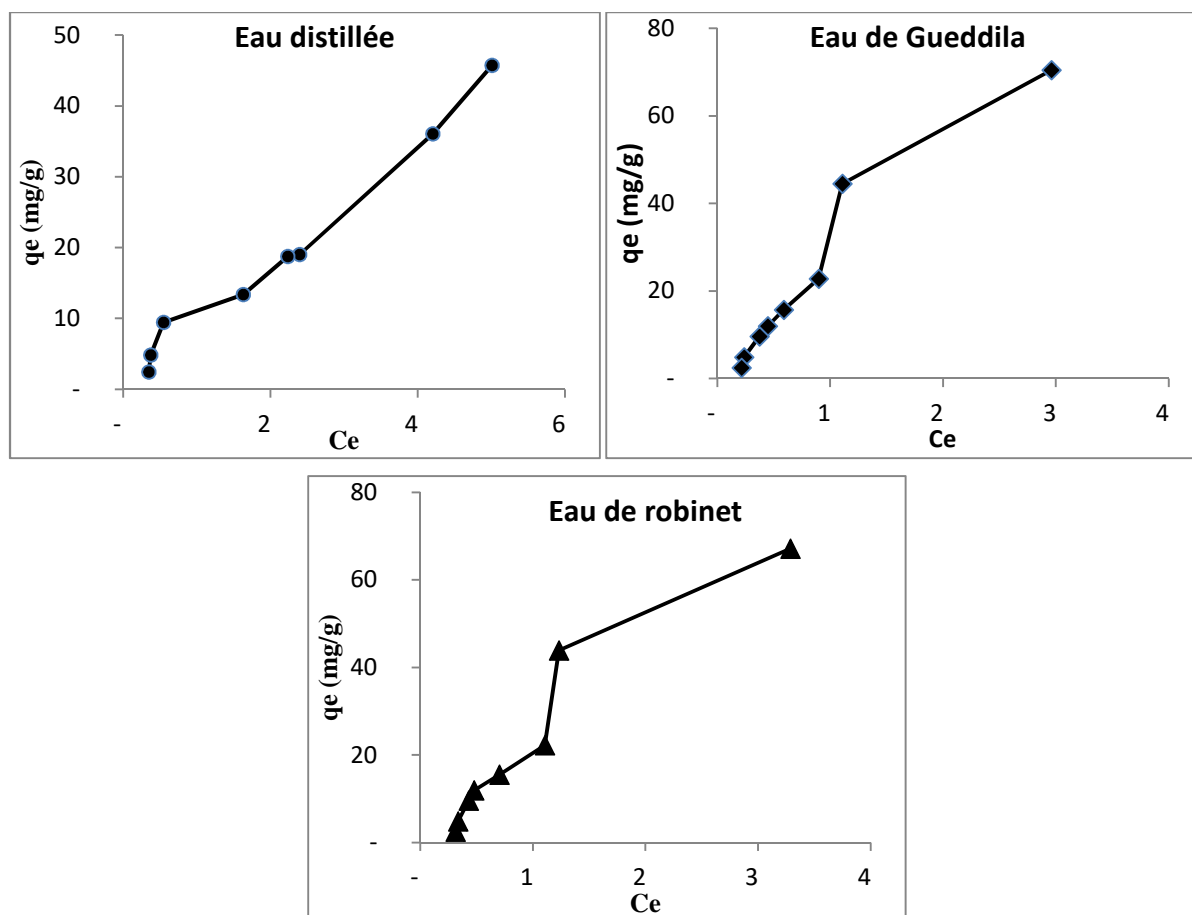


Figure 46 : Isotherme expérimentale d'adsorption du mercure le charbon actif en poudre dans différents milieux de dilutions à pH non ajusté

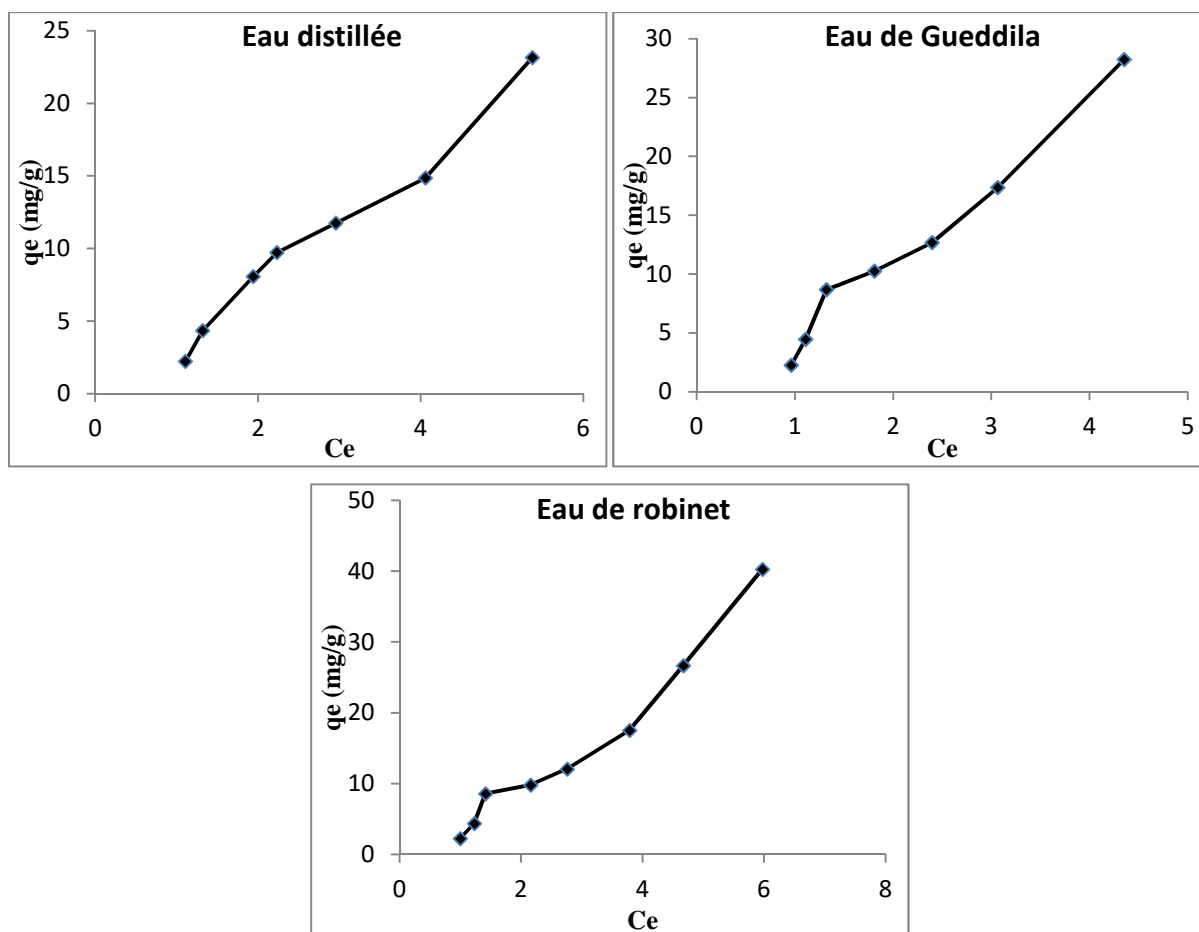


Figure 47 : Isotherme expérimentale d'adsorption du mercure le charbon actif en grains dans différents milieux de dilutions à pH non ajusté

En analysant les formes et les résultats des figures 46 et 47, on peut constater que ces courbes ont presque la même allure aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains.

La forme de ces courbes correspondent à l'isotherme de type I selon la classification de (Brunauer et al, 1943) (Cf chapitre 2 Partie bibliographique, 2.2.8.2), il traduit l'adsorption en monocouche et cette forme présente le modèle mathématique de Langmuir, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes (Brunauer et al, 1943).

2.2.4.2. Application des modèles de l'isotherme d'adsorption du mercure

Nous avons testé trois modèles les plus utilisés à nos données expérimentales. Il s'agit des modèles de Freundlich, de Langmuir et celui de Temkin.

Isotherme de Langmuir

L'équation de Langmuir a été appliquée à nos données expérimentales de l'adsorption du mercure pour pouvoir faire un ajustement mathématique.

L'expression de la loi de Langmuir (*Cf chapitre 2 Partie bibliographique, 2.2.9.1*), est donnée par :

$$Q = \frac{x}{m} = Q_m \frac{b C_e}{1 + b C_e}$$

Avec :

Q : Capacité d'adsorption par unité de masse d'adsorbant (mg.mg⁻¹ ou mol.g⁻¹)

m : Concentration de l'adsorbant (g.l⁻¹ ou mol.l⁻¹).

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 (mg/l).

Q_m: capacité maximale d'adsorption (mg/g) ; b ou K : Constante d'équilibre de Langmuir

le tracé de la courbe m/x=f (1/C_e) permet de déterminer la capacité d'adsorption théorique (Q_m), la constante de Langmuir (b),

Le facteur adimensionnel R_L est qui est définie comme suit (*Hall et al, 1966*):

$$R_L = 1/(1+b \cdot C_0)$$

Avec :

C₀ est la concentration initiale du substrat.

Comme nous l'avons déjà cité dans la partie bibliographique, la valeur de R_L indique la nature de l'adsorption. Elle peut être défavorable (R_L>1), linéaire (R_L=1), favorable (0 < R_L<1) ou irréversible (R_L=0)(*Yadav et al, 2015*).

Les résultats des ajustements sont illustrés par les figures 48, 49, 50 et 51. Les paramètres calculés avec ce modèle sont récapitulés dans le tableau 16.

Isotherme de Freundlich

Nos résultats expérimentaux d'adsorption du mercure ont été modélisés en s'appuyant sur les hypothèses de Freundlich. Ce modèle décrit l'adsorption sur les surfaces hétérogènes.

L'équation de *Freundlich (1906)* est donnée par :

$$\text{Log } Q_e = \text{log} \frac{x}{m} = \text{log} k_f + \frac{1}{n} \text{log} C_e$$

Avec : Q_e: Quantité d'adsorption en mg/g ;

K_f : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption ;

C_e : Concentration à équilibre du soluté en mg/l ;

1/n : Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

Les résultats obtenus sont représentés par la courbe : $\log q_e = f(\log C_e)$ (figures 48 et 50), avec, $1/n$ est la pente de la ligne ; $\log(k_f)$ est l'ordonnée à l'origine. Les valeurs des paramètres de modélisation sont données dans le tableau 16.

(Yadav *et al*, 2015), ont révélés que pour des valeurs de $(0 < R_L < 1)$ et $(0 \leq n \leq 10)$, l'adsorption est plus favorable.

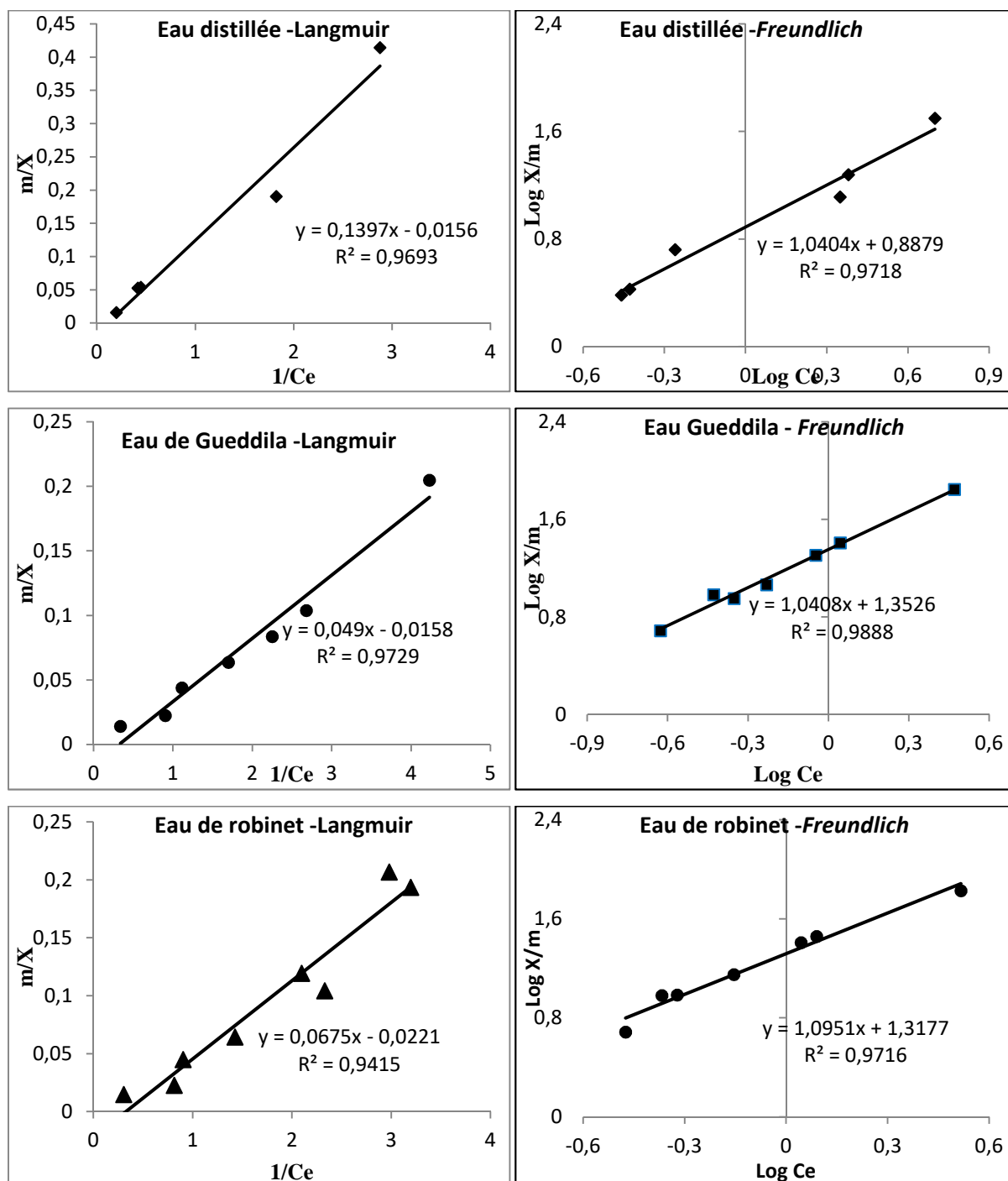


Figure 48 : Modèle des isothermes l'adsorption de mercure sur charbon actif en poudre par les équations de Langmuir et de Freundlich en eau distillée et eaux minéralisées

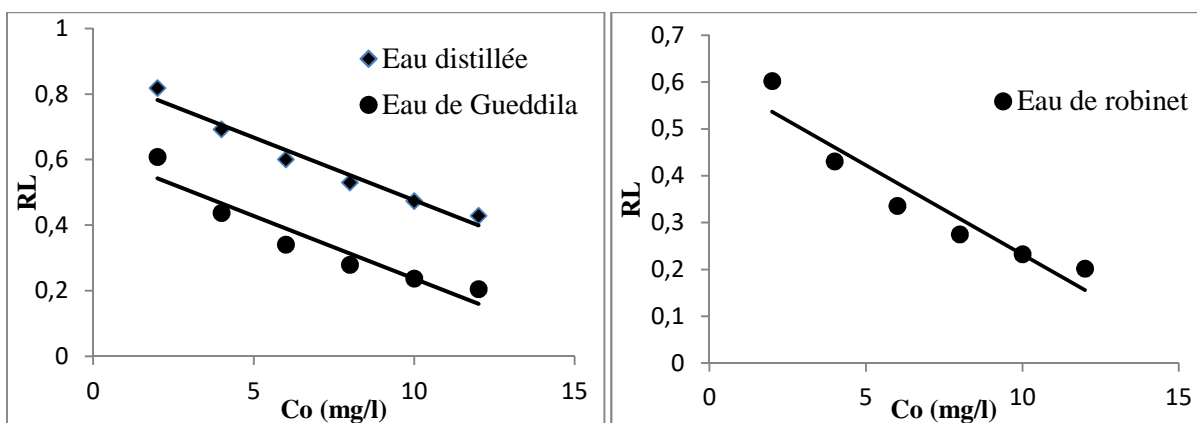


Figure 49 : Evolution du paramètre de Hall forme I ; $[Hg^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$, pH non ajusté ; $[CAP]=1 \text{ g/l}$

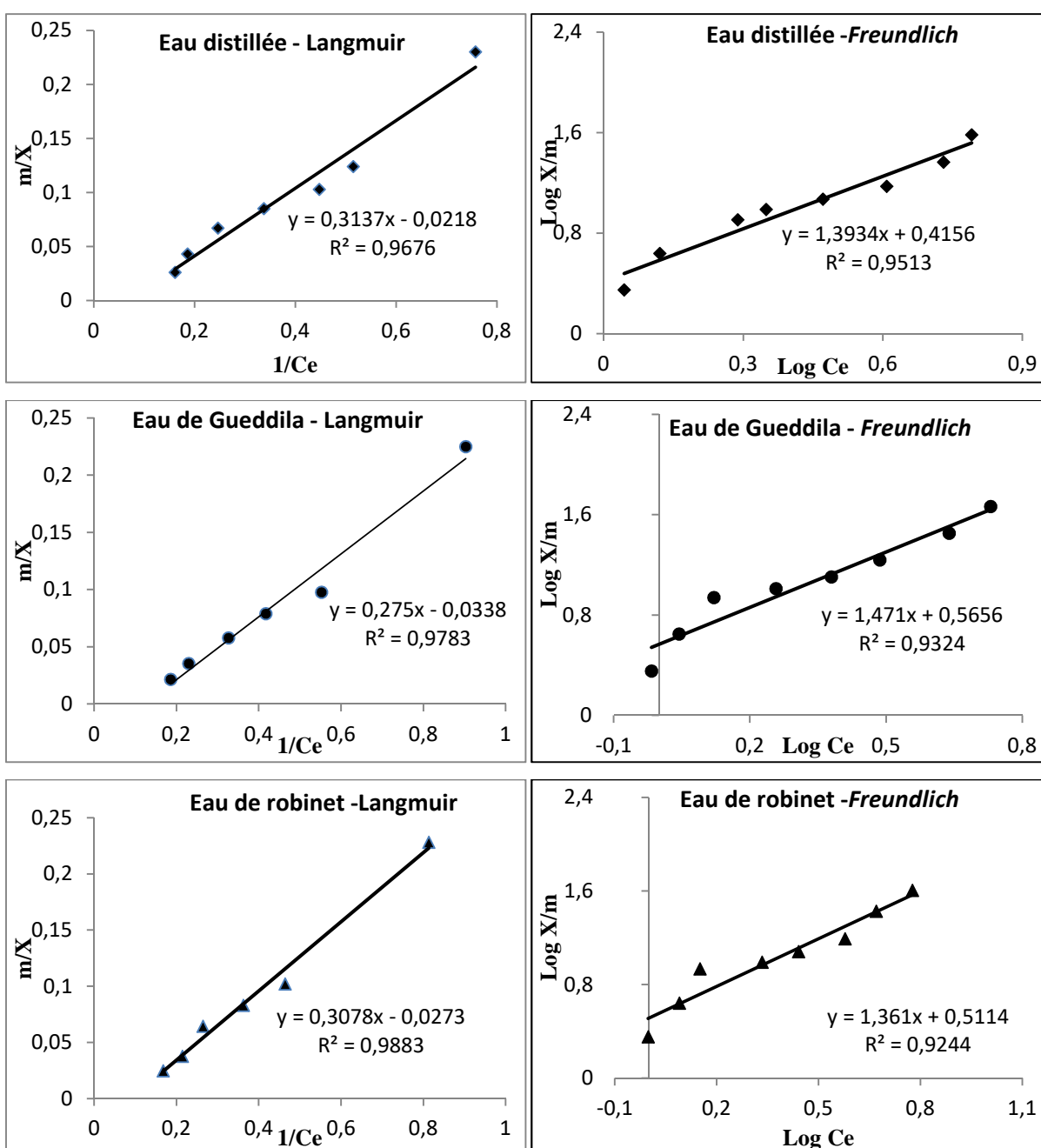


Figure 50 : Modèle des isothermes l'adsorption de mercure sur charbon actif en grains par les équations de Langmuir et de Freundlich en eau distillée et eaux minéralisées.

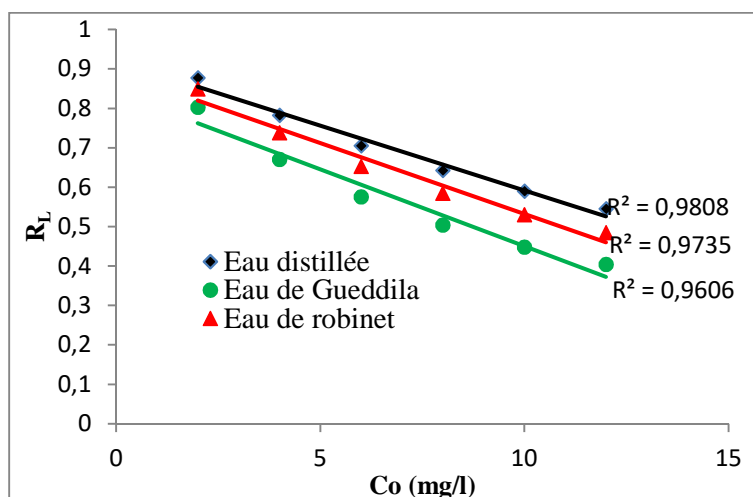


Figure 51 : Evolution du paramètre Hall forme I ; $[Hg^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$, pH non ajusté ; $[CAG]=1 \text{ g/l}$

Tableau 16 : Constantes d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de mercure dans les différents milieux de dilution

		Freundlich			Langmuir		
Charbon actif en poudre							
Eaux testées	n	Kf	R ² (%)	b (mg ⁻¹)	q _m (mg/g)	R ²	RL
Eau distillée	0,9615	7,7250	97,18	0,1116	64,1025	96,93	0,4739
Eau Gueddila	0,9608	22,521	98,88	0,3224	63,2911	97,29	0,2369
Eau de robinet	0,9131	20,782	97,16	0,3298	45,2488	94,15	0,2331
Charbon actif en grains							
Eaux testées	n	Kf	R ² (%)	b (mg ⁻¹)	q _m (mg/g)	R ²	RL
Eau distillée	0,7176	2,603	95,13	0,0695	45,8700	96,76	0,5900
Eau Gueddila	0,6798	3,677	93,24	0,0122	29,5857	97,83	0,4367
Eau de robinet	0,7347	3,246	92,24	0,0887	36,6300	98,83	0,5299

Isotherme de Temkin

Il est appliqué pour décrire l'adsorption chimique. Il est donné par l'équation (*Temkin, 1940*) :

$$\frac{qe}{qm} = \theta = \frac{R * T}{\Delta Q} \ln(K_T) + \frac{R * T}{\Delta Q} \ln(Ce)$$

Avec : ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption (kJ/mol)

K_T : constante de *Temkin* (l/mg). En vue de déterminer la pente de la droite a ($a = qm RT / \Delta Q$), et calculer la variation d'énergie d'adsorption ΔQ et la constante K_T , on doit tracé de qe en fonction de $\ln(Ce)$. La valeur de qm introduite est celle calculée par l'équation de Langmuir (qm de Langmuir doit être supérieure à qm expérimental) (*Aouakouak, 2017*)

La modélisation des points expérimentaux par le modèle de *Temkin* est présentée par la figure 52, et les paramètres calculés sont résumés dans le tableau 17.

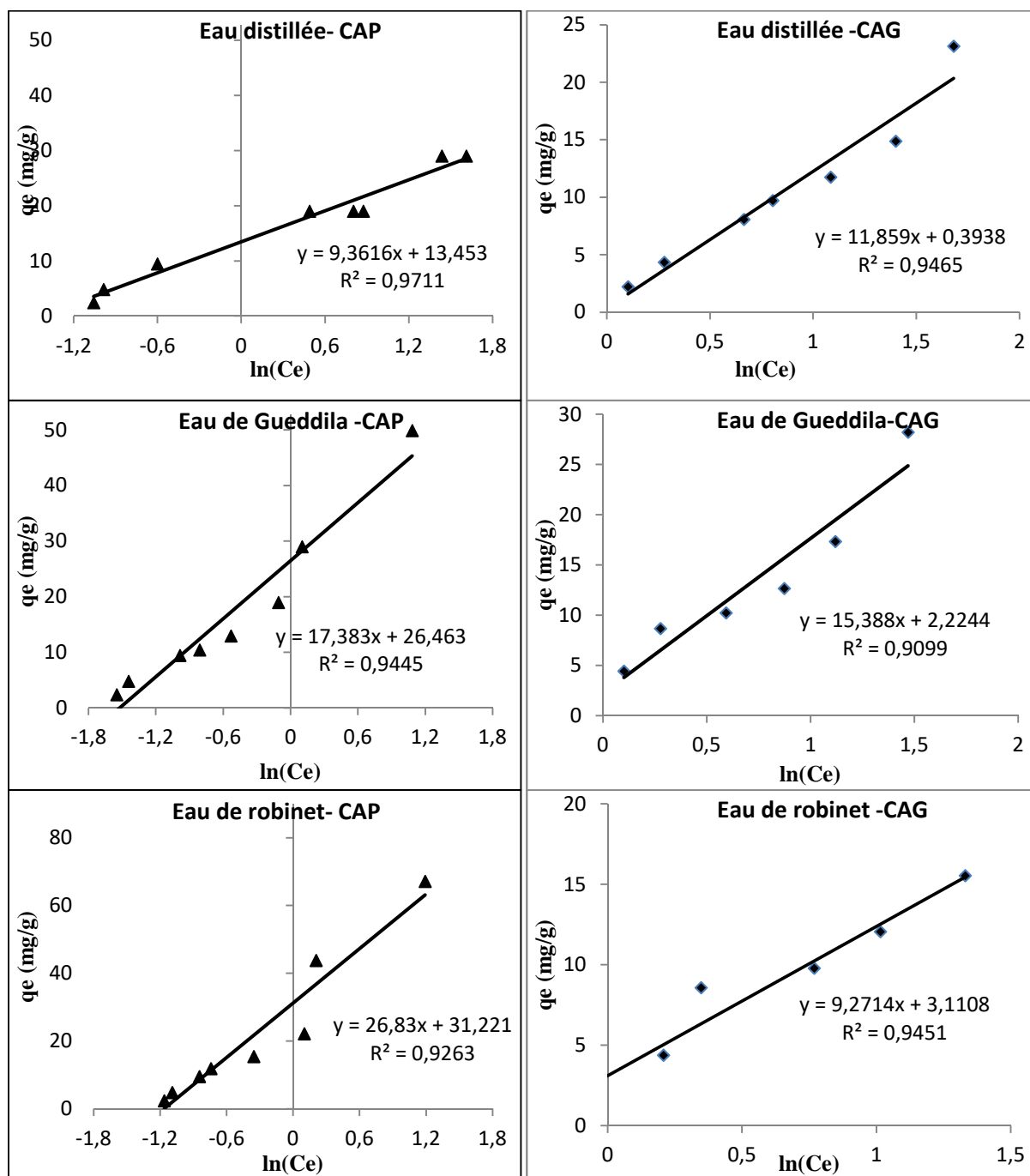


Figure 52: Modélisation des isothermes d'adsorption du mercure sur CAP et CAG par l'équation de Temkin ; $[Hg^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$, pH non ajusté. $[CAP] = [CAG] = 1 \text{ g/l}$

Tableau 17 : Constantes d'adsorption de mercure des modèles Temkin dans les différents milieux de dilution

Temkin			
Charbon actif en poudre			
Eaux testées	ΔQ (kJ/mol)	K_T (l/mg)	R^2
Eau distillée	8,0104	2,0031	0,9711
Eau Gueddila	8,8102	4,5834	0,9445
Eau de robinet	4,0803	3,2015	0,9263
Charbon actif en grains			
Eaux testées	ΔQ (kJ/mol)	K_T (l/mg)	R^2
Eau distillée	9,3570	1,0337	0,9465
Eau Gueddila	4,6501	1,1554	0,9099
Eau de robinet	9,5600	1,3988	0,9451

En se basant sur l'allure des tracés des figures 48, 50 et 52 qui illustrent les isothermes de Freundlich, de Langmuir et de Temkin pour l'adsorption des ions mercure sur charbon actif en poudre et en grains. On peut conclure que les modèles de Freundlich et de Langmuir et en degré moins le modèle Temkin sont adéquats pour modéliser les isothermes d'adsorption des ions Hg^{2+} sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilution testés.

Au vu des résultats présentés (figures 49 et 51), on peut voir que les valeurs L_R se situent entre 0 et 1, ce qui reflète une adsorption favorable du mercure sur le charbon actif en poudre et en grain. L'augmentation de la teneur initiale en mercure entre 2 et 12 mg/l entraîne une diminution de la valeur L_R , ce qui signifie que l'augmentation de la concentration initiale favorise le processus de l'adsorption comme le cas de l'adsorption du bleu de méthylène sur les graines de chardon de lait (GCL) des travaux de (Djelloul, 2014)

D'autre part, les valeurs du coefficient de corrélation R^2 nous permettent de tester l'applicabilité des modèles étudiés. Le modèle de Langmuir semble le plus approprié pour décrire l'adsorption expérimentale du mercure par rapport aux modèles de Freundlich et de Temkin pour le charbon actif en grains, avec des valeurs de paramètre de Hall (R_L) (tableau 16) qui sont toutes comprises entre 0 et 1. Par contre c'est l'isotherme de Freundlich qui est le plus valable pour le charbon actif en poudre. Les paramètres des équations des tracés des figures 48, 50 et 52 nous a permis de déduire les principaux paramètres d'adsorption caractérisant chaque modèle. Ces paramètres sont regroupés dans les tableaux 16 et 17.

2.2.5. Effet de la variation de la teneur initiale du mercure

Pour bien étudié l'importance de l'effet de la teneur initiale du polluant sur le pourcentage d'élimination du mercure, des expériences d'adsorption ont été effectuées avec des concentrations initiales variables. Pour cela, nous avons fixé la masse du charbon actif en poudre et en grain à 1g, et on a fait varier la concentration initiale du mercure dans une première gamme entre 2 à 14 mg/l puis avec des fortes teneurs en mercure entre 20 et 120 mg/l. A l'équilibre, les pourcentages d'élimination et la quantité de mercure adsorbée obtenus apparaissent dans les figures 53 et 54.

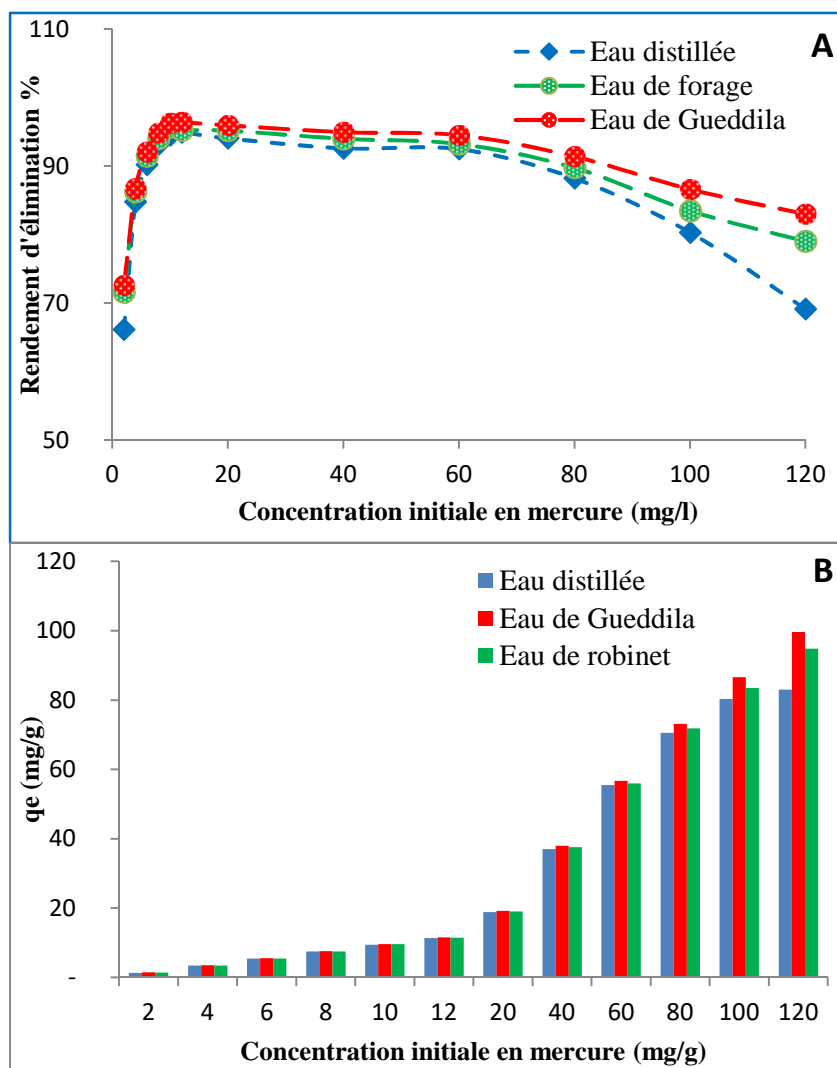


Figure 53: Effet de la variation de la concentration initiale du mercure sur le charbon actif en poudre: A le rendement d'élimination et B la quantité adsorbée des ions mercure Hg^{2+} dans différents milieux de dilution, (pH non ajusté, CAP = 1g/l,).

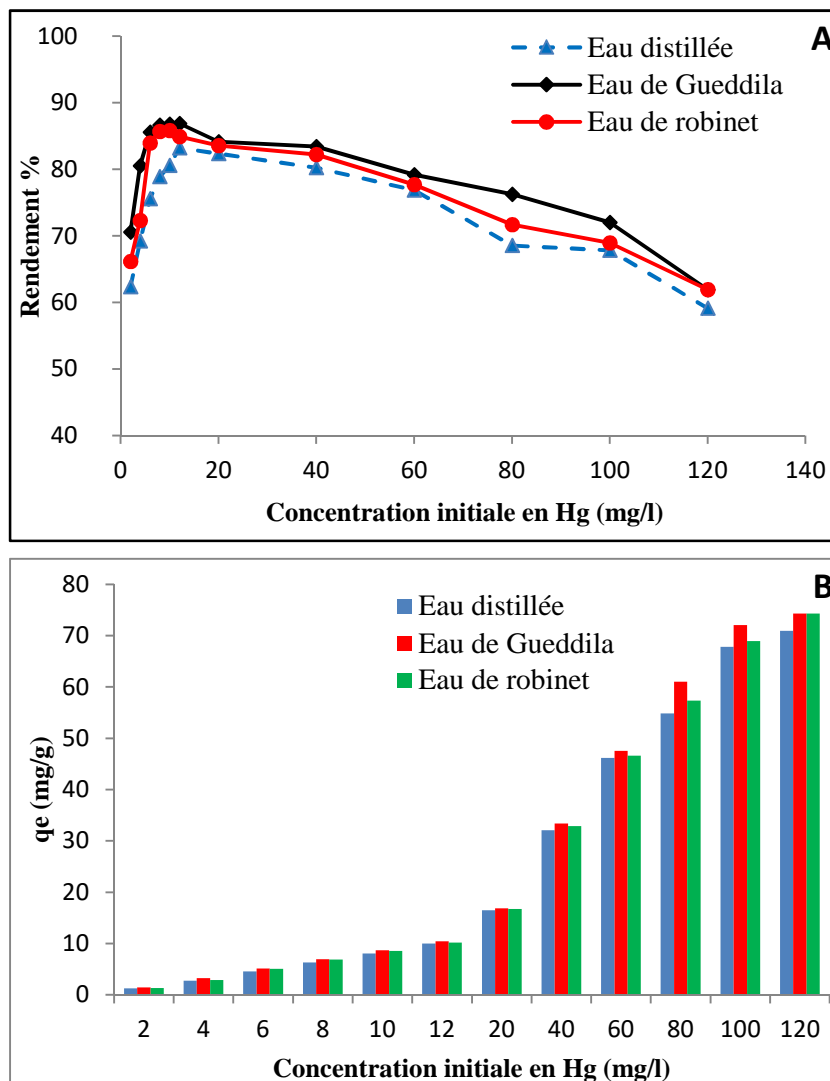


Figure 54: Effet de la variation de la concentration initiale du mercure sur le charbon actif en grain: A le rendement d'élimination et B la quantité adsorbée des ions mercure Hg^{2+} dans différents milieux de dilution, (pH non ajusté, CAG = 1g/l)

Les résultats obtenus et présentés sur les figures 53 et 54, nous renseignent clairement que le rendement optimal de l'adsorption sur le charbon actif en poudre et en grain est obtenu avec une concentration initiale de 12 mg/l de mercure en eau distillée et en eau de Gueddila. Au-delà de cette concentration et jusqu'à une concentration initiale de 40 mg/l, la courbe de tendance du rendement d'élimination de mercure tend vers une faible pente. Puis, une très faible diminution du rendement pour les teneurs initiales en mercure entre 12 et 40 mg/l a été enregistré. Une fois la concentration initiale dépasse les 40 mg/l, c'est-à-dire entre 40 et 120 mg/l, la courbe subit une diminution significative avec l'augmentation de la concentration initiale de mercure. Par contre, pour l'eau fortement minéralisée le rendement optimal a été

enregistré pour une concentration initiale en mercure de 10 mg/l, puis on enregistre une diminution au fur et à mesure que la concentration initiale augmente. Ceci peut être expliqué d'une part, par le fait que, dans une eau minéralisée, il y a eu une compétition entre les ions Hg^{2+} et les ions cations présents dans l'eau pour occuper les sites actifs de l'adsorbant. D'autre part l'effet inhibiteur des chlorures et les sulfates sur le phénomène d'adsorption.

Selon *Zabihi et al, (2010)*, ceci peut être expliqué par le fait que, pour des concentrations faibles de mercure un grand nombre de sites actifs sont disponibles, ce qui facilite la tâche aux ions mercure de les occuper.

Par contre, pour des concentrations plus élevées à 40 mg/l, le nombre de sites actifs disponibles est limité et ne sera pas suffisant pour que tous les ions de mercure qui se trouvent en solution les occupent. Par conséquent, les ions Hg^{2+} ne sont pas tous adsorbés par le charbon actif en raison de la saturation des sites actifs disponibles.

Nos résultats pourraient être confirmés aussi d'une part, par les travaux de *Inbarajet al, (2006)*, qui ont observé une tendance similaire et ont suggéré que cet effet est causé par une augmentation de la force motrice offerte par le gradient de concentration à des concentrations élevées de mercure.

D'autre part, *Zabihi et al, (2010)*, ont suggéré que l'augmentation de la concentration initiale de mercure entraîne une probabilité de collision plus élevée entre les molécules d'adsorbant et les sites actifs adsorbants, une occupation plus élevée des sites actifs et donc une capacité d'adsorption plus élevée.

Dans ce contexte, on peut dire aussi que pour des concentrations entre 10 et 12 mg/l il y a une saturation des sites et la capacité d'adsorption dans ce cas est maximale.

2.2.6. Effet de la variation du pH

L'étude de l'influence du pH de la solution sur le rendement d'élimination des ions mercure a été réalisée sur une gamme de pH qui varie entre 2 et 12 avec une concentration fixe de 10 mg/l de mercure et une masse de charbon actif en poudre et en grain de 1 g/l.

Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé à l'étude de la cinétique. Le pH de chaque solution a été ajusté au pH voulu et maintenu constant pendant la

durée de l'essai par addition de l'acide chlorhydrique (0,1 N) ou de l'hydroxyde de sodium (0,1 N).

Des prélèvements sont effectués puis analysés par dosage des ions Hg^{2+} par potentiométrie à l'aide d'une l'électrode sélective d'ions de mercure « ELIT 8251 Crystal membrane ». Les mesures ont été effectuées, en prenant 25 ml de l'échantillon et 25 ml de la solution tampon « HNO_3^- » 0,1 M.

La figure 55 montre que la capacité d'adsorption et/ou la quantité du plomb adsorbée à l'équilibre par unité de masse du charbon q_e (mg/g) subit une bonne progression avec l'augmentation de la valeur du pH que ce soit en utilisant le CAP ou le CAG.

Au vu des présentés sur les courbes et les histogrammes (figure 55), on constate clairement que la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination des ions Hg^{2+} dans l'eau distillée est faible dans la gamme du pH allant de 2 à 4 en comparaison avec celle adsorbée en eaux de Gueddila et de robinet sur CAP et sur CAG.

Par contre, on enregistre une augmentation de la capacité d'adsorption et le rendement de rétention des ions Hg^{2+} dans la gamme du pH allant de 6 à 12 et atteint un maximum correspondant à un taux de rétention de l'ordre de 99,66% soit une capacité d'adsorptions de l'ordre de 9,74 mg/g en eau de Gueddila en utilisant le charbon actif en poudre.

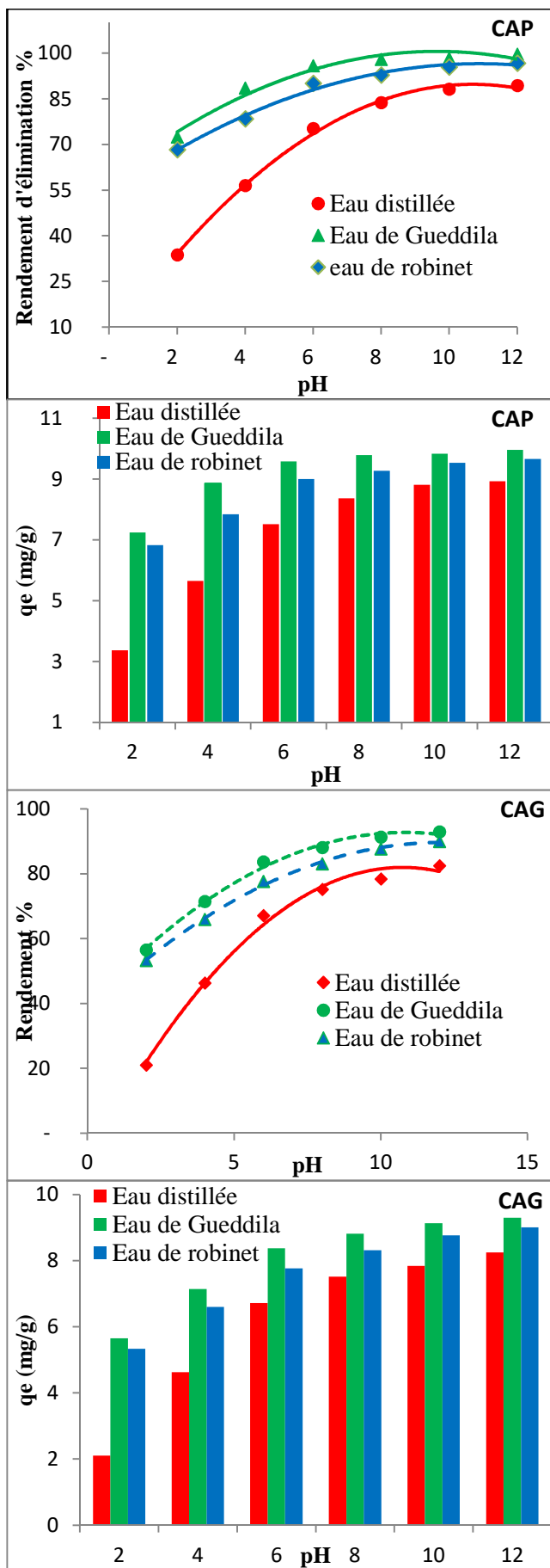


Figure 55 : Effet du pH sur l'évolution du rendement et de la capacité d'adsorption du mercure dans des milieux de minéralisations variables. ($[Hg^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$ CAP=CAG = 1 g/l).

Les résultats obtenus (figure 55) ont montré que l'adsorption du mercure est un processus très dépendant du pH. Au fur et à mesure que le pH augmente le rendement d'élimination augmente. Il a été démontré que l'adsorption de l'ion mercure est liée aux espèces de mercure présentes dans la solution à différentes valeurs de pH et à leur solubilité (*Hadi et al, 2015*).

Des valeurs de pH élevées de la solution jouent un double rôle, premièrement, à des valeurs de pH élevées, favorise la présence d'espèces mercuriques solubles qui ensuite occupent la surface chargée négativement du charbon actif du fait que $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ (pour le charbon actif en poudre ou en grains), augmentant ainsi la possibilité d'adsorption du mercure.

Deuxièmement, ces valeurs de pH plus élevées contribuent efficacement à la précipitation de l'hydroxyle de mercure $\text{Hg}(\text{OH})_2$ et donc leur élimination de la solution. Lorsque le pH de la solution est faible (solution acide), il y a prédominance des ions Hg^{2+} et présence en forte concentration de l'ion hydronium (H_3O^+) dans la solution, qui conduit à une compétition entre les ions Hg^{2+} et les ions hydronium pour occuper les sites actifs du charbon chargés positivement, il y a aussi une répulsion électrostatique entre la surface du charbon actif chargée positivement et les ions Hg^{2+} , ce qui est défavorable à l'adsorption de la solution de mercure (*Eligwe et al, 1999*).

On peut dire qu'à des valeurs de pH faibles, l'attraction entre l'adsorbant et le solvant est plus forte que celle entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui conduit à une faible adsorption des ions de mercure. De même, *Eligwe et al, (1999)*, ont confirmé que pour des pH qui dépassent le pH_{pzc} , la concentration d'ions hydronium dans la solution diminue ce qui entraîne la disponibilité de groupes fonctionnels ionisés plus nombreux pour l'échange d'ions et donc une augmentation de l'adsorption des métaux.

Autres chercheurs comme, *Adams et al, (1991 ; Lopes et al, (2010 ; Namasivayam et al, (1993)*, ont confirmés nos résultats, ainsi *Budinova et al, (2008) et Rao et al, (2009)*, ont enregistré que l'adsorbant peut être chargé positivement ou négativement selon son point de charge nulle (PZC), la surface de l'adsorbant devient positivement chargée lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , ce qui entraîne une répulsion électrostatique entre les ions mercure et de la surface adsorbante du charbon actif et par la suite une réduction de l'adsorption du mercure.

2.3. Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre a eu pour objectif principale d'étudier l'élimination du mercure par adsorption sur des charbons actifs en vue d'une éventuelle réutilisation de cette eau dans divers secteurs.

Subséquemment, les résultats des essais expérimentaux sur les charbons actifs ont montré l'efficacité des charbons (poudre et grains) pour l'élimination du mercure. La cinétique de l'adsorption du mercure est très rapide au début en raison du grand nombre de sites vacants de groupes fonctionnels à la surface du charbon actif disponible pour les ions mercure et atteint l'équilibre dans 25, 60 et 120 minutes respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet pour des charbons en poudre et de 60, 120 et 180 minutes respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet pour des charbons en grains.

Cette étude a permis de caractériser les deux étapes limitantes des cinétiques d'adsorption du mercure; le transport à travers le film externe et la diffusion intraparticulaire. Ainsi les valeurs des capacités d'adsorption théoriques obtenues par les modèles de Lagergren et de Blanchard avec celles des données expérimentales révèlent que le modèle de Blanchard donne un meilleur ajustement des résultats expérimentaux. L'examen de l'augmentation de la masse du charbon entraîne une diminution de la capacité d'adsorption par unité de masse d'adsorbant et une augmentation du taux d'élimination du mercure.

L'adsorption du mercure suit l'isotherme de Langmuir, avec des capacités d'adsorption 64,10 ; 63,29 et 45,25 mg/g respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet sur charbon actif en poudre et des capacités d'adsorption de 45,87 ; 29,58 et 36,63 mg/g sur le charbon actif en grains. Les isothermes de Freundlich et de Temkin ont également été utilisées dans cette étude pour expliquer les phénomènes d'adsorption du mercure. Il semble que les modèles de Freundlich et de Langmuir soient les mieux adaptées pour nos résultats parce qu'ils ont donné des capacités d'adsorption plus élevées et que les valeurs des paramètres de Langmuir Hall (R_L) se situent toutes entre 0 et 1.

L'effet du pH a été étudié pour des pH allant de 2 à 12, au fur et à mesure que le pH augmente le rendement d'élimination augmente, à des valeurs de pH élevées, favorise la présence d'espèces mercuriques solubles qui ensuite occupent la surface chargée négativement du charbon actif du fait que $pH > pH_{pzc}$, augmentant ainsi la possibilité d'absorption du

mercure. Lorsque le pH de la solution est faible (solution acide), il y a prédominance des ions Hg^{2+} et présence en forte concentration de l'ion hydronium (H_3O^+) ce qui est défavorable à l'adsorption des ions de mercure.

Chapitre 3
Elimination du mercure
par coagulation-floculation

3.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'apprécier l'effet de la coagulation-floculation sur l'élimination du mercure en solutions synthétiques d'eau distillée et d'eaux minéralisées. Les essais sont tous coagulés par le sulfate d'aluminium, et différents paramètres réactionnels sont pris en compte tels que la dose de coagulant, la concentration initiale du mercure, l'ajout de dose d'adjuvant (CAP et CAG) et le pH des solutions.

À partir des résultats obtenus, nous aurons l'opportunité d'étudier la comparaison entre l'efficacité du procédé d'adsorption et celui de la coagulation-floculation, quant au rabattement du taux de mercure dans différents milieux de dilutions. Après que les résultats obtenus ont fait l'objet d'une discussion relative aux mécanismes réactionnels possibles au cours du processus de coagulation-floculation.

3.2. Résultats et discussion

3.2.1. Effet de la dose du coagulant

Les essais de coagulation-floculation ont été conduits selon le protocole de « Jar-Test » sur un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Fischer 1198). Pour quand puisse faire une étude comparative avec le procédé d'adsorption (Cf. *Chapitre 2, Partie 2*) nous avons fixé la concentration en mercure dans les échantillons à 10 mg/l et des doses croissantes de sulfate d'aluminium de 10 à 300 mg/l en eau distillée et en eaux minéralisées (eau de Gueddila et eau de robinet).

Selon plusieurs travaux sur ce procédé au niveau du Laboratoire LARHYSS dont on peut citer les plus récents (Larakeb, 2015 ; Amimeur, 2018). Les conditions d'agitation que nous avons adoptées sont :

- Les béchers sont soumis sous agitation pendant une courte durée (3 min), avec une vitesse très rapide (150 tr/min), permettant ainsi d'assurer une très bonne dispersion des réactifs et une bonne déstabilisation chimique des colloïdes.
- L'agitation rapide est suivie par une agitation lente (40 tr/min) pendant 17 min par un agitateur à pales. Dans le but est de favoriser la mise en contact des particules contigües et éviter de briser les floccs formés. L'essai est réalisé sans ajustement du pH et à une température ambiante.

Après 30 minutes de décantation, des prélèvements ont été effectués pour être filtré sous vide sur membrane de porosité $0.45 \mu\text{m}$. Le filtra test ensuite dosé par analyser par une l'électrode sélective d'ions de mercure « ELIT 8251 Crystal membrane » pour déterminer le mercure résiduel. Les mesures ont été effectuées, en prenant 25 ml de l'échantillon et 25 ml de la solution tampon « HNO_3^- » 0,1 M.

D'autres paramètres physico-chimiques ont une influence sur le procédé ont été mesurés tels que, le titre d'alcalinité complet (TAC), l'aluminium résiduel, le pH et le titre hydrométrique (TH).

Au vu de nos résultats présentés dans les figures 56 et 57, on observe clairement que les doses optimales du coagulant sont 60 mg/l, 100 mg/l et 120 mg/l, respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet. D'autre part, les rendements d'élimination du mercure augmentent avec l'augmentation de la dose du coagulant pour atteindre un maximum puis ils subissent une diminution aussi bien pour l'eau distillée que pour les deux eaux minéralisées.

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 56 et 57.

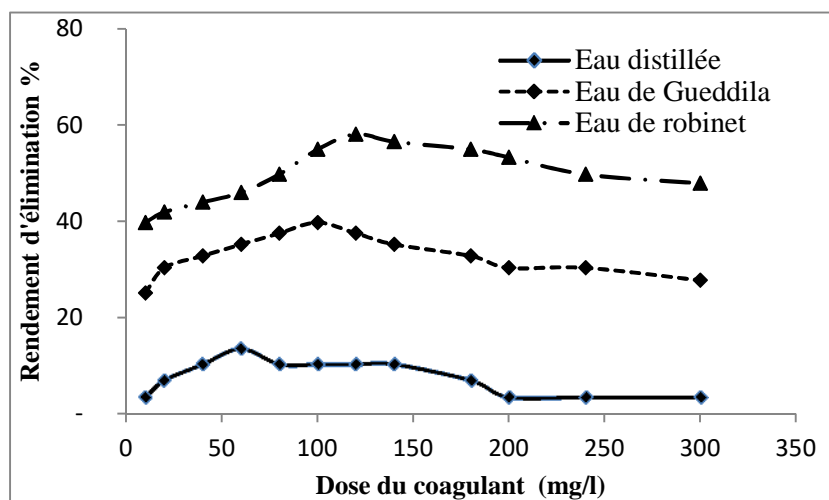


Figure 56: Evolution du rendement d'élimination du mercure en fonction de la dose de la sulfate d'aluminium dans des milieux de minéralisation variable $[\text{Hg}^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$.

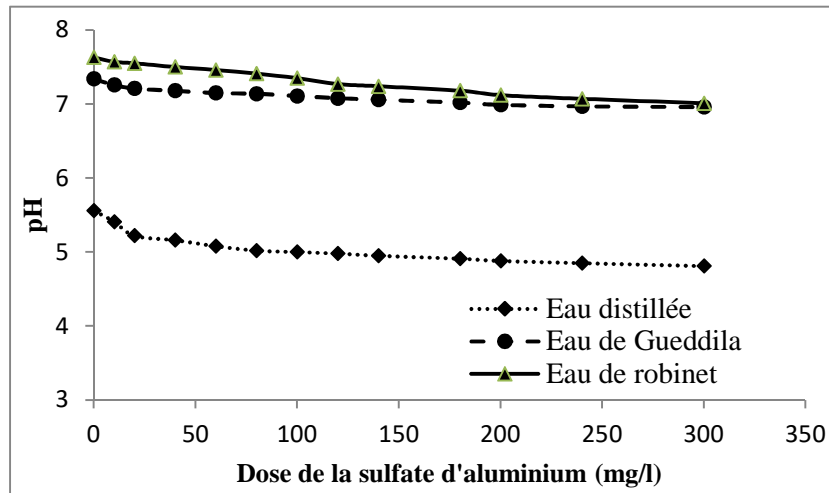


Figure 57: Evolution du pH en fonction de la dose de la sulfate d'aluminium dans des milieux de minéralisation variable $[Hg^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$.

A partir de la figure 56 nous pouvons faire les observations suivantes :

- ✓ Les doses optimales de coagulant augmentent avec la minéralisation de l'eau testée.
- ✓ Pour toutes les eaux testées, il existe une dose optimale de coagulant au-delà de laquelle les rendements subissent des diminutions importantes.
- ✓ Le rendement est plus significatif à un milieu fortement minéralisé (eau de robinet) qu'à un milieu moins minéralisé (eau de Gueddila).

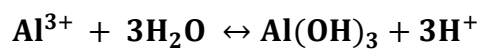
Une fois la dose optimale dépassée, on aura une eau très chargée en coagulant avec une mauvaise turbidité. Ceci peut expliquer la diminution des rendements d'élimination du mercure. De ce fait, *Cardot, (199)* souligne que la surdose en coagulant provoque la restabilisation des particules colloïdales ainsi la disponibilité de leurs sites diminue et empêche la formation des ponts interparticulaires.

À travers les résultats de la figure 57, on constate que les valeurs du pH subissent une diminution avec l'augmentation de la concentration du coagulant et il atteint 5,08, 7,11 et 7,27 pour des doses optimales de 60, 100 et 120 mg/l qui correspond à un rendement d'élimination de 13,37%, 39,76% et 58,11%, respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet. D'après les résultats (figure 56), nous constatons que les rendements d'élimination du mercure varient d'une eau fortement minéralisée à une autre moins minéralisée selon l'ordre suivant :

Eau de robinet > Eau Gueddila > Eau distillée

La minéralisation du milieu a joué également un rôle important et pourrait conditionner les mécanismes de coagulation-floculation. La force ionique des milieux de dilutions affecte d'une manière préjudiciable le procédé de la coagulation floculation. Donc, la minéralisation a une influence notable sur le procédé de la coagulation -floculation soit globalement soit par le biais des éléments minéraux spécifiques.

Les coagulants minéraux, par suite de leur hydrolyse, modifient les caractéristiques physico-chimiques de l'eau à traiter (pH, conductivité). La réaction de base, lors de l'ajout de l'ion Al^{3+} dans l'eau, est la formation d'un précipité d'hydroxyde d'aluminium avec libération d'une certaine acidité (*Bouchahm et al, 2016*) :



À la lumière de ces résultats, on note qu'au fur et à mesure que la dose du coagulant augmente, on enregistre de meilleurs rendements pour l'abattement des résiduels du mercure de l'eau testée. Néanmoins, ces rendements restent faibles pour tous les eaux testées et donnent des résiduels en mercure largement supérieurs aux valeurs limites (tableau 18) , que ce soit pour l'eau potable par rapport aux normes Algériennes (*JORA, 2011*) ou celles de (*OMS, 2017*), ou bien pour les eaux usées d'origine industrielle qui dépassent les normes Algériennes de diversement (*JORA 2009*)

Tableau 18 : Comparaison des résiduels en mercure avec les valeurs maximales d'eau potable et de diversement après la coagulation-floculation $C_0= 10$ mg/l

Eaux testées	Hg ²⁺ résiduel Après Coagulation-floculation mg/l	Valeur limite eau potable OMS 2017 mg/l	Valeur limite de la qualité des eaux de consommation Algérienne (JORA 2011) mg/l	Valeur limite de diversement des eaux usées sur réseau d'assainissement en Algérie (JORA 2009) mg/l
E. Distillée	8,66	0,006	0,006 - 0,010	0,010
E. Gueddila	6,02			
E. Robinet	4,19			

D'autre part, on remarque que la coagulation n'est pas perturbée pour des valeurs de pH initiaux des eaux testés qui sont proche de la neutralité. Et au fur et à mesure que la dose augmente il y a libération des ions H^+ qui augmentent l'acidité (diminution du pH) et une formation d'hydroxyde d'aluminium.

(*Larakeb, 2015*), a trouvé d'une part une meilleure élimination du zinc en eau de Gueddila (33,07%) qu'en eau distillée (9,50%) au cours de ces essais de l'élimination du zinc par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, et deux doses optimales de S.A, 150 mg/l en eau minéralisée (Gueddila) et 60 mg/l en eau distillée.

Les travaux d'*Amimeur, (2018)*, ont mis en évidence le rôle de la minéralisation dans l'augmentation du rendement d'élimination du plomb par coagulation-floculation. D'autre part, pour une dose de 40mg/l de sulfate d'aluminium, il a obtenu un rendement d'élimination du plomb de 15,16 % en eau distillée, 43,50% pour l'eau de Gueddila et 70,80% en eau de robinet, avec une dose optimale de 40 mg/l pour les trois eaux.

La minéralisation du milieu a semblé également élargir la gamme optimale de pH, comparativement aux observations en eau distillée. Diverses études ont ainsi montré que le déplacement ou l'élargissement de la zone optimale du pH de coagulation sont principalement liés à l'affinité de l'anion minéral considéré envers les sels d'aluminium. Ces anions minéraux tels que les sulfates, les phosphates ou les chlorures peuvent être considérés comme des ligands concurrents des ions hydroxyles. Cet effet est d'autant plus important que la concentration en sel augmente et peut expliquer les demandes en coagulant plus élevées en milieux minéralisés (*Rezeg et Achour, 2009.*)

D'autre part, la minéralisation du milieu influe directement sur la gamme du pH optimale, selon (*Rezeg et Achour, 2009*), l'affinité de l'anion minéral envers le coagulant (sels d'aluminium) est étroitement liée à la position de la gamme du pH de la coagulation, et des anions minéraux tels que les sulfates, les phosphates ou les chlorures peuvent être considérés comme des ligands concurrents des ions hydroxyles. Et plus les concentrations de ces anions sont plus importantes, plus la demande en sel d'aluminium est importante. Ceci peut expliquer la demande élevée en sulfate d'aluminium en eau fortement minéralisée (eau de robinet).

Au vu de l'allure de la courbe (figure 58) on remarque clairement que l'alcalinité (TAC) diminue avec l'augmentation de la dose de sulfate d'alumine ; le TAC baisse du fait que lors de l'utilisation du sulfate d'alumine, chaque ion Al^{3+} nécessite pour passer à l'état $Al(OH)_3$, 3 ions OH^- provenant des bicarbonates et de l'eau elle-même, en plus des protons H^+ sont libérés et par la suite le pH s'abaisse aussi.

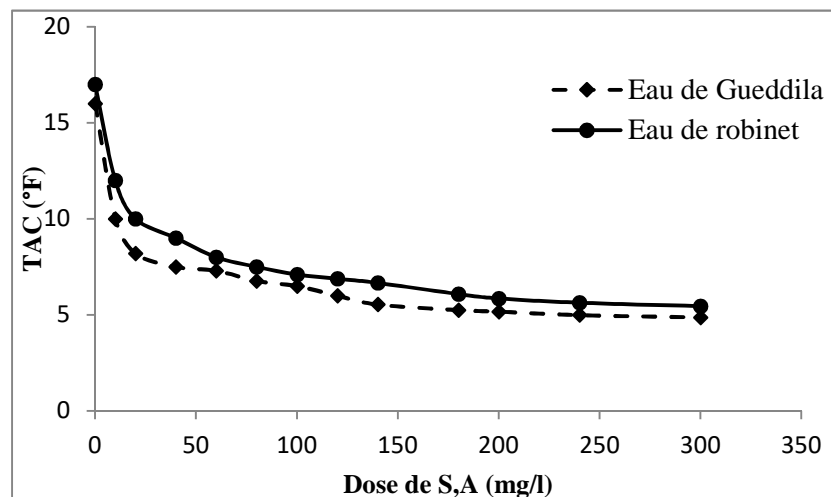


Figure 58 : Influence de la dose du coagulant sur l'évolution TAC

Les travaux de (*Raymond et al, 1979*), ont montrés que l'augmentation de la concentration initiale d'ions bicarbonate dans une solution contenant une concentration de sulfate (104 mg/l) n'a pas augmenté l'efficacité de floculation d'une quantité significative, l'effet de l'ion bicarbonate sur l'efficacité de floculation est apparemment aussi lié à la capacité de modifier les caractéristiques chimiques et physiques du précipité d'hydroxyde d'aluminium. Ils ont pu constater qu'une augmentation de la concentration initiale d'ions bicarbonate de 35 à 70 mg/l a permis une diminution de la dose de sulfate d'aluminium de 40 à 6 mg/l.

Tableau 19 : pH et teneurs en aluminium résiduel pour l'élimination mercure aux rendements optima dans différents milieu de dilution, $[Hg^{2+}] = 10$ mg/l

Eau Distillée		Eau de Robinet		Eau de Gueddila	
pH	Al résiduel (mg/l)	pH	Al résiduel (mg/l)	pH	Al résiduel (mg/l)
5,08	0,09	7,27	0,02	7,11	0,03

Lors de l'utilisation du sulfate d'aluminium, il y'a lieu de s'assurer que la teneur résiduelle d' Al^{3+} en solution ne dépasse pas 0,2 mg/l (norme de l'*OMS, 2017*). Néanmoins, les valeurs obtenues lors de l'utilisation du procédé de coagulation-floculation pour l'élimination de mercure, aboutissent à des teneurs en ion aluminium résiduel dépassants largement la limite supérieure recommandée par l'*OMS, (2017)*.

3.2.2. Effet du pH de traitement

Cette phase de l'étude a pour but d'apprécier l'influence du pH sur l'élimination du mercure dans différents milieux de minéralisation. La dose introduite de sulfate d'aluminium dans des solutions dopées par 10 mg/l du mercure est de 60 mg/l pour l'eau distillée, 100 mg/l pour l'eau moyennement minéralisée (eau de Gueddila) et 120 mg/l pour l'eau fortement minéralisée (eau de robinet). Pour des valeurs de pH variant entre 2 et 12, nous avons abouti aux résultats présentés sur la figure 59. Notons que l'ajustement du pH des solutions a été réalisé durant la phase rapide de l'agitation, et effectué grâce à des solutions de HCl et de NaOH (0,1N).

Les résultats des essais montrent une augmentation systématique du taux d'élimination du mercure quand le pH augmente dans les différents milieux de dilution.

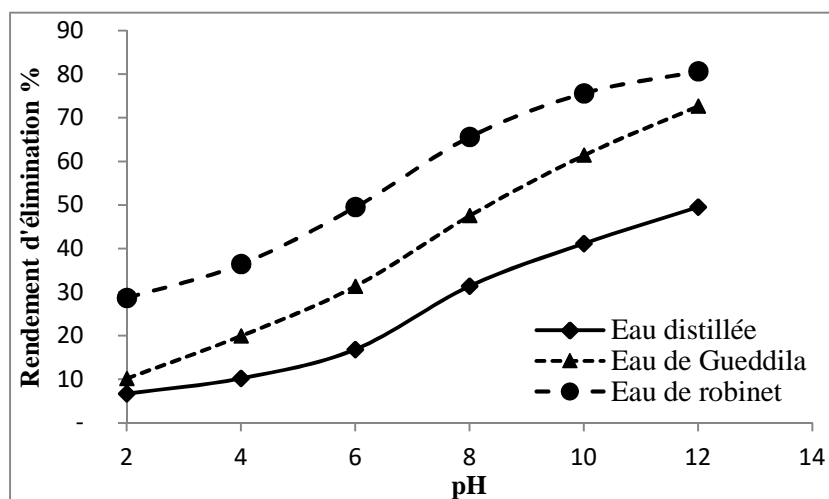


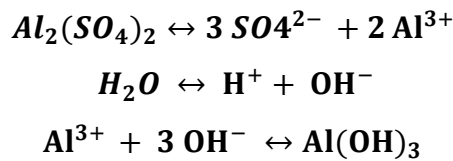
Figure 59: Effet du pH du milieu de traitement sur l'élimination du mercure par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium (SA)

Dans la première partie (synthèse bibliographique), on a souligné l'importance de l'influence du pH du milieu de traitement sur le procédé de coagulation. Rappelant que nous avons noté que le pH conditionne les formes chimiques du coagulant.

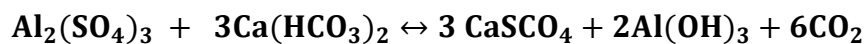
D'après *Cousin, (1980)* cité par *Youcef et Achour, (2005)* : A pH entre 4 et 6, l'hydrolyse du sulfate d'aluminium aboutit à la formation de plusieurs composés cationiques : $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et le précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Pour une gamme de pH entre 6 et 8, il se produit un précipité de l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) à des concentrations importantes. L'hydroxyde d'aluminium possède

une solubilité minimale dans l'intervalle de pH (5,5-7), il se forme par la réaction de Al^{3+} avec $3(\text{OH}^-)$ provenant de l'eau elle-même.



D'autre part, *Larakeb, (2015)* a montré que l'hydroxyde d'aluminium se forme, aux dépens de la dureté temporaire (bicarbonatée) tel que le bicarbonate de calcium qui se trouve transformé en dureté permanente selon la réaction suivante (*Beaudry, 1984; Degrémont, 1989*):



A pH initial voisin de la neutralité les ions Al^{3+} vont réagir avec des ions 3OH^- (1 ion Al^{3+} avec 3 ions OH^- suivant la réaction 3), provenant de l'eau elle-même formant ainsi une quantité notable de l'hydroxyde d'aluminium sous forme solide ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Aux pH plus élevés que 7, le radical aluminate soluble $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ prédomine dans l'intervalle de pH 8 à 10 et aux pH supérieurs, il se transforme en $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ (*Beaudry, 1984*) cité par *Youcef et Achour, (2005)*.

Les différentes formes chimiques du mercure dépendent, principalement, de la présence ou de l'absence de matières organiques, du potentiel d'oxydo-réduction du milieu et du pH (*Thomassin et al, 2003*).

Dans une gamme de pH entre 3 et 5, la concentration de l'espèce $\text{Hg}(\text{OH})_2$ augmente et prédomine sur toutes les autres espèces, y compris HgOH^+ et HgClOH . Dans les solutions où les pH sont voisins de la neutralité, la formation en quantité notable d'hydroxyde d'aluminium peut avoir lieu. Ce dernier favorise alors un phénomène d'adsorption physique ou un échange de ligand avec les ions OH^- à la surface de cet hydroxyde. Les formes hydrolysées cationiques sont négligeables du fait du pH élevé de ces solutions. De plus, les anions minéraux peuvent fortement entrer en compétition avec les hydroxydes vis-à-vis de la complexation de l'ion aluminium (*Hecini et Achour, 2014*).

L'importance du rendement d'élimination du mercure en milieu minéralisé par rapport à un milieu moins minéralisé, dans un milieu proche de la neutralité ou basique, diverses hypothèses sont avancées. La précipitation des hydroxydes de mercure à des pH supérieur à 8.

De plus, la formation de complexes Hg-(ions sulfures et chlorures) peut aboutir directement à la formation d'une forme insoluble pouvant précipiter. L'adsorption préalable d'ions qui se trouve dans l'eau comme les Cl^- , SO_4^{2-} sur les floccs d'hydroxyde d'aluminium peut également jouer un rôle de pontage entre les composés mercuriques et les floccs d'hydroxyde d'aluminium.

Notre résultat pourrait être confirmé par les travaux de (*Amimeur, 2018 Bougueurra et al., 2015 ; Larakeb, 2015*) qui ont bien suggérés que l'augmentation du pourcentage d'élimination du plomb et du zinc par coagulation-floculation augmente au fur et à mesure que le pH augmente.

Nous pouvons peut-être enregistrer que :

À des valeurs de pH supérieur à 7 de la solution, favorise la présence d'espèces mercuriques solubles qui ensuite vont être attirés par les floccs des hydroxydes d'aluminium et des complexes carbonatés apparaissent prédominants augmentant ainsi la possibilité de rabattement du taux de mercure dans l'eau. Nous pouvons dire aussi qu'il y a d'autres mécanismes d'élimination, l'adsorption sur l'hydroxyde d'aluminium ou la complexation avec les formes hydrolysées d'aluminium et la précipitation du mercure sous forme d'hydroxyde, à pH entre 10 et 12. Le rendement d'élimination est meilleur tant que le milieu est plus minéralisé, cela confirme le rôle de la minéralisation dans l'amélioration des rendements.

3.2.3. Effet de la teneur initiale en mercure

Pour étudier l'effet de la teneur initiale en mercure sur les rendements d'élimination, nous avons fixé les doses du coagulant (sulfate d'aluminium) qui correspondent à des doses optimales, à 60 mg/l en eau distillée, 100 mg/l en eau de Gueddila et à 120 mg/l en eau de robinet puis on fait varier la concentration en mercure de 2 à 50 mg/l.

Les courbes de la figure 60 représentent l'évolution des rendements d'élimination du mercure en fonction de la variation de la teneur initiale en mercure. Selon les résultats présentés sur la figure 60, nous pouvons constater que l'efficacité du traitement diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en mercure.

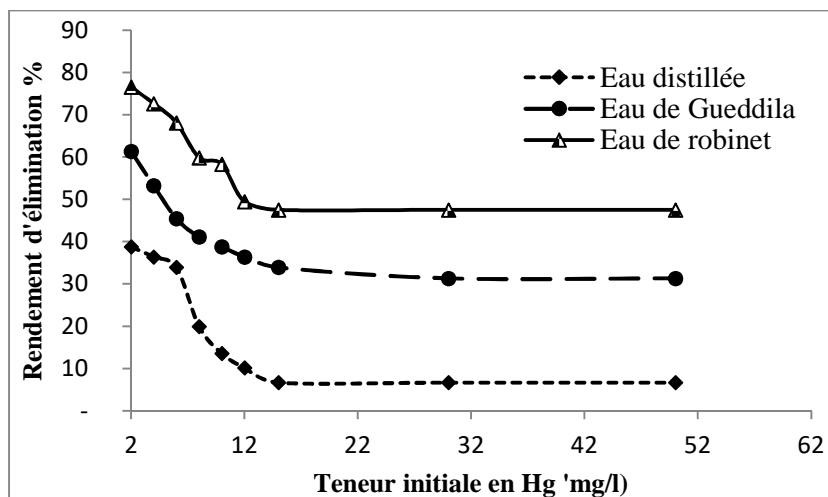


Figure 60 : Effet de la variation de la teneur initiale en mercure sur le rendement par coagulation-floculation en eau distillée et en eaux minéralisées (Eau distillée : SA=40mg/l ; Eau de Gueddila : SA=100mg/l ; Eau de robinet : SA=12mg/l).

Au vu de nos résultats, on peut distinguer deux étapes distinctes au cours de l'analyse des courbes de la figure 60, la première étape entre 2 et 15 mg/l de la teneur initiale en mercure pour les trois eaux à savoir l'eau distillée, l'eau de Gueddila et l'eau de robinet, dont la quelle on a enregistré une diminution progressive du rendement d'élimination au fur et à mesure que la teneur initiale en mercure augmente, de 38,82 à 6,69%, de 61,40 à 33,94% et de 76,56 à 47,53%, respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet.

Dans la deuxième étape allant de 15 à 50 mg/l de la teneur initiale en mercure, on constate une très légère diminution puis une stabilisation à un taux de 31,36% en eau de Gueddila et une stabilisation des rendements à 6,69% en eau distillée et à 47,53% en eau de robinet.

Cette diminution dans les valeurs des rendements est peut-être expliquée par la valeur du pH de milieu. En analysant la figure 61, on remarque que les pH finaux subissent une légère diminution au fur et à mesure que la teneur initiale augmente, ce qui fait croire que l'ajout des teneurs croissantes de mercure (Hg^{2+}) provoque une diminution du pH, ce qui influe sur le taux de formation des hydroxydes d'aluminium.

Dans le même contexte et au vu de nos résultats qui sont présentés sur la figure 60 et les résultats obtenus au cours de l'adsorption du mercure (Cf. Figures 53 et 54, Chapitre 2, Partie 2). On observe que les teneurs résiduelles en mercure obtenus dans tous nos essais au cours de l'adsorption sont beaucoup moins que ceux obtenus dans le procédé de coagulation-floculation. Et restent non conformes à la norme de potabilité, sachant que la norme

Algérienne de potabilité de l'eau en matière de mercure (*JORA, 2011*) est fixée à 0.006 mg/l pour l'eau souterraine et 0.010 mg/l pour l'eau de surface, alors que la valeur guide qui est fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (*OMS, 2017*) est de 0,006 mg/l.

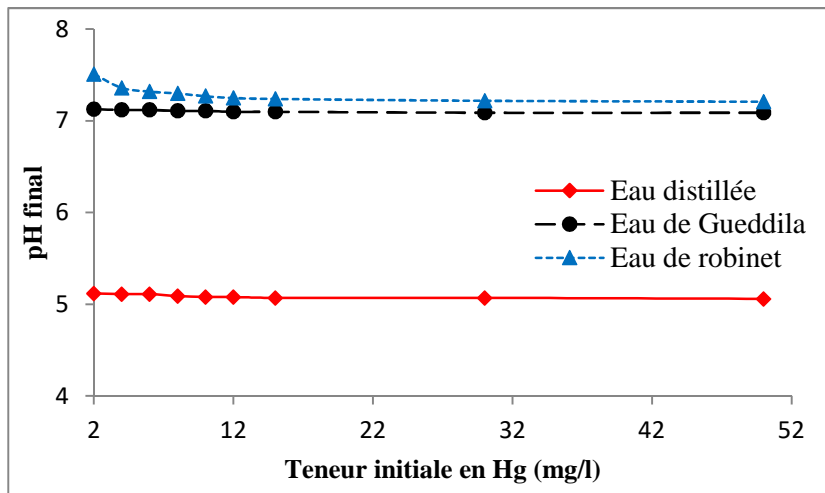


Figure 61: Evolution du pH final en fonction de la variation de la teneur initiale en mercure

L'ensemble de nos résultats sont comparable à ceux obtenus par *Larakeb (2015)* au cours de l'élimination du zinc par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, ainsi que (*Jaafarzadeh et al, 2014*), ces chercheurs ont testé l'élimination du zinc par coagulation-floculation avec la chitosane comme coagulant. Nos résultats sont conformes à ceux cités dans la littérature, selon (*Jaafarzadeh et al, 2014*), les résultats obtenus au cours de l'élimination du zinc par coagulation-floculation avec la chitosane, montre une relation inverse entre la teneur initiale du métal et le taux de son élimination. Aussi les travaux de (*Larakeb, 2015*), ont révélés une diminution des rendements d'élimination de zinc au fur et à mesure que la concentration augmente entre 2 et 10 mg/l en eau minéralisée et en eau distillée puis un pallier entre 10 et 40 mg/l. d'autre part (*Bojic et al, 2009*) cité par (*Larakeb, 2015*), ont constaté une diminution des rendements d'élimination des ions Zn^{2+} et Cu^{2+} avec l'augmentation de la concentration initiale de ces deux éléments.

Néanmoins, les travaux de (*Amimeur, 2018*), ont enregistrés deux étapes distinctes au cours des essais d'élimination des ions de plomb (Pb^{2+}), la première étape est caractérisée par une augmentation du rendement d'élimination du plomb avec l'augmentation de la teneur initiale jusqu'à 8 mg/l du plomb. Par contre la deuxième étape s'est démarquée par une diminution proportionnelle des rendements avec l'augmentation de la teneur initiale du plomb.

Les teneurs résiduelles en mercure et les ions Al^{3+} obtenus dans nos essais de variation de la teneur initiale en mercure sont présentées sur les figures 62 et 63

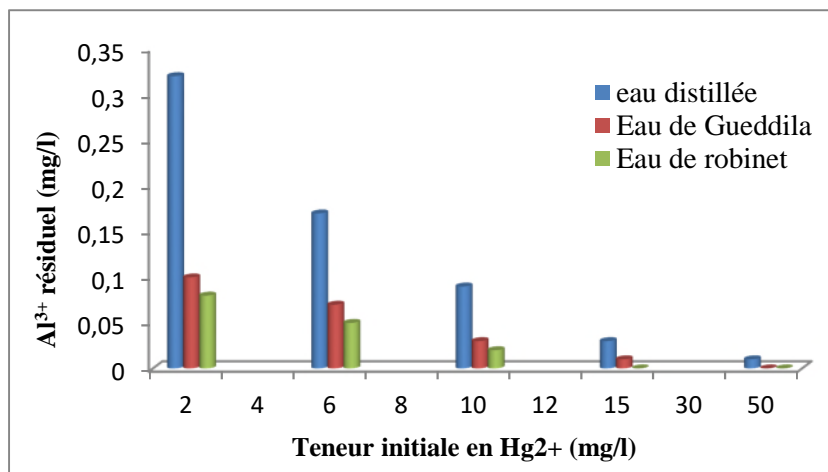


Figure 62: Evolution des ions Al^{3+} résiduel en fonction de la teneur initiale en mercure [SA]=60,100 et 120 mg/l, respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet.

Au vu des résultats obtenus et présentés dans la figure 62. Ceux-ci montrent que l'accroissement des teneurs initiales en ions mercure (Hg^{2+}) entraîne une diminution de l'aluminium résiduel dans les eaux testées, et qui est notable notamment en eau distillée et un résiduel presque nul en eaux minéralisées, *L'OMS (2004)* préconise des concentrations de moins que 0,2 mg/l alors les textes normatifs algériens proposent la valeur de 0,2 mg/l (*Taleb, 2005*). D'autre part il faut souligner que les histogrammes présentés dans la figure 63, montrent des valeurs supérieures aux normes algériennes de potabilité pour le mercure (*JORA, 2011*) et celles fixées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) qui est de 0.006 mg/l et celles des rejets des eaux usées industrielles, limite fixée à 0,01 mg/l (*JORA, 2009*)(*OMS, 2004*).

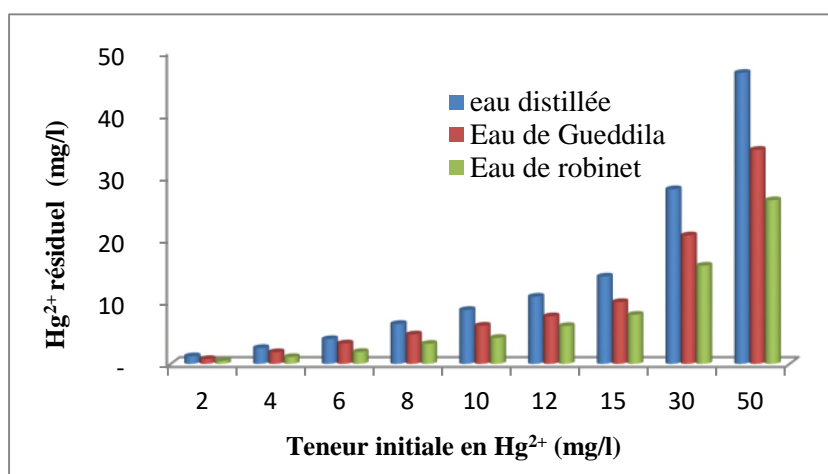


Figure 63: Evolution du résiduel de mercure en fonction de la teneur initiale en mercure [SA]=60,100 et 120 mg/l, respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet

L'ensemble de nos résultats, nous obligent à dire que le procédé de coagulation-floculation pour l'élimination de mercure de l'eau a besoin d'être renforcé soit par des adjuvants de coagulation ou bien d'un accouplement avec un autre procédé physico-chimique pour améliorer les rendements et rendre l'aluminium résiduel plus acceptable de point de vue normes de potabilité ou de rejet étant donné son caractère nocif pour la santé humaine.

3.2.4. Effet de la présence des charbons actifs dans la coagulation - floculation

En vue d'apporter une amélioration au procédé de coagulation-floculation et prouver que ce n'est pas un simple procédé de clarification, mais il pourra concurrencer les autres procédés de traitements par son coût et sa simplicité. Nous avons réalisé des essais sur différents milieu de minéralisation avec une dose fixe de 10 mg/l de mercure. On a fait varier la dose des adjuvants entre 0,02 et 2 g/l de charbon actif. Chaque charbon a été ajouté pendant l'étape d'agitation rapide après l'ajout du coagulant. Les doses optimales de coagulant est de 60, 100 et 120 mg/l, respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet et qui ont été déterminé au préalable au cours de l'évolution de la dose optimale du coagulant.

Vu le manque de références en matière de recherches relatives a l'élimination du mercure par le procédé de coagulation-coagulation, on s'est contenté de comparer nos résultats avec celles obtenus avec d'autres métaux lourds.

Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les courbes des figures 64 et 65.

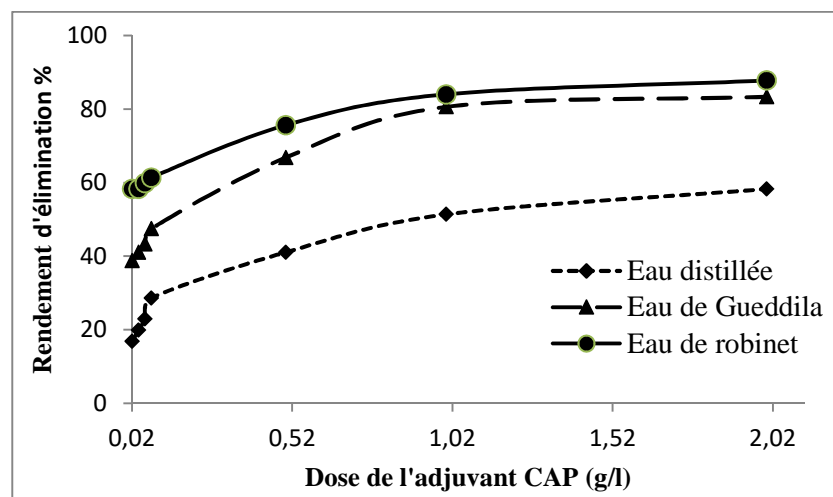


Figure 64 : Effet de la dose de l'adjuvant de coagulation-floculation CAP sur le rendement d'élimination du mercure dans différents milieu de minéralisation, [Hg]=10mg/l, SA=60, 100 et 120mg/l ; pH non ajusté

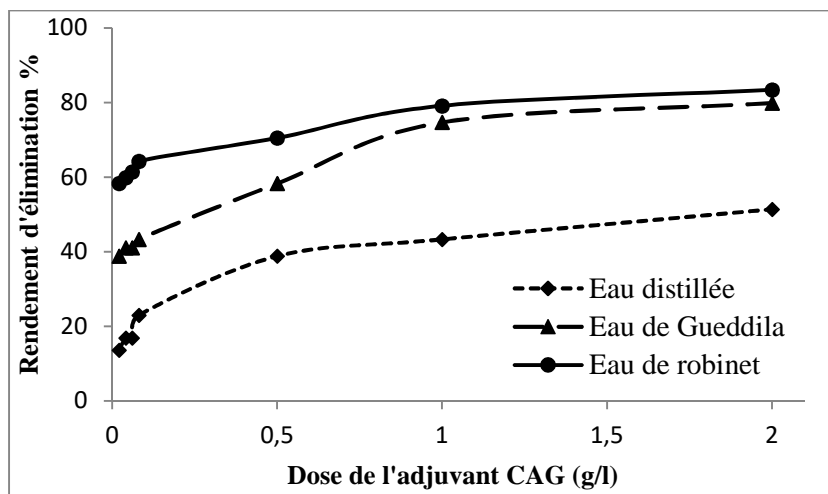


Figure 65 : Effet de la dose de l'adjuvant de coagulation-floculation CAG sur le rendement d'élimination du mercure dans différents milieu de minéralisation, $[Hg]=10\text{mg/l}$, $SA=60, 100$ et 120mg/l ; pH non ajusté

D'après les résultats obtenus et reportés sur les figures 64 et 65, nous pouvons constater une amélioration des rendements d'élimination du mercure au fur et à mesure que la dose de l'adjuvant augmente, quel que soit la minéralisation du milieu. On a remarqué que l'ajout de charbon actif en poudre ou en grains au cours de la coagulation-floculation a engendré une augmentation du taux d'élimination du mercure par rapport aux taux enregistrés au cours de la coagulation-floculation seule.

Cette augmentation du rendement d'élimination de mercure peut être reliée à adsorption des anions mercuriques Hg^{2+} sur la surface du charbon actif. Ceci est probablement dû à la disponibilité des sites d'adsorption du charbon actif.

Nos résultats sont identiques avec les travaux de (Larakeb, 2014), qui ont confirmé qu'il y avait une amélioration de l'efficacité du traitement avec l'augmentation de la dose de charbon actif que ce soit en eau distillée ou en eau minérale. Aussi (Amimeur, 2018) a trouvé dans ses travaux une amélioration très importante dans l'élimination du plomb au cours de l'utilisation du charbon actif en poudre dans la coagulation-floculation.

3.2.5. Comparaison entre l'élimination du mercure par adsorption et par coagulation floculation

Dans le but de faire une comparaison entre les deux procédés testés, l'adsorption sur charbon actif en poudre et en grains et la coagulation floculation par le sulfate d'aluminium dans le but d'éliminer une teneur de 10 mg/l de mercure dans différents milieux de dilution, nous avons dressé des histogrammes selon les résultats présentés précédemment.

Les rendements optima sont présentés sur les figures 66, 67 et 68.

Pour que cette comparaison soit fiable, on a utilisé les valeurs des rendements optima où la quantité du matériau utilisé comme adsorbant ou comme adjuvant dans le but d'éliminer les 10 mg/l de mercure. C'est pour cette raison qu'on a comparé les résultats obtenus par les deux procédés dans chaque milieu de dilution.

Les histogrammes présentés sur la figure 66, présentent les rendements optima d'élimination de mercure par adsorption sur CAP et CAG d'une part, et par coagulation-floculation en eau, distillée, de Gueddila et de robinet d'autre part.

La figure 67 présente quant à elle les rendements optima d'élimination de mercure par coagulation-floculation sans et avec un ajout de charbon actif en poudre et en grain, en eau, distillée, de Gueddila et de robinet.

La figure 68 présente une comparaison entre les rendements optima d'élimination de mercure par adsorption sur charbon actif, en poudre, en grains et par coagulation-floculation au la sulfate d'aluminium avec et sans le charbon actif.

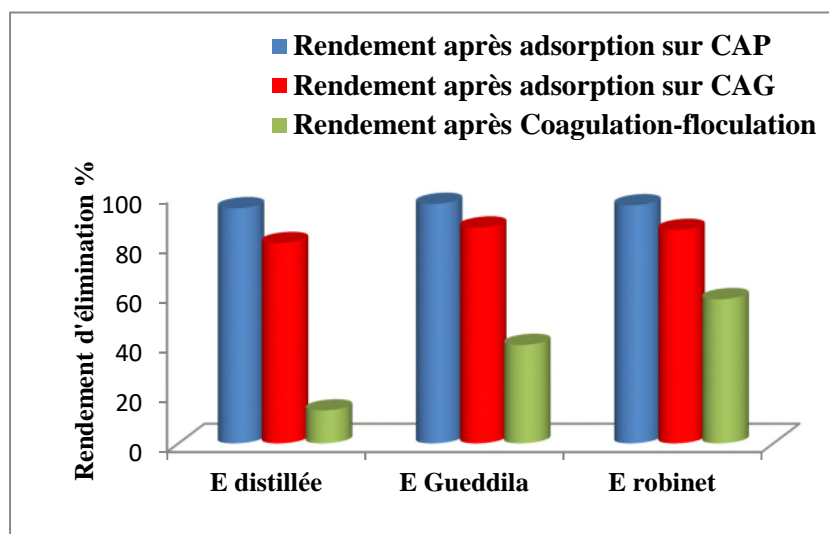


Figure 66 : Rendements optima d'élimination de mercure par adsorption et par coagulation-floculation (40 mg/l de [SA]=60 ; 100 ;120 mg/l, respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet ; [CAP]=[CAG]=1g/l ;[Hg]=10mg/l.

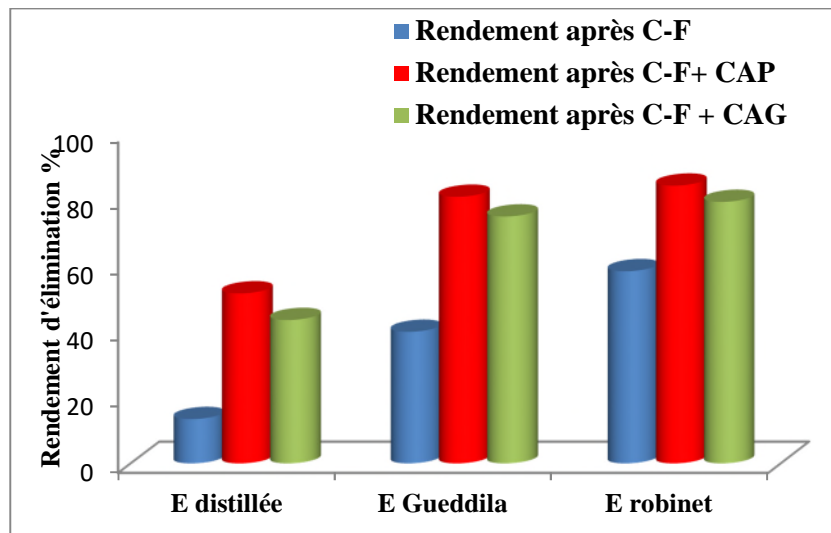


Figure 67: Rendements optima d'élimination de mercure par coagulation-floculation dans différents milieu de minéralisation, sans charbon actif (bleu) et avec une dose de 1g/l de CAP et CAG (rouge et vert)

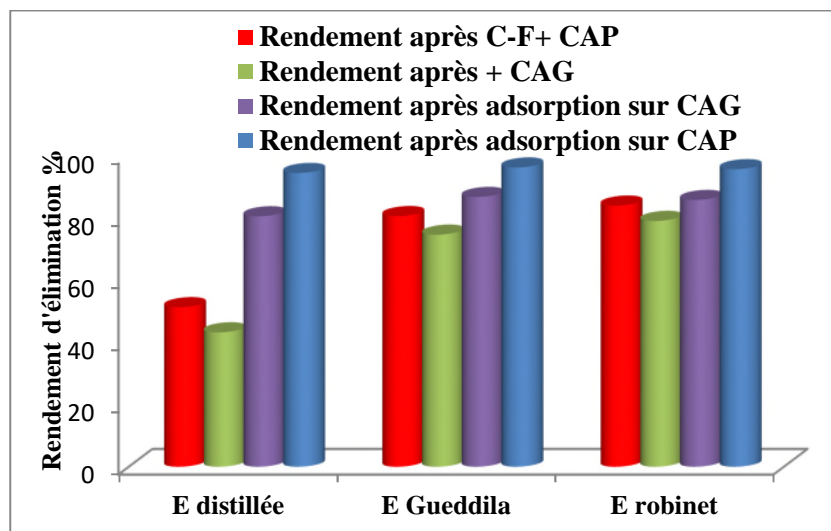


Figure 68 : Rendement optima d'élimination de mercure par adsorption sur 1g/l de charbon actif et par coagulation-floculation dans différents milieu de minéralisation, avec une dose d'adjuvant de 1g/l de CAP et CAG

A partir des résultats (figures 66, 67 et 68) de l'adsorption et de la coagulation-floculation des ions mercure, nous pouvons faire les observations suivantes :

L'adsorption est plus performante que la coagulation-floculation pour l'élimination de 10 mg/l de mercure, quel que soit le milieu de dilution (eau distillée, eau de Gueddila ou eau de robinet) et que ce soit avec ou sans l'ajout de doses de charbon actif au cours de la coagulation-floculation, les rendements optima sont présentés sur les figures 66 et 68.

Une dose de 1 g/l du charbon actif en poudre et en grains (figure 66) a donnée de meilleurs rendements d'élimination de 10 g/l de mercure en comparaison avec ceux obtenu

au cours du procédé de la coagulation-floculation avec 60, 100 et 120 mg/l de sulfate d'aluminium.

Le temps d'équilibre dans le procédé d'adsorption nécessite un temps assez long (une à trois heures) pour aboutir à une bonne élimination en eau minéralisées. Par contre, le temps d'agitation dans le procédé de la coagulation-floculation est de 20 minutes.

L'ajout de doses de charbon actif en poudre et en grains au cours du procédé de la coagulation-floculation (figure 67) a induit une amélioration importante des rendements d'élimination du mercure et surtout en eau distillée en passant de 13,37% sans adjuvant à 51,40% et 41,34%, respectivement sur CAP et CAG. Mais, malgré cette amélioration, les résiduels en mercure dépassent toujours les normes Algériennes fixés à 0,006 mg/l et 0,010 mg/l, respectivement pour l'eau souterraine et l'eau de surface (*JORA, 2011*) et celles de (*OMS, 2017*) est de (0,006 mg/l), aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

Les résiduels de mercure issus de l'adsorption à l'équilibre (0,55 , 0,37 et 0,43 mg/l sur CAP et 1,94 , 1,32 et 1,41 mg/l sur CAG, respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet) sont inférieurs aux résiduels obtenus par coagulation floculation à la dose optimale (8,66 , 6,02 et 4,19 mg/l, respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet), quel que soit la minéralisation du milieu. Néanmoins ces résiduels de mercure sont toujours supérieurs à la valeur limite que ce soit pour l'eau potable (*JORA, 2011*), (*OMS, 2017*), ou bien à la valeur limite maximale de la teneur en mercure des eaux usées autres que domestiques au moment de leur déversement dans un réseau public d'assainissement (*JORA, 2009*),

3.3. Conclusion

Selon l'objectif que nous avons fixé dans ce chapitre, on a pu enregistrer que :

Le processus de coagulation-floculation a fait apparaître divers mécanismes, souvent complexes et dépendant fortement du pH de l'eau à traiter, dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de nos essais expérimentaux que nous avons réalisé en solutions synthétiques d'eau distillée et d'eaux minéralisées par coagulation -floculation en utilisant le sulfate d'aluminium.

En se basant sur les paramètres réactionnels du procédé de coagulation-floculation testés, nous avons abouti aux résultats suivants :

- La variation de la dose du coagulant, nous a permis d'obtenir les rendements optima d'élimination de mercure avec des doses de sulfate d'aluminium de 60, 100 et 120 mg/l, respectivement en eau distillée, en eau moyennement minéralisée (eau de Gueddila) et en eau fortement minéralisée (eau de robinet).
- Les bons rendements ont été obtenus avec l'eau de robinet fortement minéralisée et les résultats ont abouti à l'ordre suivant :

R% eau Robinet > R% eau Gueddila > R% eau Distillée

- La variation du pH a une influence appréciable sur le taux d'élimination du mercure, l'ensemble de nos résultats ont enregistré une augmentation des rendements avec l'augmentation du pH du milieu.
- Le pH est l'un des paramètres les plus importants qu'il faut noter, du fait qu'il joue un rôle déterminant dans la coagulation ; l'ensemble de nos résultats ont enregistré une augmentation des rendements avec l'augmentation du pH du milieu. Le procédé est plus efficace en milieux basiques.
- On a remarqué aussi qu'au cours de la variation de la dose du sulfate d'aluminium, il y a tendance à une diminution dans le pH et le TAC.
- L'étude de la variation de teneur initiale en mercure avec des doses optimales dans différents milieu minéralisés a abouti à une diminution dans les rendements d'élimination du mercure pour des fortes teneurs en mercure, donc il y a une diminution des rendements quand la concentration en mercure croit.
- Les rendements d'élimination de mercure augmentent avec l'augmentation de la dose de l'adjuvant quel que soit le milieu testé.

En fin une comparaison entre les deux procédés testés a montré que l'adsorption est plus performante que la coagulation-floculation, mais un éventuel couplage entre l'adsorption et la coagulation-floculation pourra donner de très bon résultat.

Chapitre 4

**Application de l'adsorption
et de la coagulation-floculation
à deux effluents résiduaux**

4.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à l'application des deux procédés déjà étudiés précédemment ; l'adsorption et la coagulation-floculation pour l'élimination du mercure de deux effluents résiduaires.

Pour ce faire, on a prélevé deux eaux résiduaires de deux zones industrielles, l'une sise à Biskra (E.R.B, [Hg =1,01 mg/l) l'autre à Tizi Ouzou (rejet des eaux brutes de l'unité ENIEM, E.R.T, [Hg=1,82 mg/l] =). Ceci va nous permettre, d'une part, d'étudier l'incidence de la minéralisation au cours de l'élimination du mercure par adsorption sur charbon actif et par coagulation floculation avec le sulfate d'aluminium. D'autre part, de réaliser des essais tout en testant la performance de deux types des charbons actifs et le coagulant (SA) sur l'abattement des concentrations en mercure dans un milieu assez complexe.

Dans ce contexte, différents paramètres ont été étudiés en vue d'évaluer les rendements d'élimination du mercure dans ces deux milieux tels que :

- Effet de la variation du temps de contact sur l'élimination de mercure,
- L'effet de la variation de la masse de l'adsorbant.
- Effet de la variation de la dose du coagulant.
- Effet de la variation du pH.
- Effet de la variation de la masse de l'adjuvant

Au cours de nos travaux expérimentaux, nous avons utilisé le charbon actif sous deux formes en poudre et en grains comme adsorbant et adjuvant et le sulfate d'aluminium comme coagulant.

4.2. Résultats et discussion du procédé d'adsorption

4.2.1 Effet du temps de contact sur l'élimination du mercure

La détermination du temps de contact où l'équilibre d'adsorption est un paramètre déterminant dans le processus d'adsorption. Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant (*Hamzaoui, 2017*)

Afin d'étudier l'effet du temps de contact sur l'efficacité du procédé d'adsorption pour réduire les concentrations du mercure dans les eaux usées d'origine industrielles, nous avons choisi deux eaux

résiduaires l'une en provenance de la zone industrielle de Tizi Ouzou et l'autre de la zone industrielle de Biskra.

Parallèlement aux solutions synthétiques du mercure. Les essais d'adsorption ont été réalisés en réacteur discontinu. On fait agiter les eaux testées en contact avec une masse de 1g de charbon actif aussi bien en poudre que celui en grains. La séparation solide/ liquide de l'échantillon prélevé est réalisée par filtration sous vide à l'aide d'une membrane de 0,45 µm de porosité. Pour chaque échantillon filtré on a mesuré le pH final et la teneur de mercure résiduel.

Le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre varie entre 2 minutes et six heures. L'évaluation du rendement d'élimination des substances humiques est suivie par le paramètre R% :

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

Avec C_0 la concentration initiale en mercure (mg/L) et C_e la concentration du mercure résiduel (mg/L), déduite de la courbe d'étalonnage.

Nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du mercure sur CAP et CAG, en adoptant des essais d'adsorption avec des béchers d'un litre en polypropylène.

Les résultats obtenus reportés sur les figures 69 et 70 montrent que l'élimination du mercure augmente avec l'augmentation du temps de contact aussi bien en eaux résiduaires de Biskra (ERB) qu'en eaux résiduaires de Tizi Ouzou (ERT) quel que soit la nature du charbon.

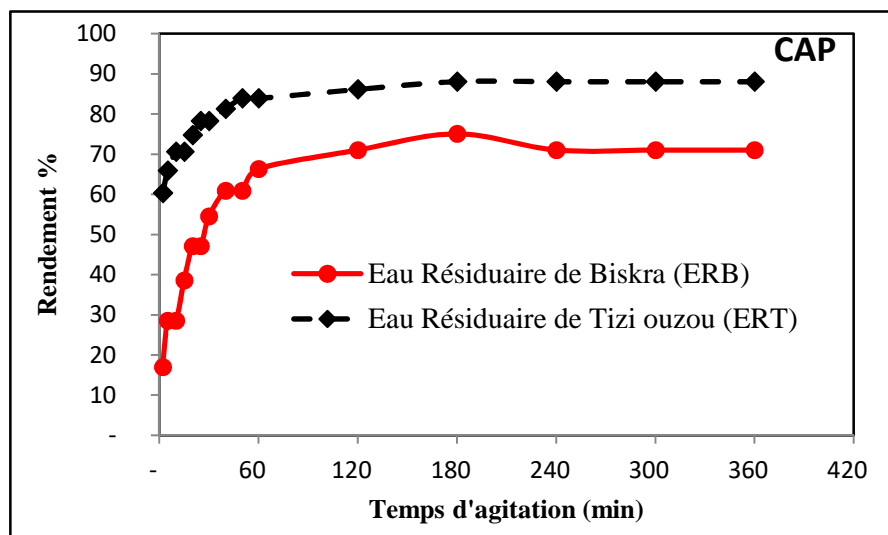


Figure 69: Effet du temps d'agitation sur la rétention des ions de mercure Hg^{2+} sur charbon actif en poudre et en grains. $[CAP] = 1g$

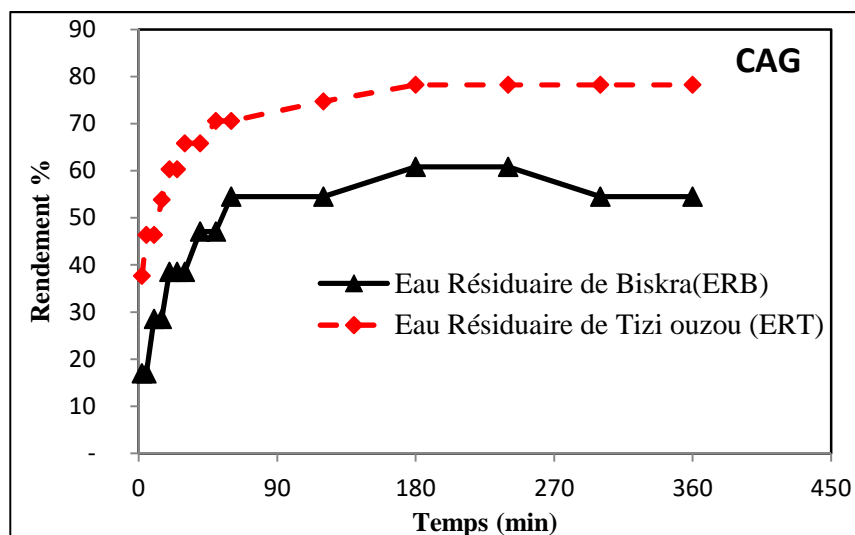


Figure 70: Effet du temps d'agitation sur la rétention des ions de mercure Hg^{2+} sur charbon actif en poudre et en grains. $[CAG] = 1g$

Le taux de rétention des ions Hg^{2+} est important aussi bien en ERB qu'en ERT sur charbon actif en poudre et en grains. Ce taux varie entre 75,07 % et 88,10 % sur charbon actif en poudre et entre 60,86 % et 78,28 % sur charbon actif en grains respectivement pour les eaux résiduaires de Biskra et de Tizi Ouzou.

Ainsi les sites sont occupés au fil du temps et le taux d'adsorption est graduellement ralenti jusqu'à ce qu'un maximum soit atteint à l'équilibre pendant 180 minutes pour les deux eaux (de Tizi Ouzou (ERT) et eau de Biskra (ERB)).

On peut en déduire que le temps de contact adéquat ou le temps d'équilibre se trouve à l'environ de 180 minutes aussi bien pour l'eau résiduaire de Biskra que celui de Tizi-Ouzou, car au-delà de 180 min, il y a une désorption. Signalant que, ce temps rend péniblement l'exécution des essais d'adsorption en comparaison avec ceux en solutions synthétiques d'eaux distillée et minéralisées. Le tableau 25 récapitule les résultats que nous avons obtenus.

Le tableau 20 : Rendements maxima d'élimination des ions de mercure Hg^{2+} sur charbon actif en poudre et en grains, $[CAP] = [CAG] = 1g$,

Milieux de dilution	Charbon actif en poudre		Charbon actif en grain	
	Temps d'équilibre (min)	R %	Temps d'équilibre (min)	R %
Eau ERT	180	88,10	180	78,28
Eau ERB	180	75,07	180	60,86

Les résultats obtenus et reportés sur les figures 69, 70 et le tableau 20 montrent également que :

1. Les rendements optimaux de rétention des ions Hg^{2+} ont été enregistrés avec le charbon actif en poudre. Ceci pourrait être expliqué par la plus grande surface spécifique du charbon actif en poudre ($658 \text{ m}^2/\text{g}$) qui lui confère également un volume poreux largement plus important que le charbon actif en grain ($550 \text{ m}^2/\text{g}$).
2. L'eau d'ERT testé a donné des rendements meilleurs par rapport à l'eau d'ERB, cela peut être dû à la matrice minérale et / ou organique des deux eaux et à l'effet de la compétition entre les différents éléments présents dans les deux eaux.
3. Une diminution des rendements d'élimination du mercure en eaux résiduaires par rapport à ceux obtenus dans le chapitre II, en eau distillée et en eaux minéralisées avec les deux adsorbants testé (CAP et CAG). Les rendements varient entre (88,10 et 78,28%) en eau ERT et entre (75,07 et 60,86 %) en eau ERB respectivement sur CAP et sur CAG, alors que pour l'eau distillée les rendements sont entre (94,51et 80,59%) en eau distillée, entre (96,27et 86,80%) en eau de Gueddila et entre (95,71 et 85,84%) en eau de robinet respectivement sur CAP et sur CAG. Ceci peut être expliqué, d'une part par la présence de la matière organique dans les eaux résiduaires testées et d'autre part l'affinité entre la matière organique et le charbon actif au cours du processus d'adsorption et qui pourra affecter les rendements de rétention du mercure. Les travaux de (*Masmoudi, 2014*) ont montré mg/lune grande affinité des substances humiques vis-à-vis du charbon actif en poudre et en grains et quia été traduit par une grande rétention des substances humiques sur le charbon actif.

À la lumière de ces résultats, on a enregistré des rendements qui donnent des résiduels en mercure largement supérieurs aux valeurs limites (0,25 mg/l pour ERB et 0,22 mg/l pour ERT sur CAP et 0,40 mg/l sur CAG pour les deux eaux), que ce soit pour l'eau potable par rapport aux normes Algériennes (0,010 mg/l pour l'eau de surface et 0,006 mg/l pour l'eau souterraine) (*JORA, 2011*) ou celles de (*OMS, 2017*) (0,006 mg/l), ou bien pour les eaux usées d'origine industrielle qui dépassent les normes Algériennes de diversement (0,010 mg/l) (*JORA 2009*).

4.2.2. Analyse de la cinétique

4.2.2.1. Modèle de la diffusion intraparticulaire (Weber et Morris)

Nous avons utilisé l'équation suivante (*Weber et Morris, 1963*):

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

Avec qt : quantité adsorbée au temps t (mg/g),

t : temps (min),

K_{int} : constante de vitesse de diffusion dans les pores ($\text{mg/g min}^{1/2}$) ;

C_i : ordonnée à l'origine (mg/g).

Les résultats obtenus sous forme de courbes $q_t = f(t^{1/2})$, représentés sur les figures 61 et 62 représentant les cinétiques d'adsorption des ions mercure sur charbon actif en poudre et celui en grain, permettent de déduire l'implication la diffusion intraparticulaire puisque les courbes $q_t = f(t^{1/2})$ sont linéaires, aussi ils permettent de mettre en évidence deux étapes distinctes aussi bien pour ERB qu'en ERT. Les résultats de la modélisation sur le modèle de Weber sont présentés sur les figures 71 et 72.

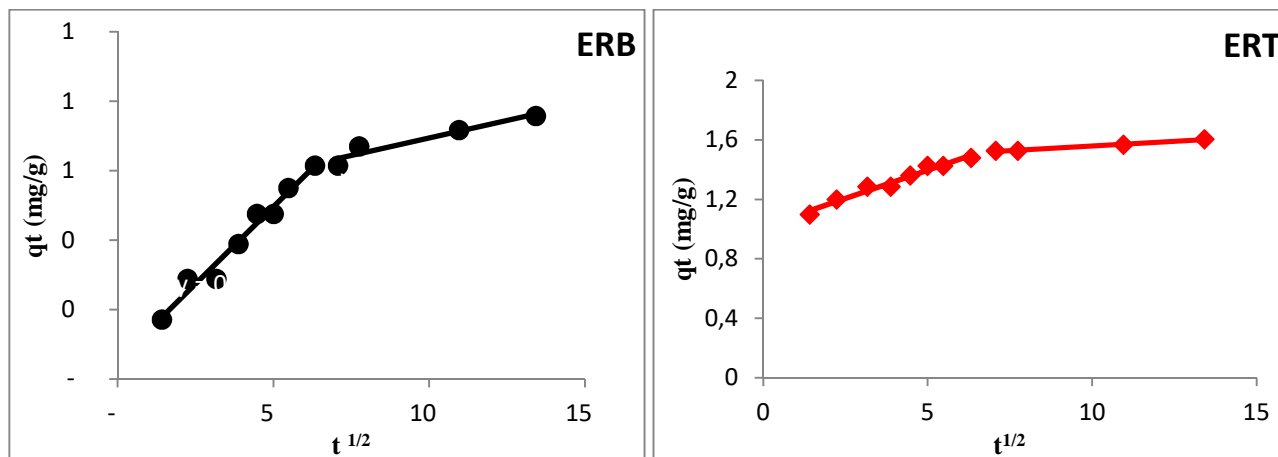


Figure 71: Présentation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de mercure sur CAP dans différents milieux de dilution, pH non ajusté, CAP = 1 g/l.

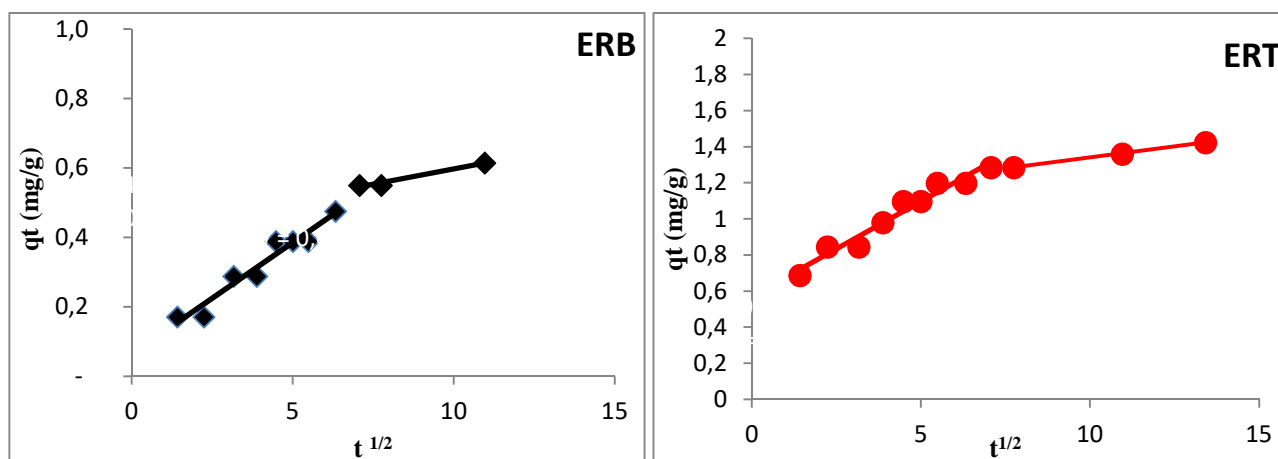


Figure 72: Présentation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de mercure sur CAG dans différents milieux de dilution, pH non ajusté, CAG = 1 g/l.

Les figures (71 et 72) montrent ainsi une bonne linéarité, mais on remarque que toutes les droites ne passent pas par l'origine, ce qui nous renseigne que la diffusion du mercure dans les pores du charbon actif n'est pas la seule étape limitant la cinétique d'adsorption (*Deng et al, 2015*).

Chaque figure est représentée par deux droites qui prouvent l'existence de deux étapes différentes. La première étape est celle relative à la diffusion du film externe et à travers la couche limite de la

surface extérieure du charbon actif. Cette étape se déroule pendant les trente premières minutes d'agitation. La deuxième étape, est celle qui caractérise la diffusion intraparticulaire par un ralentissement du processus d'adsorption, c'est donc comme une étape de limitation de la vitesse d'adsorption (*Deng et al, 2015*).

Le tableau 21 : les paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du mercure en eaux résiduaires

Eaux résiduaires	Adsorbant	Etape	Diffusion intraparticulaire		
			$K_{int}(mg/g.min^{1/2})$	$C_i (mg/g)$	R^2
E.R.Tizi Ouzou	CAP	1ère Etape	0,076	1,016	0,970
		2ème Etape	0,012	1,435	0,988
		1ère Etape	0,088	0,052	0,969
		2ème Etape	0,020	0,492	0,921
E.R.Biskra	CAG	1ère Etape	0,105	0,571	0,955
		2ème Etape	0,024	1,085	0,998
		1ère Etape	0,064	0,063	0,943
		2ème Etape	0,017	0,420	0,973

Comme les résultats obtenus dans le chapitre II relatifs à l'adsorption en différents milieux de dilution, la vitesse diffusion k_{int} de la première étape est plus élevée que celle de la deuxième étape, ceci confirme les résultats obtenus dans les travaux de (*Deng et al, 2015*), qui ont conclus que la vitesse de la première étape est plus élevée que la deuxième étape.

Au vu des résultats reportés sur les figures 71 et 72, on peut observer une bonne linéarité des deux droits dès les premières minutes de réaction pour les deux charbons actifs testés. Les ions mercure a été adsorbé en deux étapes: D'abord, il y a eu l'adsorption sur les sites tensioactifs et une fois les sites de surface de charbon sont saturés, débute une autre étape où les ions mercuriques ont été diffusé dans les pores.

4.2.2.2. Modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren)

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren(*Lagergren, 1898*) est donné par l'équation suivante :

$$\text{Log}(q_e - qt) = \text{Log } q_e - \frac{K_1}{2,303} t$$

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),

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

t: Temps (min).

Nous avons testé l'adéquation de nos résultats expérimentaux de la cinétique de l'adsorption du mercure sur le charbon actif en poudre en eaux résiduaires par de ce modèle et nous les avons présentés sur la figure 73. Tandis que le tableau 22 présente les paramètres du modèle.

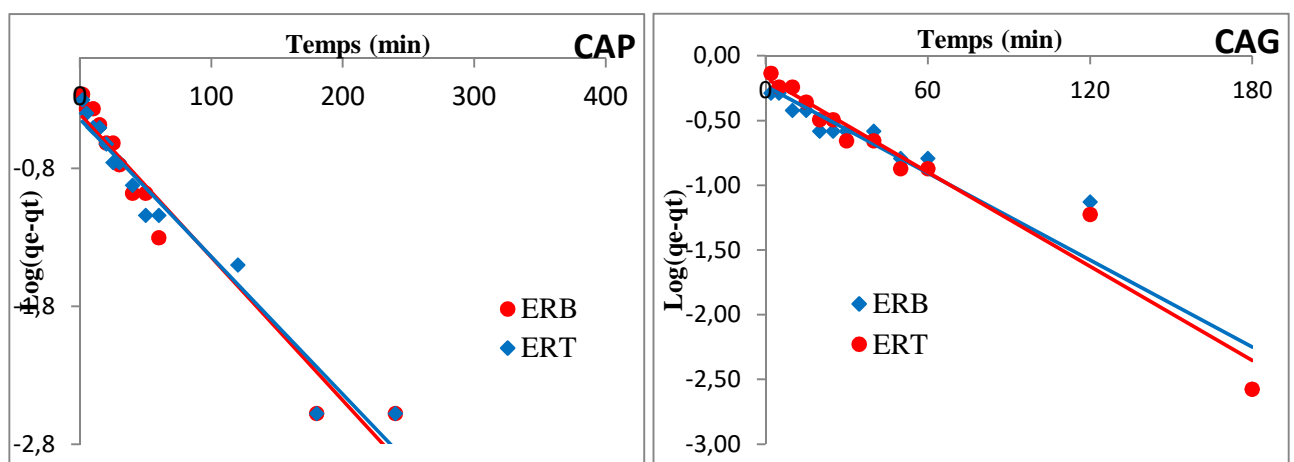


Figure 73: Présentation du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du mercure sur CAP et CAG, pH non ajusté, CAP = CAG = 1 g/l.

Tableau 22: Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du mercure sur CAP et CAG dans différents milieux de dilution

Milieux de dilution	Adsorbant	q_e expérimentale (mg/g)	Modèle de pseudo-premier ordre		
			K_1 (1/min)	q_e cal (mg/g)	R^2
E.R.Tizi O	CAP	1,60	0,0230	2,75	0,955
	CAG	1,42	0,0276	1,48	0,948
E.R.Biskra	CAP	0,76	0,0230	2,53	0,948
	CAG	0,61	0,0253	1,71	0,915

Les résultats obtenus et présentés dans le tableau 22 et la figure 73, ont montré un mauvais ajustement de ce modèle aux données expérimentales et est expliqué par l'incohérence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre théorique et expérimental bien qu'il y a une corrélation acceptable

4.2.2.3. Modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard)

Pour évaluer l'adéquation de nos résultats expérimentaux avec ce modèle et qui est donné par l'équation suivante : *(Ho and Mckay, 1999)*

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

K_2 : constante de vitesse de pseudo second ordre (g /mg min).

La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale de sorption h (mg/g min) en utilisant l'équation suivante : *(Ho and Mckay, 1999)*

$$h = k_2 * q_e^2$$

La constante de vitesse k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g), ont été obtenus en traçant la droite : $t / qt = f(t)$, la pente de cette droite est $\frac{1}{q_e}$.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 74 et 75, les paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du mercure sont récapitulés dans le tableau 23.

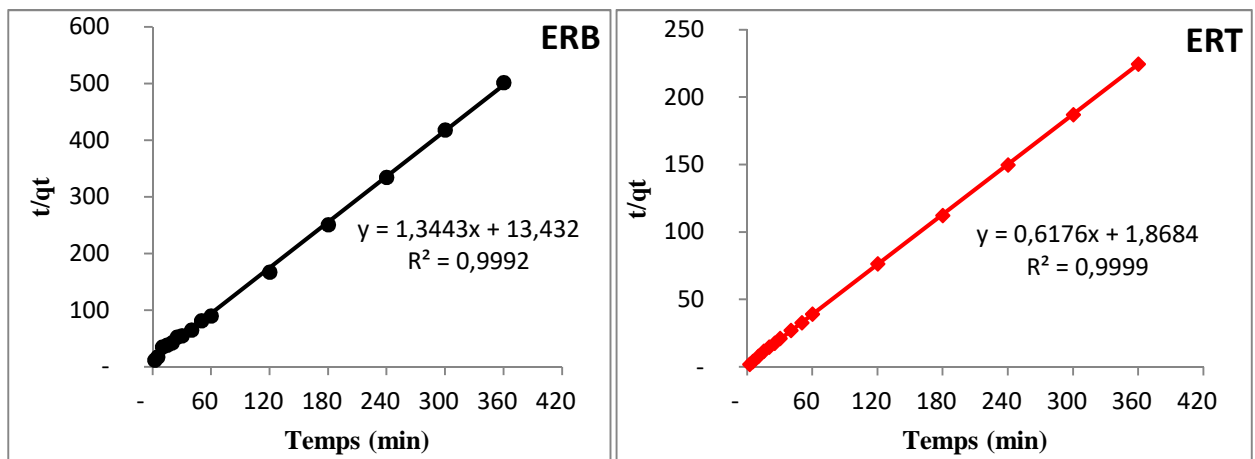


Figure 74: Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du mercure sur CAP, pH non ajusté, CAP = 1 g/l.

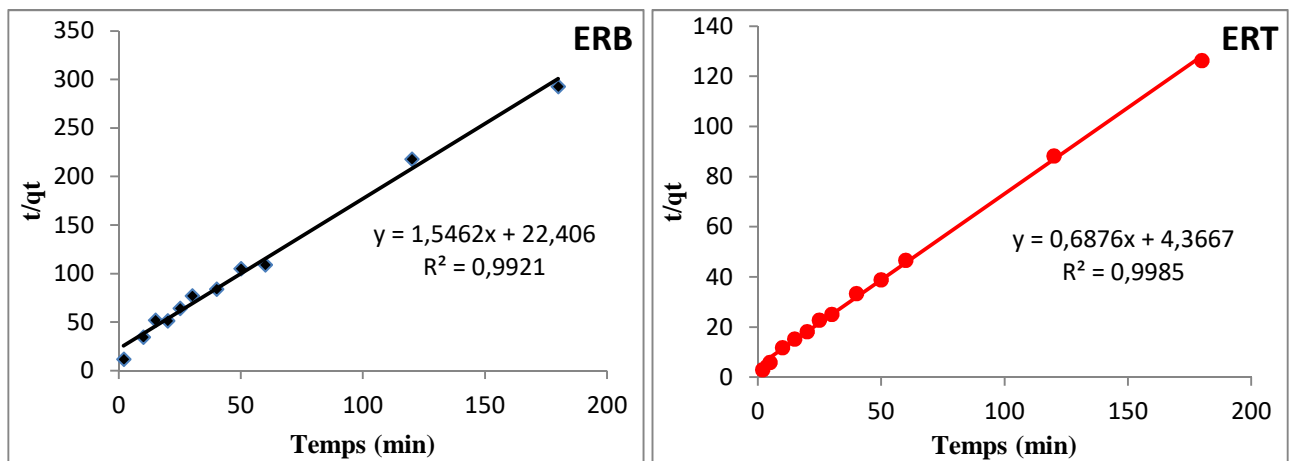


Figure 75: Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du mercure sur CAG, pH non ajusté, CAG = 1 g/l.

Tableau 23: Paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption des ions Hg^{2+} en eaux résiduaux de Biskra et de Tizi ouzou

Milieux de dilution	Adsorbants	$q_{e\text{experimental}}$ (mg/g)	Modèle de Pseudo-second ordre		
			$q_{e\text{cal}}$ (mg/g)	K_2 (g/min.mg)	R^2
ER Tizi O	CAP	1,60	1,545	0,2250	0,999
	CAG	1,42	1,455	0,109	0,998
ER Biskra	CAP	0,76	0,744	0,1360	0,999
	CAG	0,61	0,646	0,0436	0,992

Au regard des résultats que nous avons présentés sur les figures 74, 75 et sur le tableau 23, nous pouvons remarquer qu'il y a une bonne corrélation pour l'ensemble des droites et d'autre part, les quantités expérimentales coïncident avec celles obtenues en utilisant le modèle de pseudo-second ordre. Ce qui prouve que nos résultats suivent parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. L'ensemble de nos résultats pourraient être corrélable aux résultats que nous avons obtenus pour l'élimination du mercure par adsorption en eaux distillée et minéralisées (Cf chapitre 2, partie expérimentale).

4.2.3. Effet de la variation de la masse du charbon actif

Nous avons effectué un suivi sur l'évolution de la quantité adsorbés en ions Hg^{2+} en faisant varier la dose du charbon actif en poudre et en grains (CAP et CAG). Dans cet essai nous avons varié la masse

entre 0,1 à 4 g/l de charbon actif en poudre et en grain dans des solutions de 1 litre. Le temps de contact ou d'agitation est de 180 minutes.

Les figures 76 et 77 ont mis en évidence l'évolution de la quantité de mercure adsorbée ainsi que le rendement d'élimination (R%).

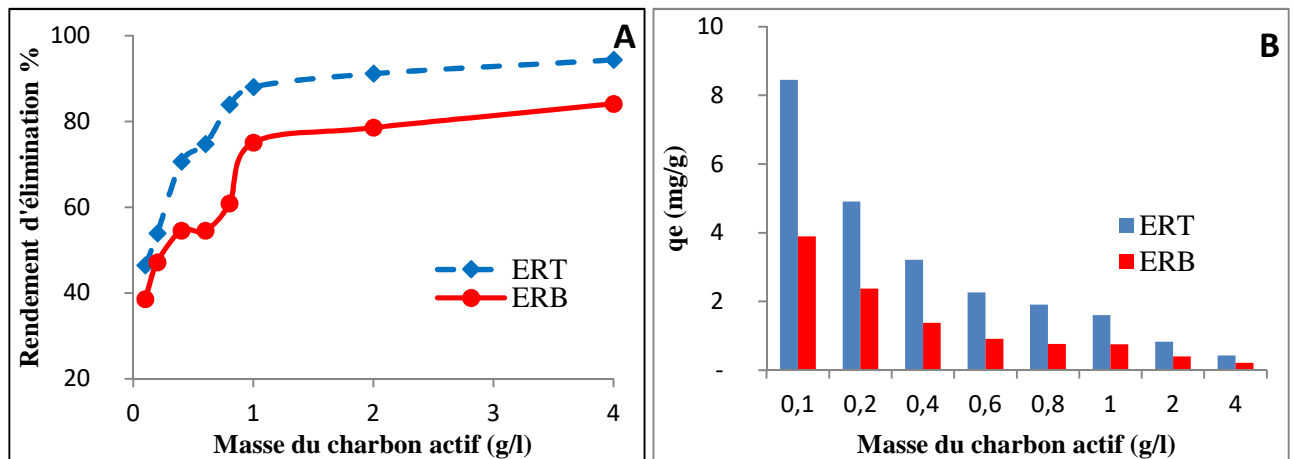


Figure 76: Effet de la variation de la dose de charbon actif en poudre : (A) Le rendement d'élimination et (B).La quantité adsorbée des ions Hg^{2+} , (pH non ajusté)

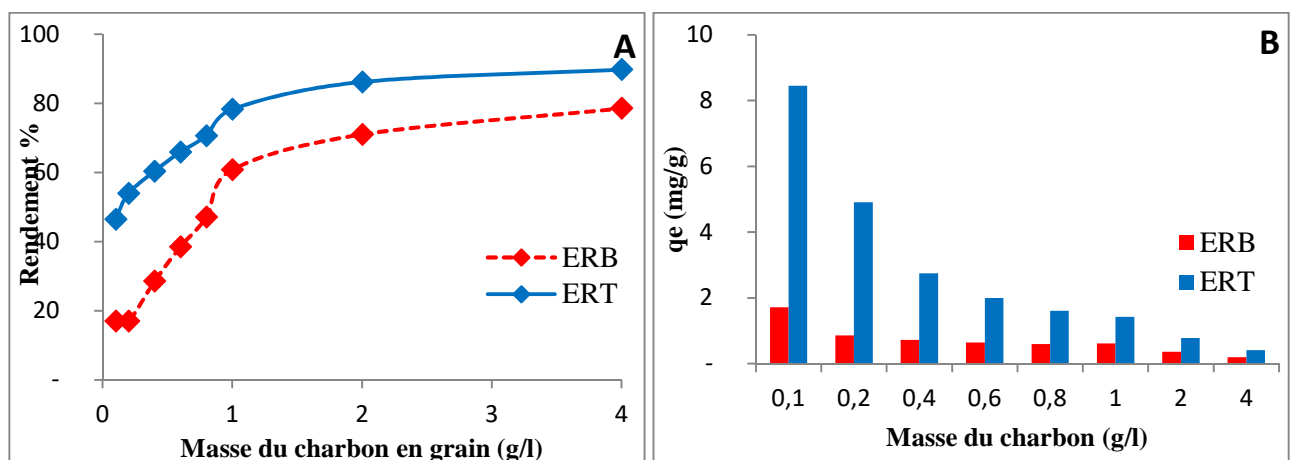


Figure 77: Effet de la variation de la dose de charbon actif en grain : (A) Le rendement d'élimination et (B) La quantité adsorbée des ions Hg^{2+} , (pH non ajusté)

Au vu des résultats que nous avons obtenus (figures 76 et 77), il semble clairement que l'augmentation de la masse de charbon actif en grain ou en poudre a entraîné une augmentation du rendement de rétention des ions de mercure. Par contre on a observé en même temps que l'augmentation de la dose de charbon a entraîné une diminution de la capacité d'adsorption. Cette augmentation dans les rendements d'éliminations des ions de mercure est le résultat du nombre croissant des sites actifs disponibles à la surface du charbon actif avec l'augmentation de la masse introduite de l'adsorbant.

Pour les eaux résiduaires (ERT), l'abattement est entre 46,44% et 94,39% pour le charbon actif en poudre et de 46,44% à 89,76% pour le charbon actif en grain. Par contre en eau résiduaires (ERB) le rendement augmente, de 38,54% à 84,12% dans le cas du charbon actif en poudre et de 16,97% à 78,55% pour le charbon actif en grain.

Il est important de signaler encore une fois, que la capacité d'adsorption ne reflète pas, le pourcentage d'élimination du mercure que nous avons obtenu et qui est appréciable (figures 66B et 67B). Une dose faible de CAP donne une meilleure capacité d'adsorption en (mg/g) qu'une forte dose alors que pour le rendement c'est l'inverse.

4.2.3.1. Étude de l'équilibre d'adsorption

L'étude de l'équilibre d'adsorption a été réalisée en exploitant les résultats de la variation de la dose du charbon actif en poudre et en grains.

La quantité adsorbée de mercure q_e à l'équilibre (mg/g) sur le charbon actif a été calculée par la formule:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{W}$$

Avec :

C_o , C_e : concentration initiale et à l'équilibre du mercure en solution (mg/l).

W : masse de charbon actif (g),

V : le volume de la solution (l).

4.2.3.1.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Grâce à un ajustement par la méthode des moindres carrées, nous avons testés l'ajustement de nos résultats avec les lois de Langmuir, de Freundlich et de Temkin et nous avons obtenus des droites avec des coefficients de corrélation satisfaisants.

4.2.3.1.2. Isotherme expérimentale d'adsorption

Les valeurs déterminées précédemment des quantités de mercure adsorbées à l'équilibre q_e , nous ont permis de construire les courbes q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (figures 78 et 79).

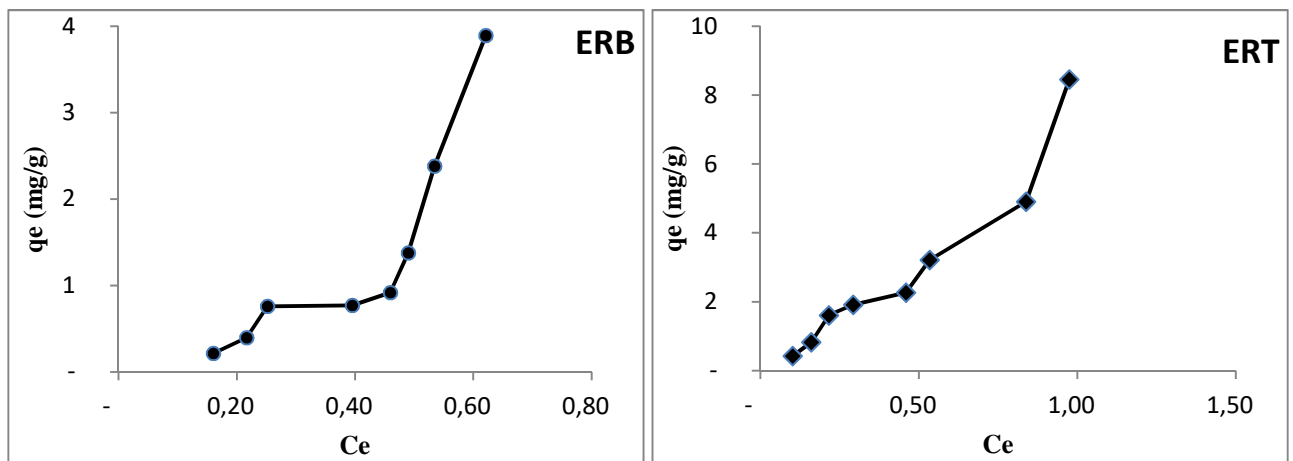


Figure 78 : Isotherme expérimentale d'adsorption du mercure en eaux résiduaires sur le charbon actif en poudre à pH non ajusté

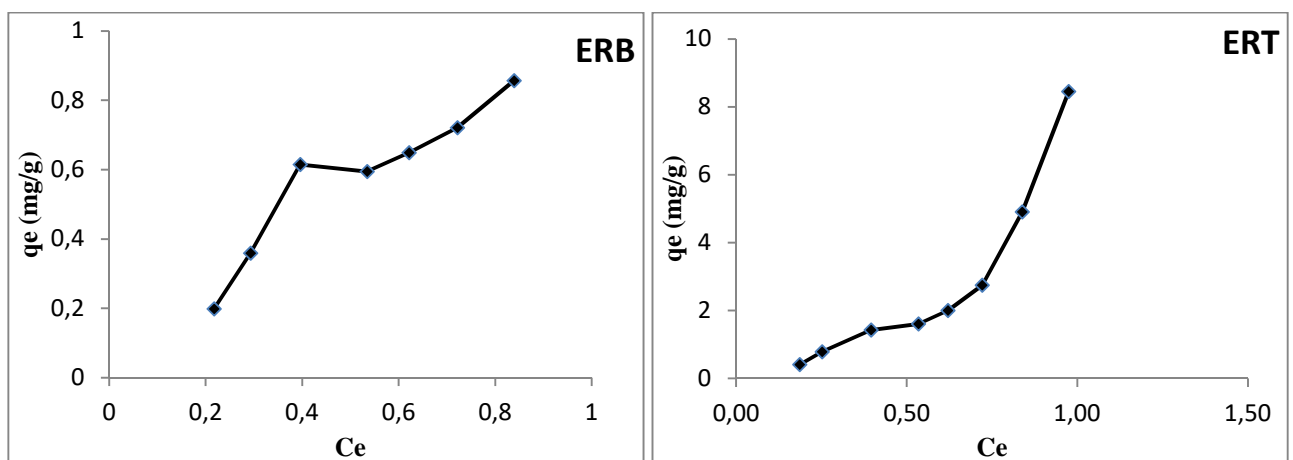


Figure 79 : Isotherme expérimentale d'adsorption du mercure en eaux résiduaires sur le charbon actif en grains à pH non ajusté

Les formes des courbes des figures 78 et 79 ont presque la même allure aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains. L'allure de ces courbes correspond à l'isotherme de type I selon la classification de (*Brunauer et al, 1943*) et qui sont typiques d'une adsorption en monocouche, cette forme présente le modèle mathématique de Langmuir.

4.2.3.1.3. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du mercure

Comme pour les trois milieux de dilution déjà étudié au chapitre 2, nous avons testé trois modèles les plus utilisés à nos données expérimentales. Il s'agit des modèles de Freundlich, de Langmuir et celui de Temkin.

Isotherme de Langmuir

Les résultats des ajustements sont illustrés par les figures 80 et 81. Les paramètres calculés avec ce modèle sont récapitulés dans le tableau 24.

Le facteur adimensionnel R_L est qui est définie comme suit : (*Hall et al, 1966*):

$$R_L = \frac{1}{(1 + b * C_0)}$$

Avec :

C_0 : la concentration initiale du substrat.

b : la constante d'équilibre d'adsorption

Pour que nos résultats expérimentaux suivent le modèle de Langmuir, nous devons obtenir une droite en traçant la courbe $m/x = f(1/C_e)$.

Isotherme de Freundlich

L'équation de *Freundlich (1906)* est donnée par :

$$\text{Log } q_e = \text{log } \frac{x}{m} = \text{log } k_f + \frac{1}{n} \text{log } C_e$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorption en mg/g ; k_f : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption ;

C_e : Concentration à équilibre du soluté en mg/l ; $1/n$: Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

Les résultats obtenus sont représentés par la courbe : $\log q_e = f(\log C_e)$ (figures 80 et 81), avec, $1/n$ est la pente de la ligne ; $\log k_f$ est l'ordonnée à l'origine. Les valeurs des paramètres de modélisation sont données dans le tableau 24.

Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est donnée par l'équation (*Temkin, 1940*):

$$\frac{q_e}{qm} = \theta = \frac{R * T}{\Delta Q} \text{Ln}(K_T) + \frac{R * T}{\Delta Q} \text{Ln}(C_e)$$

Avec : ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption (kj/mol)

K_T : constante de Temkin (l/mg).

$R = 8.314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; et T (K) est la température absolue

Les résultats expérimentaux ont été ajustés suivant le modèle de Temkin *et* est présentés sur la figure 82.

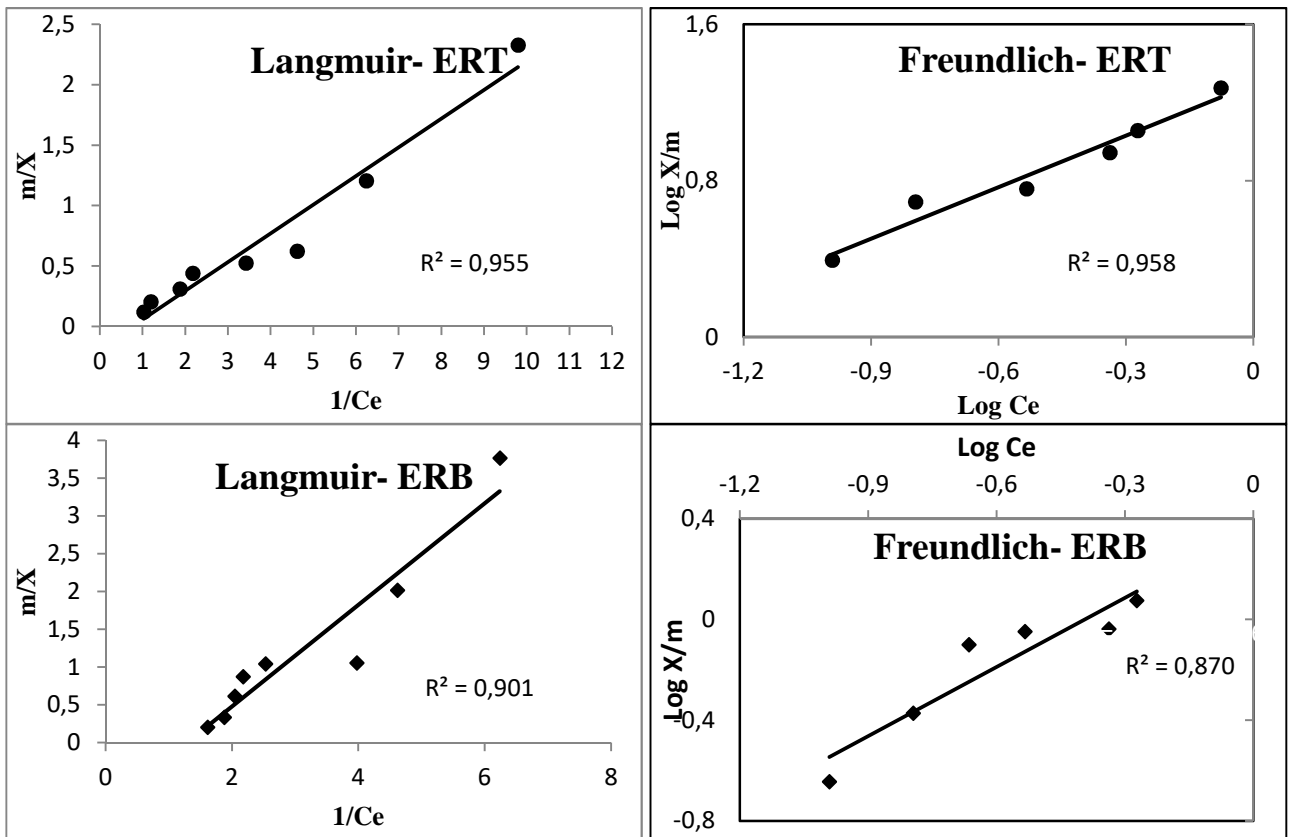


Figure 80 : Modèle des isothermes l'adsorption de mercure sur charbon actif en poudre par les équations de Langmuir et de Freundlich en eaux résiduaires (ERT et ERB).

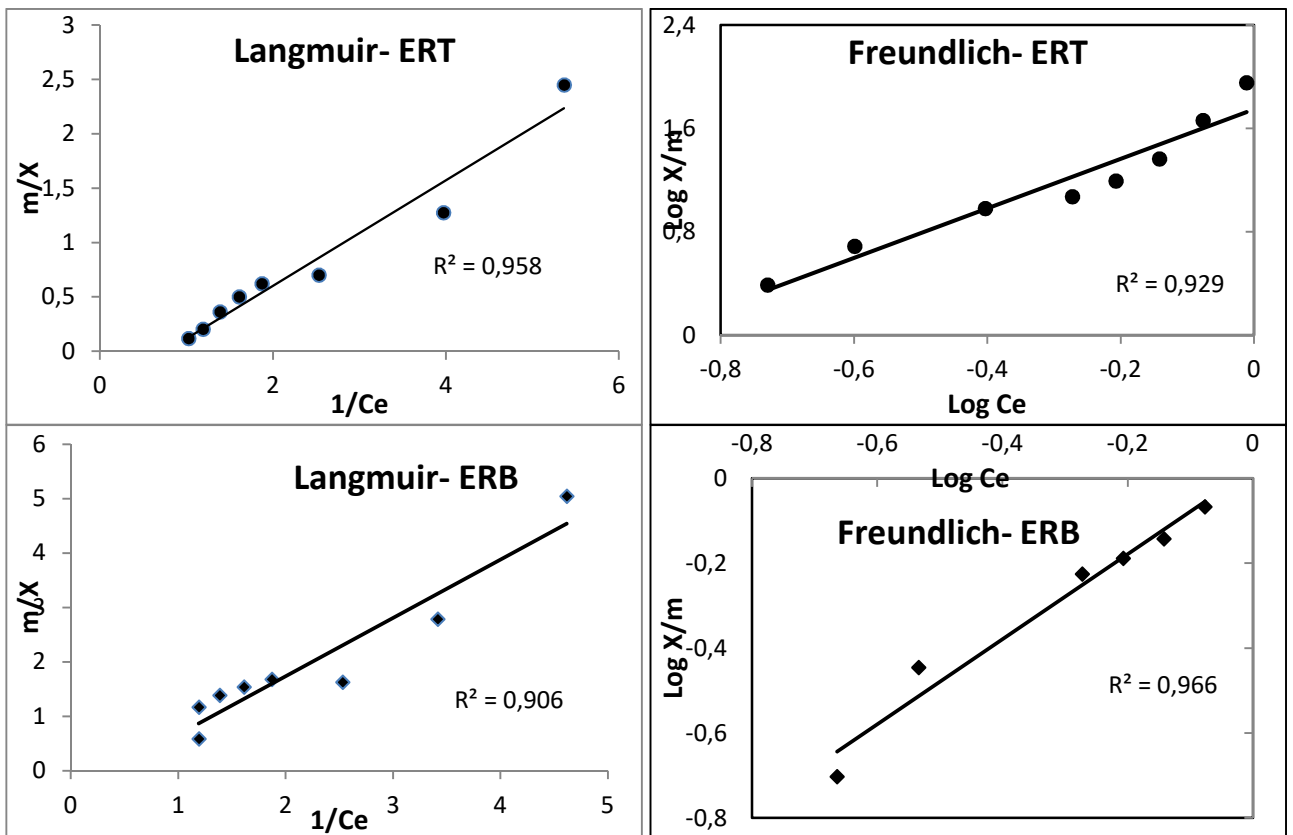


Figure 81 : Modèle des isothermes l'adsorption de mercure sur charbon actif en grains par les équations de Langmuir et de Freundlich en eaux résiduaires (ERT et ERB).

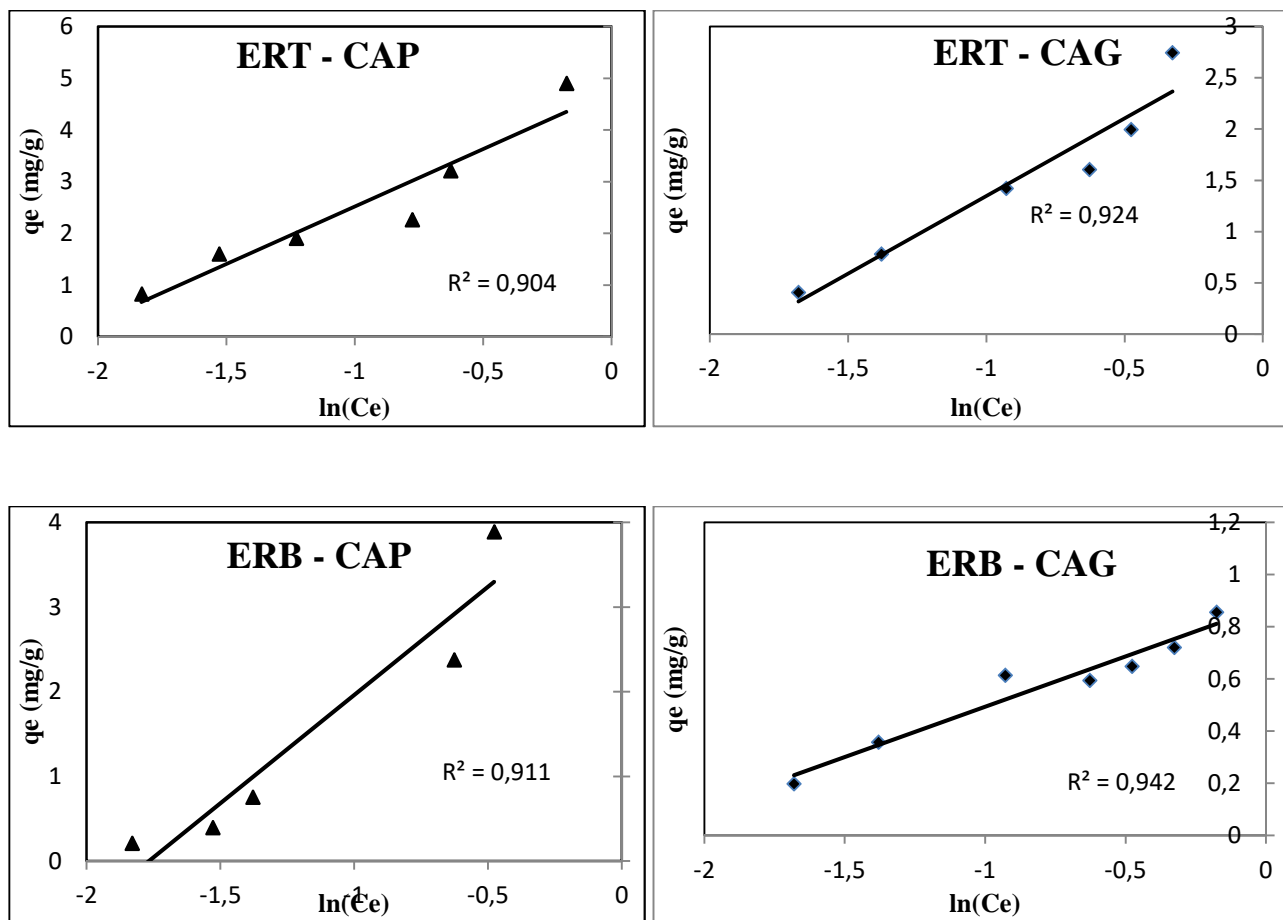


Figure 82: Modélisation des isothermes d'adsorption du mercure sur CAP et CAG par l'équation de Temkin ; $[Hg^{2+}]$ de l'eau résiduaire, pH non ajusté. $[CAP] = [CAG] = 1 \text{ g/l}$

Tableau 24 : Constantes d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de mercure dans des eaux résiduaire testées

Freundlich				Langmuir		
Charbon actif en poudre						
Eaux testées	n	Kf	R ²	b (mg ⁻¹)	q _m (mg/g)	R ²
ERT	1,1389	10,6954	0,958	0,7594	5,5555	0,9550
ERB	1,0929	2,2909	0,870	1,2891	1,1560	0,9710
Charbon actif en grains						
Eaux testées	n	Kf	R ²	b (mg ⁻¹)	q _m (mg/g)	R ²
ERT	0,6798	3,67796	0,929	0,7654	2,6881	0,9650
ERB	0,9990	1,049563	0,966	0,3824	2,4390	0,9883

Tableau 25 : Constantes d'adsorption des modèles Temkin de mercure des eaux résiduaires testées

Temkin			
Charbon actif en poudre			
Eaux testées	ΔQ (kJ/mol)	K_T (l/mg)	R^2
Eau ERT	6,0511	2,1337	0,9040
Eau ERB	4,0803	3,2015	0,9263
Charbon actif en grains			
Eaux testées	ΔQ (kJ/mol)	K_T (l/mg)	R^2
Eau ERT	4,6501	1,1554	0,9099
Eau de ERB	9,5600	1,3988	0,9451

Tableau 26 : Les valeurs du paramètre adimensionnel de Langmuir (R_L) pour les eaux résiduaires testées

	Charbon actif en grains	Charbon actif en poudre
Eaux testées	RL	RL
Eau ERT	0,42	0,42
Eau de ERB	0,72	0,80

Les figures 80, 81 et 82 illustrent les isothermes de Freundlich, de Langmuir et de Temkin pour l'adsorption des ions Hg^{2+} qui se trouvent dans les eaux résiduaires testées sur charbon actif en poudre et en grains. En plus, les valeurs du paramètre adimensionnel (R_L) pour l'adsorption du mercure pour les deux eaux résiduaires oscillent entre 0 et 1 (tableau 26) et les valeurs de l'exposant de Freundlich (n) oscillent entre 0 et 10 (tableau 24). Ce qui convient à dire d'une part que, l'adsorption des ions Hg^{2+} est favorable pour les deux résiduaires. D'autre part, nous pouvons enregistrer que tous les modèles étudiés peuvent être appliqués aux données expérimentales de l'adsorption de mercure en eaux résiduaires, néanmoins le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire l'adsorption expérimentale du mercure

4.2.4. Effet de la variation du pH

Nous avons fixé la dose du charbon actif à (1g/l) et on a fait varier le pH entre 2 et 12. Le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre (3 heures).

Le pH de chaque solution a été ajusté au pH voulu et maintenu constant pendant la durée de l'essai par addition de l'acide chlorhydrique (0,1 N) ou de l'hydroxyde de sodium (0,1 N). Les résultats sont présentés sur les courbes des figures 83 et 84.

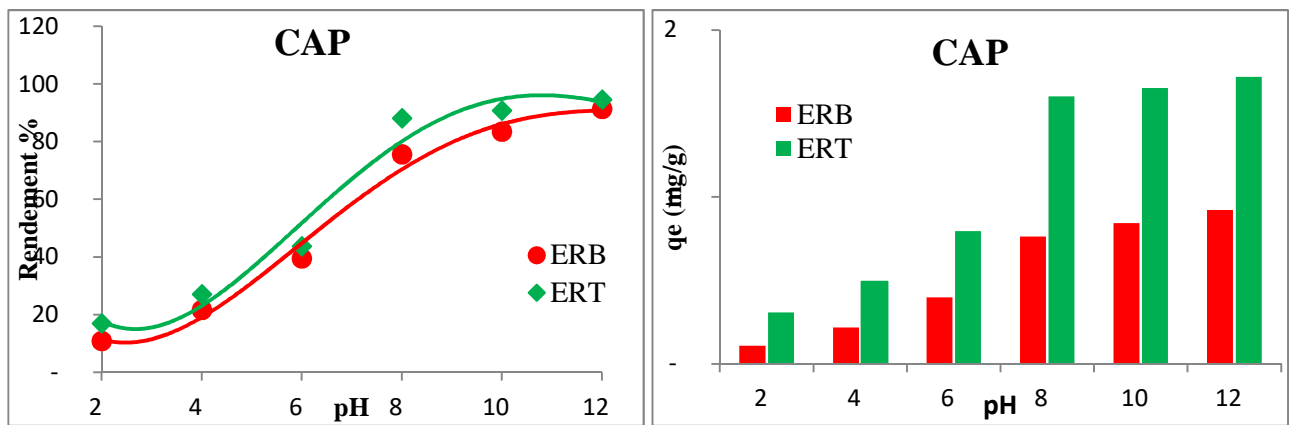


Figure 83 : Effet du pH sur l'évolution du rendement et de la capacité d'adsorption du mercure dans les eaux résiduaires testées. ($[Hg^{2+}]$ des eaux résiduaires, CAP=1 g/l).

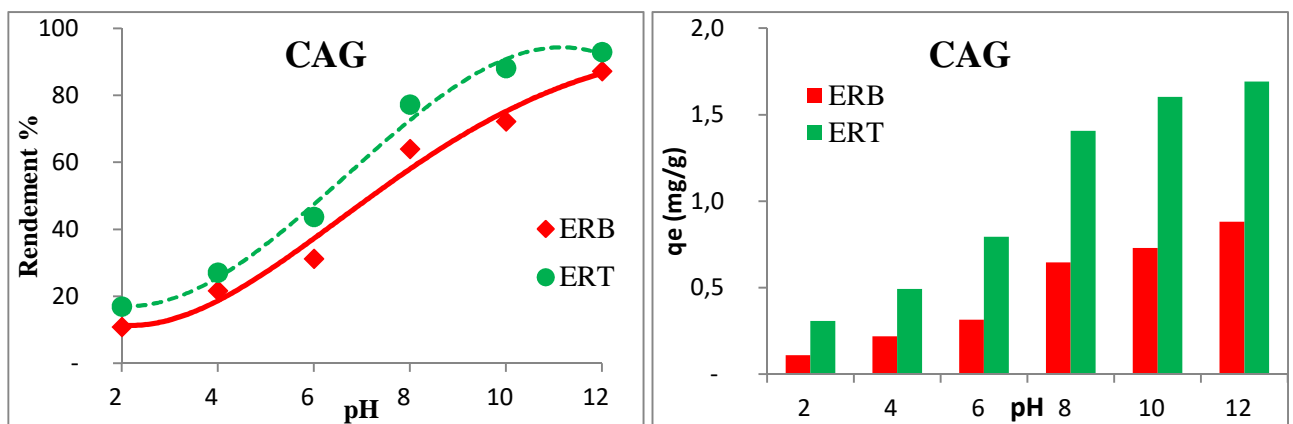


Figure 84 : Effet du pH sur l'évolution du rendement et de la capacité d'adsorption du mercure dans les eaux résiduaires testées. ($[Hg^{2+}]$ des eaux résiduaires, CAG=1 g/l).

Au regard des résultats rapportés sur les figures 83 et 84, nous pouvons observer d'une façon évidente que l'augmentation de la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination des ions Hg^{2+} dans les eaux résiduaires testées sont étroitement liés à l'augmentation du pH, aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains.

Dans la gamme du pH allant de 2 à 4, la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination des ions Hg^{2+} est faible par rapport à ceux adsorbés en eaux ERT et ERB sur CAP et sur CAG dans la gamme du pH allant de 6 à 12. Parallèlement aux solutions synthétiques, ceci peut être expliqué par le fait que à un $pH < p_{H_{PZC}}$ (6,43 pour le CAP et 6,22 pour le CAG), la surface du charbon sera chargée positivement et préférera adsorber les anions.

D'autre part, la présence d'espèces mercuriques solubles est favorisée par des valeurs de pH élevées des eaux résiduaires testées, qui ensuite occupent la surface chargée négativement du charbon actif du fait que $pH > p_{H_{PZC}}$ et par la suite il y a une augmentation du taux d'adsorption du mercure.

Et comme on a déjà vu au cours du chapitre 2, un pH plus élevées contribue efficacement à la précipitation de l'hydroxyle de mercure $\text{Hg}(\text{OH})_2$.

A une gamme de pH entre 2 et 6, il y a prédominance des ions Hg^{2+} et présence en forte concentration de l'ion hydronium (H_3O^+) dans les eaux résiduaires, ce qui entraîne une répulsion électrostatique entre la surface du charbon actif chargée positivement ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$) et les ions Hg^{2+} , ce qui est une entrave sérieuse à l'adsorption de mercure dans ces eaux résiduaires.

A une gamme de pH entre 6 et 12 un phénomène de précipitation qui prédomine. C'est la précipitation de l'hydroxyle de mercure $\text{Hg}(\text{OH})_2$ et donc leur élimination facile de la solution.

On observe que les teneurs résiduelles en mercure obtenus dans tous nos essais au cours de la variation du pH (0,79 à 0,09 mg/l en ERB et 1,33 à 0,10 mg/l sur CAP) et (0,79 à 0,10 mg/l en ERB et 0,90 à 0,08 mg/l sur CAG), restent non conformes à la norme de potabilité, sachant que la norme Algérienne de potabilité de l'eau en matière de mercure (*JORA, 2011*) est fixée à 0,006 mg/l pour l'eau souterraine et 0,010 mg/l pour l'eau de surface, alors que la valeur guide qui est fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (*OMS, 2017*) est de 0,006 mg/l, ou bien pour les eaux usées d'origine industrielle qui dépassent les normes Algériennes de diversement (0,010 mg/l) (*JORA 2009*).

Nos résultats obtenus sont confirmés par les travaux de (*Boukhlifi et al, 2001*) aux cours de l'élimination des ions métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) d'un effluent rejeté à l'état brute. Le traitement de cet effluent par adsorption sur la chitine brute une bonne réduction de ses teneurs en métaux lourds.

Les travaux de (*Zangué, 2012*) sur les eaux usées ont montré que l'adsorption des cations métalliques (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{2+}) sur l'argile est très forte pour (Cu^{2+} , Pb^{2+}) et faible pour (Hg^{2+} , Cr^{2+})

4.3. Résultats et discussion du procédé coagulation-floculation

L'objectif de cette partie est d'apprécier l'influence de divers paramètres réactionnels sur l'élimination des ions Hg^{2+} par le procédé coagulation-floculation au sulfate d'aluminium dans les eaux résiduaires testées.

Les essais de Jar-test sont réalisés sur les eaux résiduaires provenant des zones industrielles de Biskra et de Tizi-Ouzou et sont tous coagulés par le sulfate d'aluminium. De nombreux paramètres réactionnels sont pris en compte tels que la dose de coagulant, le pH des eaux résiduaires et l'ajout de dose d'adjuvant (CAP et CAG).

4.3.1. Résultats et discussion

4.3.1.1. Effet de la dose du coagulant

Les essais de coagulation-floculation ont été conduits selon le protocole de « Jar-Test » sur un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Fischer 1198), sur les échantillons des eaux résiduaires (ERT et ERB), on fait varier des doses croissantes de sulfate d'aluminium de 20 à 500 mg/l. Elles sont soumises pendant 3 minutes à une agitation rapide et 17 minutes à une agitation lente.

Après 30 minutes de décantation, des prélèvements ont été effectués pour être filtré sous vide sur membrane de porosité 0.45 μm . Le filtrat est ensuite dosé par analyse à une l'électrode sélective d'ions de mercure « ELIT 8251 Crystal membrane ». Les mesures ont été effectuées, en prenant 25 ml de l'échantillon et 25 ml de la solution tampon « HNO_3^- » 0,1 M. Entre autres, d'autres paramètres physico-chimiques ont été mesurés tels que, le titre d'alcalinité complet (TAC) et l'aluminium résiduel, le pH.

Le rendement d'élimination de mercure est évalué par :

$$R\% = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100$$

C_o et C_f , représentent respectivement les concentrations initiales et finales en mercure exprimées en mg/l.

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 85 et 86.

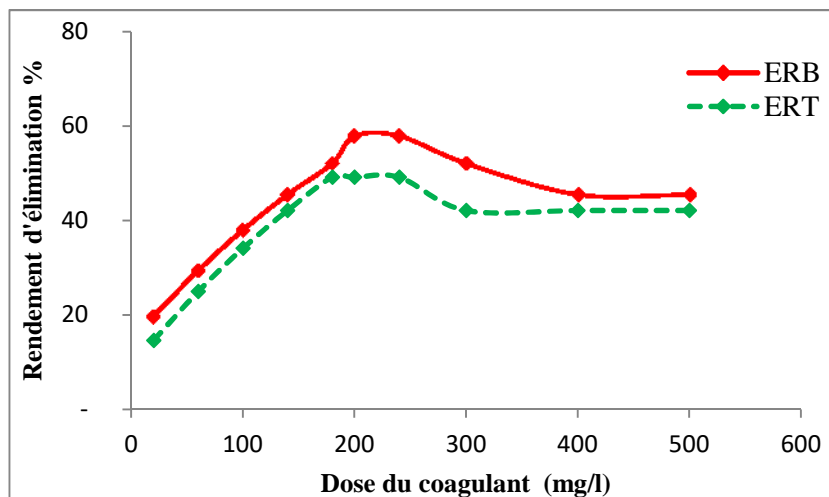


Figure 85: Evolution du rendement d'élimination du mercure en fonction de la dose du sulfate d'aluminium dans les eaux résiduaires testées.

A partir des figures 85 et 86, nous pouvons faire les observations suivantes :

- ✓ Les rendements d'élimination des ions Hg^{2+} dans les deux eaux résiduaires augmentent avec l'accroissement de la dose de coagulant jusqu'à une dose optimale, puis on enregistre une légère diminution.
- ✓ La dose optimale du coagulant en eau résiduelle (ERT) est de 180 mg/l et un rendement maximal de 49,17%. Tandis qu'en eau résiduaire de Biskra (ERB) la dose optimale du coagulant est de 200 mg/l et un rendement de 57,93%.
- ✓ L'évolution des rendements avec la variation de la dose du sulfate d'aluminium est accompagné par une diminution du pH (figure 86), ceci est le résultat de la libération des ions H^+ qui par la suite augmentent l'acidité de l'eau testée (diminution du pH) et provoque la formation d'hydroxyde d'aluminium. Nous avons constaté que les rendements d'élimination du mercure varient selon l'ordre suivant en comparaison avec le rendement en eau distillée :

Eau ERB > Eau ERT > Eau distillée (chapitre3)

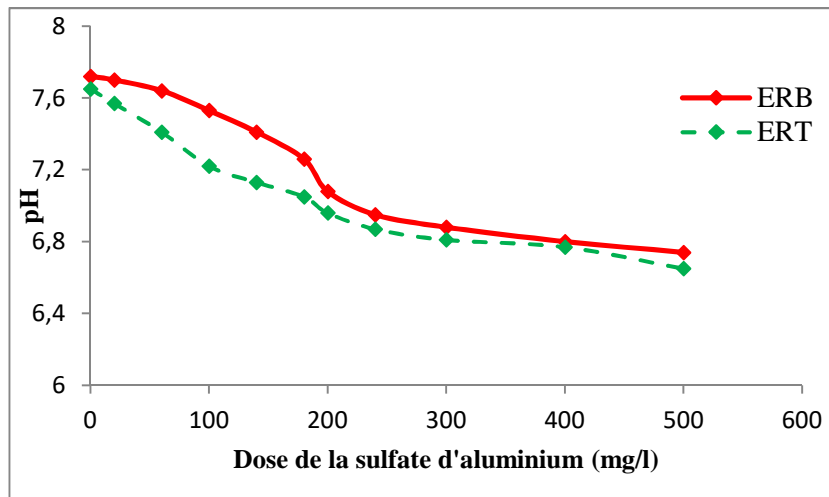


Figure 86: Evolution du pH en fonction de la dose du sulfate d'aluminium dans les eaux résiduaires testées

À pH proche de 7 pour les deux eaux, le rendement optimal en eau résiduaire de Biskra (ERB) a enregistré une valeur supérieure à celle en eau résiduaire de Tizi Ouzou (ERT). Ceci peut être expliqué par la quantité importante des ions Bicarbonate qui existe dans l'eau de Biskra (TAC=30°F) par rapport à l'eau de Tizi Ouzou (TAC=12 °F), qui sont responsables de la formation de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, lui à son tour favorise l'adsorption sur sa surface (*Cousin, 1980*).

De ce fait, nous avons suivi le TAC des eaux résiduaires testées qui a montré une diminution progressive au fur et à mesure de l'accroissement de la dose de coagulant introduit (figure 87), le TAC baisse du fait que lors de l'utilisation du sulfate d'alumine, chaque ion Al^{3+} nécessite pour passer à l'état $Al(OH)_3$, 3 ions OH^- provenant des bicarbonates et de l'eau elle-même, en plus des protons H^+ sont libérés et par la suite le pH s'abaisse aussi.

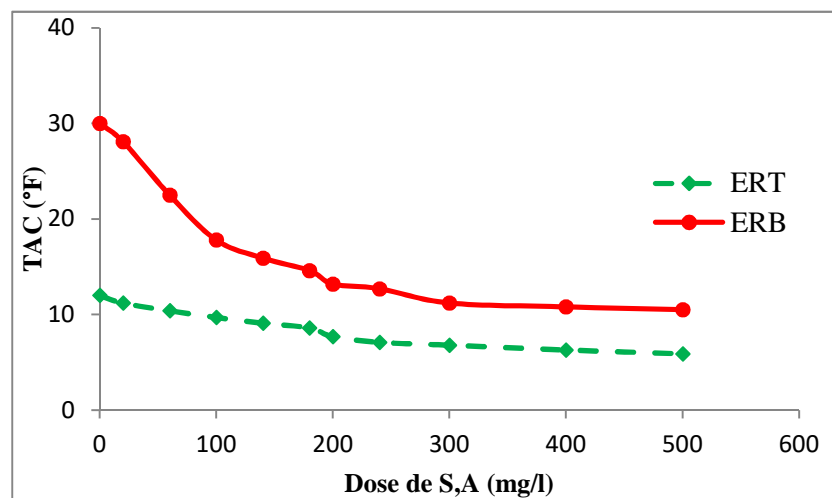


Figure 87 : Evolution du pH en fonction de la dose du sulfate d'aluminium dans les eaux résiduaires testées

4.3.1.2. Effet du pH de traitement

En vu de tester l'élimination des ions de mercure Hg^{2+} par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium à une gamme de pH entre 2 et 12 et pour des concentrations testées (1,01 mg/l pour ERB et 1,82 mg/l pour ERT), des essais de la coagulation-floculation du mercure ont été réalisés en présence des doses du coagulant égales à 200 mg/l en eau ERB et à 180 mg/l en eau ERT. Le pH a été ajusté à 2, 4, 6, 8, 10 et 12 et a été maintenu constant durant l'essai de coagulation-floculation, en utilisant les solutions de NaOH et HCl (0,1N). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 88.

Les résultats des essais montrent une augmentation du rendement d'élimination du mercure avec l'augmentation du pH quel que soit l'eau résiduaire testée.

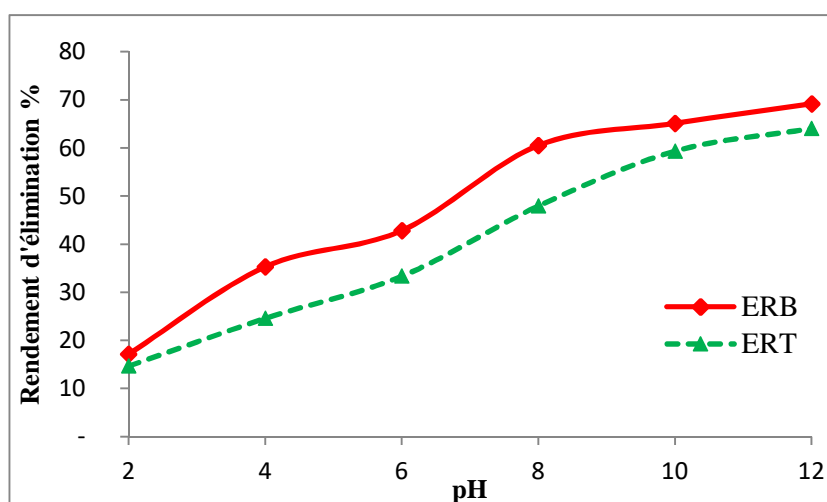


Figure 88: Effet du pH du milieu de traitement sur l'élimination du mercure par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium (SA) en eaux résiduaires testées

Les allures des courbes de la figure 88, sont quasiment les mêmes que celles obtenus pour les eaux testées (distillée, Gueddila et de Robinet) dopées par le mercure (chapitre 3, partie expérimentale), nous pouvons remarqués que :

- ✓ Dans une gamme de pH entre 2 et 4, les rendements de coagulation floculation sont très faible (17,13 et 35,28% pour ERB et 14,68 et 24,60 % pour ERT), respectivement pour des valeurs de pH 2 et 4.
- ✓ Pour des valeurs de pH voisin ou supérieur à 7 des eaux résiduaires, influent positivement sur les rendements de la coagulation floculation, car dans cette gamme de pH, elle favorise la formation d'espèces mercuriques solubles qui ensuite vont être attirés par les floes des hydroxydes d'aluminium.

- ✓ La dureté des eaux semble avoir un effet sur les rendements de coagulation -floculation du mercure, la présence des ions qui forme la dureté (Mg^{2+} et Ca^{2+}), favorise l'élimination du mercure des eaux résiduaires, ceci peut être expliqué par le fait que l'effet promoteur de ces ions sur le procédé de la coagulation-floculation.

Les résultats obtenus avec les eaux résiduaires confirment les résultats notre chapitre3 de la partie expérimentale.

4.3.1.3. Effet de la présence d'un adjuvant de la coagulation - floculation

On a fait varier la dose des adjuvants entre 0,02 et 2 g/l de charbon actif. Chaque adjuvant a été ajouté pendant l'étape d'agitation rapide après l'ajout du coagulant

Les doses optimales de coagulant sont de 200 et 180 mg/l, respectivement en eau ERB et en eau ERTB et qui ont été déterminé au préalable au cours de l'évolution de la dose optimale du coagulant en fonction du rendement d'élimination du mercure. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les courbes des figures 89 et 90.

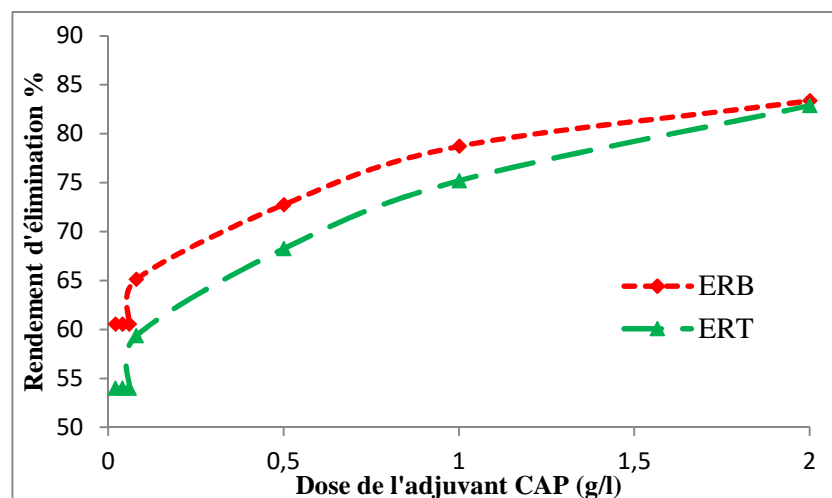


Figure 89 : Effet de la dose de l'adjuvant de coagulation-floculation CAP sur le rendement d'élimination du mercure dans les eaux résiduaires testées, SA=200 mg/l (ERB) et 180mg/l (ERT) ; pH non ajusté

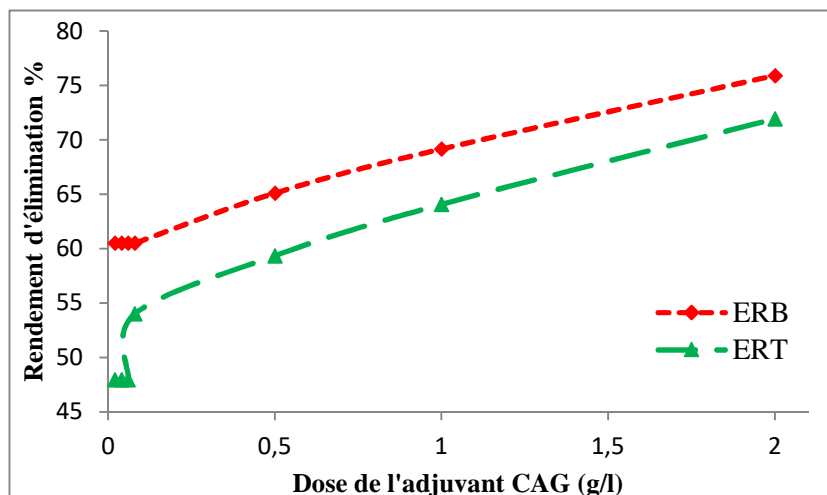


Figure 90 : Effet de la dose de l'adjuvant de coagulation-floculation CAP sur le rendement d'élimination du mercure dans les eaux résiduaires testées, SA=200 mg/l (ERB) et 180mg/l (ERT) ; pH non ajusté

Nous pouvons observer une amélioration des rendements d'élimination du mercure au fur et à mesure que la dose de l'adjuvant augmente, quel que soit le type de l'adjuvant et que ce soit en ERT ou en ERB.

Le tableau 27 récapitulent les résultats obtenus et présente l'évolution des rendements d'élimination de mercure en fonction de la dose de l'adjuvant

Tableau 27 : Rendement d'élimination des ions de mercure après la coagulation-floculation + adjuvant avec adjuvant.

Eaux testées	R(%) après coagulation-floculation + adjuvant		R(%) après coagulation-floculation	Valeur limite de diversément sur réseau d'assainissement mg/l	Hg ²⁺ résiduel Après coagulation-floculation + adjuvant mg/l	
	CAP	CAG			CAP	CAG
	ERT	75,21			69,17	57,93
ERB	78,72	64,08	49,17	0.02	0.03	

Il est donc évident que cette amélioration du rendement d'élimination de mercure par rapport aux rendements obtenus au cours de la coagulation-floculation seule, peut s'expliquer par le fait que l'ajout d'un adjuvant comme le CAP ou CAG, peut faire intervenir d'autres mécanismes lors de l'élimination du mercure comme l'adsorption des anions Hg²⁺ sur la surface du charbon actif, malgré que le temps alloué au procédés de coagulation-floculation (20mn) est inférieur au temps d'équilibre d'adsorption du mercure et qui est de 3 heures. Néanmoins, les rendements enregistrés pendant 20

minutes au cours de l'adsorption des ions de mercure, est de 47,12% en ERB et 74,75% en ERT sur le charbon actif en poudre, est de 38,54% en ERB et 60,35% en ERT sur le charbon actif en grains, peuvent expliquer l'amélioration des rendements obtenus.

4.3.1.4. Couplage Coagulation-floculation/adsorption

L'objectif de cette étape est de donner une contribution à la connaissance de l'évolution des rendements d'élimination des ions mercure, en couplant les deux procédés ensemble à savoir la coagulation-floculation et l'adsorption sur charbon actif en grains et en poudre dans les deux résiduaires que nous avons testés.

Dans cette étape, la coagulation-floculation a été réalisée pour une dose de 200 mg/l pour les eaux résiduaires de Biskra et 180 mg/l pour les eaux résiduaires de Tizi Ouzou. Après on réalise des essais d'adsorption en réacteur discontinu. On fait agiter les eaux testées en contact avec une masse de 1g de charbon actif aussi bien en poudre que celui en grains.

Le rendement d'élimination de mercure est évalué par :

$$R\% = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100$$

C_o et C_f , représentent respectivement les concentrations initiales et finales en mercure exprimées en mg/l.

Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau 28.

Tableau 28 : Comparaison des résiduaires en mercure avec les valeurs maximales de diversement après un couplage coagulation-floculation/adsorption

Eaux testées	Rendement d'élimination %		Valeur limite de diversement sur réseau d'assainissement mg/l (JORA, 2009)	Hg ²⁺ résiduaire Après couplage C-F/adsorption mg/l	
	CAP	CAG		CAP	CAG
ERT	99,32	97,80	0,010	0,0127	0,0604
ERB	99,42	96,68		0,0058	0,0222

Au vu de ces résultats obtenus et présentés sur le tableau 28, nous pouvons dire qu'après le couplage coagulation-floculation et adsorption, on a enregistré une amélioration non négligeable dans les rendements d'élimination du mercure par rapport aux rendements obtenus au cours des procédés d'adsorption et de coagulation-floculation seules.

Nos résultats montrent aussi que, le couplage de ces deux procédés à savoir, la coagulation-floculation et adsorption présente une bonne alternative pour augmenter les rendements d'une part et de réduire la concentration des ions Hg^{2+} dans les eaux résiduaires d'autres part. Comme c'est le cas le couplage avec adsorption sur CAP en eau résiduaire de Biskra où le résiduel en mercure est inférieur à la valeur maximale de versement sur le réseau public d'assainissement et en degré moins les eaux résiduaires de Tizi Ouzou (tableau 28), les autres résiduels (adsorption sur CAG) restent encore supérieurs aux valeurs maximales limites *JORA (2009)*, (*JORA (2011)*) et (*OMS, 2017*).

4.3.1.5. Comparaison entre l'élimination du mercure par adsorption et par coagulation-floculation

Cette partie est une étude comparative entre les rendements de rétention du mercure par l'adsorption, par la coagulation floculation et par un couplage coagulation floculation / adsorption dans les eaux résiduaires de Biskra et de Tizi Ouzou. Dans ce contexte, nous avons tracé des histogrammes comparatifs selon les résultats obtenus précédemment. Les rendements optima d'élimination du mercure sont présentés sur la figure 91 et récapitulés dans le tableau 29.

Pour avoir une comparaison crédible et fiable, on a exploité les valeurs des rendements où la masse du matériau utilisé comme adsorbant ou comme adjuvant (CAP et CAG) pour réduire le taux de mercure soit la même.

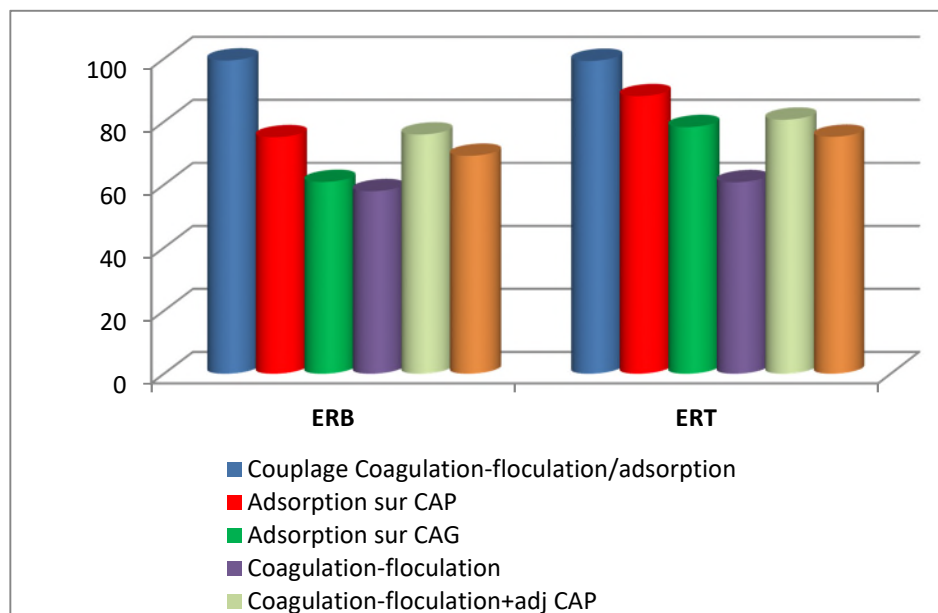


Figure 91: Comparaison entre les Rendements d'élimination de mercure par adsorption, par coagulation-floculation et par un couplage coagulation-floculation/adsorption ($[SA]=200$; 180 mg/l, en eau ERT et en eau ERB ; $[CAP]=[CAG]=1$ g/l ; $[Hg]_{(ERB)} = 1.01$ mg/l; $[Hg]_{(ERT)} = 1.82$ mg/l.

Tableau 29. : Récapitulatif des rendements d'élimination de mercure par trois procédés étudiés

Eaux testées	R(%) après un couplage coagulation-floculation/adsorption		R(%) après coagulation-floculation	R(%) après adsorption		R(%) après coagulation-floculation + adjuvant	
	CAP	CAG		CAP	CAG	CAP	CAG
	ERT	99,32		97,80	49,17	88,10	78,28
ERB	99,42	96,68	57,93	75,07	60,86	78,72	64,08

A partir des résultats obtenus (figure 91 et tableau 29) relatifs, à l'adsorption, à la coagulation-floculation et au couplage de ces deux procédés, nous pouvons faire les observations suivantes :

- ✚ L'adsorption est plus performante que la coagulation-floculation pour l'élimination des ions de mercure, quel que soit l'eau résiduaire testée (eau de ERT ou eau de ERB).
- ✚ Le couplage coagulation-floculation/adsorption est plus performant que les deux procédés adsorption et la coagulation-floculation seules.
- ✚ L'ajout du charbon actif au cours de la coagulation-floculation à nettement améliorer les rendements de la coagulation-floculation et surtout en eau résiduaire de Biskra sur charbon actif en poudre passant de 57,93% à 78,72%.

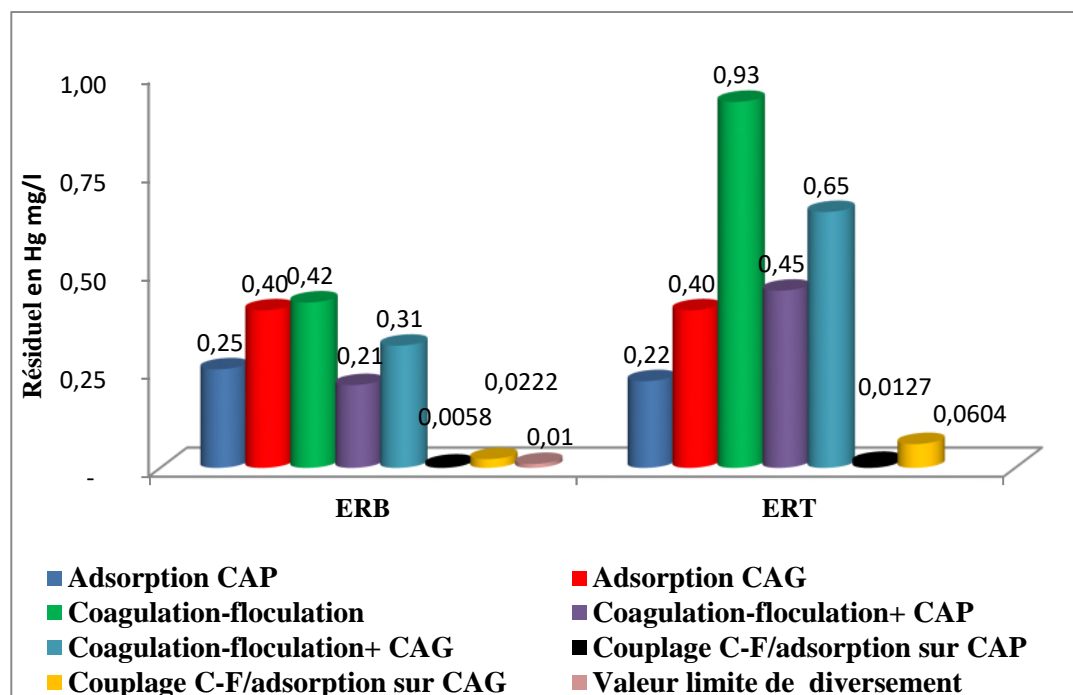


Figure 92: Le résiduel en Hg²⁺ après différents procédés de traitement

Les résiduels de mercure dans le cas d'un couplage coagulation-floculation/adsorption à l'équilibre en eau ERB et en eau ERT sur CAP (figure 92) sont inférieurs à la valeur limite de versement des eaux résiduaires dans le réseau d'assainissement.

Les rendements de la coagulation-floculation ont été améliorés entre 167% et 202 % suivant l'eau testée en procédant à un couplage avec l'adsorption sur charbon actif en poudre et en grains.

4.4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de tester les performances des deux types de charbon actif (en poudre et en grains) et la sulfate d'aluminium dans l'élimination du mercure dans des eaux résiduaires issues de deux rejets de zones industrielles. Les résultats obtenus ont montré que : Des meilleurs rendements de rétention des ions Hg^{2+} ont été enregistrés avec le charbon actif en poudre.

Dans les deux eaux résiduaires, on peut remarquer une diminution dans le rendement d'élimination du mercure par rapport à ceux obtenus en solution synthétiques d'eaux de Gueddila et de Robinet pour chaque adsorbant testé. Ceci a été expliqué, d'une part, par la présence de quantité notable d'ions inhibiteurs que promoteurs dans les eaux résiduaires, comme les ions chlorures et sulfures et d'autre part la présence de la matière organique et son affinité vis-à-vis des charbons actifs.

On a remarqué aussi que :

Au vu des résultats que nous avons présentés, il semble clairement que les valeurs expérimentales suivent parfaitement la variation linéaire donnée par le modèle de pseudo-second ordre, les quantités expérimentales coïncident avec celles obtenues en utilisant le modèle de pseudo-second ordre, avec un coefficient de corrélation (R^2) est très proche de 1.

Nos résultats révèlent que l'augmentation de la masse de charbon actif en grain ou en poudre a entraîné une augmentation du rendement de rétention des ions de mercure avec l'augmentation de la masse introduite du charbon actif.

Selon nos résultats présentés, on a constaté clairement que la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination des ions Hg^{2+} dans les eaux résiduaires est faible dans la gamme du pH allant de 2 à 4. Par contre, on a enregistré une augmentation de la capacité d'adsorption et le rendement de rétention des ions Hg^{2+} dans la gamme du pH allant de 6 à 12 et atteint un maximum correspondant à un taux de rétention de l'ordre de 94,52% soit une capacité d'adsorption de l'ordre de 1,72 mg/g en eau de ERT en utilisant le charbon actif en poudre.

L'application du procédé de la coagulation-floculation à deux types d'eaux résiduaires a fait apparaître divers mécanismes, souvent complexes et dépendant fortement du pH de l'eau à traiter.

En se basant sur les paramètres réactionnels du procédé de coagulation-floculation testés, nous avons abouti aux résultats suivants :

La variation de la dose du coagulant, nous a permis d'obtenir les rendements optimaux d'élimination de mercure avec des doses de sulfate d'aluminium de 180 et 200 respectivement en eau résiduaire moyennement minéralisée (eau de ERT) et en eau résiduaire fortement minéralisée (eau de ERB).

Les rendements les plus importants ont été obtenus en eau ERB et les résultats ont abouti à l'ordre suivant :

R% Eau résiduaire de Biskra > R% Eau résiduaire de Tizi Ouzou

Le pH est l'un des paramètres les plus importants, du fait qu'il joue un rôle déterminant dans la coagulation, l'ensemble de nos résultats ont enregistré une augmentation des rendements avec l'accroissement de la valeur du pH du milieu. Le procédé est plus efficace en milieux basiques. On a remarqué aussi qu'au cours de la variation de la dose du sulfate d'aluminium, il y a tendance à une diminution dans le pH et le titre de TAC. Les rendements d'élimination de mercure augmentent avec l'augmentation de la dose de l'adjuvant (CAP ou CAG) aussi bien en eau résiduaire de Biskra que celui de Tizi Ouzou.

Pour améliorer les rendements des deux procédés, on a réalisé un couplage coagulation-floculation et adsorption, et on a enregistré des améliorations des rendements par rapport ceux enregistrés au cours de l'adsorption et de la coagulation-floculation seules.

En fin une étude comparative a été effectuée entre les deux procédés testés, qui a montré qu'un couplage entre la coagulation-floculation et l'adsorption est plus performante que ces deux procédés seuls.

Conclusion Générale

Depuis le début du 20^{ème} siècle, la pollution générée par le développement rapide des industries telles que les installations de placage de métaux, les exploitations minières, les industries des engrais, des tanneries, des batteries, les industries du papier et des pesticides, etc. représente une menace de plus en plus inquiétante vis-à-vis de l'homme et les écosystèmes. Les métaux lourds sont de plus en plus directement ou indirectement rejetés dans l'environnement, en particulier dans les pays en développement.

Contrairement aux contaminants biodégradables, les métaux lourds ne sont pas biodégradables et s'accumulent dans les organismes vivants et de nombreux ions de métaux lourds sont connus pour être toxiques ou cancérigènes.

Ce travail de recherche doctorale qui fait partie de la recherche pour l'amélioration du traitement des eaux résiduaires et leur éventuelle réutilisation dans divers secteurs vise à :

- ✓ Contribuer à mieux connaître les sources de la contamination en éléments trace métalliques (ETM), tout particulièrement le mercure (Hg),
- ✓ Améliorer l'application de deux procédés conventionnels physico-chimiques à savoir l'adsorption et la coagulation-floculation, en vue d'améliorer le taux d'élimination des ions de mercure des eaux résiduaires.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'observer le phénomène d'adsorption et de tester les performances du charbon actif en poudre et en grains dans la rétention des ions mercure dans des milieux de minéralisation variable, en étudiant l'effet de différents paramètres réactionnels sur le mécanisme d'adsorption. Nos essais sur l'adsorption ont été réalisés sur des solutions synthétiques d'eau distillée et des eaux minéralisées. En plus des applications du procédé d'adsorption sur deux eaux résiduaires pour l'élimination des ions mercure ont été effectuées, d'une part, et d'évaluer les rendements d'élimination du mercure par la coagulation-floculation, en utilisant le sulfate d'aluminium et en étudiant la variation de différents paramètres réactionnels sur le mécanisme de coagulation-floculation, d'autre part.

Pour ce faire, nous avons présenté deux parties dans cette thèse :

La première partie de la thèse a été consacrée à une revue bibliographique portant d'une part, sur des généralités relatives sur la pollution par les métaux lourds et

principalement par le mercure, on a également souligné le fait que la présence de cet élément même en petite quantité peut être toxique et nocif sur la santé humaine et sur l'environnement ce qui nécessite une mise en garde des pollueurs et de procédé à leurs élimination des eaux.

Nous avons présenté aussi le phénomène d'adsorption ainsi que ses différents paramètres en particulier les isothermes et les principaux facteurs ayant une influence directe sur la performance de l'adsorption. Et pour terminer avec l'adsorption, nous avons présenté un état des connaissances sur les différents types de charbons actifs et leurs domaines d'utilisation dans la filière de traitement des eaux et les différents travaux qui ont été réalisés en vue d'éliminer le mercure de l'eau.

Nous nous sommes intéressés aussi dans cette partie de la thèse à un autre procédé physico-chimique, on a consacré le troisième chapitre à une description générale sur la théorie de la coagulation-floculation, les différents coagulants ainsi que les flocculants qui peuvent être mis en œuvre dans le procédé et travaux réalisés en solutions synthétiques sur l'élimination du mercure.

La deuxième partie de la thèse a été dédiée à la présentation et à l'exploitation des différents résultats d'essais expérimentaux que nous avons réalisés.

Pour ce faire, on a subdivisé cette partie en quatre chapitres :

Le premier chapitre a été consacré à, la présentation des caractéristiques physico-chimiques des, eaux minéralisées, des eaux résiduaires testées, puis nous avons décrit les différentes méthodes de dosage, le matériel et les principales caractéristiques des adsorbants utilisés dans les essais d'adsorption et de la coagulation-floculation.

Le deuxième chapitre de cette partie expérimentale, nous avons testé le processus d'adsorption des ions mercure dans différents milieux de dilutions par utilisation deux types de charbon actif, l'un en poudre l'autre en grains.

Pour chaque adsorbant testé les résultats obtenus ont montré que :

- ✓ La cinétique de l'adsorption du mercure est très rapide au début et atteint l'équilibre dans 25, 60 et 120 minutes respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet pour le charbon en poudre et de 60, 120 et 180 minutes respectivement en eau distillée, en eau de Gueddila et en eau de robinet pour le charbon en grains.

- ✓ Les résultats obtenus pour les deux eaux minéralisées à savoir eau de Gueddila et eau de robinet, ont bien enregistré que l'eau de Gueddila faiblement minéralisée a donné des rendements meilleurs par rapport à l'eau de robinet fortement minéralisée. Cela est peut-être due à la matrice minérale des deux eaux et à l'effet de la compétition entre les différents ions minéraux présents dans les deux milieux qui pourront avoir un effet promoteur ou bien inhibiteur en particulier les chlorures et les sulfates.
- ✓ Il existe deux étapes limitantes des cinétiques d'adsorption du mercure; le transport à travers le film externe et la diffusion intraparticulaire.
- ✓ Les valeurs des capacités d'adsorption théoriques obtenues par les modèles de Lagergren et de Blanchard avec celles des données expérimentales révèlent que le modèle de Blanchard donne un meilleur ajustement des résultats expérimentaux.
- ✓ L'examen de l'augmentation de la masse du charbon entraîne une diminution de la capacité d'adsorption par unité de masse d'adsorbant et une augmentation du taux d'élimination du mercure.
- ✓ Il semble que les modèles de Freundlich et de Langmuir soient les mieux adaptées pour nos résultats parce qu'ils ont donné des capacités d'adsorption plus élevées et que les valeurs des paramètres de Langmuir Hall (R_L) se situent toutes entre 0 et 1.
- ✓ L'adsorption du mercure est un processus très dépendant du pH. Au fur et à mesure que le pH augmente le rendement d'élimination augmente.
- ✓ Le rendement d'élimination des ions mercure augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. Ceci a été expliqué par le fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface des charbons actifs augmentent avec l'accroissement de la masse introduite de l'adsorbant.
- ✓ Le charbon actif en poudre est le plus efficace pour l'adsorption des ions mercure, malgré le temps d'équilibre est un peu long pour les eaux minéralisées.

Le troisième chapitre a été consacré aux essais de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium seul, ensuite avec un ajout de charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilutions. On a étudié aussi l'influence de plusieurs paramètres réactionnels (la dose du coagulant, l'effet de la teneur initiale en mercure, l'effet du pH et l'ajout d'un adjuvant).

D'après les résultats obtenus on a pu enregistrer que :

- ✓ Le processus de la coagulation-floculation a fait apparaître divers mécanismes, souvent complexes et dépendant fortement du pH de l'eau à traiter ;
- ✓ Les bons rendements ont été obtenus avec l'eau de robinet fortement minéralisée ;
- ✓ La variation de la dose du sulfate d'aluminium, nous a permis d'enregistrer une diminution du pH et du TAC et d'obtenir les rendements optimaux d'élimination de mercure avec des doses de sulfate d'aluminium de 60, 100 et 120 mg/l, respectivement en eau distillée, en eau moyennement minéralisée (eau de Gueddila) et en eau fortement minéralisée (eau de robinet) ;
- ✓ Le pH joue un rôle déterminant dans la coagulation ; l'ensemble de nos résultats ont enregistré une augmentation des rendements avec l'augmentation du pH du milieu. Le traitement est plus efficace en milieux basiques ;
- ✓ La variation de teneur initiale en mercure a abouti à une diminution des rendements d'élimination du mercure pour des fortes teneurs quel que soit le milieu minéralisé, donc il y a une diminution des rendements quand la concentration en mercure croit ;
- ✓ L'augmentation de la dose de l'adjuvant que ce soit charbon actif en poudre ou en grains a entraîné une amélioration des rendements d'élimination de mercure quel que soit le milieu testé ;
- ✓ Une comparaison a été établie entre les deux procédés testés et a montré que l'adsorption est plus performante que la coagulation-floculation.

Le quatrième chapitre est une application des deux procédés étudiés sur deux eaux résiduaires, l'une provient de la zone industrielle de Tizi ouzou (unité ENIEM) et l'autre de la zone industrielle de Biskra. Il nous a permis de tester les performances des deux types de charbon actif (en poudre et en grains) en adsorption et la sulfate d'aluminium en coagulation-floculation dans le but de tester l'élimination des ions mercures contenus dans un milieu plus au moins complexe que les solutions synthétiques par les deux procédés précités.

Les résultats obtenus au cours des divers essais, ont montré que :

- ✓ Le charbon actif en poudre est plus performant que le charbon actif en grains dans l'adsorption des ions mercure. Ceci pourrait être expliqué par la plus grande surface

spécifique du charbon actif en poudre utilisé ($658 \text{ m}^2/\text{g}$), qui lui confère également un volume poreux largement plus important que le charbon actif en grain ($550 \text{ m}^2/\text{g}$).

- ✓ Nos résultats obtenus au cours de l'étude de la cinétique ont montré que le modèle de pseudo-second ordre est le modèle le plus approprié pour représenter les données expérimentales d'adsorption dans les eaux résiduaires avec un coefficient de corrélation (R^2) très proche de 1.
- ✓ On a enregistré une diminution des rendements d'élimination du mercure contenus dans les eaux résiduaires par rapport à ceux obtenus en eau de Gueddila et en eau de robinet quel que soit adsorbant test. Ceci a été expliqué, d'une part, par la présence de quantité notable d'ions inhibiteurs que promoteurs dans les eaux résiduaires, comme les ions chlorures et sulfures et d'autre part la présence de la matière organique et son affinité vis-à-vis des charbons actifs.
- ✓ L'augmentation de la masse de charbon actif en grain ou en poudre a entraîné une augmentation des rendements de rétention des ions de mercure.
- ✓ Les essais de variation du pH ont montré une augmentation des rendements quand le pH devient basique quel que soit l'eau résiduaire testée. Les résultats sont corrélables à ceux obtenus en solutions synthétiques d'eaux minéralisées et distillée.

Les paramètres réactionnels du procédé de coagulation-floculation testés, nous ont permis d'aboutir aux résultats suivants :

- ✓ L'étude de la variation de la dose de la sulfate d'aluminium, nous a permis d'obtenir les rendements optimaux d'élimination de mercure avec des doses de 180 et 200 respectivement en eau résiduaire (ERT) et en eau résiduaire (ERB);
- ✓ La minéralisation croissante (par comparaison à l'eau distillée) a semblé favoriser l'élimination des ions mercure, puisque le rendement en eau ERB est plus important que celui en eau ERT ou en eau distillée;
- ✓ L'effet du pH a révélé que le procédé de coagulation-floculation est plus efficace en milieux basiques. On a enregistré aussi qu'au cours de la variation de la dose du sulfate d'aluminium, il y a une diminution du pH et le TAC;

- ✓ En augmentant la dose de l'adjuvant (CAP ou CAG), on a enregistré une augmentation des rendements d'élimination de mercure quel que soit le milieu testé ;
- ✓ Pour le couplage coagulation-floculation/adsorption mis en œuvre a permis de marquer des améliorations des rendements par rapport à ceux enregistrés au cours de l'adsorption et de la coagulation-floculation seuls.
- ✓ L'étude comparative effectuée entre les deux procédés testés, montré que le couplage entre la coagulation-floculation/adsorption est plus performant que ces deux procédés seuls.

En fin, on peut dire d'une part, que la minéralisation a un effet relativement promoteur sur l'élimination des ions mercure au cours des essais d'adsorption et de coagulation-floculation, puisqu'il y a une amélioration des rendements d'élimination du mercure en eaux minéralisées par rapport à ceux obtenus en solutions synthétiques d'eau distillée. D'autre part, l'élimination des métaux lourds contenus dans les eaux résiduaires est plus au moins complexe à cause de la présence de la matière organique dans le milieu et d'autres éléments métalliques et minéraux jouant un rôle inhibiteur ou promoteurs dans les procédés de traitement.

Références bibliographiques

- Achour S. (1997). Optimisation des étapes de clarification au cours du traitement des eaux de surface algériennes, Trib. de l'Eau (Cebedeau), 587, 3, pp 35-39.
- Adams M.D. (1991). The mechanisms of adsorption of Hg (CN)₂ and HgCl₂ on to activated carbon, Hydrometallurgy, Vol.26, Issue 2, pp. 201–210.
- Ahmed A I. Mohamed K A. Rozita Y. (2013). Palm shell activated carbon impregnated with task-specific ionic-liquids as a novel adsorbent for the removal of mercury from contaminated water. Chemical Engineering Journal 225. 306–314
- Aiken G. Haitzer M. Ryan JN. Nagy K. (2003). Interactions between dissolved organic matter and mercury in the Florida Everglades. J Phys IV;107 pp:29–32.
- 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
- Amimeur D. (2018). Contribution à l'étude de l'élimination du plomb par coagulation floculation et par adsorption sur charbon actif .Effet de la minéralisation et des paramètres réactionnels. Thèse de doctorat science en hydraulique, université de Biskra, 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 Biskra, Algérie
- Anoop Krishnan, K., Anirudhan, T.S. (2002) . Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. J. Hazard. Mater. 92, 161–83.
- Anundo P L. (1986). Contribution à l'étude de la fixation du cyanure d'or et de potassium sur les charbons actifs. Thèse de Doctorat. Université de Haute-Alsace ; France.
- Aoyama.M , K. Seki , A. Kasai , Y. Kurimoto , K. Chen & S. (2000) Removal of Inorganic Mercury from Aqueous Solutions by Carbonized Waste Newsprint Fiber, Environmental Technology, 21:9, 1013-1018, DOI: 10.1080/09593332108618042.

- Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., (2002), Enhancement of copper and cadmium adsorption by the presence of humic acids. *J. Chemosphere*, 48, 1081–1088.
- Arris S. (2008). Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales. Thèse de Doctorat en sciences en génie des procédés. Université de Constantine ; Algérie.
- Awel A.(2014). Assemblages et séparation de polyélectrolytes pour le traitement d'eaux contaminées par des cations métalliques. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comte
- Ayral, C. (2009), Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse p227.
- Babakhouya N. (2010). Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Mémoire de magistère en génie de l'environnement, Université M'Hamed Bougara Boumerdès. Algérie.
- Balbuena, B.B. C. Lastoskie, C. Gubbina, K.E. N. Quirke, K.E. (1992) Theoretical interpretation and classification of adsorption isotherms for simple fluids, *Fundamentals of adsorption* (1992), Kyoto.
- Bandaru, N.M., Reta, N., Dalal, H., Ellis, A. V, Shapter, J., Voelcker, N.H. (2013) . Enhanced adsorption of mercury ions on thiol derivatized single wall carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* 261, 534–41.
- Barres O., d'espinoise de lacaillerie J.B., Frochet C., Ghanbaja J., Hupont S., Kamga R., Kayem G.J., Lartiges B.S., Levitz P., Michot L.J., Sielechi J.M., Thieme J., (2007), Changes in humic acid conformation during coagulation with ferric chloride : Implications for drinking water treatment, in *Water Research* 42, p. 2111-2123
- Baudin I. Rodriguez J.M. Huet S. (2005). Optimisation du procédé de clarification. Utilisation des polymères cationiques. Agence de l'eau Seine Normandie, Suez.
- Baudu, M., Guibaud, G., Raveau, D., Lafrance, P., (2001). Prévission de l'adsorption de molécules organiques en solution aqueuse en fonctions de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs. *Water Qual. Res. J. Canada*. Vol 36, N° 4, 631–657

- Bayard R (1997). Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophenol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Lyon INSA.France.
- Beaudry J.P. (1984) .Traitement des eaux, Ed. Le Griff on d'argile INC, Canada. p27-41.
- Bechac J.P., Boutin P., Nuer P., Mercier B., (1984). Traitements des eaux usées, Ed. Eyrolles, Paris, 281p
- Bellir K., (2002).Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges. Mémoire de Magistère Université Mentouri Constantine.
- Bernhardt H., Lusse B. Hoyer O. (1986). The addition of calcium to reduce the impairment of flocculation by algogenic matter-Z. Wass-Abwass. Forsch., 19, 219-228.
- Black A.P., D.G. Willems (1961). Electrophoretic studies of coagulation for removal of organic color. J. Am. Water Works Assoc., 573-589.
- Bottero J Y. Lartiges B. (1992). Séparation liquide-solide par coagulation-floculation : les coagulants/floculants, mécanismes d'agrégation, structure et densité des floccs, Mines et carrières-Industrie minérale-Les Techniques, N°10, pp37-43.
- Bouanga F. (1986). Contribution à l'étude de l'élimination de quelques micropolluants organiques polaires par une alumine activée gamma en milieu aqueux : comparaison avec un charbon actif. Thèse de Doctorat. Université de Poitiers ; France
- Bouaziz K I (2014). Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique. Thèse de doctorat. Université de Toulouse. France.
- Bouazza L. (2011). Effet de la coagulation-floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz. Mémoire de Magister. Université de Tlemcen. Algérie.
- Bouchahm N, Hecini L et Kherifi W.(2016). Adoucissement des eaux souterraines de la région orientale du Sahara septentrional algérien : cas de la région de Biskra." Revue des sciences de l'eau 291 : 37-48.
- Boucif, A. (2009), Etude de la co-adsorption de deux pesticides sur un charbon actif en poudre, Mémoire de Magistère l'ENSP ; Alger.

- Bougdah N. (2007). Etude d'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister en chimie. Université de Skikda. Algérie.
- Bouguerra, W., Barhoumi, A., Ibrahim, N., Brahmi, K., Aloui, L. & Hamrouni, B. (2015). Optimization of the electrocoagulation process for the removal of lead from water using aluminium as electrodematerial. *Desalination and Water Treatment*. P 3986 -3994.
- Bouhamed F., Elouear Z., Bouzid J. (2012). Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, N°43, pp. 741 – 49, *Doi:10.1016/j.jtice.2012.02.011*.
- Boukhelifi F. Allali M. Bencheikh A. (2001). Etude de la pollution métallique des eaux usées d'une industrie chimique et essai de traitement par la chitine brute. *Mar. Life* (2001). Vol. 11 (1-2): pp 49-56.
- Boulekrah, H., (2008), étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister en Hydraulique urbaine et aménagement, Université de Skikda, Algérie.
- Bouziane N, 2007. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de Magister chimie, Université de Mentouri. Constantine, Algérie.
- Bratby.J, (1980), Coagulation and Flocculation, With an emphasis on water and wastewater treatment; Uplands Press LTD, Publishers of "Filtration & Separation " magazine. Croydon CR9 1LB, ENGLAND. Pp 55-89.
- Brierley. Corale L (1990) Bioremediation of metal -contaminated surface and groundwaters, *Geomicrobiology Journal*, 8:3-4, 201-223,
- Brooks C.S., 1991 .Métal recovery from industrial wastes; Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan.
- Brooks. C.S., 1986. Métal recovery from industrial wastes. *J. Metals*, 38, pp. 50-57.
- Brunauer, S., Demming, L.S., Demming, W.S., & Teller, E., (1940). On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1723-1732

- Brunauer. (1943). The adsorption of gases and vapors. Volume, Physical Adsorption, Oxford University Press. United States, P511.
- Budinova T., Petrov N., Parra J., Baloutzov V., (2008). Use of an activated carbon from antibiotic waste for the removal of Hg (II) from aqueous solution. J. Environ. Manage, Vol.88, Issue 1, pp. 165–172
- Calvet R. (1989). Adsorption of Organic Chemicals in Soils. Environmental Health Perspectives, Vol.83, pp. 145-177.
- Calvet R. (2003). Le sol propriétés et fonction -tome 1 : Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces, Edition France Agricole
- Cardot C. (2002). Les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus, Génie de l'environnement, Ed ellipses. France.
- Cardot C. (2010). Les traitements de l'eau pour l'ingénieur - Procédés physico-chimiques et biologiques - Cours et problèmes résolus. 2e édition. Tachnosup.
- Cardot, C. (1999). Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques. Ellipses Edition Marketing S.A
- CASWRCB. Section 303(d) (2008): List of Water Quality Limited Segments. Environmental Protection Agency.
- Chemviron company. disponible sur : <http://www.chemviron.eu/fr>; visité le 10 mai 2017
- Chiou C. T., Peters L. J., Freed V. H. (1979). J. Environmental science and technology, 11, 475 –478,
- Chitour, C.E., (2004), Physiochimie des surfaces, Ed.OPU, Alger, p : 87-1
- Christian V. Kimberly B. Eva I. Debbis V. (2000). Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and biodegradable fraction in drinking water, Wat. pp: 3247-3257.
- Colombano S. Saada A. Guerin V. Bataillard P. Bellenfant G. Beranger S. Hube D. Blanc C. Zornig C. et Girardeau I. (2010). Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices - Rapport final BRGM-RP-58609-FR

- Conaway CH, Black FJ, Grieb TM, Roy S, Flegal AR. (2008). Mercury in the San Francisco estuary. *Rev Environ Contam Toxicol*;vol. 194:29–54.
- Couillard D. Mercier.R G., 1992. Précipitations sélectives des métaux solubilisés
- Cousin S. (1980). Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation décantation, Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle, Université Paris V, France.
- Creanga, M. (2007), Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat à l'institut national polytechnique de Toulouse. Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement.
- Crine M. (1992). Traitement des eaux chargées en métaux lourds. Situation actuelle et perspectives de développement, comm. n°23 au congrès "Industrie et environnement", Liège.
- Crump K L. Trudeau V L. (2009). Mercury-induced reproductive impairment in fish. *Environ Toxicol Chem* 28 pp:895–907.
- Dabrowski, A. Podkoscielny, P. Hubicki, Z &Barczak, M. (2005), Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, *Chemosphere*, 58, 1049-1070.
- Daines, C, Bozkaya B. (2008). Elimination de la matière organique dans les concentrats membranaires, Veolia Environnement Centre de Recherche sur l'Eau, Anjou Recherche.
- Danish M. Hashim R. Mohamad Ibrahim M N. Sulaiman O. (2013). Characterization of physically activated acacia mangium wood-Based carbon for the removal of methyl orange dye. *BioResources*, Vol. 8 (3), pp. 4323-4339.
- De Boer J.H. (1953). *The Dynamical Character of Adsorption*, Oxford University Press, Oxford.
- Degrémont. (1989). *Mémento technique de l'eau*, Technique et documentation, tome 1, p 5-25
- Dempsey B.A, Ganho RM, Omelia CR (1984) The coagulation of humic substances by means of aluminum salts. *J Am Water Works Ass* 76:141–150

- Deng L., et Shi Z. (2015). Synthesis and characterization of novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, N° 637, pp.188–196,
- Dentel S K. (1991). Coagulant control in water treatment, *Crit. Rev. Environ. Control*. 21, 1, 41-135.
- Desjardins R. (1990). *Le traitement des eaux 2^{ème} édition revue*. Édition de l'école polytechnique de Montréal.
- Di Natale, F., Erto, A., Lancia, A., Musmarra, D. (2011). Mercury adsorption on granular activated carbon in aqueous solutions containing nitrates and chlorides. *J. Hazard. Mater.* 192, 1842–1850.
- Dihang M D. (2007). *Mécanismes de coagulation et de floculation de suspensions d'argiles diluées rencontrées en traitement des eaux*. Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III. Paris.

Disponible sur : <http://hmf.enseeiht.fr/travaux/bei/beiere/book/export/html/2067>
- Djelloul C. (2014). *Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles*. Thèse de doctorat, Université de Biskra. Algérie.

Doi: 10.1016/j.jallcom.2015.03.022.

DOI: 10.1080/01490459009377894.

Doi: 10.2175/106143010X12609736966766.

Doi:10.1016/j.apgeochem.2006.09.010
- Drouet K. (2005), *Etude de l'abattement des matières organiques et des pesticides contenus dans les concentrats de nanofiltration*. AnjouRecherche
- Dubinin M.M., Radushkevich L.V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect. USSR*. No.55, pp. 331 –333.
- Duong D D. (1998). *Adsorption analysis: equilibrium and kinetics*. Series on Chemical Engineering. Imperial College Press. London.
- Ebinghaus, R., Turner, R., de Lacerda, L., Vasiliev, O., Salomons, W., 1999. *Mercury Contaminated Sites: Characterization, Risk Assessment and Remediation*.

- Edeline, F. (1998), L'épuration physico chimique des eaux (Théorie et Technologie, 4^{ème} Edition. Cebedoc.SPRI. Liège. Belgique.
- Edeline, M. F., (1992), Epuration physico-chimique des eaux, 2^{ème} édition,Ed. Cebedoc, France.
- El Azzouzi M., (1999). Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse de doctorat d'état. Faculté des Sciences Agdal, Rabat. Maroc.
- Elias Assaad. (2006), Étude du processus de coagulation-floculation du système montmonrillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition. Université du Québec à Montréal, Canada.
- Eligwe C.A., Okolue N.B., Nwambu C.O., Nwoko C.I.A., (1999). Adsorption thermodynamics and kinetics of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) on lignite. Chem. Eng. Technol, Vol.22, Issue 1, pp 45–49.
- Elovich S.Y., Larinov O.G. (1962). Theory of Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes on Solid (I) Equation of Adsorption from Solutions and the Analysis of its Simplest Form, (II) Verification of the Equation of Adsorption Isotherm from Solutions. IzvestiyaAkademiiNauk SSSR, OtdelenieKhimicheskikhNauk. N° 2, pp. 209-216.
- Emily K. Faulconer David. W Mazyck, (1016) Influence of activated carbon surface oxygen functionality on elemental mercury adsorption from aqueous solution, Journal of Environmental Chemical Engineering <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.036>
- Encyclopaedia Britannica. (2011). by Tolstoy, Leo; Hutchins, Robert Maynard; Encyclopaedia Britannica, Inc.
- Estevinho B N. Ratola N. Alves A. & Santos L. (2006). Pentachlorophenol removal from aqueous matrices by sorption with almond shell residues. J. Hazard. Mater., 137, 1175-1181.
- Ettlili N. (2008). Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en poste-combustion. Thèse de doctorat en génie des procédés et des produits, Université de Lorraine. France.
- Foo S C. Tan T C. (1998). Elements in the hair of South-east Asian islanders. Sci.Total Environ., 209: 185– 192.

- Fowler R.H. Guggenheim E.A. (1939). *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, London, pp. 431–450.
- Fraval. Sylvie. (1996). *Mise au point d'une nouvelle filière de traitement des eaux de lavage de fumées d'incinération*. Thèse de doctorat. Institut polytechnique de Lorraine. France
- Freundlich H.M.F., (1906). *Über die adsorption in losungen*. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, Vol.57U, Issue 1, pp. 385–470.
- Gao J. P., Maguhn J., Spitzauer P., J. (1998). *Water Research*, 32, pp1662-1672.
- Ghaedi M. Fathi M R. Shokrollahi A. Shajarat F. (2006). “Highly selective and sensitive preconcentration of mercury ion and determination by cold vapor atomic absorption spectroscopy”, *Anal. Lett.* Vol: 39, pp: 1171–1185.
- Gherbi N. (2008). *Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels*. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de Constantine. Algérie.
- Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974). *A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm*. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 47 (3), pp.755-765.
- Gregory J. (2005). *Particles in water. Properties and processes*. London: IWA publishing
- Gupta V., Ali I., Mohan D. (2003). *Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents*. *J. Colloid Interface Sci.* Vol.265, Issue 2, pp. 257–264.
- Hadi P., To M.H., Hui C.W., Ki Lin. C.S., McKay G.,(2015). *Aqueous Mercury Adsorption by Activated Carbons*, *Water Research*, Vol 73, pp. 37–55
- Hadi, P., Barford, J., McKay, G., (2013a). *Toxic heavy metal captures using a novel electronic waste-based material-mechanism, modeling and comparison*. *Environ. Sci.Technol.* 47, pp 8248–8255.
- Hadi, P., Barford, J., McKay, G., (2013b). *Synergistic effect in the simultaneous removal of binary cobalt–nickel heavy metals from effluents by a novel e-waste-derived material*. *Chem. Eng. J.* 228, pp 140–146.

- Hadi, P., Barford, J., McKay, G., (2013c). Electronic waste as a new precursor for adsorbent production. *SIJ Trans. Ind. Financ. Bus. Manag.* 1, pp 128–135.
- Hadi, P., Barford, J., McKay, G., (2014a). Selective toxic metal uptake using an e-waste-based novel sorbent–Single, binary and ternary systems. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, pp 332–339.
- Hadi, P., Gao, P., Barford, J.P., McKay, G., (2013d). Novel application of the nonmetallic fraction of the recycled printed circuit boards as a toxic heavy metal adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 252-253, pp 166–170.
- Hadi, P., Ning, C., Ouyang, W., Lin, C.S.K., Hui, C.-W., McKay, G., (2014b). Conversion of an aluminosilicate-based waste material to high-value efficient adsorbent. *Chem.Eng. J.* 256, pp 415–420.
- Hadi, P., To, M.-H., Hui, C.-W., Ki Lin, C.S., McKay, G., (2015b), Aqueous Mercury Adsorption by Activated Carbons, *Water Research*, *Doi: 0.1016/j.watres.2015.01.018*.
- Hadi, P., Xu, M., Ning, C., Lin, C., McKay, G., (2015a). A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 260, pp 895–906.
- Haitzer M. Aiken GR. Ryan JN. (2002). Binding of mercury(II) to dissolved organic matter: the role of the mercury-to-DOM concentration ratio. *Environ Sci Technol*;36: pp 3564–3570.
- Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T. (1966). Pore and solid-diffusion kinetics in fixedbed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fund.* Vol. 5, pp. 212-223. *Doi: 10.1021/i160018a011*
- Hamdaoui O., Naffrechoux E. (2005). *Étude des équilibres et de cinétique d'adsorption du cuivre Cu(II) sur des particules réactives dans un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté.* *Lebanese Science Journal*, Vol. 6 (1), pp. 59-68.
- 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 3^{ème} cycle, Université de Biskra.
- Hannachi A. Gharzouli R. Djellouli T Y. (2014). Gestion et valorisation des eaux usées en Algérie. *Larhyss Journal*, N°19, Septembre 2014, pp. 51-62.

- Heidmanu I. Calmano W. (2008). Removal of Zn,Cu,Ni,Ag,Cr,present in aqueous solution by aluminium electocoagulation, journal of hazardous materials 152 pp: 934-941.
- Heidmanu I. Calmano W. (2008). Removal of Zn,Cu,Ni,Ag,Cr,present in aqueous solution by aluminium electocoagulation, journal of hazardous materials 152 pp 934-941.
- Henneberry Y K. Tamara E. C. Kraus; David P. Krabbenhoft; William R. Horwath. (2015). Investigating the Temporal Effects of Metal-Based Coagulants to Remove Mercury from Solution in the Presence of Dissolved Organic Matter. *Environmental Management*. DOI 10.1007/s00267-015-0601-2.
- Henneberry Y K. Tamara E.C. Kraus J A. Fleck, David P. Krabbenhoft , Philip M. Bachand , William R. Horwath. (2011). Removal of inorganic mercury and methylmercury from surface waters following coagulation of dissolved organic matter with metal-based salts. *Science of the Total Environment* 409.pp 631–637.
- Henneberry YK, Kraus TEC, Nico PS, Horwath WR (2012) Structural stability of coprecipitated natural organic matter and ferric iron under reducing conditions. *Org Geochem* 48: pp 81–89.
- Hill T.L.(1946). Localized and mobile adsorption and adsorption, *J. Chem. Phys.* 14 (1946) 441.
- Hilson. G. (2006). Abatement of mercury pollution in the small-scale gold mining industry: restructuring the policy and research agendas, *Sci. Total Environ.* 362 .1–14.
- Ho Y S. McKay, G. (1999), Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. *Ads Sci Technol*; 16 : pp 943-955.
- Ho Y S. McKay G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, Vol.34, Issue 5, pp. 451–465.
- Ho Y.S., McKay G., (1998). Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE*, Vol 76 (Part B), pp. 332-340.
- Houas A., Bakir I., Ksibi M., Elaloui E. (1996). *J.Chim.Phys.*, 96, pp 486-497.

- Huang. C.P. (1978).Chemical interactions between inorganic and activated carbon,in: P.N.Chermisnoff, F. Ellerbusch (Eds.),Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, , pp. 281–329
- Inbaraj B.S., Sulochana N., (2006). Mercury adsorption on a carbon sorbent derived from fruit shell of Terminalia catappa. J. Hazard. Mater, Vol.133, Issues 1–3, pp. 283–290.
- Jaafarzadeh, N., Mengelizadeh ,N., Takdastan, A., Alavi, Na, HormoziNejad, M., &Moshayyedi, M.(2014).Efficiency evaluation of Zn and Ni removal throughcoagulation and flocculation process using chitosan. Jentashapir. Jornal Health. Res;5(1), P451-459
- Jannot Y. (2008). Isothermes de sorption : modèles et détermination. LEPT-ENSAM.
- Jelly M. Lurgi. (1997), Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération, information chimique n°166.
- Jin Y and Row K H. (2005). Adsorption Isotherm of Ibuprofen with Molecular Imprinted Polyme, Korean J. Chem. Eng., Vol.22, No.2, pp.264 -267
- JORA. (2009). Journal officiel de la république algérienne n°36, Décret exécutif – N°09-209 du 17 Jomada ethania 1430 correspondant au 11 Juin 2009.
- JORA. (2011). Journal officiel de la république algérienne n°34, Décret exécutif du 17 Rajab 1432 correspondant au 19 Juin.
- Kadirvelu K, Faur-Brasquet C, Le Cloirec P. (2000). Removal of Cu (II), Pb (II) and Ni (II) by adsorption onto activated carbon cloths. Langmuir; 16:8404–9.
- Kadirvelu K, Kanmani P, Senthilkumar P, Subburam V. (2004). Separation of mercury (II) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon prepared from Eichhornia. Ads Sci Technol.
- Kadirvelu K. (1998). Preparation and characterization of coir pith carbon and its utilization in the treatment of metal bearing wastewater, Bharathiar University, Coimbatore, India Ph.D. Thesis.
- Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Vennilamani, N., Pattabhi, S. (2004). Mercury (II) adsorption by activated carbon made from sago waste. Carbon N. Y. 42, pp 745–752

- Kadouche Slimane. (2013). Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, thèse de doctorat, université mouloud Mammeri, Tizi ousou
- Karickhoff S. W., Brown D. S., Scott T. A. (1997). *J. Water Research*, 13, pp241-248,
- Kenawy I M. Hafez. M A H. Ismail M A. Hashem M A. (2017). Adsorption of Cu(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II) and Zn(II) from aqueous single metal solutions by guanyl-modified cellulose, *Int. J. Biol. Macromol.* *Doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.10.017*
- Khalfaoui 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. Université Mentouri de Constantine. Algérie.
- Kiselev A.V. (1958). Vapor adsorption in the formation of adsorbate molecule complexes on the surface, *Kolloid Zhur* 20. 338–348
- Knappe D R U. Snoeyink V L. (1995). Predicting the removal of atrazine by powdered and granular activated carbon. Rapport Final pour la Compagnie Générale des Eaux, 229 p.
- Knocke W R. and Hemphill L H. (1981) Mercury (II) sorption by waste rubber. *War. Res.* 15, 275-282.
- Krou, N.J. (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX
- Kumar P. Sudha S. Chand S. Srivastava V C. (2010). Phosphate removal from aqueous solution using Coir-Pith activated carbon. *Separation Science and Technology*, N° 45, pp. 1463-1470. *Doi:10.1080/01496395.2010.485604*
- Kurniawan T A. Chan G Y S. Lo W H. (2006). Babel S., Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal* 118 pp 83-98.
- Labre J. Loret J F. et Schlosser O. (2006). Les eaux continentales. Académie des sciences.
- Lagergren S. Svenska B.K. (1898). Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens," Handlingar*, Vol. 24, No. 4, pp. 1-39.

- Lamborg CH, Tseng CM, Fitzgerald WF, Balcom PH, Hammer schmidt CR.(2003). Determination of the mercury complexation characteristics of dissolved organic matter in natural waters with “reducible Hg” titrations. *Environ Sci Technol*; 37:3316–3322.
- 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*
- Larakeb M. (2015). Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation, Thèse de doctorat LMD en hydraulique urbaine, université de Biskra, Algérie.
- Laurette, S., (2004), Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d’analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat ; université de Limoge. France.
- Lauwerys Robert. Vincent Haufroid. Perrine Hoet. Dominique Lison. (2007). *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, 5e édition, Masson.
- Leblanc F. (2012). *Techniques de l’eau*, 12 p.
- Lemaire F. (2004). Adsorption sélective et diffusion de paraffines linéaires et branchées en C6 sur la zéolithe ZSM-5. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne. France.
- Lewis A. E. (2010). Review of metal sulphide precipitation, *Hydrometallurgy* 104. Pp 222-234.
- Limei C. Xiaoyao G. Qin W. Yaoguang W. Liang G. Lianguo Y. Tao Y. Bin D. (2015). Removal of mercury and methylene blue from aqueous solution by xanthate functionalized magnetic graphene oxide: Sorption kinetic and uptake mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* 439. pp 112–120
- Limousin G. Gaudet J P. Charlet L. Szenkenect S. Barthes V. Krimissa M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Journal of Applied Geochemistry*. Vol. 22, pp. 249–275
- Liu, M., Hou, L.-A., Xi, B., Zhao, Y., Xia, X., (2013) . Synthesis, characterization, and mercury adsorption properties of hybrid mesoporous aluminosilicate sieve prepared with fly ash. *Appl. Surf. Sci.* 273, pp 706–716.

- Lopes C.B., Otero M., Lin Z., Silva C.M., Pereira E., Rocha J., Duarte A.C., (2010). Effect of pH and temperature on Hg²⁺ water decontamination using ETS-4 tianosilicate. *J. Hazard. Mater*, Vol.175, Issues 1-3, pp. 439–444
- Low M J D. (1960). Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. *Chem. Rev.* N° 60, pp. 267–312, *Doi: 10.1021/cr60205a003*
- Ma X. Subramanian K S. Chakrabarti C L. Guo R. Subramanian K S. Chakrabarti C C L. Guo R. Cheng J. Lu Y. and Picketing W. F. (1992). Removal of trace mercury (II) from drinking water: sorption by granular activated carbon. *J. envir. Sci. Hlth A27*, 1389-1404.
- 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. Mémoire de magister, université de Biskra.
- Mcfadden F., Benefield L , Reed R.B.,1985. Nickel removal from nickel plating wastewater using iron, carbonate, and polymers for précipitation and coprecipitation. Dans "40rd Proc. Ind. Waste Conf.(Purduey, Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 417-429
- Mechrafi.E. (2002). Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat. université Mohammed V. Rabat. Maroc.
- Mekaoui M. (2001). Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse de doctorat. université Mohammed V. Rabat. Maroc
- Mergler D. Anderson HA. Chan LHM. Mahaffey KR. Murray M. Sakamoto M. Stern AH. (2007). Methylmercury exposure and health effects in humans: a worldwide concern. *Ambio* 36 pp 3–11.
- Missaoui M M. (2018). 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 LMD. université de Biskra, Algérie.
- Mohan, D., Gupta, V.K., Srivastava, S.K., Chander, S. (2001). Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 177, pp 169–181.

- Mottot Y. (2000). Coagulants et Floculants, 279^{ème} conférence de l'Université de tous les savoirs
- N'guessan Joachim Krou. (2010) .Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Toulouse Thèse de doctorat. France.
- Nabais, J.V., Carrott, P.J.M., Carrott, M.M.L.R., Belchior, M., Boavida, D., Dially, T., Gulyurtlu, I. (2006) . Mercury removal from aqueous solution and flue gas by adsorption on activated carbon fibres. *Appl. Surf. Sci.* 252, pp 6046–6052
- Nadji D. (1998). Colmatage d'un milieu modèle par une suspension d'argile: application au colmatage des chaussées poreuses', *Matériaux et structures Ecole nationale des Ponts et Chaussées*, France.
- Namasivayam C., Periasamy K., Division E.C., Nadu T., (1993). Bicarbonate-treated peanut hull carbon for mercury (II) removal from aqueous solution. *Water Res.*, Vol.27, Issue 11, pp.1663–1668.
- Namasivayam C., Radhika R., Suba S., (2001). Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. *Waste Manag.*, Vol. 21, Issue 4, pp.381–387
- Netzer A. Wilkinson P., Beszedits S. (1974). Removal of trace metals from wastewater by treatment with lime and discarded automotive tires. *Wat. Pollut. Res.J. Can.*, 9, pp 62-66.
- Nicolas K. (2010). Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyses dans l'eau. Thèse de doctorat science en chimie organique et macromoléculaire. Université d'Artois. France
- Nriagu J O. Pacyna J M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, pp 134–139.
- O.M.S (2017). Directives de qualité pour l'eau de boisson: Quatrième édition intégrant le premier additif. 8. Aspects chimiques. Geneva
- O.M.S. (2004). Guidelines for drinking-water quality, third edition, Volume 1–Recommendation, Geneva.

- Oliveira T.F. (2011). Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat. université d'Orleans. France.
- Omlin J. Chesaux L. (2010). Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suisse.
- Ouakouak, A.(2017). Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux. Thèse de doctorat, université de Biskra.
- Oubagaranadin JU. Sathyamurthy N. Murthy Z.V. (2007). Evaluation of Fuller's earth for the adsorption of mercury from aqueous solutions: comparative study with activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 142. pp165–174.
- Ozcan A.S., Erdem B., et Ozcan. A. (2005). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, N° 266, 73– 81. *Doi:10.1016/j.colsurfa.2005.06.001*
- Perrat C. (2001). Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. Mémoire de DEA .
- Pussemier L J. (1978). *Revue de l'agriculture*, 31, pp 405-411,
- Rachidi.M.H. (1994). Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA.
- Rahni M. (1994), Coagulation-floculation de quelques composés organiques par le fer ferreux en milieu aqueux : Etude de mécanismes et comparaison avec l'adsorption, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
- Ramachandran P., Vairamuthu R., Ponnusamy S. (2011). Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of reactive organe 16 on activated carbon derived from *Ananascomosus* (L) Carbon. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, Vol. 6 (11), pp.15-26.
- Ramadan H. Ghanem A. El-Rassy H. (2010). Mercury removal from aqueous solutions using silica, polyacrylamide and hybrid silica–polyacrylamide aerogels. *Chem. Eng. J.* 159, pp 107–115

- Ranganathan, K., 2003. Adsorption of Hg (II) ions from aqueous chloride solutions using powdered activated carbons. *Carbon N. Y.* 41, pp 1087–1092.
- Rao M.M., Reddy D.H.K.K., Venkateswarlu P., Seshaiiah K., (2009). Removal of mercury from aqueous solutions using activated carbon prepared from agricultural by-product/waste. *J. Environ. Manage*, Vol.90, Issue 1, pp.634–643
- Ravichandran M. (2004). Interactions between mercury and dissolved organic matter-a review. *Chemosphere*;55 pp:319–31
- Raymond D. Letterman Mojdeh Tabatabaie and Ray S. Ames Jr. (1979). The Effect of the Bicarbonate Ion Concentration on Flocculation With Aluminum Sulfate. *Journal (American Water Works Association)*, Vol. 71, No. 8, Health and the Water Factor pp. 467-472
- Rémi Boidin. (2013). Etude des propriétés de conduction et structurales des verres du système HglAgS-AsS : application en tant que capteur chimique. Université du Littoral Côte d'Opale.
- Rezeg A. (2004). Elimination d'acides organiques hydroxylés et carboxylés par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Mémoire de Magistère en sciences hydrauliques, université de Biskra, Algérie
- Rezeg A. Achour S. (2009). Mécanismes d'élimination d'acides organiques aromatiques par le sulfate d'aluminium et effet de la minéralisation. *Courrier du savoir*, université de Biskra, N°9, pp 25-33.
- Rizzuti A M. Ellis F L.Cosme L W. (2015). Biosorption of Mercury from Dilute Aqueous Solutions Using Soybean Hulls and Rice Hulls. *Waste Biomass Valor* 6:561–568. DOI 10.1007/s12649-015-9391-2
- Robert, L. (1989). Opérations unitaires, Adsorption. *Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques*, J 2730-2731.
- Rodier, J. (2009), l'analyse de l'eau. 9ème édition, Ed. Dunod. Paris.
- Ruthven D.M. (1984), Principles of adsorption and adsorption process, Ed.j.Wiley., New York.
- Santé canada (2009), Le mercure et la santé humaine.
- Schor HHR et Teixeira E L. (1994). The fundamental rotational-vibrational band of CO and NO- *J.Chem. Ed.*, 71 pp 771-774.

- Schuster PF. Shanley JB. Marvin-Dipasquale M. Reddy M M. Aiken GR. Roth DA. (2008). Mercury and organic carbon dynamics during runoff episodes from a northeastern USA watershed. *Water Air Soil Pollut*; 187: pp 89-108.
- Sen K. A.K. De, (1987). Adsorption of mercury (II) by cool fly ash, *Water Res.* 21. pp 885–888.
- Senesi N., (1992). *J. The science of the total environment*, 123-124, 63-76,
- Serpone N, Borgarello E, Pelizzeti E. (1988). In: Schiavello E, editor. *Photocatalysis and environment*. The Netherlands: Kluwer Academic;. p. 57.
- Shokrollahi A. Ghaedi M. Shamsipur M. (2009). “Highly selective transport of mercury (II) ion through a bulk liquid membrane”, *Quim. Nova Vol: 32* ,pg: 153–157.
- Sigg L. Behra Ph. Stumm W. (2014). *Chimie des milieux aquatiques*. 5ème édition, Dunod, Paris, p. 331).
- Slasli, M. A., (2002), *Modélisation de l’adsorption par les charbons microporeux : Approche théorique et expérimentale*; université de Neuchatel.
- Slejko E. L. and Dekker M. (1985). *Adsorption Technology; A step by step approach to process avaluation and application* (Chap 2, P 37) Ed M. Dekker, New York.
- Smiciklas I D. Milonjic S K. Pfendt P. Raicevic S. (2000). The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite. *Separation and Purification Technology* 18 (3), pp 185–194
- Somerset V. Petrik L. Iwuoha E. (2008). Alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites 3: the removal of mercury and lead ions from wastewater. *J. Environ. Manage.* 87, pp 125–31.
- Song Y. Y. (1990) *Coordination Chemistry*; Chengdu University of Science and Technology Press: Chengdu, China, pp 123–131.
- Sreedhar M K. A.Madhukumar. T S.Anirudhan. (1999). Evaluation of an adsorbent prepared by treating coconut husk with polysulphide for the removal of mercury from wastewater, *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 6. Pp 279–285.
- Srivastava S.K. R. Tyagi, N. Pant. (1989). Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants, *Water Res.* 23. Pp 1161–1165.

- Stumm W. Lee G.F. (1960). The chemistry of aqueous iron, *Schweiz. Z. Hydrol.*, 22, pp 295- 319.
- Stumm W. Morgan J J. (1962). Chemical aspects of coagulation, *J. Am. Water Works Ass.*, Vol.54, N°8, pp 971-994.
- Stumm W. O'melia C.R. (1968) Stoichiometry of Coagulation, *Jour. AWWA*, May, S14-539.
- Stumm W., Morgan J.J. (1981), *Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters-* A Wiley Interscience Publication, New York, 780p
- Sun L M. Meunier F. (2003). Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730-1, pp.1-16.
- Sunderland Elsie. Chmura M. U Gail L. (2000). An inventory of historical mercury emissions in Maritime Canada: implications for present and future contamination; *The Science of the Total Environment*, Vol.256, Issue 1, pp.39-57.
- Syndicat général des Industries de matériel et procédés pour les Traitements de Surfaces (SITS) et Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse (1998) - Traitements de surface Epuraton des eaux, 287 p.
- Takagai Y. Shibata A. Kiyokawa S. Takase T. (2011). Synthesis and evaluation of different thio-modified cellulose resins for the removal of mercury (II) ion from highly acidic aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 353, pp 593-597.
- Taleb S. (2005). La Confrontation des normes algériennes des eaux potables aux directives de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Congrès international sous le thème : De l'eau pour le développement durable dans le bassin méditerranéen, 21-22-23 Mai 2005 à Alger
- Tardat-Henry M. Beaudry J P. (1984). *Chimie des eaux*, Ed. Le griffon d'Argile INC, Canada
- Temkin M I. Pyzhev V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim. USSR*. N° 12, pp. 217-222.

- Thomassin J F. Touzé S. avec la collaboration de Baranger Ph. (2003) – Le mercure et ses composés. Comportement dans les sols, les eaux et les boues de sédiments. BRGM/RP-51890-FR, 119 pp 4-5.
- Trachi Mahmoud. Nassima Bourfi. Salem Benamara. Hassina Gougam. (2014). Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 2014 18(4), pp 492-502
- Tuzen Mustafa. Ahmet Sari. Durali Mendil. Mustafa Soylak. (2009). Biosorptive removal of mercury(II) from aqueous solution using lichen(*Xanthoparmelia conspersa*) biomass: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* 169 pp 263–270
- Unuabonah E I. Adebawale KO. Olu-Owolabi B I. (2007). Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 144, pp. 386–395
- USEPA. (1999). National recommended water quality criteria—correction. Washington, D.C.: US Environmental Protection Agency, Office of Water; April. 822-Z-99-001.
- Valix M. Cheung W H. and McKay G. (2004). Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. *Chemosphere*, 56(5): p. 493-501.
- Valix M. Cheung W.H. and McKay G. (2006). Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye. *Langmuir*, 2006. 22(10): p. 4574-82
- Van Benschoten J E. Edzwald J K. (1990). Chemical aspects of coagulation using aluminum salts. ii. Coagulation of fulvic acids using alum and polyaluminum chloride, *Wat. Res.*, 24, 12, 1527-1535.
- Vigouret J. (1985). Le potentiel Zêta et son application dans le domaine de l'eau potable, *TSM*, 1985, pp : 91,95.
- Wahi R. Ngaini Z. Jok V.U. (2009). Removal of Mercury, Lead and Copper from Aqueous Solution by Activated Carbon of Palm Oil Empty Fruit Bunch *World Applied Sciences Journal* 5, pp.84–91.

- Weber W G. Smith E H. (1987), Simulation and models for adsorption process, Environ. Sci. Technol., 11, pp 1040-1050.
- Weber W J. et Morris J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng, N° 89, pp. 31–60.
- Weber W J. Vanvielt. (1980). Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor, 1, 15.
- Wood M. Cooke J. Morris P. Louis S. (2010). Amendments to the water quality control plan for the Sacramento and San Joaquin river basins for the control of methylmercury and total mercury in the Sacramento–San Joaquin Delta estuary. Rancho Cordova, CA.
- Worch E. (2012). Adsorption Technology in Water Treatment. Fundamentals, Processes and Modeling, Edition Hubert & Co. GmbH & Co. KG, Gottingen, Germany.
- Xu M. Hadi P. Chen G. McKay G. (2014). Removal of cadmium ions from wastewater using innovative electronic waste-derived material. J. Hazard. Mater. 273, pp 118–123.
- Xu Min. Chang Qing. Chen Jinjin. (2006). Study on the Treatment of Wastewater Containing Mercury by Macromolecular Heavy Metal Flocculant Mercaptoacetyl Polyethyleneimine. Water Environment Research, Volume 82, Number 9.
- Yadav D. Kapur M. Kumar P. Mondal M K. (2015). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. Process Safety and Environmental Protection, N° 94, pp.402-409. Doi : 10.1016/j.psep.2014.09.005
- Yardim M F. Budinova T. Ekinici E. Petrov N. Razvigorova M. Minkova V. (2003). Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural, Chemosphere 52. pp 835–841
- Youcef L. Achour S. (2005). Elimination des phosphates par des procédés physico-chimiques. Larhyss Journal, n° 04, pp.129-140
- Zabihi M. Ahmadpour A. Haghighi Asl. (2009). Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell. J. Hazard. Mater. Vol.174, Issues 1-3, pp.251–256

- Zabihi M. Haghghi Asl A. Ahmadpour A. (2010). Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell. *J. Hazard. Mater*, Vol.174, Issues 1-3, pp.251–256.
- Zangué A H. (2012). Adsorption des métaux lourds des eaux usées par les argiles alluviales de l'extrême-nord Cameroun. Thèse de doctorat. Université de Lorraine. France.
- Zhang F S. Nriagu J O. Itoh H. (2004). Photocatalytic removal and recovery of mercury from water using TiO₂-modified sewage sludge carbon, *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 164, pp 223–228.
- Zhang F S. Nriagu J O. Itoh H. (2005). Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Res.* 39, pp 389–95.
- Ziati M. (2012), Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement. Thèse de doctorat, université d'Annaba. Algérie.
- Zongo I. Leclerc JP. Maiga HA. Wéthé J. Lopicque F. (2009). Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes. *Separation and purification technology Elsevier.* 66(1). pp: 159-166. Doi: 10.1016/j.seppur.2008.11.012.

Autres :

- Extraits du dossier « Le mercure », *Géochronique* N° 93, mars 2005.
- « Mercure et composés minéraux », Fiche toxicologique no 55, INRS, 1997
- CNRS « Prévention du risque chimique - Mercure, cycle et toxicité ». [consulter le 16 avril 2017]. Disponible sur: <http://www.prc.cnrs-gif.fr/spip.php?rubrique42>.
- Revue Ecomine, BRGM, mai 2005.