

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



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

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

Doctorat en Sciences en : Hydraulique

Spécialité (Option) : Sciences Hydrauliques

**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**

Présentée par :

Djamel AMIMEUR

Soutenue publiquement le :13/05/2018

Devant le jury composé de :

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

Remerciements

Le présent travail a été effectué au sein de l'équipe de qualité et traitement des eaux, Laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (**LARHYSS**) à la Faculté des Sciences et de la technologie de l'Université Mohamed Khider de Biskra. Je tiens à remercier tous les membres de cette équipe pour l'intérêt qu'ils ont manifesté au cours de la réalisation de ce travail.

Je remercie chaleureusement, Mademoiselle **Saâdia GUERGAZI**, Directrice de thèse et Professeur d'enseignement supérieur à la faculté des sciences et de la technologie d'université Mohamed Khider-Biskra, sans qui, je ne serais pas là aujourd'hui, elle a su me faire découvrir le plaisir et la patience nécessaire dans la recherche, elle a été présente dans mes débuts incertains, dans les moments de découragements où le doute s'installe, elle a su gérer mon stress sans jamais me faire part du sien. Qu'elle veuille accepter l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a accordé à mes travaux de recherche et l'entière confiance dont elle a fait preuve à mon égard. Elle restera pour moi un modèle de rigueur scientifique et un exemple d'intégrité.

Je tiens à remercier le Professeur **Bachir ACHOUR** et le Professeur **Samia ACHOUR**, de m'avoir accueilli et permis de mener mes recherches dans le laboratoire (**LARHYSS**), ainsi que d'assurer la direction scientifique du sujet et l'encouragement tout au long de ce travail. Je tiens à remercier vivement Madame **Leïla YUCEF**, Professeur à l'université de Biskra pour l'honneur qu'elle me fait en présidant le jury de soutenance de ce mémoire.

Je suis très reconnaissant à Messieurs, **Sofiane SAGGAI**, Maître de Conférences à l'université de Ouargla (Algérie) et **Fateh SEKIOU**, Maître de Conférences à l'université Oum El Bouaghi (Algérie) pour l'honneur qu'ils m'ont fait et l'intérêt qu'ils ont manifesté en acceptant de participer au jury de cette thèse.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Je dédie cette thèse à

Mon Père

Ma Mère

Mes Frères (Farid, Nabil, Abdou et Nacim)

Mes Sœurs (Kahina et Noria).

Très Chère Souria

Mes très chers Amis Ghilas

Nacer

Loucif

Ferhat

Mazigh

Khaled

A tous les amis de près ou de loin.

RESUME

L'objectif de ce travail est de tester les performances des procédés d'adsorption sur charbon actif en poudre et en grains et de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium dans l'élimination du plomb en solutions synthétiques d'eau distillée et en eaux minéralisées. Il s'agit d'une eau de Guedila, faiblement minéralisée et une eau de robinet fortement minéralisée.

Pour le procédé d'adsorption nos résultats ont montré que l'équilibre est plus au moins lent, il oscille entre 2 à 3 heures pour le charbon actif en poudre et de 2 à 4 heures pour le charbon actif en grains. Les bons rendements sont obtenus par l'eau de Guedila faiblement minéralisée. Dans cette étape, nos résultats montrent d'une part, que la diffusion intraparticulaire a bien marqué la présence des deux étapes distinctes ; une étape rapide suivie par une autre lente. D'autre part, le modèle pseudo deuxième ordre est le plus applicable aussi bien pour l'eau distillée que pour les eaux minéralisées. Le procédé est plus efficace à pH basique. Le processus d'adsorption du plomb sur charbon actif est influencé par la valeur de la concentration initiale de plomb. La quantité adsorbée par unité de masse (Q_e mg/g) s'accroît avec l'augmentation de la concentration initiale du plomb aussi bien pour le charbon actif en poudre que pour celui en grains et dans les différents milieux de dilution testés. Par application des modèles de Langmuir et de Freundlich on a enregistré que le phénomène d'adsorption que nous avons adopté obéi bien à ces deux lois.

Pour le procédé de la coagulation floculation, la bonne élimination du plomb est obtenue pour une dose de 40 mg/l du sulfate d'aluminium et que les bons rendements sont marqués par l'eau de robinet fortement minéralisée. Les très bons rendements sont obtenus aux pH supérieurs à 6. La variation de la teneur initiale en plomb a induit deux phénomènes antagonistes. L'utilisation du charbon actif en poudre comme adjuvant de coagulation a enregistré une amélioration très importante dans l'élimination du plomb. Mais, le résiduel du plomb dépasse toujours les normes recommandées par les organismes.

La comparaison entre l'efficacité du traitement par adsorption et par coagulation-floculation a montré que l'adsorption est plus performante que la coagulation-floculation

Mots Clés : Adsorption, coagulation-floculation, plomb, Charbon actif en poudre, charbon actif en grains, sulfate d'aluminium.

ABSTRACT:

The objective of this study is to test the performance of adsorption processes on powdered and granular activated carbon and coagulation-flocculation with aluminum sulfate, in the removal of lead in synthetic solutions of distilled water and water mineralized. It is a water of Guedila, weakly mineralized and a highly mineralized tap water.

For the adsorption process our results have shown that the equilibrium is more or less slow, it oscillates between 2 to 3 hours for activated carbon powder and 2 to 4 hours for granular activated carbon. The good yields are obtained by the water of Guedila weakly mineralized. In this step, our results show, on one hand, that intra-particle diffusion clearly marked the presence of two distinct stages; a quick step followed by slow one. On the other hand, the pseudo second-order model is the most applicable for both distilled and mineralized water. The process is more efficient at basic pH. The activated carbon adsorption process of lead is influenced by the value of the initial lead concentration. The amount adsorbed per unit of mass (Q_e mg/g) increases with the increase of the initial concentration of lead for both powdered and granular activated carbon in the different dilution tested media. By applying the Langmuir and Freundlich models, it has been recorded that the adsorption phenomenon we adopted obeys well with these two laws.

For the flocculation coagulation process, the good removal of lead is obtained for a dose of 40 mg/l of aluminum sulfate and the good yields are marked by the highly mineralized tap water. The best yields are obtained at pH higher than 6. The variation of the initial lead content induced two antagonistic phenomena. The use of powdered activated carbon as a coagulation aid has shown a very important improvement in the elimination of lead. But, the residual lead still exceeds the standards recommended by the organizations.

The comparison between the effectiveness of the adsorption and coagulation-flocculation treatment has shown that the adsorption is more efficient than the coagulation-flocculation

Key words: adsorption, coagulation-flocculation, lead, powdered activated carbon, granular activated carbon, aluminum sulfate.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة آلية الامتزاز على الكربون المنشط المسحوق والحبيبي وآلية التخرن والتكتل مع كبريتات الألمنيوم في إزالة الرصاص من المحاليل الاصطناعية للمياه المقطرة والمياه المعدنية. هذه المياه عبارة عن مياه قديلة قليلة التمعن ومياه الصنبور ذات تمعدن العالي.

بالنسبة لعملية الامتزاز أظهرت نتائجنا أن التوازن يتم التوصل إليه خلال زمن أكثر أو أقل بطيء، فإنه يتراوح ما بين 2 إلى 3 ساعات لمسحوق الكربون المنشط ومن 2 إلى 4 ساعات لكربون المنشط الحبيبي.

المردودية الجيدة تم الحصول اليها في المياه قديلة قليلة التمعن. في هذه المرحلة أظهرت نتائجنا من ناحية أن الانتثار داخل الجسيمات تميز بوضوح وجود مرحلتين، مرحلة سريعة تليها مرحلة بطيئة. من ناحية أخرى النموذج الزائف من الدرجة الثانية هو أكثر قابلية على كل من المياه المقطرة والمياه المعدنية.

الآلية الأكثر كفاءة كانت في وسط قاعدي وعند pH يفوق 6. إلا أن عملية الامتزاز الرصاص على الكربون النشط تتأثر بالقيمة الأولية لتركيز الرصاص. تزداد الكمية الممتصة لكل وحدة كتلية (Qe mg/g) مع زيادة التراكيز الأولية للرصاص لكل من الكربون المنشط المسحوق والحبيبي، في مختلف الأوساط المائية المختبرة. بتطبيق نماذج لانغموير وفريندليتش نستنتج أن ظاهرة الامتزاز اعتمدت على هذين القانونين بشكل جيد.

بالنسبة لعملية التخرن والتكتل، النتيجة الجيدة للتخلص من الرصاص هي عند مقدار 40 ملغ /ل من كبريتات الألمنيوم وأن المردود العالي ظهر في المياه الصنبور ذات تمعدن قوي. تم الحصول على فعالية الجيدة لعملية التخرن والتكتل في الدرجة حموضة أكثر من 6 درجة.

تغير التراكيز المبدئية للرصاص تسبب في حدوث ظاهرتين متعاكستين للإزالة الرصاص. وقد أظهر استخدام الكربون المنشط المسحوق كإضافة لعملية التخرن إلى تسجيل تحسن مهم في التخلص من الرصاص، لكن الرصاص المتبقي لا يزال يتجاوز المعايير الموصي بها من طرف المنظمات العالمية.

واستنتجنا من المقارنة بين كفاءة المعالجة بعملية الامتزاز وعملية التخرن والتكتل أن عملية الامتزاز هي الآلية الأكثر نجاعة من عملية التخرن والتكتل.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، التخرن والتكتل، الرصاص، الكربون المنشط المسحوق والحبيبي، كبريتات الألمنيوم

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
----------------------------	----

Partie I: Etude bibliographique

Chapitre I : Etat de connaissance sur le plomb

I.1 Introduction.....	04
I.2 Les sources du plomb dans l'environnement.....	04
I.2.1. Les sources naturelles.....	05
I.2.2 Les sources anthropiques.....	06
I.3. Caractéristiques générales et propriétés du plomb.....	06
I.3.1. Caractéristiques générales.....	06
I.3.2. Propriétés physico-chimiques du plomb.....	07
I.3.2.1. Propriétés physiques.....	07
I.3.2.2. Propriétés chimiques.....	07
I.3.3 Spéciation du plomb en phase aqueuse.....	08
I.4. Plomb dans l'environnement et dans l'eau potable.....	09
I.4.1. Plomb dans l'environnement.....	09
I.4. 2.Plomb dans l'eau potable.....	10
I.5. Toxicité du plomb sur la santé.....	11
I.6.Problèmes posés par le plomb dans les pays en développement.....	13
I.7.Pollution des eaux algériennes par le plomb	13
I.8. Règlements et recommandations.....	19
I.9. Conclusion.....	20

Chapitre II : Généralités sur les procédés d'adsorption et de la coagulation-floculation

II.1. Introduction.....	21
II.2. Généralités sur les procédés d'adsorption et de la coagulation-floculation.....	22
II.2.1. Procédé d'adsorption.....	22
II.2.1. 1. Types d'adsorption	22

II.2.1.2. Nature du mode d'adsorption.....	24
II.2.1.3. Mécanismes d'adsorption.....	24
II .2.1.4. Cinétique d'adsorption.....	25
II .2.1.4.1. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	26
II .2.1.4.2. Modèle pseudo-premier ordre.....	27
II .2.1.4.3. Modèle pseudo-second ordre.....	28
II.2.1.5. Isotherme d'adsorption.....	29
II.2.1.5.1. Isotherme de Langmuir.....	31
II.2.1.5.2. Isotherme de Freundlich.....	32
II.2.1.6. Facteurs influençant l'adsorption.....	33
a) Propriétés de l'adsorbat.....	33
b) Propriétés de l'adsorbant.....	34
II.2.1.7. Utilisation des charbons actifs.....	34
II.2.1.8. Types des charbons actifs.....	35
II.2.1.9. Mise des travaux de recherches réalisés pour l'élimination du plomb par adsorption sur charbon actif.....	36
II.2.2. Procédé de coagulation-floculation	38
II.2.2.1. Théorie de la double couche.....	39
II.2.2.2. Mécanismes de la coagulation floculation	40
II .2.2.3. Paramètres liés à la coagulation-floculation	41
a) Influence du pH.....	42
b) Influence de la dose de coagulant.....	43
c) Influence de la température.....	43
d) Influence de la turbidité.....	44
e) Influence des conditions de mélange.....	44
f) Influence des sels dissous.....	44
II.2.2.4. Principaux coagulants.....	44
II.2.2.5. Paramètres liés aux choix des réactifs et détermination des taux de traitement.....	46
II.2.2. 5.1 Paramètres liés aux choix du coagulant.....	46
II.2.2.5.2. Paramètres liés à la détermination du taux optimum.....	47
II.2.2.6. Les adjuvants de la coagulation floculation.....	47
II.2.2.7. Généralités sur le coagulant à base d'Aluminium.....	47
II.2.2.8.Comportement des métaux lourds dans les filières de traitement.....	49

II.2.2.9.Travaux réalisés sur l'élimination du plomb par coagulation- floculation.....	50
II.3.Conclusion.....	52

Partie III : Etude expérimentale

Chapitre I : Méthodologie expérimentale

I.1.Introduction.....	54
I.2 Solution mère de Plomb.....	54
I.3. Milieux de dilution.....	54
I.4. Dosage du plomb et les paramètres physico-chimiques des échantillons d'eaux testées.....	55
I.4.1. Dosage du plomb.....	55
I.4.2. Dosage des paramètres physico-chimiques des échantillons d'eaux testées.....	57
I.5. Essais d'adsorption	60
I.5.1. Caractéristique des adsorbants utilisés	60
I.5.2. Description des essais d'adsorption	61
I.6. Essai de la coagulation-floculation (Méthodes de Jat-test).....	62
I.6.1. Coagulant utilisé.....	62
I.6.2.Principe de la méthode de JAR TEST	62
I.6.3. Paramètres testés.....	63
I.6.4. Protocole suivi pour les essais de coagulation-floculation.....	63
I.7. Conclusion.....	64

Chapitre II : Résultats des essais d'adsorption du plomb sur charbon actif

II .1 Introduction.....	65
II .2. Résultats et discussion	65
II .2.1. Cinétique d’adsorption.....	65
II .2.1.1. Effet du temps d’agitation	65
II .2.1.2. Etude de la cinétique.....	68
II .2.1.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren).....	68
II .2.1.2.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	70
II.2.1.3. Mécanisme d’adsorption	72
II.2.2. Effet de la variation des paramètres réactionnels	75
II.2.2.1. Effet de la variation du pH.....	75
II.2.2.2. Effet de la variation de la teneur initiale du plomb.....	77
II.2.2.3. Effet de la variation de la masse d’adsorbant sur l’élimination du plomb dans les eaux testées	82
II.2.2.4. Étude de l’équilibre d’adsorption	84
II.2.2.4.1 Isotherme expérimentale d’adsorption du plomb.....	84
II.2.2.4.2. Modèles de l’isotherme d’adsorption	86
<i>a) modèle de Freundlich</i>	86
<i>b) Modèle de Langmuir.....</i>	87
II.3. Conclusion	91

Chapitre III : Résultats des essais d’élimination du plomb par coagulation-floculation

III.1 Introduction.....	93
III.2. Détermination de la dose optimum de coagulant.....	93
III.3. Effet du pH de traitement.....	97
III.4. Effet de la variation de la teneur initiale en plomb.....	99
III.5. Effet de la présence d'un adjuvant de coagulation - floculation.....	101
III.6. Étude de l'équilibre d'adsorption du plomb dans les différents milieux de dilution.....	103
III.6.1. Isotherme expérimentale d'adsorption du plomb.....	103
III.6.2. Application des modèles de Langmuir et de Freundlich.....	105
III.7. Comparaison entre l'élimination du plomb par adsorption et par coagulation floculation...	108
III.8. Conclusion.....	110
CONCLUSION GENERALE.....	112
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	118

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre des tableaux	Page
1	Emissions atmosphériques naturelles de plomb.	5
2	Principales propriétés physico-chimiques du plomb.	8
3	Variation des concentrations du plomb (février-décembre 1999).	14
4	Résultats d'analyse physico-chimiques et bactériologiques des eaux souterraines dans la ville de Tiaret.	15
5	Concentrations moyennes en plomb contenues dans les eaux des sites retenus.	17
6	Concentration en Pb dans les eaux de surface du bassin versant d'oued Kebir.	18
7	Différences entre adsorption chimique et adsorption physique.	24
8	Avantages et inconvénients de divers coagulants chimiques.	46
9	Normes exigées pour la concentration de l'aluminium dans l'eau traitée.	49
10	Caractéristiques physico-chimiques des eaux testées.	55
11	Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du plomb.	57
12	Paramètres et méthodes de dosage des paramètres physico-chimiques des eaux testées.	58
13	Caractéristiques et conditions d'utilisation des électrodes combinées pour les éléments Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^- .	58
14	Rendement maxima, capacité maximale d'adsorption et temps d'équilibre dans les différents milieux de dilutions	67
15	Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du plomb sur CAP et CAG dans les différents milieux de dilution.	70
16	Paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du plomb sur CAP et CAG dans les différents milieux de dilution.	72
17	Paramètres du modèle de la diffusion intra-particule de l'adsorption du plomb sur charbon actif dans les différents milieux de dilution.	74
18	Evolution du rendement d'élimination du plomb (R(%)) et du pH final de traitement pour des concentrations initiales variables en plomb dans les différents milieux de dilutions testés après adsorption sur charbon actif en poudre.	79
19	Evolution du rendement d'élimination du plomb (R(%)) et du pH final de traitement pour des concentrations initiales variables en plomb dans les différents milieux de dilutions testés après adsorption sur charbon actif en grains.	80
20	Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir du plomb dans les différents milieux de dilutions testés.	90
21	pH et teneurs en aluminium résiduel pour l'élimination de plomb en fonction de leur teneur initiale.	100
22	Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de plomb dans les différents milieux de dilutions testées.	107

LISTE DES FIGURES

N°	Titre des figures	Page
1	Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH.	9
2	a) Dépôts de Pb dans l'épiphyse du poignet (fléchettes) qui produisent une opacité très importante comme celle de l'os cortical. b) Œdème cérébral par empoisonnement au Pb. Les circonvolutions se trouvent aplaties et élargies par rapport à un cerveau ordinaire.	12
3	Carte de concentration en Plomb (Pb) en mg/l de l'Oued Djendjen	16
4	Evolution de la teneur en Plomb de la nappe alluvionnaire dans l'espace selon la direction NE-SW.	19
5	Phénomène d'adsorption.	22
6	Schéma de l'adsorption physique.	23
7	Etapes du mécanisme de transport de l'adsorbat lors de son adsorption.	25
8	Isotherme type 1.	30
9	Isotherme type 2.	30
10	Isotherme type 3.	30
11	Isotherme type 4.	31
12	Isotherme type 5.	31
13	Allure d'une isotherme de Freundlich.	33
14	Distribution ionique autour d'une particule colloïdale (d'après le modèle de Gouy-Chapman-Stern).	40
15	Devenir de l'aluminium à travers les différents processus de coagulation-floculation.	41
16	Solubilité des espèces d'aluminium (et de l'aluminium total, Alt) en fonction du pH.	48
17	Appareillage utilisé pour le dosage du plomb dans les échantillons d'eau.	56
18	courbe d'étalonnage de la mesure des ions Pb (II).	57
19	Courbe d'étalonnage de chaque élément (Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^-).	59
20	Courbes d'étalonnage pour le sodium et pour le potassium.	60
21	Etapes des essais d'adsorption.	62
22	Floculateur de laboratoire utilisé pour les essais de coagulation-floculation.	63
23	Évolution de la quantité du plomb adsorbée en fonction du temps d'agitation	66
24	Présentation du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du plomb sur CAP et CAG dans les différents milieux de dilution.	69
25	Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du plomb sur CAP et CAG dans différents milieux de dilution.	71
26	Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption du plomb sur CAP et CAG en eau distillée.	73
27	Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption du plomb sur CAP et CAG en eau de Guedila.	73
28	Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption du	73

	plomb sur CAP et CAG en eau de Robinet.	
29	Effet du pH de traitement sur l'évolution de la capacité d'adsorption du plomb dans les différents milieux de minéralisations variables.	76
30	Effet de la teneur initiale en plomb la Quantité adsorbée, (Q_e mg/g) et le rendement d'élimination de plomb en eau distillée et en eaux minéralisées.	78
31	Evolution du plomb résiduel sur l'efficacité de traitement en fonction de la teneur initiale en Pb.	81
32	Effet de la dose du charbon actif sur les rendements d'élimination et la quantité adsorbée du plomb en eau distillée et eaux minéralisées.	83
33	Isotherme expérimentale d'adsorption de plomb sur le charbon actif en poudre et en grains en eau distillée et eaux minéralisées à pH non ajusté.	85
34	Modèle des isothermes l'adsorption de plomb sur charbon actif en poudre par les équations de Langmuir et de Freundlich en eau distillée et eaux minéralisées.	88
35	Modèle des isothermes l'adsorption de plomb sur charbon actif en grains par les équations de Langmuir et de Freundlich en eau distillée et eaux minéralisées.	89
36	Influence de la dose du coagulant sur l'élimination du plomb (10 mg/L) dans les différents milieux de minéralisation variable.	94
37	Influence de la dose du coagulant sur l'évolution du pH et du TAC.	96
38	Effet du pH du traitement sur l'élimination du plomb par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.	97
39	Effet de teneur initiale en plomb sur le rendement d'élimination du plomb par coagulation-floculation en eau distillée et en eaux minéralisées.	99
40	Evolution du plomb résiduel en fonction de la variation de la teneur initiale en plomb.	101
41	Effet de la dose de l'adjuvant de coagulation-floculation sur le rendement d'élimination du plomb en eau distillée et en eaux minéralisées.	102
42	Effet de la dose de l'adjuvant de coagulation-floculation sur l'évolution du plomb résiduel en eau distillée et en eaux minéralisées.	103
43	Isotherme expérimentale d'adsorption du plomb sur charbon actif en poudre(adjuvant) en eau distillée et en eaux minéralisées	104
44	Isothermes de Langmuir et de Freundlich d'adsorption du plomb sur le charbon actif en poudre après coagulation en eau distillée et minéralisées.	106
45	Rendements optima d'élimination de 10 mg/l du Plomb en eau distillée et en eaux minéralisées par adsorption (0,5g/l Charbon actif en poudre) et par coagulation-floculation.	108
46	Rendement optima d'élimination de 10 mg/l du Plomb en eau distillée et en eaux minéralisées par adsorption (0,5g/l Charbon actif en grains) et par coagulation-floculation.	108
47	Résiduel du Plomb en eau distillée et en eaux minéralisées après coagulation-floculation (40 mg/l de SA) et adsorption (0,5g/l Charbon actif en grains).	109
48	Résiduel du Plomb en eau distillée et en eaux minéralisées après coagulation-floculation (40 mg/l de SA) et adsorption (0,5g/l Charbon actif en grains).	110

Introduction générale

Le problème de la pollution des eaux de surface reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de produits sanitaires, agricoles, pharmaceutiques constituent les causes majeures de la pollution des eaux superficielles.

Parmi ces polluants on trouve les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes. Parmi ces métaux lourds on trouve le plomb qui est sans doute le plus préoccupant actuellement du fait de son incidence directe sur la santé du consommateur (*Zahaf, 2017*).

Le plomb est l'un des métaux lourds potentiellement toxiques adsorbé dans le corps. Sa présence dans l'eau potable même à faible concentration peut causer des maladies tels que l'anémie, l'encéphalopathie, l'hépatite et le syndrome néphritique (*Friberg et al, 1979 ; Lo et al, 1999*). Le plomb est non biodégradable et peut s'accumuler dans les tissus vivants, se concentrant ainsi dans toute la chaîne alimentaire et peut être facilement absorbé dans le corps humain). Une très petite quantité peut causer de graves troubles physiologiques ou neurologiques. C'est en général un poison métabolique et l'inhibiteur enzymatique (*Wong et al, 2003*).

Il paraît donc essentiel d'éliminer au mieux ce métal lourd responsable de l'instabilité de la qualité de l'eau dans le temps et qui a des conséquences néfastes sur la santé humaine. Le traicteur d'eau dispose à l'heure actuelle d'un arsenal relativement complet pour lutter contre la pollution des eaux par les métaux. Différents procédés habituellement utilisés à savoir la précipitation chimique (*Ioannidis et al, 2007*), l'adsorption sur des matériaux poreux (*Wu et al, 2003*), l'échange d'ions (*Calvo et al, 2009*), biosorption (*Qaiser et al, 2009*), filtration et processus membranaires (*Kozłowski et al, 2008*) ou photocatalyse (*Maeda et al, 2009*).

Dans ce contexte, il est important de signaler que plusieurs études cités par *Kerboub et al (2014) ; Benrabah et al, (2013a) ; Djorfi et al, (2010), Mokhtaria et al, (2007)* ont bien montré que la qualité des eaux de surface et souterraines a connu une grande détérioration en *Algérie* à cause des rejets industriels et urbains, ce qui engendre des concentrations très

élevées en métaux lourds et plus spécialement le plomb qui constitue un grand danger sur la santé avec des concentrations qui dépassent les normes de potabilisation *Algérienne*. À partir de cela gouverne le but de notre étude, étant l'étudier de la possibilité d'éliminer le plomb par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium et par adsorption.

Parmi les méthodes qui existent, on s'intéresse à deux procédés très répandus dans les stations de traitement des eaux superficielles destinées à la consommation en *Algérie*. Il s'agit également de l'adsorption sur charbon actif aussi bien en poudre qu'en grains et celui de la coagulation-floculation sur le sulfate d'aluminium. Pour aboutir à notre objectif on va étudier l'efficacité de ces deux procédés sur l'élimination du plomb en eau distillée et en deux eaux de minéralisation variable. Différents paramètres réactionnels gouvernant les procédés vont être étudiés.

Pour bien réaliser notre objectif, le travail présenté comportera deux grandes parties :

La première partie consistera en premier lieu à présenter une étude bibliographique sur la pollution des eaux par le plomb et ces causes ainsi que, les effets divers du plomb sur la santé humaine. On va étudier spécialement la pollution des eaux algériennes par le plomb et on va enregistrer qu'il y a une forte concentration en plomb dans les eaux Algériennes par le biais de divers travaux de recherches qui ont été réalisés. En deuxième lieu, nous présenterons des généralités sur les deux procédés que nous avons adoptés, le procédé d'adsorption sur charbon actif (en poudre et en grains) et la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium. Nous décrirons aussi les différents paramètres qui influencent sur le rendement d'élimination du plomb par ces deux procédés. Ainsi nous citerons les différents travaux de recherches qui ont été réalisés.

La seconde partie de notre travail correspondra à l'étude expérimentale qui permettra dans un premier temps, de donner une description générale des différentes méthodes de dosage et matériels utilisés par les deux procédés du traitement. Dans un second temps, notre étude est basée sur l'évaluation des rendements d'élimination du plomb dans des solutions synthétiques d'eau distillée et des eaux minéralisées par adsorption sur charbon actif et la coagulation-floculation par sulfate d'aluminium. Nous allons prendre en considération l'effet de certains paramètres réactionnels qui influencent sur le rendement d'élimination du plomb :

- En premier lieu, pour l'adsorption sur charbon actif, les paramètres réactionnels étudiés sont la cinétique d'adsorption, la variation de la teneur initiale en plomb et la variation de la masse de d'adsorbant et le pH de traitement. L'application de différents modèles et lois va être appliqués.
- En deuxième lieu, pour la coagulation-floculation par sulfate d'aluminium, ces paramètres réactionnels sont la détermination de la dose optimale du sulfate d'aluminium, la variation du pH du traitement et de la teneur initiale en plomb. L'effet de l'ajout du charbon actif en poudre comme adjuvant de la coagulation- floculation.
- L'effet de la minéralisation sur le rendement d'élimination du plomb par les deux procédés va être également remarqué.

Il est important de signaler qu'une comparaison entre les résultats des deux procédés va être marquée afin de bien faire un bon choix de meilleurs procédés de traitement pour l'élimination du plomb.

Enfin nous terminerons par une conclusion générale qui sera un rappel de l'objectif de la thèse qui résumera bien tous les résultats qui nous allons aboutir.

Partie I :
Partie Bibliographique

Chapitre I :

Etat de connaissance sur le plomb

I.1. Introduction

Le plomb est un métal présent à l'état naturel dans la roche et le sol, en raison de cela et de sa pollution anthropique généralisée, il est omniprésent dans l'environnement. De ce fait, la production et l'utilisation du plomb ont augmenté de façon spectaculaire durant la Révolution Industrielle entraînant une libération intense de ce métal indestructible et son accumulation massive dans l'environnement (*INSERM, 1999*). L'utilisation des pigments au plomb dans les peintures depuis la fin du XIXe siècle et jusqu'à une époque récente constitue une source de dispersion importante, encore très présente dans de nombreux revêtements intérieurs d'une fraction élevée de l'habitat ancien non réhabilité. De même, l'utilisation du plomb pour les canalisations du réseau de distribution publique de l'eau est une source non négligeable d'apport de plomb par ingestion d'eau contaminée (*INSERM, 1999; Chandra et al, 2008*).

Le plomb compte avec le mercure et le cadmium parmi les trois contaminants les plus toxiques et fréquents de notre environnement. Il est reconnu par ces effets néfastes sur la santé humaine. À des faibles concentrations, il affecte surtout le système nerveux et peut entraîner des effets mineurs sur le développement intellectuel des nourrissons et des enfants de moins de six ans (*INSERM, 1999; Wu et al., 2012*).

Donc, l'objectif de notre chapitre est de faire un état de connaissance sur le plomb, dont lesquels on marque, son origine, ses propriétés physico chimiques, sa présence dans l'environnement et dans l'eau potable. Ainsi que, leurs effets toxiques et leur concentration admissible dans une eau potable selon les normes des organismes et en particulier dans les eaux Algériennes.

I.2 Les sources du plomb dans l'environnement

Le plomb est un métal mou et lourd, qu'on trouve en petites quantités à l'état naturel dans la croûte terrestre (concentration moyenne en plomb de la croûte terrestre serait de l'ordre de 20 mg/kg (*Nriagu, 1978*)). Les principaux minerais sont la galène (sulfure), la cérusite (carbonate) et l'anglésite (sulfate). Dans le minerai, le plomb est souvent associé à l'argent et au zinc et le cuivre. L'antimoine, l'arsenic, le bismuth et le cuivre sont les éléments fréquemment présents dans les minerais de plomb (*Garnier, 2004*). On peut trouver du plomb à peu près partout dans notre environnement, non seulement en raison de sa présence répandue dans la nature, mais aussi en raison de son importante utilisation dans l'industrie moderne (exploitation minière, fabrication et utilisation de combustibles fossiles).

Par ailleurs, de petites quantités de plomb atteignent l'environnement de surface par des processus naturels d'altération et des émissions volcaniques, donnant ainsi une exposition environnementale de base. De même, la présence abondante et répandue de plomb est en grande partie une conséquence de l'activité anthropique (*Oulhote, 2012*).

Donc, les sources de plomb dans l'environnement peuvent être naturelles ou anthropogéniques.

I.2.1. Les sources naturelles

Parmi les sources naturelles primaires de rejet du plomb, on compte l'activité volcanique et l'érosion naturelle des dépôts de plomb. En raison de sa présence naturelle dans l'environnement, il est également présent de façon naturelle dans les aliments, à de faibles concentrations, suite à son absorption dans le sol par les plantes, dans l'eau et les sédiments par les poissons, et chez les plantes et les animaux qui consomment des plantes et d'autres animaux. Dans les milieux naturels, on trouve rarement le plomb dans sa forme élémentaire, mais il est combiné à d'autres éléments sous forme minérale, et il coexiste également avec d'autres métaux dans les gisements de minerai (*Reimann et de Caritat, 1998 ; Adriano, 2001*).

D'autres processus naturels, comme la dégradation et l'érosion du sol (contenant entre 50 et 75 mg de plomb par kg de sol) et les feux de forêt, contribuent de façon significative à la libération de plomb. Mais généralement, ces processus naturels ne conduisent que rarement à des concentrations élevées de plomb dans l'environnement. Le tableau 1 présente quelques valeurs des sources d'émission atmosphérique naturelle du plomb (*Weiss et al, 1999*).

Tableau1: Émissions atmosphériques naturelles de plomb (*Weiss et al, 1999*)

Sources	Emissions (en Kt/an)
Érosion du sol	0,3 – 7,5
Particules marines	0 – 2,8
Volcans	0,5 – 6,0
Feux de forêts	0,1 – 3,8

I.2.2 Les sources anthropiques

L'homme utilise le plomb depuis plus de 7000 ans en raison de sa grande diffusion, sa facilité d'extraction, sa grande malléabilité et son bas point de fusion. Il était utilisé lors de l'âge du bronze avec l'antimoine et l'arsenic. Le fait qu'il est très facile à fondre et mettre en forme, il a notamment été utilisé pour la plomberie dans l'Antiquité. En alliage avec l'étain et l'antimoine, il était utilisé pour la fabrication des caractères d'imprimerie (*Anonyme, 2007 ; Salvarredy, 2008*).

Actuellement plusieurs applications de ce métal sont encore trouvées, bien que beaucoup d'applications historiques du plomb ont maintenant été proscrites en raison de sa toxicité lorsqu'il est absorbé par les organismes vivants (*Baize, 1997; Fergusson, 1990; Anonyme, 2007*). Le plomb avec l'arsenic et l'antimoine sont utilisés encore dans la fabrication de munitions de guerre ou de chasse (*Anonyme, 2007*).

Le plomb est aussi utilisé dans l'industrie du verre et il est d'une grande utilité pour construire des protections pour atténuer les rayons tels que, les rayons X. Les accumulateurs électriques sont devenus la principale utilisation du plomb (*Fergusson, 1990 ; Anonyme, 2007*). En 2004, les batteries au plomb, destinées à l'automobile ou à l'industrie, représentent 72 % de la consommation de plomb. Les pigments et autres composés chimiques représentent 12 % de la consommation (*Anonyme, 2007 ; Salvarredy, 2008*).

Ils existent aussi d'autres sources anthropiques du plomb tels que :

- ❖ Transport routier.
- ❖ Industries de la métallurgie.
- ❖ Raffineries.
- ❖ Industries chimiques.
- ❖ Activités minières.
- ❖ Déchets industriels l'incinération des déchets.

I.3. Caractéristiques générales et propriétés du plomb

I.3.1. Caractéristiques générales

Le plomb est un métal lourd naturellement abondant dans la croûte terrestre. Il appartient au groupe IV A, de la classification périodique des éléments. Les deux états d'oxydation Pb (II) et Pb (IV) sont stables, mais la chimie environnementale de cet élément est dominée par l'ion Pb^{2+} (*Magali, 2007*).

Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb. Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux du chlorure, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates (*KabataetPendias, 1992*). Quant au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences (*Hewitt et Rashed, 1998*). Le plomb est caractérisé aussi, par un goût sucré mais, il n'a pas d'odeur particulière. De même, lorsque le plomb est en contact avec de l'air humide, leur réactivité avec l'eau augmente, une fine couche d'oxyde de plomb (PbO) se forme à la surface du métal. Ce qui indique que la corrosion chimique du plomb est très lente (*Lauwerys, 1990*).

I.3.2. Propriétés physico-chimiques du plomb

I.3.2.1. Propriétés physiques

Le plomb est un métal de couleur gris, bleuâtre. Il est solide dans les conditions habituelles de température et de pression. Son point de fusion est assez bas, environ 327,46 °C. Il est malléable, déformable, souple, et résiste bien à la corrosion et aux ultra-violet (UV). En revanche, il conduit mal l'électricité (*Pascal, 1963 ; Baillar et al, 1973 ; David Rankin, 2009*).

I.3.2.2. Propriétés chimiques

Le symbole du plomb est Pb. Il fait partie de la famille du carbone et du silicium. Son numéro atomique est 82 et sa masse atomique est de 207,19. Il est attaqué par l'acide nitrique. Il est peu réactif avec les différents éléments chimiques, mais peut tout de même se combiner avec différents atomes et donner divers composés : oxyde de plomb (PbO, PbO₂), carbonate de plomb, chromate de plomb (*Mahan, 1987*).

En ce qui concerne la solubilité du plomb. Ce dernier se lie fréquemment au soufre sous forme de sulfure (S²⁻), ou au phosphore sous forme de phosphate (PO₄³⁻). Sous ces formes, le plomb est extrêmement insoluble, et est alors immobilisé dans l'environnement. Il est aussi, résistant à l'acide sulfurique, il dissout rapidement par l'acide nitrique et se solubilise par les acides organiques (acide acétique, aliments acides) de même que par l'eau, en particulier si elle contient des nitrates ou des sels d'ammonium. Par contre, la présence dans l'eau de sels de calcaires peut empêcher sa solubilisation (*Lauwerys, 1990 ; INSERM, 1999; David Rankin, 2009*).

Quelques principales propriétés physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 : Principales propriétés physico-chimiques du plomb

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe] 4f14 5d10 6s2 6p2
Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4082,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,13 V (Pb ²⁺ / Pb) ; -1,5 V (Pb ⁴⁺ / Pb ²⁺)

I.3.3 Spéciation du plomb en phase aqueuse

Dans la phase aqueuse, le plomb peut se trouver soit sous forme d'ions libres (Pb⁺²) soit sous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles est de l'ordre de 10⁻⁹ -10⁻⁸M. Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par les deux paramètres que sont le pH et le potentiel redox ainsi que par le type et la concentration de l'agent complexant présents dans la solution (*INSERM, 1999; Cecchi, 2008*).

A cause de son caractère basique, cet élément ne s'hydrolyse qu'à des pH neutres ou alcalins. Le plomb peut former des espèces aqueuses hydroxylées : PbOH⁺ ; Pb(OH)₂ et Pb(OH)₃⁻ (*Baes et Mesmer, 1976*). Il peut aussi former des complexes aqueux avec des ligands de type carbonates, chlorures, sulfates, nitrates et fluorures, même si PbNO₃⁺, PbCl⁺, PbCl₂ et PbCl₃⁻ sont très peu stables en solution. Des calculs de spéciation dans des eaux de rivières (*Nriagu et al, 1978 ; Hem,*

1985) montrent que des complexes carbonatés apparaissent prédominants pour des valeurs de $\text{pH} > 6,5$ et que pour des valeurs de $\text{pH} < 6$ l'espèce Pb^{2+} devient dominante (INSERM, 1999).

La figure 1 présente la Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH (BRGM, 2004 ; Cecchi, 2008).

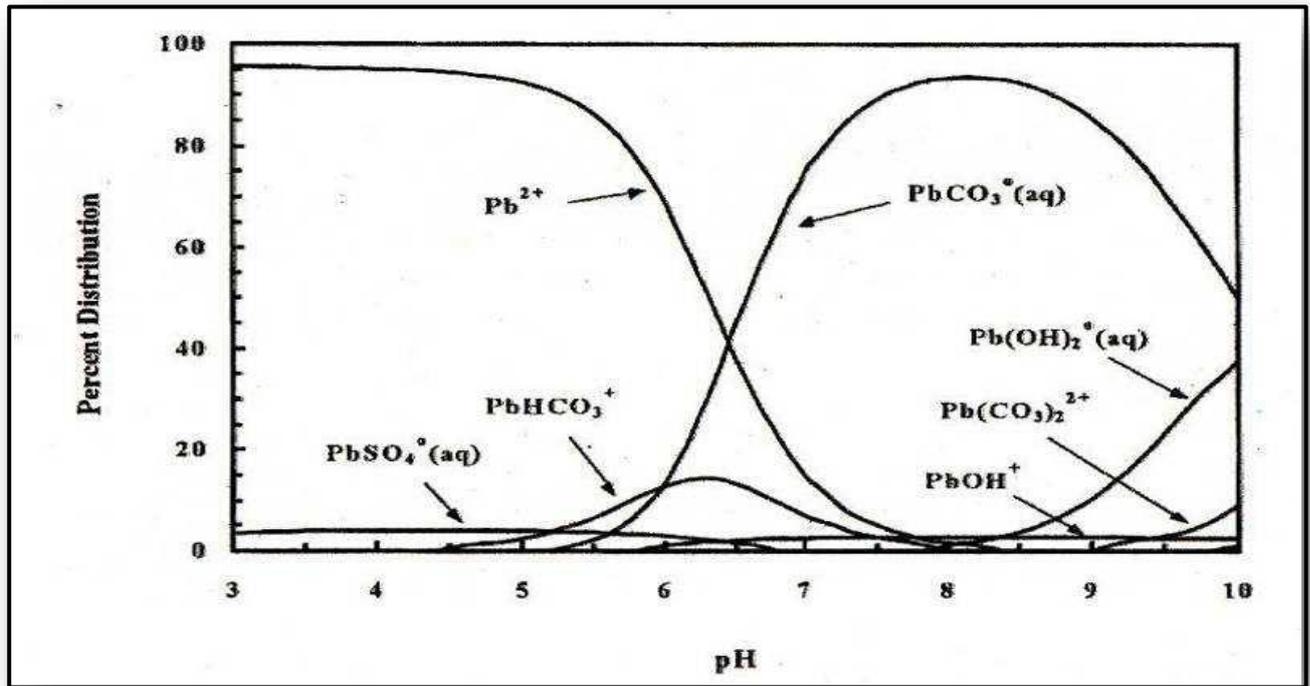


Figure 1 : Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH (BRGM, 2004)

I.4. Plomb dans l'environnement et dans l'eau potable

I.4.1. Plomb dans l'environnement

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. A cause de l'utilisation du plomb dans l'essence (un cycle non naturel de plomb a été créé). Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère. Une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut. Ce cycle du plomb provoqué

par la production de l'homme est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb. De ce fait la pollution au plomb est un problème mondial (*TNO, 2005 ; Cappuynsetal, 2006*).

Signalant qu'il n'y a pas seulement l'essence au plomb qui augmente les concentrations dans l'environnement, d'autres activités telles que ; la combustion de combustibles, des procédés industriels et la combustion des déchets solides, y contribuent aussi (*SFSP, 1996*).

Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol. Ils souffrent des conséquences d'un empoisonnement au plomb. Chez les crustacés ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes. Les fonctions des phytoplanctons peuvent être perturbées lorsque le plomb est présent. Le phytoplancton est une source importante d'oxygène dans les mers et beaucoup d'animaux marins plus gros s'en nourrissent (*CCME,1999;Micak, 2001;Ecotox, 2006*).

Il est important de noter que, les fonctions du sol sont perturbées par l'intervention du plomb, spécialement près des autoroutes et des terres agricoles, où des concentrations extrêmes peuvent être présentes. Les organismes du sol souffrent alors aussi de l'empoisonnement au plomb (*AFNOR, 1988;Tukker, 2001*).

Dans ce contexte, le plomb est un produit chimique particulièrement dangereux, car il peut s'accumuler dans des organismes individuels, mais aussi dans la chaîne alimentaire tout entière.

I.4. 2.Plomb dans l'eau potable

L'eau potable constitue une source d'exposition au plomb. Celui-ci peut s'introduire dans l'eau suite à la dissolution de particules de conduites de branchement en plomb, de soudures à base de plomb pour raccorder des tuyaux en cuivre dans les maisons et les bâtiments, et d'accessoires de plomberie et de robinets faits de pièces en laiton contenant du plomb. Cette dissolution résulte de la corrosion et peut être causée par plusieurs facteurs, y compris le type de matériel utilisé, l'état des conduites et des raccords, de la durée de stagnation de l'eau dans les conduites avant d'ouvrir le robinet et du temps où on laisse couler l'eau avant de remplir son verre. Les changements de composition chimique résultant de l'utilisation de chloramine dans les réseaux d'eau dotés de conduites de branchement en plomb et d'autres éléments de plomberie contenant du plomb, tels que le laiton et la

brasure, peuvent également faire augmenter la quantité de plomb dissous dans l'eau (*Edwards et al., 2009 ; Renner, 2009 ; Douard et Lebental, 2013*).

Malgré ces différentes sources de plomb, qui peuvent varier grandement d'une résidence à une autre, la présence de plomb dans l'eau du robinet dépend également de la nature de l'eau distribuée et de son utilisation. En effet, la concentration de plomb dans l'eau du robinet est influencée par la capacité de l'eau à provoquer la dissolution du plomb avec lequel elle vient en contact (agressivité et température de l'eau). Il dépend aussi de la qualité de l'eau dans le système (y compris son pH et son alcalinité) (*Miranda et al., 2007; Edwards et al., 2009*).

Bien que les concentrations moyennes de plomb dans l'eau potable soient jugées faibles (c.-à-d. inférieures à 10 µg/l), l'eau potable est considérée comme une source importante d'exposition au plomb pour les Canadiens lorsque les conduites de branchement en plomb ou d'autres éléments contenant du plomb sont présents dans les systèmes de distribution et de plomberie. À mesure que les concentrations de plomb dans l'eau potable augmentent, l'eau devient une source d'exposition de plus en plus importante pour les enfants (*Miranda et al., 2007; Edwards et al., 2009; Renner, 2009*). Une étude récente réalisée par l'Institut national de santé publique du Québec (*INSPQ, 2011*) a modélisé l'incidence des concentrations de plomb dans l'eau sur les concentrations sanguines de plomb chez les enfants et a révélé une concentration de plomb dans l'eau dix fois supérieure entraînant une augmentation de 23 % des concentrations sanguines de plomb chez les enfants (*INSPQ, 2011 ; Douard et Lebental, 2013*).

I.5. Toxicité du plomb sur la santé

Le plomb est un métal mou qui a eu beaucoup d'application au fil des ans. Il a été largement utilisé dans les produits en métaux, les câbles, les tuyaux mais aussi dans les peintures et les pesticides. Le plomb est l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain lors de l'ingestion de nourriture (65%), d'eau (20%) ou par l'air (15%). Les aliments tels que les fruits, les végétaux, les viandes, les graines, les produits de la mer, les boissons sans alcool et le vin peuvent contenir des quantités significatives de plomb. La fumée de cigarette contient aussi des petites quantités de plomb. Le plomb peut pénétrer dans l'eau potable lors de la corrosion des tuyaux. Ce phénomène est plus susceptible de se dérouler lorsque l'eau est légèrement acide. C'est pourquoi les systèmes communaux de traitement de l'eau doivent maintenant effectuer un ajustement du pH de l'eau pour les eaux destinées à la consommation (*INSERM, 1999 ; Douard et Lebental 2013*).

Pour ce que l'on en sait du plomb, c'est leurs formes organiques et inorganiques qui ont des effets toxiques chez l'homme (*Nriagu, 1978; Salvarredy, 2008*).

Cependant, la toxicité des espèces organiques est beaucoup plus grande que celle des espèces inorganiques, son passage privilégié chez l'homme l'est par la chaîne alimentaire (*Grandjean, 1984*). L'Organisation Mondiale de la Santé signale aussi, le risque grave produit par la forme de Pb inorganique introduite dans l'homme par la voie de la consommation de l'eau (*OMS, 2000*).

Les effets pathologiques d'une intoxication au Pb sont nombreux et peuvent être séparés en deux catégories : effets physiologiques et neurologiques (*Fergusson, 1990 ; Plumlee et Ziegler, 2003*). Les premiers produisent une augmentation de la tension artérielle et l'apparition de dommages vasculaires et intestinaux, ainsi que des troubles au niveau des reins (néphropathie saturnine). Chez l'enfant le plomb peut remplacer le calcium dans les os, ce qui est facilement détectable à travers les radiographies (Figure 2), (*Cotranetal., 1990 ; Salvarredy, 2008*).

Enfin, des cas de stérilité ont été aussi détectés quand l'exposition a été prolongée au Pb (*Goyer et Clarkson, 2001*). Finalement chez la femme quand elle est enceinte, le Pb peut entraîner de très sérieux problèmes pour le fœtus (*Goyer, 1990*).

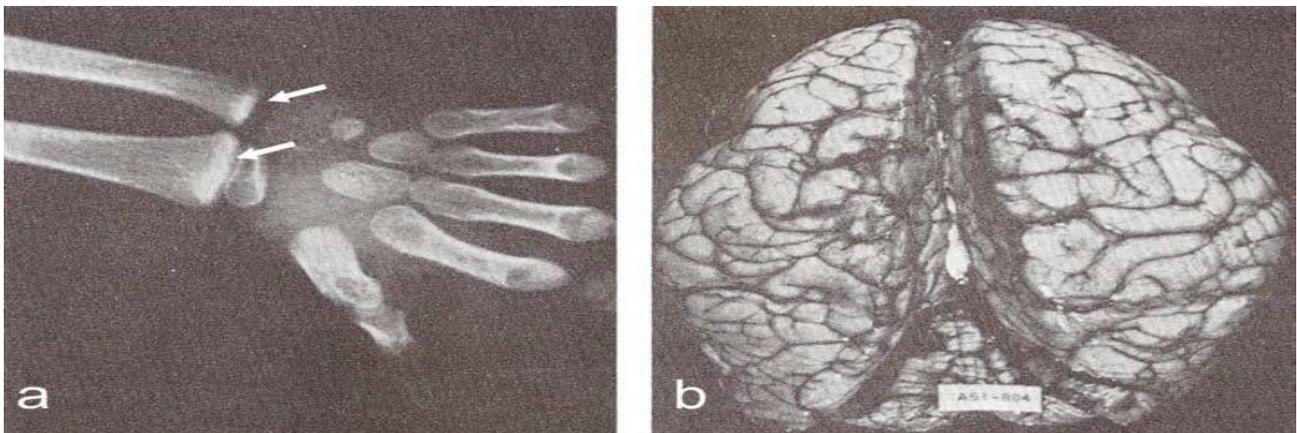


Figure 2:a) Dépôts de Pb dans l'épiphyse du poignet (fléchettes) qui produisent une opacité très importante comme celle de l'os cortical. b) OEdème cérébral par empoisonnement au Pb. Les circonvolutions se trouvent aplaties et élargies par rapport à un cerveau ordinaire (*Cotranetal., 1990*).

Les troubles neurologiques sont des affections des systèmes central et périphérique, les symptômes le plus fréquents sont les pertes de mémoire et des perturbations des fonctions cognitives et comportementales, ces troubles sont la conséquence des changements produits dans le cerveau par

l'empoisonnement au Pb (figure 2, *Cotran et al., 1990*). Les travaux de certains chercheurs (*Fergusson, 1990 ; Goyer, 1990 ; Goyer et Clarkson, 2001 ; Plumlee et Ziegler, 2003; Salvarredy, 2008*) ont bien prouvés que les enfants sont plus affectés par ces effets du Pb que les adultes.

I.6. Problèmes posés par le plomb dans les pays en développement

Dans les pays industrialisés, la prise de conscience accrue des effets nocifs du plomb a entraîné un net recul de l'utilisation de ce métal dans de nombreux domaines. Cette plus grande prise de conscience, qui s'est également opérée au sein du public a en outre conduit à la mise en place de plus en plus fréquente de systèmes de gestion des déchets, pour réduire les rejets dans l'environnement. Toutefois, plusieurs des utilisations qui ont cessé dans les pays industrialisés se poursuivent dans certains pays, voire certaines régions, du tiers-monde et sont parfois même en hausse, par exemple dans le cas des plastiques et des peintures. Dans certaines régions en développement, les règlements et restrictions sont moins étendus ou moins bien appliqués, ce qui entraîne des risques pour la santé et l'environnement aux niveaux local et régional, liés à l'utilisation, la gestion (y compris la collecte, le stockage, le recyclage et le traitement) et l'élimination des produits contenant du plomb. Parmi ces pratiques d'élimination dangereuses, on peut citer le brûlage à l'air libre et le déversement inconsidéré dans des écosystèmes sensibles tels que les cours d'eau et les zones humides (*U.N.E.P, 2010*).

Les pays en développement doivent par ailleurs faire face à la question des exportations de produits neufs et usagés contenant du plomb, y compris les équipements électroniques et les batteries, vers des pays qui ne disposent pas de la capacité nécessaire pour assurer la gestion et l'élimination écologiquement rationnelles du plomb contenu dans ces produits, une fois qu'ils arrivent à la fin de leur vie utile. À l'exemple de certains jouets, posent également un problème (*U.N.E.P, 2010*).

I.7. Pollution des eaux algériennes par le plomb

La qualité des eaux de surface et souterraine a connu ces dernières années, dans le monde et en Algérie, une grande détérioration, en raison du développement urbain et industriel. Les rejets des agglomérations ainsi que ceux de l'industrie sont souvent déversés directement dans les cours d'eau sans aucun traitement préalable. Face à cette situation plusieurs études dans notre vaste pays sont rapportées sur les effets des rejets industriels et urbains et des décharges, sur l'évolution de la qualité des eaux de surface et souterraine (*Mehdi, 2008 ; Boudoukha, et al, 2012 ; Abdelhamid et Boudoukha, 2013*).

Ce qui engendre des concentrations très élevées en métaux lourds dont on s'intéressera au plomb.. Parmi ces études ont trouvé :

Debieche en (2002) a réalisé une étude sur différents cas de pollution au niveau de la basse plaine de la Seybouse (région de Annaba, Nord-Est de l'Algérie), leurs origines ainsi que les risques qui peuvent engendrés sur la qualité des eaux de la plaine. Il a bien montré que les eaux de surface sont affectées par une pollution dans l'Oued Meboudja par des polluants métalliques tels que le Pb. Ainsi, il a montré l'existence d'une pollution dans la nappe superficielle et la nappe des graviers à cause de la salinité élevée due à la dissolution évaporitiques et carbonatées ou due à l'excès d'utilisation des fertilisants dans l'agriculture. Le tableau 3 récapitule la contamination par le plomb de ces trois eaux.

Tableau 3 : variation des concentrations du plomb (février-décembre 1999).

Paramètres		Eaux de surface		Nappe superficielle	Nappe des graviers
		Oued Seybouse	Oued Meboudja		
Paramètres statistiques	Max (mg.l ⁻¹)	0,08	0,14	0,7	0,19
	Moy (mg.l ⁻¹)	0,04	0,04	0,08	0,06
	Min (mg.l ⁻¹)	0	0	0	0
	Ecart type	0,02	0,04	0,12	0,05
Teneurs naturelles	Intervalle	0,01 - 0,04	0 - 0,02	0 - 0,08	0 - 0,04
	Valeur	0	0	0	0
Normes		0,05 (1) 5 (2)		0,25 (3)	
Appareillage		0,1 - 5 (A)		<5% (B)	

Mahdi Mekaikia et al., en (2007) ont effectué une étude sur les caractéristiques de la décharge publique de la ville de Tiaret et son impact sur la qualité des eaux souterraines. Cette étude a montré qu'il y'a un grand impact de la décharge public sur la qualité des eaux dans la ville de Tiaret. Les prélèvements d'échantillons au niveau de trois piézomètres (puits) placés en différentes places ont montré qu'il y a des concentrations très importantes en plomb qui dépassent la norme algérienne (0.05 mg/l) (tableau 4). Ils ont marqué aussi que les eaux des puits engendrent une quantité non négligeable des germes pathogènes, ce qui affirme qu'il y' a aussi une pollution bactériologique des eaux souterraine de la plaine de Tiaret.

Tableau 4 : Résultats d'analyse physico-chimiques et bactériologiques des eaux souterraines dans la ville de Tiaret (*Mahdi Mekaikia et al., 2007*).

Caractéristique physico-chimique	Puit1	Puit2	Puit3
Température 5 (C°)	15	12	12
pH	6,62	6,74	7,28
Pb (mg/l)	0,34	0,03	0,26
Germes			
Coliformes totaux	Présence>300	Présence>300	Présence>300
Coliformes fécaux	Présence	Présence	Présence
Streptocoques fécaux	Présence	Présence	Présence

Dans le même contexte, *Boucenna en (2009)*, a réalisé une campagne d'échantillonnage qui a été menée sur 13 points d'eau (10 puits et 3 forages) en Avril 2009 dans l'aquifère alluvial de la partie avale de l'oued Djendjen. Le plomb présent des teneurs supérieures à la norme (0,05 mg/l) au niveau de la plupart des points de prélèvement, elles sont comprises entre 0,05mg/l (P22) et 0,45 mg/l (P19) (figure 3). Ces concentrations importantes du Plomb proviennent de sa fréquente utilisation dans l'industrie, les rejets accidentels d'hydrocarbures et des formations géologiques.

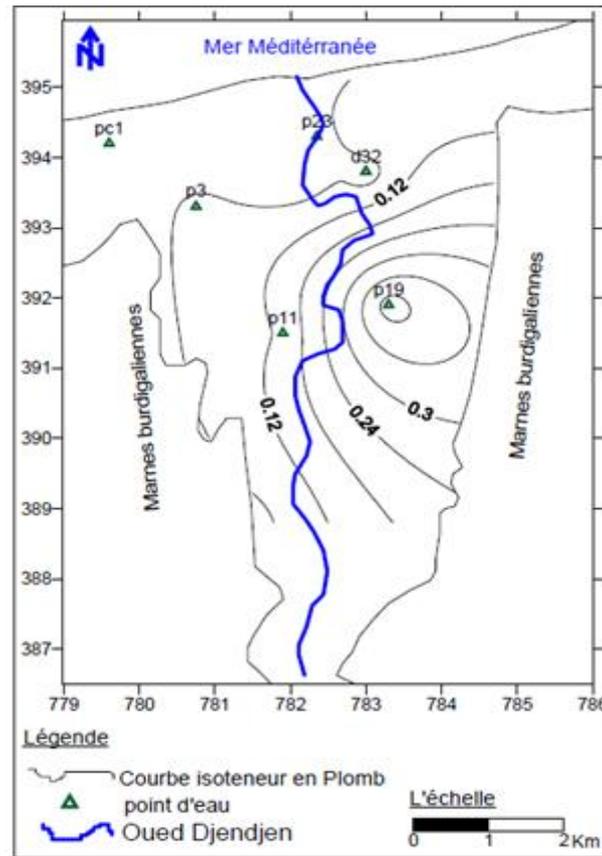


Figure 3: Carte de concentration en Plomb (Pb) en mg/l de l'Oued Djendjen (*Boucenna, 2009*).

Belli et al, en (2010) ont affirmé une forte contamination du plomb et du cadmium des eaux souterraines du bassin de l'Oued Nil (ON) (région de Jijel), la forte contribution du fond pédogéochimique et la présence de plusieurs autres sources anthropiques, notamment les effluents de l'ancienne mine de Chahna et les effluents agricoles et domestiques, sont les causes majeures de cette contamination. Dans cette étude, les chercheurs ont effectué un prélèvement d'échantillons dans quatre (4) stations différentes. La station (S1) de forage (ON34) et (S2) de l'eau de source de Bachelot sont situées dans la plaine de l'Oued Nil, ainsi la station (S3) et (S4) correspond à deux puits à usage collectif fortement exploités situant dans la région de Rhedjla. Les résultats obtenus de l'analyse du plomb sont représentés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Concentrations moyennes en plomb contenues dans les eaux des sites retenus*(Belli et al, en (2010)).*

Sites	Pb ($\mu\text{g/L}^{-1}$)
S1	$82,6 \pm 2,1$
S2	$72,9 \pm 2,3$
S3	$79,6 \pm 10,4$
S4	$68,3 \pm 2,3$

Houma et Bachari, (2012), cité par Dridi (2017) ont réalisé un suivi de la pollution marine des zones côtière. Il ressort de la première vue que la répartition du plomb est hétérogène. La concentration maximale se situe, au droit de l'embouchure d'oued El Harrach ainsi, la partie occidentale et centrale présente des concentrations élevées. La forte variation de ce métal témoigne des rejets urbains et industriels (métallurgie Oued Smar, chaudronnerie de l'Hussein Dey). Plus les sources atmosphériques (utilisation du plomb tétraméthyle). Les fortes concentrations sont dans la partie ouest et centrale de la baie d'Alger.

De même, *Benhamza et Picard-Bonnaud(2013)* ont analysé des échantillons d'eau de neuf (9) forages et les deux (2) sources dans deux nappes aquifères située au Nord de l'Algérie sur le flanc Nord de la chaîne Numidique à 30 Km de Skikda et de 3 à 10 Km d'Azzaba. Ces analyses ont été effectuées afin d'identifier les éléments majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}), pH, résidu sec, titre hydrotimétrique, Hg, Cu, Pb, Zn et Arsenic. Les résultats des analyses des micropolluants métalliques montrent des teneurs élevées en Hg et en Pb. Pour le mercure les valeurs excessivement élevées de l'ordre de 80 $\mu\text{g/L}$ sont localisées dans les forages captant la nappe Oligocène. Il en est de même pour le Pb où les teneurs varient entre 60 et 80 $\mu\text{g/L}$.

Benrabah et al., en (2013b) ont étudié la qualité des eaux de l'oued Kebir ouest (Nord est algérien), ils ont fait une évaluation globale sur les origines de la pollution des eaux de l'oued Kebir ouest pendant des périodes de temps sec et de temps pluvieux. Ils ont fait une analyse chimique des eaux de surface du bassin versant d'oued Kebir, l'étude a porté sur cinq stations choisies en fonction de l'urbanisation et l'industrialisation du bassin versant, de l'importance hydrologique des affluents et l'accessibilité au cours d'eau (tableau 6). Ils ont effectué, un suivi d'évolution annuelle des concentrations des différents paramètres physico-chimiques, organique et quelques métaux lourds durant trois années successives ; deux en période de basses eaux 2008-2010 et une en période de hautes eaux 2009. Les cinq stations S1, S2, S3, S4 et S5 sont réparties comme suit :

S1 : Oued Mougger, en amont du bassin versant, correspond à l'un des principaux affluents du cours d'eau situé dans une zone urbaine (région de Roknia à Bekkouche Lakhdar). Ils ont trouvé des sources thermales (Hammam) dont les eaux usées sont déversées dans le cours d'eau.

S2 : Oued Mchekel, au centre du bassin versant (région d'Azzaba), est une zone industrielle (dont l'unité principale est celle de l'extraction du mercure « F endek ») et agricole (périmètre d'Azzaba).

S3 : Oued Magroun, est la confluence des oueds Mougger et Mchekel, (Ben Azzouz) en aval du barrage. C'est une zone industrielle diversifiée.

S4 : Oued El Aneb, en aval du bassin versant (coté Est de la région de Ben Azzouz), est une zone urbaine caractérisée par des activités agricoles.

S5: Oued Kebir, localisé à 200 mètres avant l'embouchure dans la Méditerranée, est caractérisée par une activité agricole et l'existence de marais.

Tableau 6 : Concentration en Pb dans les eaux de surface du bassin versant d'oued Kebir (Benrabah et al.,2013b)

Stations	Année	Concentration en Pb (µg/l)	PH	Température (°C)
Station 1	2008	14.45	7	9
	2009	8.6	7.45	10.3
	2010	7.67	7.45	10.5
Station2	2008	15.09	7.25	8.5
	2009	10.45	7.5	11.45
	2010	11.23	7.2	12
Station3	2008	11.56	7.5	10
	2009	9.18	8.03	13.6
	2010	8.98	7.67	13
Station4	2008	13.44	7	8.5
	2009	6.67	7	9.87
	2010	9.55	6.56	9.9
Station5	2008	14.77	6.8	10
	2009	10.44	6.8	12.56
	2010	11.23	6.83	10

Les résultats montrent que la teneur du Pb en 2008 pour oued Mchekel (station2) est très élevée, par rapport aux autres stations. Ces auteurs ont suggéré que, cette teneur élevée est due probablement aux activités en amont (zone agricole et industrielle) et aux rejets (urbains et lessivage agricole). Les concentrations en plomb au cours des trois années (2008, 2009,2010) dans ces cinq stations dépassent la norme algérienne en Pb qui est 5,5 µg/l.

Kerboub et Fehdi, (2014) ont étudié l'impact des rejets urbains et industriels sur la qualité des eaux souterraines de la nappe d'El kantra (région du Biskra, Sud-Est d'Algérie). Pendant une période allant du mois de septembre 2011 jusqu'au mois de février 2012. Les résultats ont montré que, les plus fortes concentrations coïncident avec la décharge publique au centre de la plaine avec 0,105 mg/L et dépassent la norme (0,05 µg/L). Alors que le reste du terrain est caractérisé par des valeurs plus faibles (0,015 mg/L) (figure 4).

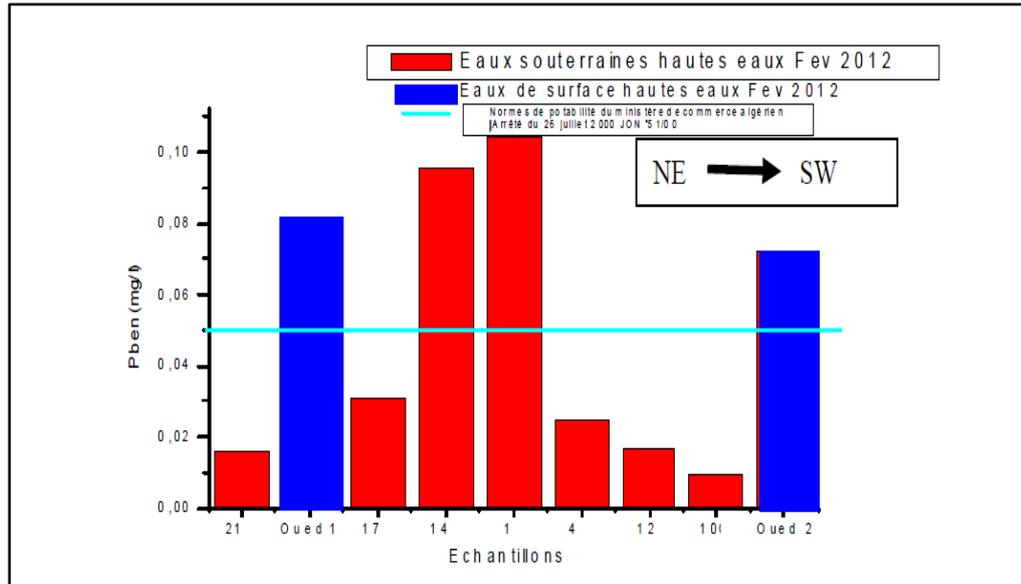


Figure 4 : Evolution de la teneur en Plomb de la nappe alluvionnaire dans l'espace selon la direction NE-SW (*Kerboub et Fehdi, 2014*).

I.8. Règlements et recommandations

Une eau potable est une eau que l'on peut boire sans risque pour la santé. Afin de définir précisément une eau potable, des normes ont été établies qui fixe notamment les teneurs limites à ne pas dépasser pour un certain nombre de substances nocives et susceptibles d'être présentes dans l'eau. Le fait qu'une eau soit conforme aux normes, c'est-à-dire potable, ne signifie donc pas qu'elle soit exempte de matières polluantes, mais que leur concentration a été jugée suffisamment faible pour ne pas mettre en danger la santé du consommateur.

Dans ce contexte, la directive européenne 98/83/CE du 3 Novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, abaissée la teneur en plomb de 25 microgrammes par litre (µg/L) à 10 µg/L, le 25 décembre 2013, conformément à la valeur guide recommandée par

l'Organisation mondiale de la santé. De même, la norme de potabilité exigée par plusieurs législations (*OMS (2000) et JORA (2011)*) a été sévère et elle est de l'ordre du 10 µg/l.

I.9. Conclusion

Au cours de ce chapitre, on a pu marquer que le plomb est un élément chimique classé parmi les métaux lourds. Il a été largement utilisé dans les produits en métaux, les câbles, les tuyaux mais aussi dans les peintures et les pesticides. Il se trouve dans l'air, en raison des émissions industrielles, des fonderies et des raffineries, dans le sol, dans l'eau potable, il peut infiltrer dans certains systèmes d'eau potable en raison de vieux tuyaux de plomb ou de soudure au plomb et dans certains produits de consommation.

Donc son origine anthropique peut être due à des effluents domestiques, industriels ou agricoles.

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Il entraîne l'anémie à forte dose, il perturbe le système nerveux et les reins, il a des effets mutagènes de l'acétate et du phosphate de plomb.

Quelques études en Algérie ont donné une idée sur ce danger de pollution des eaux souterraines et de surface par cet élément. Pour cette raison, il est indispensable d'étudier les possibilités à son élimination.

Chapitre II :
**Généralités sur les procédés
d'adsorption et de coagulation-
floculation**

II.1.Introduction

En traitement des eaux, l'adsorption est un traitement particulièrement efficace pour enlever la pollution organique et minérale tels que les métaux lourds. Lors de ce phénomène, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Cette technique est largement utilisée dans le traitement des eaux, le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction des polluants.

De même, 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 (*Dégremont, 2005*).

Selon ces deux procédés gouverne l'objectif de notre présent chapitre est de donner un état de connaissances sur les deux procédés adsorption et la coagulation-floculation des eaux dans le cas général.

Pour aboutir à notre objectif, nous allons présenter dans ce chapitre une description générale du procédé d'adsorption. Dans lequel, nous allons exposer les différents propriétés et paramètres influençant une bonne adsorption. Comme, nous nous sommes aussi intéressés aux travaux qui ont été réalisés sur l'élimination du plomb par adsorption.

Parallèlement au procédé de l'adsorption, vous trouveriez dans ce chapitre une reproduction générale du procédé de la coagulation-floculation tout on insistera sur la théorie de la double couche, les différents paramètres liés et ayant une influence sur le procédé de la coagulation floculation, les différents coagulants ainsi que leurs avantages et inconvénients. Un aperçu sur les travaux qui ont pour but l'élimination du plomb par coagulation floculation va être également marquée.

II.2. Généralités sur les procédés d'adsorption et de la coagulation-floculation

II.2.1. Procédé d'adsorption

Dans les chaînes de traitement des eaux, le procédé d'adsorption intervient pour l'affinage au niveau tertiaire, Il constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent à l'état de traces. Le terme adsorption désigne un phénomène de transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide à laquelle l'adsorbant a tendance à se lier avec une certaine énergie. 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 5 (*Kruithof, 1994 ; Robert, 1989*).

Notons qu'on appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

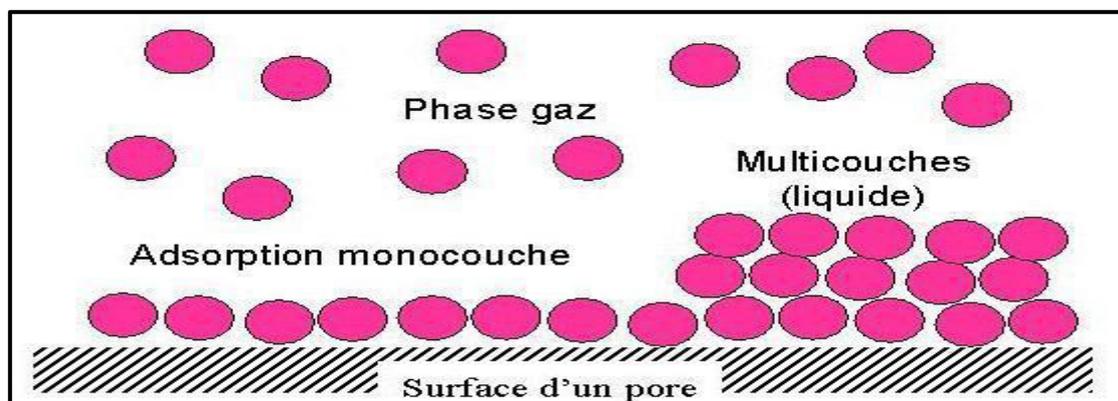


Figure 5 : phénomène d'adsorption (*Suzuki, 1990*)

II.2.1.1. Types d'adsorption

La fixation d'un élément dissous dans l'eau sur la surface d'une particule solide met en jeu des mécanismes et des énergies bien différentes. Une distinction entre deux types de forces attractives permet de différencier deux types d'adsorption qui sont la chimisorption et la physisorption (*Leclerc, 1995*).

Adsorption chimique ou Chimisorption : C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals (plus de 100 KJ/mole) avec mise en commun ou transfert d'électrons ; Il y a donc des ruptures

et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique. Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures, les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants, le séchage (*Chitoure, 1981 ; Slasli, 2002*)

Adsorption physique ou physisorption : Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole (*Calvet, 2003*). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles (*Senesi et al., 1997*). La figure 9 présente un schéma représentatif de l'adsorption physique. Tandis que le tableau 7 présente les différences entre les deux types d'adsorption (*Ruthven, 1984 ; Chitour, 1992*).

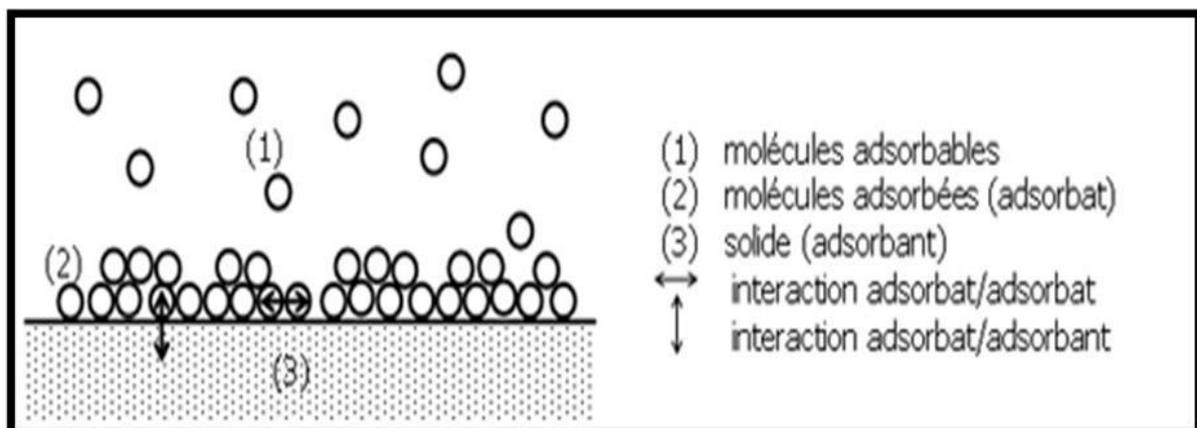


Figure 6:Schéma de l'adsorption physique (*Koller, 2005*).

Tableau 7 : Différences entre adsorption chimique et adsorption physique

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des Interactions	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant / adsorbât)	Liaisons faibles (forces de Van der waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus au moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non Spécifique
Chaleur d'adsorption	Ne dépasse pas 50kj / mol	De 100 à 1000kj / mol
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y'a diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

II.2.1.2. Nature du mode d'adsorption

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes cités dans les travaux d'*ElAzzouzi, (1999) et Mekaoui, (2001)* sont :

- Liaison de London-Van Der Waals.
- Liaison ionique.
- Liaison hydrogène et liaison covalente.
- Liaison par transfert de charge.

II.2.1.3. Mécanismes d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en quatre étapes (figure 7) et qui peuvent être résumées ainsi (*Weber et Smith, 1987 ; Cardot, 2002*).

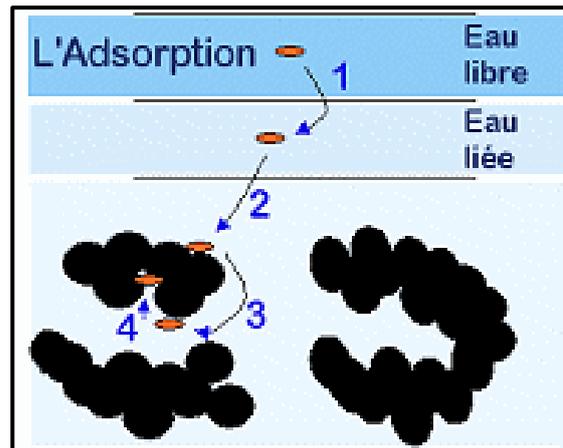


Figure 7:Etapes du mécanisme de transport de l'adsorbat lors de son adsorption
(Cardot, 2002).

Etape 1-Transfert de la particule —————> Très Rapide.

Etape 2-Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact avec le charbon
—————> Rapide.

Etape 3-Diffusion de l'eau à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration.
—————> Phase Lente.

Etape 4-Adsorption des particules dans un micropore du charbon —————> Très Rapide.

II .2.1.4. Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide (Oliveira, 2011).

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (Q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir plusieurs modèles dont les plus réponsus sont (Ho et Mckay, 2000 ; Ouakouak, 2017):

- Model de diffusion intra-particulaire
- Model pseudo-premier ordre
- Model pseudo-second ordre

Ces modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des polluants tels que les métaux lourds ou organiques sur différents adsorbants.

Il est important de signaler que ces différents modèles ont été appliqués avec un grand succès dans des travaux très récents réalisés par *Yahiaoui (2015)*, *Hamzaoui (2016)* et *Ouakouak (2017)* au sein du laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS) de l'université de Biskra

II .2.1.4.1. Model de diffusion intra-particulaire

Rappelant que, le transfert d'un soluté de la phase liquide à la surface des particules d'adsorbant est généralement caractérisé par quatre étapes (*Unuabonah et al, 2007 ;Ouakouak, 2017*):

Première étape : Transfert des molécules de l'adsorbat de la phase aqueuse à la particule solide. Cette étape n'est pas limitée, nécessite une forte agitation (> 300 Tr/min).

Seconde étape : Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.

Troisième étape : Diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule peut être diffusée d'un site d'adsorption à l'autre, appelée aussi diffusion intra-particulaire.

Quatrième étape : Fixation du soluté sur les sites adsorbants. C'est l'adsorption.

Les travaux cités par *Leclerc (1995)* ont mis en évidence que la vitesse globale d'adsorption d'un composé est déterminée par la vitesse de diffusion interne (seconde étape) et / ou par la vitesse de diffusion de film (troisième étape).

Selon *Kumar et al., (2010)*, la vitesse d'adsorption est peut-être contrôlée soit par l'étape de transfert de la masse externe, la diffusion intra-particule, l'adsorption sur les sites d'adsorption, ou par combinaison de deux ou trois étapes (*Ouakouak, 2017*).

Le modèle de la diffusion intra-particulaire a pour but d'étudier l'existence du mécanisme de diffusion lors de l'adsorption, et il est basé sur une équation donnée par *Weber et Morris (1963)* :

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

Où k_{int} est la constante de la diffusion intra-particulaire 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 .

Lorsque la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le procédé d'adsorption, la courbe $Q_t = f(t^{1/2})$ 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*).

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*).

Le coefficient de diffusion D est déduit de la formule suivante (*Gherbi, 2008*):

$$t_{1/2} = \frac{0,03 r_0^2}{D}$$

Où:

$t_{1/2}$: le temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en second.

r_0 : le diamètre des grains de l'adsorbant en cm.

D : le coefficient de la diffusion intra-particulaire $(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$.

II .2.1.4.2. Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren (*Lagergren, 1898*) a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Dans ce modèle a été supposé 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, 1898 ; Calvet, 2003*). La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren. La loi de vitesse s'écrit comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t)$$

Avec :

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

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

t : Temps de contact (min) K_1 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

La constante de vitesse d'adsorption (K_1) est donnée après intégration par l'équation suivante :

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

II .2.1.4.3. Modèle pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre a été établi par *Lagergren, (1898)*, il 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 (*Ho et McKay, 1998*). Ce modèle est donné par :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2$$

L'intégration de l'équation donne l'équation suivante :

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

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

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

t : Temps de contact (min)

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 :

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

II.2.1.5. Isotherme d'adsorption

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

Donc, la description mathématique des isothermes d'adsorption est fondée sur les principes thermodynamiques de la loi d'action de masse et de la conservation de la matière. Les réactions de sorption peuvent donc être décrites par des relations combinant ces deux principes. Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant la concentration d'un élément en solution à celle du même élément dans la phase solide.

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich ainsi que le coefficient de distribution sont les plus couramment utilisés comme modèle pour étudier l'adsorption des cations (*Gutierrez et Fuentes, 1991*) et des anions dans le sol (*Roy et al., 1986*).

De ce fait, la grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique (*Brunauer, 1943 ; Krupka 1999*).

- **Type 1** : c'est le type de Langmuir. La forme est hyperbolique et la courbe $m = f(p/p_0)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante (figure 8). Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique

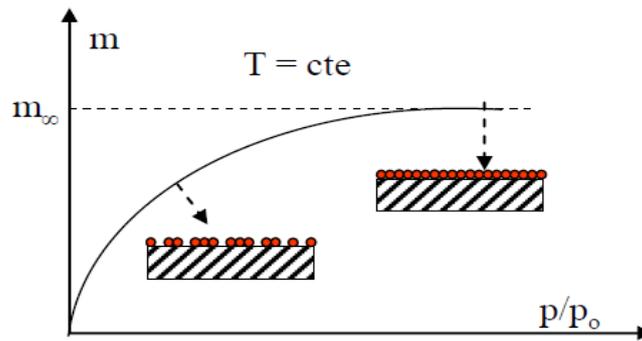


Figure 8: Isotherme type 1

P : représente la pression partielle

P_0 : la tension de vapeur du soluté,

p/p_0 : l'activité ou saturation relative du soluté.

- **Type 2** : c'est le type appelé sigmoïde. La courbe $m = f(P/P_0)$ admet une asymptote pour $P/P_0 = 1$. C'est le type le plus fréquent, la première partie de la courbe correspond à une adsorption mono moléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfini (figure 9) (Hameedet al., 2009).
- **Type 3** : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que P/P_0 tende vers 1 (figure 10). Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption correspondant à ce type d'isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.

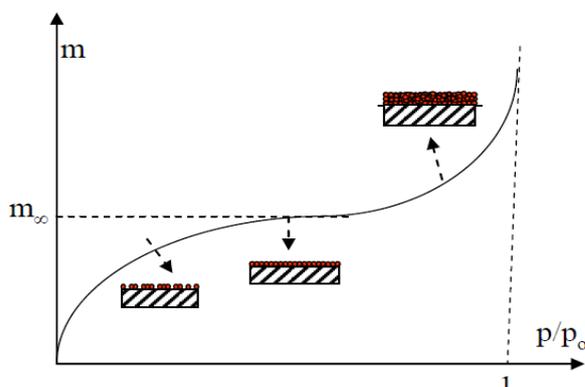


Figure 9: Isotherme type 2

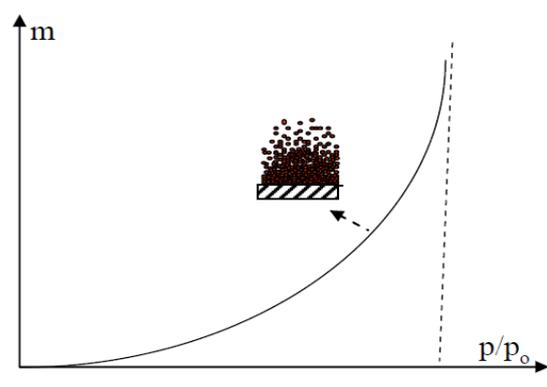


Figure10 : Isotherme type 3

- **Type 4:** les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour $P/P_0 = 1$ (figure 11). Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.
- **Type 5 :** les isothermes de ce type ressemblent à celles du type 3 pour les valeurs les plus faibles de P/P_0 (figure 12). Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes du type 4. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.

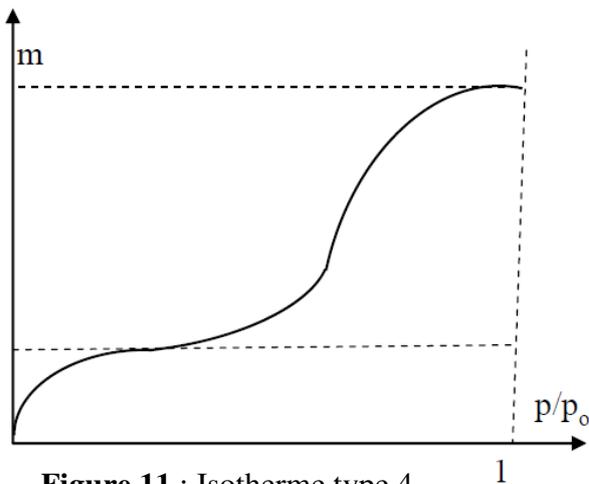


Figure 11 : Isotherme type 4

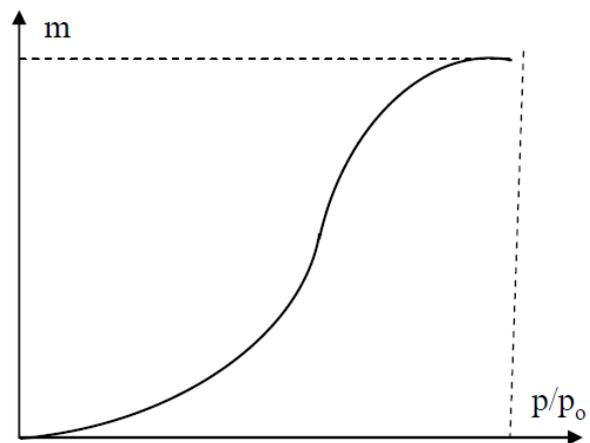


Figure 12 : Isotherme type 5

II.2.1.5.1. Isotherme de Langmuir

Selon les travaux cités par *Al Mardini 2008 ; Amimeur, 2012 ; Yahiaoui, 2015 ; Hamzaoui, 2017 et Ouakouak, 2017*, le modèle d'adsorption décrit par *Langmuir* en 1918 est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits, pour le cas des gaz.

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

- Chaque molécule adsorbée occupe un site actif bien localisé.
- Un site actif ne peut contenir qu'une et une seule particule adsorbable.
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents.

- Il n'y a aucune interaction entre deux particules adsorbées sur des sites voisins,

L'adsorption s'effectue suivant une couche mono-moléculaire (le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface).

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

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

Où

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

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

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

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

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

II.2.1.5.2. Isotherme de Freundlich

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

Le modèle de Freundlich a été défini par la relation suivante.

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

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

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

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

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

La pente de la droite est la constante $1/n$ et l'ordonnée à l'origine Log K . La figure 13 montre l'allure d'une isotherme de Freundlich.

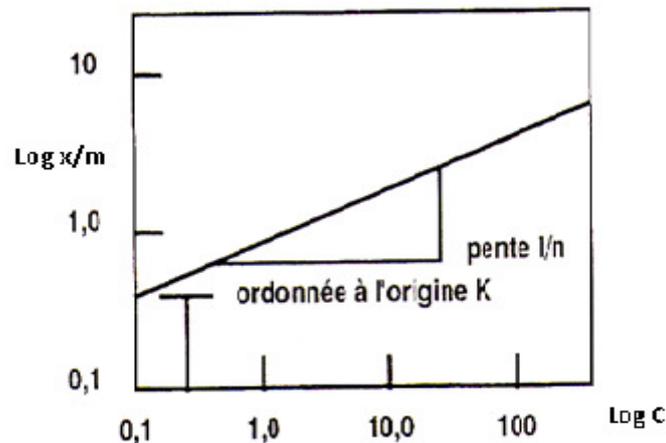


Figure 13 : Allure d'une isotherme de Freundlich (*Freundlich, 1909*).

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractérisées d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

II.2.1.6. Facteurs influençant l'adsorption

Les facteurs qui affectent le procédé d'adsorption sont les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat (*Lajoie, 1999 ; Tizaoui, 2013*).

a) Propriétés de l'adsorbat

Le taux d'adsorption augmente lorsque :

- La polarité diminue ;
- La concentration de l'adsorbat augmente ;
- L'ionisation ou la dissociation diminue ;

- La solubilité diminue ;
- La température augmente : l'adsorption chimique est endothermique, le taux est donc plus élevé à haute température (cependant, l'adsorption physique est exothermique).

b) Propriétés de l'adsorbant

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivantes de l'adsorbant doivent être considérées :

- La surface spécifique ;
- La distribution des tailles des pores ;
- La nature physico-chimique de la surface ;
- Le pH, le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant (neutralité électrique).

II.2.1.7. Utilisation des charbons actifs

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines (*Rodier, 1996*)

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons par exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traitement biologique.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).
- L'action catalytique en tant que support de catalyseur.

Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par : un faible coût dynamique et une mise en œuvre simple.

Dans les installations de production de l'eau potable le charbon actif est employé sous ces deux formes ; le charbon actif en grains et le charbon actif en poudre. Le charbon actif en grains est utilisé comme filtre, dans le but est de retenir par adsorption une partie de la pollution organique qui n'a pas pu être éliminée par les premières étapes de traitement de clarification en particulier l'étape de la coagulation floculation.

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

II.2.1.8. Types des charbons actifs

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme extrudée.



Le Charbon Actif en Grain (CAG) - ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0,2 mm à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.



Le Charbon Actif en Poudre (CAP) - pulvérisé avec une taille de moins de 0,18 mm. Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.



Le Charbon Actif Extrude - de formes cylindriques avec des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm. Le charbon Actif extrude est principalement utilise pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières.

II.2.1.9. Mise des travaux de recherches réalisés pour l'élimination du plomb par adsorption sur charbon actif

Plusieurs chercheurs ont réalisé les essais d'adsorption du plomb sur charbon actif dont on trouve :

Selon *Adaikalam et Malairajan (2015)*, la biosorption par le biocarbone est une méthode efficace et polyvalente, peut être facilement adoptée avec l'élimination des métaux lourds d'eaux usées industrielles. Le biocarbone obtenu à partir d'une plante médicinale appelée Lamiaceae est considéré comme un matériau peu coûteux pour l'élimination des ions plomb dans une solution aqueuse. L'effet de la variation du Ph, temps de contact, concentration des ions Pb (II) ont été testés pour estimer les conditions optimales de biosorption. Les résultats obtenus ont montré que, L'efficacité du biocarbone pour l'ion Pb (II) en solution aqueuse est maximale (87,5%) à PH 5,5. Le temps de contact effectif est de 150 minutes et la dose optimale de biocarbone est de 2,5 g / 100 ml. Les résultats ont indiqué que, le pourcentage d'élimination des ions métalliques augmente progressivement avec l'augmentation de la quantité de dose de biocarbone. Le biocarbone activé de Lamiaceae a été étudié en vue de remplacer des méthodes coûteuses actuellement.

El-wakil et al,(2014) ont utilisé un charbon actif pour éliminer les ions Pb (II), préparé à partir des tiges (CAT) et feuilles(CAF) d'une plante, après activation chimique par l'acide phosphorique, et modification de l'activation par l'acide nitrique. Différents paramètres ont été également testés à savoir, la variation du pH du milieu de 1 à 6, la concentration initiale en ions plomb varie entre 50 à 400 mg/l, ainsi que, le temps de contact entre 2 à 250 minutes. Ils ont montré que le meilleur rendement d'élimination du plomb (90,50%) est obtenu à un pH

égal à 5 pour le charbon actif préparé à partir des tiges des plantes activé et modifié (CAMT). Ils ont constaté que, les bons rendements d'élimination du plomb sont obtenus, avec la plus grande surface spécifique d'adsorbant. Cette surface est correspond au CAMT, elle est de l'ordre de $381,22 \text{ m}^2/\text{g}$. Les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich ont été bien étudiée et montrent que la capacité maximale d'adsorption est obtenue par le model de Langmuir. Les données indiquent aussi que, la cinétique d'adsorption du plomb sur tous les adsorbants suit le modèle de pseudo-deuxième ordre à différentes concentrations du plomb.

Abudaia et al., (2013) ont étudié l'élimination du plomb Pb(II) et du cuivre Cu(II) par adsorption sur charbon actif en grains et en poudre préparés à partir des noix de datte. Ils ont varié le pH de la solution, le temps de contact, la concentration du Pb(II) et Cu(II) ainsi que la concentration d'adsorbant. Les résultats d'élimination du Pb(II) et Cu(II) dans des solutions aqueuses ont montré que le temps d'équilibre d'adsorption est atteint en 30 minutes pour les deux adsorbants (charbon actif en poudre et en grains) avec un rendement optimum d'élimination du Pb(II) et Cu(II) égal à 83% et 91% respectivement sur charbon actif en poudre. Tandis que pour le charbon actif en grains, le rendement optima d'élimination du Pb(II) et Cu(II) égal à 76% et 82% respectivement.

Depci et al., (2012) ont testé le charbon actif (VAAC) préparé avec des déchets agricoles locaux comme la pulpe des pommes pour éliminer le plomb et le zinc. Pour déterminer le dosage d'adsorbant maximal, une quantité de 0,01 à 0,2 g de VAAC a été ajouté aux éprouvettes contenant 25 ml (40 mg/l) de solution, l'étude de l'effet de dosage de VAAC sur l'élimination du Pb(II) et du Zn(II) a montré que l'efficacité de l'élimination du Pb(II) et Zn(II) est de 91,5% et de 78% respectivement avec 0,1g de VAAC. Au-delà de cette dose les rendements sont devenus presque constants.

Jena (2012) a réalisé des tests sur l'élimination du plomb (II) sur charbon actif préparé à partir de matériaux en bois de Neem, par activation chimique avec l'acide sulfurique. Les paramètres qui ont été étudiés comprennent les propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant, la variation du pH, de la dose d'adsorbant, le temps de contact et les concentrations initiales. Il a bien conclu que, le meilleur rendement est obtenu pour un pH optimum de 6,5 pour une dose initiale en Pb(II) égale à 40mg/l. Le rendement optimal d'élimination du Pb(II) est égal à 97,95% et la dose optimale d'adsorbant est de 3g/l. De même, la diffusion de la vitesse d'adsorption a été bien montré par utilisation des modèles de

Langmuir et Freundlich et que, la capacité maximale d'adsorption Q_{\max} est égale à 134.22 mg/g pour l'isotherme de Langmuir.

Mouni et al, (2010) ont testé le charbon actif préparé à partir des noix de dattes et des produits de déchets agricoles qui sont activés chimiquement avec l'acide sulfurique, dans l'élimination du Pb^{2+} et du Zn^{2+} . Ils ont étudié l'effet de temps de contact, effet de variation de la concentration d'adsorbant, l'effet de concentration du Pb^{2+} et du Zn^{2+} , ainsi que la variation du pH pour une dose initiale de Pb^{2+} et Zn^{2+} égale de 20 mg/l. Le temps d'équilibre d'adsorption est atteint en 60 minutes avec un pH de 6 et un rendement optimum de l'ordre 94,4% pour Pb^{2+} et un pH égal à 7 avec un rendement optimum d'ordre 93,2% pour Zn^{2+} . La capacité maximale d'adsorption du plomb et du zinc a été étudiée par la modélisation des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour un pH égal à 6. La capacité maximale Q_{\max} est obtenue par l'isotherme de Langmuir avec une valeur de 19,64 mg/g et 10,41mg/g pour Pb^{2+} et Zn^{2+} respectivement.

II.2.2. Procédé de coagulation-floculation

La coagulation-floculation est utilisée dans la production d'eau potable. Elle facilite l'élimination des matières en suspension (MES) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floes dont la séparation s'effectue par décantation, flottation et/ou filtration. C'est donc un traitement physique qui permet d'éliminer tout ou partie des polluants des effluents notamment les fractions particulaires inertes ou vivantes, les fractions floculables des matières organiques, de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales (*Adamczyk, 2003 ; Zongo, 2009 ; Bouazza, 2011*).

Il est important de noter que, dans la théorie *Degrémont, (2005)*, le temps de décantation des particules après coagulation-floculation dépend du type de particules, du diamètre des particules et de leur surface spécifique. Ce temps va d'une seconde pour du gravier coagulé ayant un diamètre de 10 mm et une surface spécifique de $6.10^2 m^2.m^{-3}$ à 20 ans pour du colloïde de $10^{-2} \mu m$ ayant une surface spécifique de $6.10^8 m^2.m^{-3}$ (*Zongo, 2009*).

Il est donc impossible que certaines particules notamment les colloïdes et les particules à surface spécifique très élevée décantent naturellement. Pour obtenir la décantation de ces particules, il faudrait assembler un très grand nombre de colloïdes en agrégats d'au moins 10 à 100 μm . Malheureusement, ces particules exercent entre elles des forces de répulsion de

nature électrostatique empêchant leur assemblage. C'est ce phénomène qui rend certaines suspensions totalement stables (*Buffle, 1988 ; Besra, 2002 ; Zongo, 2009*).

La déstabilisation des entités en suspension passe par des phénomènes d'adsorption, expliqués par la théorie de la double couche. Elle explique comment les colloïdes sont traités par coagulation (*Buffle, al. 1990, Zongo, 2009 ; Bouazza, 2011*).

Cependant, nous pouvons dire que :

- **La coagulation** est un procédé qui consiste la déstabilisation des particules en suspension par la neutralisation de leurs charges négatives, On utilise, pour ce faire, des réactifs chimiques nommés coagulants. Le procédé nécessite une agitation importante (*Beaudry, 1984*).
- **La floculation** est le phénomène de formation de flocons de taille plus importante (agglomération des colloïdes déchargés dans un réseau tridimensionnel). On utilise, pour se faire, des floculants ou adjuvants de floculation. Contrairement à l'étape de coagulation, la floculation nécessite une agitation lente (*Beaudry, 1984*)

II.2.2.1. Théorie de la double couche

Le terme de *double couche électrique*, ou plus simplement de *double couche*, encore connu sous l'appellation de modèle de Stern-Gouy-Chapman suppose un arrangement des ions en deux couches distinctes au voisinage de la particule colloïdale. Ce modèle initiatique de double couche a été proposé par Helmholtz et de Gouy (*Hunter, 1981; van de Ven, 1989*). Les théories de Helmholtz et de Gouy Chapman ont permis de mettre au point la théorie de la double couche suivant le modèle de STERN (figure 14).

De ce fait, une particule colloïdale est caractérisée par sa charge électrique de surface (caractérisée par un potentiel Zêta) majoritairement négative et par conséquent les répulsions électrostatiques favorisent un système colloïdal stable à l'origine de la turbidité des eaux du milieu naturel (*Duan et Gregory, 2003*). Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs présents dans l'eau brute ou ajoutés sont attirés et forment une couche autour du colloïde. Diverses théories expliquent le phénomène (figure 14).

- **Théorie de Helmholtz** : La première couche est supposée rigide et constituée d'ions positifs fixés et recouvre intégralement la surface du colloïde et assure la neutralité de l'ensemble. Encore appelée couche fixe ou couche de Stern, son épaisseur est faible.

- **Théorie de Gouy-Chapman** : une couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde ; la neutralité est obtenue à une plus grande distance. Cette couche est appelée couche diffuse, est composée d'ions (co-ions et contre-ions) dont la distribution est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface de la particule et les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique. Cette diffusion tend à rétablir l'équilibre ionique entre la couche diffuse et la solution.
- **Théorie de Stern**. Le plan séparant la couche fixe de la couche diffuse est appelé plan de Stern. Cette distribution ionique entraîne une variation du potentiel électrique en fonction de la distance de la surface.

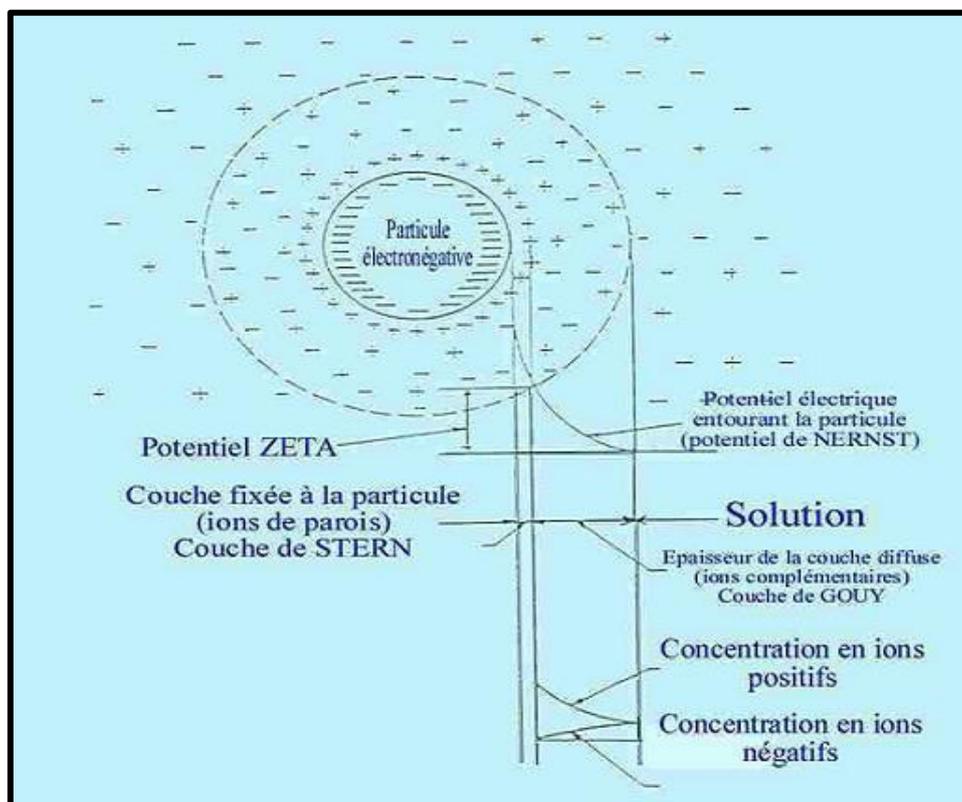


Figure 14 : Distribution ionique autour d'une particule colloïdale (d'après le modèle de Gouy-Chapman-Stern (*Keith et Oldham, 2008*)).

II.2.2.2. Mécanismes de la coagulation floculation

On peut considérer qu'il existe quatre grands mécanismes élémentaires sont traditionnellement identifiés pour expliquer l'agglomération des particules (coagulation-floculation) et qui agissent individuellement ou ensemble dans la coagulation floculation (*Vigouret, 1985 ; Fiessinger, 1976 ; Desjardins, 1997*).

- Réduction de l'épaisseur de la couche ionique c'est-à-dire compression de la double couche: transportée par les particules, par augmentation de la force ionique de la Solution.
- Adsorption et neutralisation des charges ioniques : par ajout d'un réactif chimique contenant des contres ions du colloïde.
- Pontage entre les particules : par utilisation des polymères de haut poids moléculaire.
- Piégeage des particules : par formation de polymères d'hydroxydes minéraux volumineux.

La figure 15 présente l'ordre dans lequel ces phénomènes interviennent. D'après *Tardat-Henry et Beaudry (1984)*, la formation du floc peut s'expliquer de différentes manières en fonction des conditions du milieu. Bien que, la voie majoritaire favorisée lors de la coagulation-floculation est la formation d'un précipité qui va emprisonner les colloïdes.

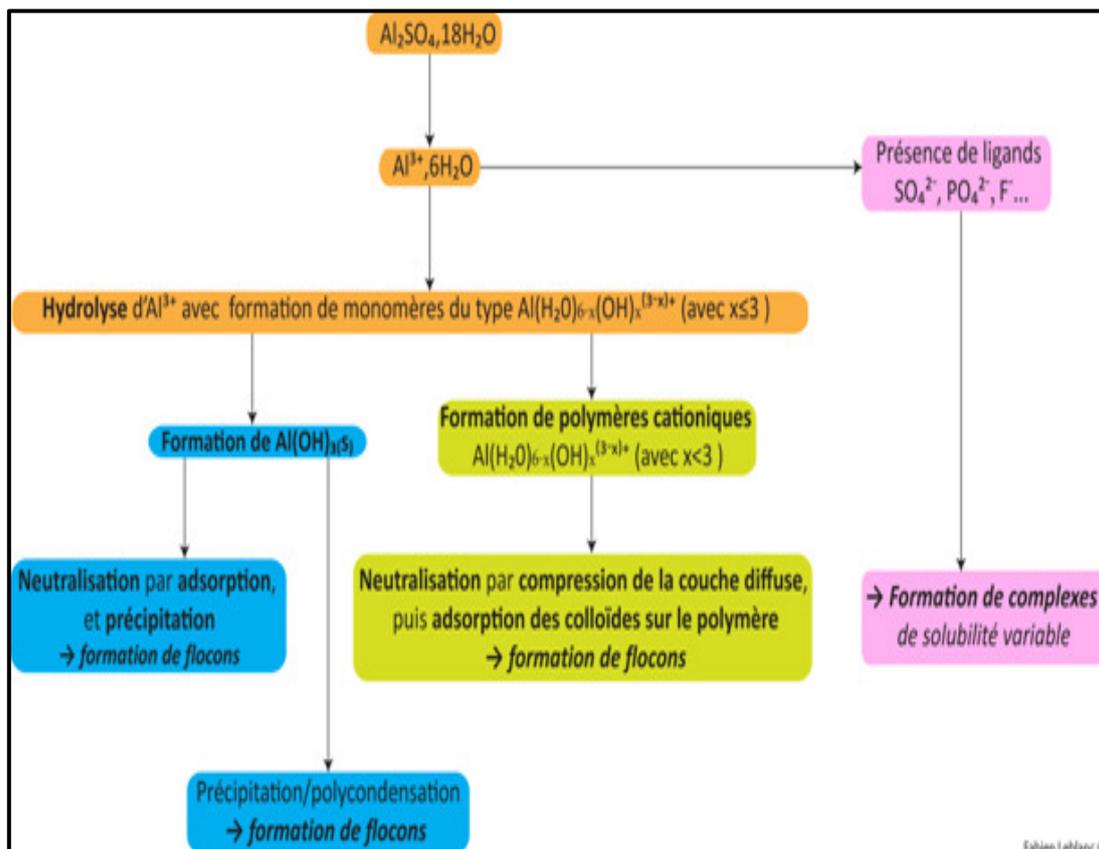


Figure 15: Devenir de l'aluminium à travers les différents processus de coagulation/floculation (*Tardat-Henry, et Beaudry 1984*)

II.2.2.3. Paramètres liés à la coagulation-floculation

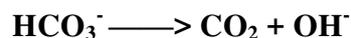
Les facteurs qui peuvent améliorer et optimiser la coagulation-floculation sont le pH, la dose du coagulant, les conditions de mélange, la température sont importants pour augmenter la probabilité de chocs entre les particules.

a) Influence du pH

Le pH a une influence primordiale sur la coagulation. Il est d'ailleurs important de remarquer que l'ajout d'un coagulant modifie souvent le pH de l'eau. Cette variation est à prendre en compte afin de ne pas sortir de la plage optimale de précipitation du coagulant. La plage du pH optimal est la plage à l'intérieur de laquelle la coagulation a lieu suffisamment rapidement. En effet, une coagulation réalisée à un pH non optimal peut entraîner une augmentation significative du temps de coagulation. En général, le temps de coagulation est compris entre 15 secondes et 3 minutes.

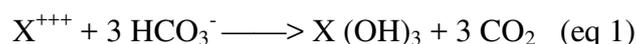
Notons qu'il existe un pH de floculation optimum pour un type d'eau et un floculant donné : ce pH résultera de celui de l'eau brute, de l'action du coagulant qui consomme des ions OH^- et de l'éventuelle introduction d'un réactif correcteur.

Aux valeurs habituelles de pH rencontrées dans les eaux naturelles, les ions OH^- libres n'existant pas, ils résulteront de la décomposition des bicarbonates (HCO_3^-) par le floculant (et formation de gaz carbonique CO_2) :



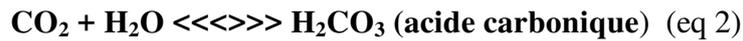
Réaction à laquelle se superpose celle de l'équilibre du bicarbonate de calcium avec ses produits de dissociation.

L'équation globale (eq 1) type de coagulation peut donc s'écrire :



Donc, précipitation d'une hydroxyde métallique $\text{X}(\text{OH})_3$ et formation de CO_2 .

Rappelons que :



L'apparition d'acide carbonique et la diminution subséquente de l'alcalinité bicarbonatée conduit à un abaissement du pH du milieu dont l'ampleur dépend du pouvoir tampon (Alcalinité initiale et Force ionique) et de la dose de coagulant introduite. C'est pour cette raison qu'il est essentiel de tenir compte du pH, de l'alcalinité et de la minéralisation de l'eau brute pour la définition du procédé de coagulation/floculation.

Il peut être nécessaire, pour obtenir une floculation correcte, d'ajuster le pH de l'eau en y ajoutant soit un acide, soit une base (soude, chaux, carbonate de sodium).

b) Influence de la dose de coagulant

La dose de réactif est un paramètre à prendre en compte. Le coagulant qui est habituellement fortement acide a tendance à abaisser le pH de l'eau. Pour se placer au pH optimal, il est possible d'ajouter un acide ou une base. Une dose de coagulant excessive entraîne une restalinisation des particules et augmentation du coût d'exploitation. Tandis qu'un dosage insuffisant conduit à une qualité de l'eau traitée insuffisante. La quantité de réactifs ne peut se déterminer facilement. Pratiquement, la dose optimale de coagulant peut être déterminée soit par l'emploi de la mesure du potentiel zêta (nécessite un matériel très coûteux), soit par un test au laboratoire, connu sous le nom de "Jar-Test".

c) Influence de la température

Comme toute réaction chimique, la température joue un rôle important. La floculation est accélérée par l'élévation de température. La floculation des eaux froides est donc plus lente et moins complète que celle des eaux chaudes.

D'une part, la rapide augmentation de la viscosité de l'eau lorsque la température s'abaisse (la valeur de la viscosité passe de 1 à 2 entre 25 et 0°), joue contre la fréquence des rencontres des particules dans la phase de floculation orthocinétique et diminue le nombre de chocs efficaces. Cette viscosité entrave le phénomène de décantation. D'autre part, la coagulation et la décantation du floc sont ralenties et la plage du pH optimal diminue. Pour éviter ces difficultés, une solution consiste à changer de coagulant en fonction des saisons (*Edzwald, 1993*).

d) Influence de la turbidité

La turbidité est, elle aussi, un paramètre influant sur le bon fonctionnement du procédé de coagulation. Dans une certaine plage de turbidité, l'augmentation de la concentration en particules doit être suivie d'une augmentation de la dose de coagulant. Quand la turbidité de l'eau est trop faible, on peut augmenter la concentration par addition d'argiles. Dans le cas de fortes pluies, l'augmentation des MES favorise une meilleure décantation. Enfin, pour grossir et alourdir le floc, on ajoute un adjuvant de floculation (*Lartiges et al., 1997 ; Cardot, 1999*).

e) Influence des conditions de mélange

Les deux étapes de formation du floc consistent en une phase d'agitation rapide suivie d'une phase d'agitation lente permettant la maturation du floc. Néanmoins, il faut éviter que l'agitation soit trop intense car elle empêche l'agrégation, ni trop prolongée car elle entraîne la restabilisation des colloïdes (*Kemmer, 1984*).

f) Influence des sels dissous

Les sels contenus dans une eau exercent les influences suivantes sur la coagulation et la floculation : (*Jekel, 1986 ; Levebvre, 1990 ; Harrat, 2013*).

- Modification de la plage du pH optimale ;
- Modification du temps requis pour la floculation ;
- Modification de la quantité de coagulant requis ;
- Modification de la quantité résiduelle de coagulant dans l'effluent.

On a constaté que l'addition d'ions de sulfate, SO_4^{2-} , élargissait la plage de pH optimale vers l'acidité, alors que l'addition d'orthophosphates, déplaçait, sans l'élargir, la plage de pH optimale vers l'acidité.

A partir d'observation expérimentales, on peut par ailleurs affirmer selon les travaux de *Harrat, (2013)*:

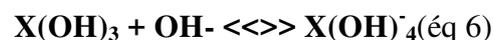
- a. La coagulation à l'aide de sels d'aluminium ou de fer est davantage affectée par les anions que par les cations. Ainsi, les ions sodium, calcium et magnésium exercent une influence minimale sur la coagulation ;
- b. Les anions élargissent vers l'acidité la plage de pH optimale. Cette influence est d'autant plus marquée que la valence des anions est élevée.

II.2.2.4. Principaux coagulants

Le sulfate d'aluminium, le chlorure ferrique, le sulfate ferrique et le polychlorure d'aluminium sont les quatre principaux produits chimiques utilisés dans le procédé de la coagulation. Le choix du produit chimique dépend de la méthode de coagulation employée. Ces produits agissent en neutralisant la charge négative des composés dissous et des particules en suspension dans l'eau au moyen de la charge positive de l'aluminium ou du fer. Cette action entraîne la formation de particules plus grosses qui se déposent rapidement au fond de l'eau (*Braul et Leader, 2001*).

Dans cet état d'esprit, il est reconnu, depuis de nombreuses années, que l'efficacité d'un coagulant augmente considérablement avec le nombre d'oxydation (valence) du cation de l'électrolyte. C'est pourquoi les sels d'aluminium et de fer ferrique qui renferment des cations de nombre d'oxydation 3+ sont presque exclusivement utilisés dans la coagulation/floculation des eaux. Les sels d'aluminium et de fer présentent outre leur valence élevée, l'intérêt de s'hydrolyser dans la gamme de pH habituelle des eaux naturelles, en donnant un hydroxyde insoluble qui précipite (*Lartiges, 1994 ; Lartiges et al., 1997 ; Dihang, 2007*).

Donc, ce n'est pas l'ion trivalent qui joue le rôle essentiel, mais les produits d'hydrolyse intermédiaires qui se forment. Les sels d'aluminium et de fer conduisent en effet, en solution diluée, aux hydroxo-complexes suivants (équations de 3 à 6):



Dans lesquelles OH⁻ = ions hydroxydes, X = Al ou Fe

Bien qu'il s'agisse d'équilibre, ces réactions sont pratiquement complètes aux pH habituels des eaux, et irréversibles au moins pour les trois premières. Ces produits d'hydrolyse ont une très forte tendance à polymériser pour donner d'abord des édifices macromoléculaires (polyhydroxo-complexes) solubles puis colloïdaux, et enfin des hydroxydes insolubles. La proportion relative de chacun de ces complexes dépend des conditions de milieu (pH, température, concentration) (*Dégremont, 2005*).

Toutefois, le tableau 8 présente les avantages et les inconvénients de différents coagulants.

Tableau 8 : Avantages et inconvénients de divers coagulants chimiques (Braul et Leader, 2001)

Produits	Avantages	Inconvénients
Chlorure ferrique ou sulfate ferrique	<ul style="list-style-type: none"> * le meilleur pour éliminer les matières organiques * bas prix * les concentrations élevées de résidus de fer sont faciles à détecter 	<ul style="list-style-type: none"> * un mauvais dosage produit une coloration rougeâtre et une concentration élevée de résidus de fer * la forte concentration de résidus de fer risque de boucher les filtres et de tacher la lessive * très acide (le port d'un équipement de protection complet est de rigueur) * boue inesthétique (brune) * élimination plus faible du COD
Sulfate d'aluminium	<ul style="list-style-type: none"> * relativement peu coûteux * moins acide (il faut quand même porter un équipement de protection) 	<ul style="list-style-type: none"> * les erreurs de dosage produisent une grande quantité de résidus d'aluminium, posant un risque potentiel pour la santé.
Polychlorure d'aluminium	<ul style="list-style-type: none"> * taux de résidus plus faible que le sulfate d'aluminium * moins d'impact sur le pH et l'alcalinité 	<ul style="list-style-type: none"> * coûte trois fois plus cher que les autres coagulants

II.2.2.5. Paramètres liés aux choix des réactifs et détermination des taux de traitement.

II.2.2.5. 1. Paramètres liés aux choix du coagulant

Un certain nombre de paramètres doivent être pris en compte (www.lenntech):

- Température de l'eau.
- Caractéristiques des eaux brutes (dont l'équilibre calco-carbonique).
- Paramètres physico-chimiques à inclure ou éliminer prioritairement (turbidité et/ou Matières Organiques, métaux lourds par exemple).
- Gestion de l'exploitation (stocks, automatisme, etc...).
- Coût du produit.
- Choix imposé ou "considération esthétique".

II.2.2.5.2. Paramètres liés à la détermination du taux optimum

La coagulation et la floculation sont des phénomènes complexes, influencés par de nombreux paramètres (www.lenntech):

- Qualité des eaux (caractéristiques physico-chimiques).
- Nature et structure des colloïdes.
- Nature et mise en œuvre des produits utilisés.

Aussi la méthode la plus sûre et la plus rationnelle, pour déterminer dans chaque cas la nature et la quantité de réactif à utiliser, s'appuiera sur l'expérimentation.

Rappelant que la méthode qui reproduite à petite échelle l'ensemble du processus de coagulation-floculation est celle dite du JAR-TEST, utilisée en laboratoire.

II.2.2.6 Les adjuvants de la coagulation floculation

Pour rendre le traitement plus efficace des adjuvants de coagulation, adjuvant de floculation ou simplement floculant, ces produits permettent d'améliorer la floculation en produisant des floes plus résistants mécaniquement (résistant mieux aux contraintes de cisaillement) tout en étant plus gros, ce qui améliorera aussi la phase décantation. Ce sont des polymères qui vont permettre de capter les micro-floes déjà bien formés. L'efficacité de ces floeulants s'évalue à partir de jar-test. Les paramètres principaux à considérer sont alors la taille, la cohésion du floe ainsi que sa vitesse de décantation.

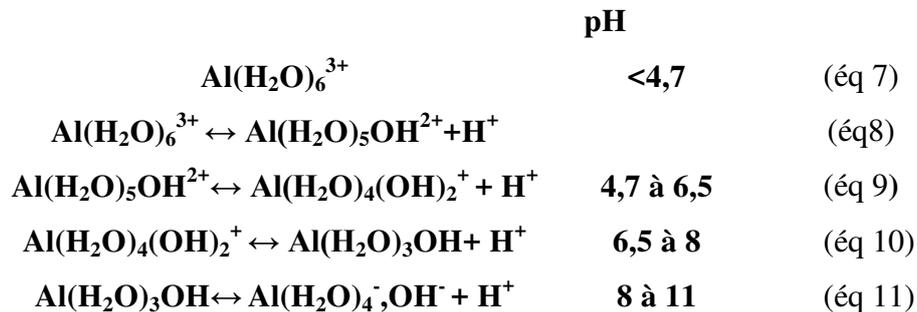
Pour aboutir à ces paramètres, les progrès de la chimie ont ensuite permis la « fabrication » de polymères de synthèse qui ont amélioré de façon considérable la qualité des floes et permis de diminuer la quantité des boues. Les adjuvants les plus utilisés sont la silice activée et les polyélectrolytes, le charbon actif, la bentonite, ...etc. (*Beaudry, 1984*).

II.2.2.7. Généralités sur le coagulant à base d'Aluminium

Rappelant que les sels d'aluminium sont les réactifs chimiques les plus utilisés comme coagulants dans les stations de traitement d'eaux potable. Dans le but est d'éliminer la turbidité ainsi que la pollution organique et inorganique tels que les métaux lourds de l'eau.

De ce fait on trouve que, les sels d'aluminium sont très facilement hydrolysables. Les réactions d'hydrolyse de Al(III) conduisent à la formation du monomère de charge négative

$Al(OH)_4^-$ (Stumm et Morgan, 1981). Les réactions d'hydrolyse de l'aluminium dépendent du pH et sont comme suit (équation 7 à 11).



À pH faible (<4,7), l'aluminium existe principalement sous cette forme Al^{3+} , ou plutôt $Al(H_2O)_6^{3+}$ puisque Al^{3+} tend à s'hydrater en s'entourant de 6 molécules d'eau.

A des pH supérieurs, des réactions d'hydrolyse se produisent et forment les hydroxo-complexes (monomères) dont le domaine d'existence dépend du pH.

Les formes acides sont les complexes $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5OH^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$. La forme présente à un pH acide-neutre est le précipité $Al(H_2O)_3OH$. Le complexe $Al(H_2O)_4^-$ est surtout présent à des pH basiques. Toutes ces formes ont un rôle plus ou moins important durant la coagulation et que le pH optimal de coagulation-floculation par l'aluminium est compris entre 6 et 7,4 (Driscoll et Schecher, 1990). La figure 16 présente la spéciation de ces différentes formes dans l'eau en fonction du pH.

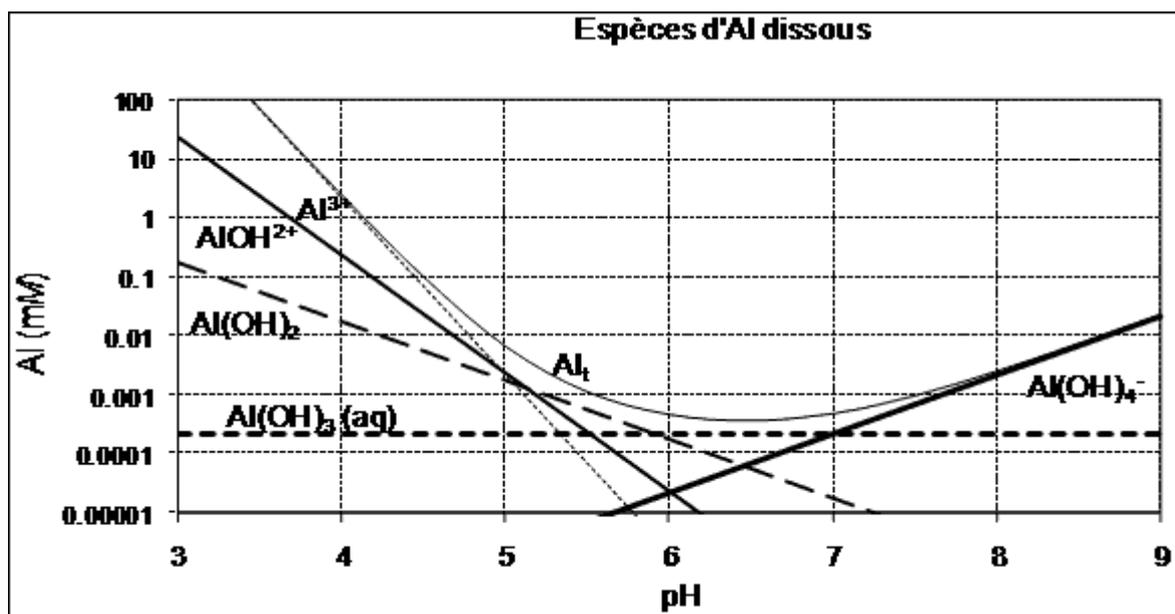


Figure 16 : Solubilité des espèces d'aluminium (et de l'aluminium total, Al_t) en fonction du pH (0,001 mM = 0,027 mg/l; (Driscoll et Schecher, 1990))

Il est intéressant d'annoter qu'après l'étape de la coagulation-floculation, le mesure de l'aluminium résiduel est très important. Parce qu'un excès d'aluminium provoque une dégradation de la qualité des eaux traitées par des phénomènes de post-floculation qui favorisent la création de dépôts dans les canalisations (*DDASS, 2000*).

Certains effets observés chez des sujets exposés à des concentrations en aluminium dans l'eau de distribution supérieures à 100 µg/l ont montré que l'aluminium peuvent être actuellement considérés comme le responsable de :

- Encéphalopathie, troubles psychomoteurs, atteinte du tissu osseux sous forme d'ostéomalacie
- Atteinte du système hématopoïétique sous la forme d'une anémie hypochrome.
- Dans d'autres cas et en l'état actuel des connaissances, il apparaît que pour d'autres effets initialement suspectés (c'est le cas de la maladie d'Alzheimer), une relation causale ne peut être raisonnablement envisagée (*Kvech et Edwards, 2002 ; Afssa- Afssaps et Invs, 2003 ; Champagnat et Le Roy, 2006*).
- *Santé Canada (2003)* a également associé l'aluminium à d'autres maladies sérieuses touchant le système nerveux, telles les maladies de Lou Gehrig et de Parkinson.

Cependant, le tableau 9 présente des normes exigées pour la concentration de l'aluminium dans l'eau traitée.

Tableau 9 : Normes exigées pour la concentration de l'aluminium dans l'eau traitée

<i>Valeur directive 98/83/CE annexe /B</i>	<i>OMS (2004)</i>	<i>Santé canada (2003)</i>
0,2 mg/l	0,1 ou 0,2 mg/l suivant la taille de l'installation	0,1 ou 0,2 mg/l suivant le type d'installation

II.2.2.8. Comportement des métaux lourds dans les filières de traitement

Les métaux lourds sont très divers et leur élimination aux différents stades d'une filière varie d'un élément à l'autre, La coagulation par les sels d'aluminium et de fer élimine très bien l'argent, le chrome(III) et l'étain ; la teneur en plomb, en vanadium et en mercure est abaissée de 50 à 90 % ; le cuivre (dans certains cas), le cadmium, le zinc, le nickel et le baryum sont mal éliminés, Quant au cobalt, au molybdène et au chrome(VI), ils ne subissent aucune

réduction, Une élimination satisfaisante du chrome(VI) peut être obtenue en le réduisant en chrome(III) par le sulfate ferreux, avec précipitation d'hydroxydes (*Dégremont, 2005*).

Les doses de charbon actif en grains (CAG) habituellement utilisées ($20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) n'ont que peu d'influence sur l'élimination des métaux lourds.

La filtration sur CAG permet une réduction satisfaisante des ions indésirables ou toxiques, L'argent et le mercure sont complètement éliminés, les teneurs en plomb, cuivre... (à l'exception du nickel) sont inférieures aux niveaux guides.

Associée à la coagulation-décantation, la filtration sur sable et la filtration sur CAG, la chloration améliore l'élimination des métaux lourds, en particulier lorsque la dose de chlore utilisée est légèrement supérieure à celle correspondant au point critique (*Dégremont, 2005*).

Signalant, qu'au cours du traitement par coagulation, les caractéristiques physico-chimiques de l'eau telles que le pH, le Titre Alcalimétrique Complet (TAC) et la conductivité sont modifiées.

L'efficacité du traitement dépend du pH (*Gounaris et al., 1993*), Le pH optimal constitue un compromis entre le pH nécessaire à la coagulation des colloïdes (leur nature et leur point isoélectrique) et le pH nécessaire à la floculation (correspondant au minimum de solubilité du métal) (*Gounaris et al., 1993*), Par exemple, le pH optimal de coagulation-floculation est compris entre 6 et 7,4 pour l'aluminium et est supérieur à 5 pour le fer (*Gregory, 2005*),

La quantité de coagulants à ajouter peut-être optimisée par une étude du potentiel zêta. Le traitement idéal correspondant à un potentiel zêta de zéro, pour rendre le traitement plus efficace, certains adjuvants contribuant à former des floccs résistants de plus grand diamètre sont utilisés,

II.2.2.9. Travaux réalisés sur l'élimination du plomb par coagulation- floculation

Les travaux de recherches réalisés sur l'élimination du plomb par coagulation-floculation montrent que les principaux types de coagulant utilisés sont de base de sels d'aluminium ou de fer tels que :

Hankins et al, (2006) ont testé l'élimination des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} en présence de l'acide humique (AH) par coagulation-floculation avec un polyélectrolyte cationique, le polydiallyl diméthylammonium chlorure (PolyDADMAC). Ils ont étudié, l'effet de la dose de PolyDADMAC, la variation du pH et les concentrations de HA et d'ions métalliques. Les résultats de ces chercheurs ont montré que, le pH améliore l'efficacité d'élimination du métal lié (complexé), dans la mesure où il améliore la force de liaison des ions métalliques à l'acide humique. L'efficacité d'élimination du métal augmente également avec la concentration initiale de l'acide humique. Une augmentation de la concentration des ions métalliques entraîne une diminution de la quantité de PolyDADMAC. Ces chercheurs ont enregistré qu'un tel processus de complexation-floculation présente un intérêt potentiel pour l'élimination des métaux lourds pendant le traitement de l'eau.

El Samrani et al., (2008) ont étudié l'efficacité des deux coagulants commerciaux chlorures ferrique (CLARFEER) et un chlorure poly aluminium (WAC HB) pour éliminer la turbidité et quelques métaux lourds comme le Cuivre, Zinc, plomb et Chrome à l'entrée d'un bassin d'accumulation des eaux usées de Boudonville, Nancy, France. Les résultats obtenus ont montré qu'une élimination efficace de la turbidité a été obtenue avec les deux coagulants. Ces mêmes auteurs ont bien enregistré d'une part, que L'élimination optimale de la turbidité a permis une élimination efficace des métaux lourds. D'autre part, les comportements d'élimination peuvent être expliqués par une agrégation sélective des transporteurs de métaux lourds (Cuivre, Zinc, plomb et Chrome) présents dans les eaux usées et par une interaction spécifique entre les espèces coagulantes hydrolysées et les métaux solubles.

Johnson et al, (2008) Ont étudié l'efficacité d'élimination du chrome, du cuivre, du plomb, du nickel et du zinc des eaux usées brutes après traitement primaire chimiquement amélioré (CEPT). Les paramètres de fonctionnement et les doses chimiques ont été optimisés par des tests en laboratoire. Les échantillons d'eaux usées brutes obtenus localement ont été enrichis avec des solutions de métaux lourds pour obtenir des concentrations représentatives de métaux dans les eaux usées. Ces essais ont été effectués pour comparer les efficacités d'élimination des métaux par un traitement chimique avec utilisation du chlorure ferrique, de l'aluminium et un polymère anionique. Ces auteurs ont conclu que la CEPT utilisant du chlorure ferrique et un polymère anionique est plus efficace que la CEPT utilisant l'aluminium pour l'élimination des métaux. Le dosage CEPT de 40 mg / L de chlorure ferrique et de 0,5 mg/l de polymère améliore l'efficacité de l'élimination des métaux lourds de

plus de 200% pour le chrome, le cuivre, le zinc et le nickel et de 475% pour le plomb, comparativement au traitement primaire traditionnel.

Bouguerra et al, (2015) ont étudié l'élimination du plomb dans les solutions aqueuses par électro-coagulation à l'aide des électrodes en aluminium, Ils ont fait une étude sur l'effet de la variation de temps de traitement électrochimique, le pH de la solution, la densité de courant, la concentration d'électrolyte et la consommation d'énergie électrique sur le rendement d'élimination du plomb. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré qu'une élimination optimale du plomb était obtenue avec une distance entre les électrodes de 0,5 cm et un rapport surface / volume (S / V) de $11,2 \text{ m}^{-1}$. Dans des conditions optimales avec un traitement de 30 minutes, l'efficacité d'élimination du plomb était d'environ 99%. Les conditions de fonctionnement optimales permettent une élimination efficace dans un temps de réaction relativement courte et une faible consommation d'énergie. À la lumière de ces résultats, électrocoagulation pourrait être considérée comme une technique potentielle pour le traitement des eaux usées industrielles contenant du plomb.

II.3. Conclusion

L'objectif fondamental de ce chapitre était d'exposer une description générale sur les deux procédés de coagulation-floculation et d'adsorption. A travers ce chapitre nous avons pu conclure que :

La coagulation-floculation est une technique permet l'élimination des polluants organiques et métalliques (métaux lourds), grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe^{3+} ou Al^{3+} . Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables.

Parmi les coagulants les plus utilisés on trouve le sulfate d'aluminium. L'efficacité sera préjudiciable avec l'ajout d'un adjuvant.

Nous avons aussi noté les différents paramètres qui sont liés aux choix des coagulants et la détermination des taux de traitement qui est très souvent attachés à l'essai de Jar-Test et aux caractéristiques physico chimiques de l'eau brutes et le pH du traitement.

Parallèlement au procédé de la coagulation-floculation, l'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour

éliminer des molécules indésirables dans une eau. La fixation provient de l'établissement, entre le solide et les molécules, de liaisons de Van Der Waals (liaisons de type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40 kJ/mol).

Le phénomène d'adsorption est gouverné par le processus de la cinétique d'adsorption se fait en trois étapes ; diffusion externe, diffusion interne et diffusion de surface. Ainsi que, par les isothermes d'adsorption en particulier Langmuir et Freundlich.

En fin, les travaux cités dans notre chapitre ont bien suggéré que l'adsorption du plomb sur charbon actif est appréciable et elle dépend de plusieurs paramètres réactionnels tels que la concentration du plomb, la température, pH du milieu et l'adsorbant.

Partie II :
Partie expérimentale

Chapitre I :

Méthodologie expérimentale

I.1. Introduction

Il est bien connu que l'**adsorption** sur un matériau poreux et la **coagulation-floculation** par un coagulant sont deux procédés de traitement physicochimiques, ayant pour but l'élimination des polluants pour rendre l'eau potable. Au niveau du laboratoire l'adsorption est réalisée par une méthode discontinue, elle est en bath (réacteur statique). Tandis que, celle de la coagulation est réalisée par une méthode qu'on appelle Jar-Test. Chaque procédé s'appuie sur la détermination des paramètres physicochimiques des eaux à traiter et la connaissance de la nature et la concentration du polluant à éliminer. Donc, il y'a une méthode de travail à suivre. Dans ce contexte l'objectif de ce chapitre est de présenter la procédure expérimentale suivie pour la préparation des solutions synthétiques et la méthode de dosage du plomb, ainsi que les caractéristiques physico-chimiques des milieux de dilution que nous allons tester. Le déroulement des essais de l'adsorption et de la coagulation-floculation seront également exposés, ainsi que les caractéristiques des adsorbants et du coagulant. Les différents paramètres réactionnels pour les deux procédés seront aussi rapportés.

Enfin, il est important de signaler que notre étude a été réalisée au sein du laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS).

I.2. Solution mère du Plomb

À partir de 2,3 g de perchlorate de plomb ($\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), nous avons préparé une solution mère de 1000 mg Pb / litre que, nous avons dissoudre dans 1 litre d'eau distillée.

I.3. Milieux de dilution

Pour aboutir à notre objectif, en vue de voir l'effet de la minéralisation totale sur l'efficacité des procédés de l'adsorption sur charbon actif et de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium. Nous avons choisi :

- Une eau distillée caractérisée par un pH variant entre 5,5 et 6,8 et une conductivité comprise dans la gamme 3 et 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$.
- Une eau faiblement minéralisée commercialisée de Guedila (située à Djamourah – wilaya de Biskra)
- Une eau fortement minéralisée, il s'agit d'une eau de robinet de notre Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface de l'université de Biskra (LARHYSS).

Les caractéristiques physico-chimiques de cette eau sont regroupées dans le tableau 10.

Tableau 10 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux testées.

Paramètre	Eau de Guedila	Eau de Robinet
PH	7,34	7,63
Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	520	2600
TAC ($^{\circ}\text{F}$)	16	17
TH (F°)	54	137,6
Ca^{+2} (mg/l)	78	140,8
SO_4^{2-} (mg/l)	77	162
Cl^{-} (mg/l)	55,8	670
NO_3^{-} (mg/l)	2,12	6,645
Na^{+} (mg/l)	23	144,4
K^{+} (mg/l)	3,1	36
Pb^{2+} (mg/l)	0,0	0,0

I.4. Dosage du plomb et les paramètres physico-chimiques des échantillons d'eaux testées

I.4.1. Dosage du plomb

Pour le dosage des ions plomb, après procédés d'adsorption et coagulation-floculation et selon les moyens qui sont disponible au niveau de notre laboratoire (LARHYSS), nous avons opté pour la méthode potentiométrique. Il s'agit d'une méthode rapide, fiable et facile à utiliser.

De ce fait, le dosage du plomb dans les échantillons d'eau a été réalisé en utilisant une électrode combinée spécifique (CONSORT, ISE 30B) pour le dosage des ions Pb^{2+} . Cette électrode a été branché à un pH mètre (CONSORT p800) afin de mesurer le potentiel de l'échantillon (figure 17).



Figure 17: Appareillage utilisé pour le dosage du plomb dans les échantillons d'eau.

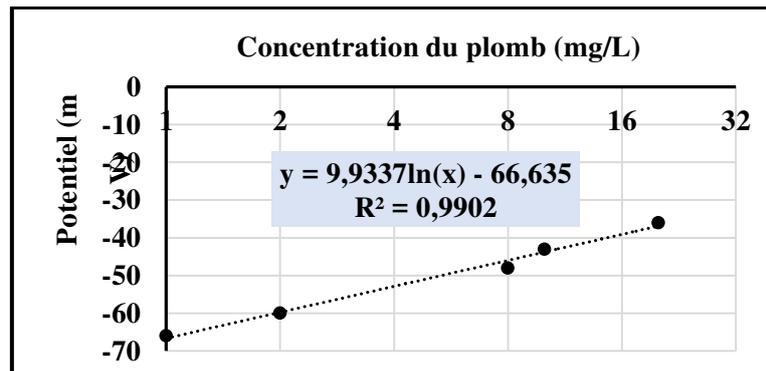
Pour mesurer la teneur du plomb dans un échantillon, on doit procéder d'abord à l'étalonnage de l'électrode spécifique, en mesurant le potentiel pour différentes solutions étalons avec des concentrations en plomb allant de 0,0008 à 20 mg/l. La force ionique de chaque étalon, ainsi que celle des échantillons, est maintenue constante en ajoutant 2 ml de la solution ISA au mélange (50 ml de la solution méthanol-formaldéhyde + 50 ml de l'échantillon d'eau).

- La solution méthanol-formaldéhyde est préparée en ajoutant 3 gouttes de formaldéhyde 37 % à 1000 ml de méthanol (cette solution est utilisée pour faire diminuer la solubilité et retarder l'oxydation de la membrane de l'électrode combinée).
- La solution ISA est préparée en utilisant le sel NaClO_4 , H_2O pour avoir une solution 5M.

Pour plus de précisions nous avons procédé au traçage de deux courbes d'étalonnages. Une courbe pour les faibles concentrations (0,0008 à 1 mg/L de plomb) et une autre pour les fortes concentrations (1 à 100 mg/L de plomb). Nous mesurons les potentiels pour les faibles gammes et pour les fortes gammes et en agitant à vitesse constante. Nous traçons ensuite les courbes d'étalonnages en utilisant une échelle semi logarithmique. Sur la figure 18 apparaît un exemple de courbe d'étalonnage obtenue, les données correspondantes sont présentées dans le tableau 11.

Tableau 11: Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du plomb.

Pb (mg/l)	1	2	8	10	20
Lecture (mV)	-66	-60	-48	-43	-36

**Figure 18 :** Courbe d'étalonnage de la mesure des ions Pb (II).

Selon la droite obtenue on pourra déduire la concentration résiduelle en plomb.

Pour déterminer la teneur en plomb de l'échantillon à analyser, nous procédons de même que pour les étalons. Nous mesurons le potentiel puis, en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage, nous calculons la concentration inconnue en plomb. L'établissement de la courbe d'étalonnage doit être répété avant chaque série d'essais.

I.4.2 Dosage des paramètres physico-chimiques des échantillons d'eaux testées

Les méthodes de mesures et de dosages des paramètres physico-chimiques des échantillons d'eaux que nous avons testées sont résumées dans le tableau 12.

La détermination des paramètres physicochimiques a été réalisée sur la base des méthodes de dosage standards décrites par *Rodier (2009)*, *Tardat-Henry, (1984)* et selon les catalogues des instruments de mesures.

Tableau 12 : Paramètres et méthodes de dosage des paramètres physico-chimiques des eaux testées

Paramètres	Méthode de mesure/ dosage
Température et pH	Électrode de pH combinée (WTW-pH-Electrode Sen Tix 41)
Conductivité	Conductimètre électrique de type LF90 WTW
Dureté Totale (TH)	Complexation à l'EDTA
Alcalinité totale (TAC)	Neutralisation par acide
Sulfates (SO_4^{2-})	Colorimétrie en utilisant un photomètre PALINTEST à une longueur d'onde 520 nm
Calcium (Ca^{2+}), Chlorures (Cl^-) et Nitrates (NO_3^-)	Potentiométrique
Sodium (Na^+) et Potassium (K^+)	Photométrie de flamme (JENWAY Clinical PFP7).

Il est important de signaler d'une part que, la méthode de dosage des Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^- a été réalisé grâce à la méthode potentiométrique. Pour chaque élément, le dosage a été effectué grâce à une électrode spécifique combinée (tableau 13). L'électrode est branchée à un multiparamètre CONSORT C933. Pour mesurer la teneur de l'élément dans un échantillon, on doit procéder à l'étalonnage de l'électrode spécifique, en mesurant le potentiel pour différentes solutions étalons avec des concentrations variables en cet élément. La force ionique de chaque étalon, ainsi que celle des échantillons, est maintenue constante en ajoutant à 100 ml de l'échantillon 2 ml de la solution stabilisante (ISA).

Tableau 12: Caractéristiques et conditions d'utilisation des électrodes combinées pour les éléments Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^- .

Elément	Modèle de L'électrode (CONSORT)	Gamme de linéarité	Code de la solution ISA	Gamme des solutions étalons
Ca^{2+}	ISE23B	0,2 – 40000 (ppm)	ISA23	10 - 300 (mg/l)
Cl^-	ISE24B	1,8 – 35500 (ppm)	ISA24	50 - 1000 (mg/l)
NO_3^-	ISE31B	0,5 – 62000 (ppm)	ISA31	2 - 40 (mg/l)

Nous mesurons le potentiel de chaque solution étalon. Nous traçons ensuite une courbe d'étalonnage (potentiel = f (concentrations de l'élément)) en utilisant une échelle semi logarithmique. Sur la figure 19 apparait la courbe d'étalonnage obtenue pour chaque élément.

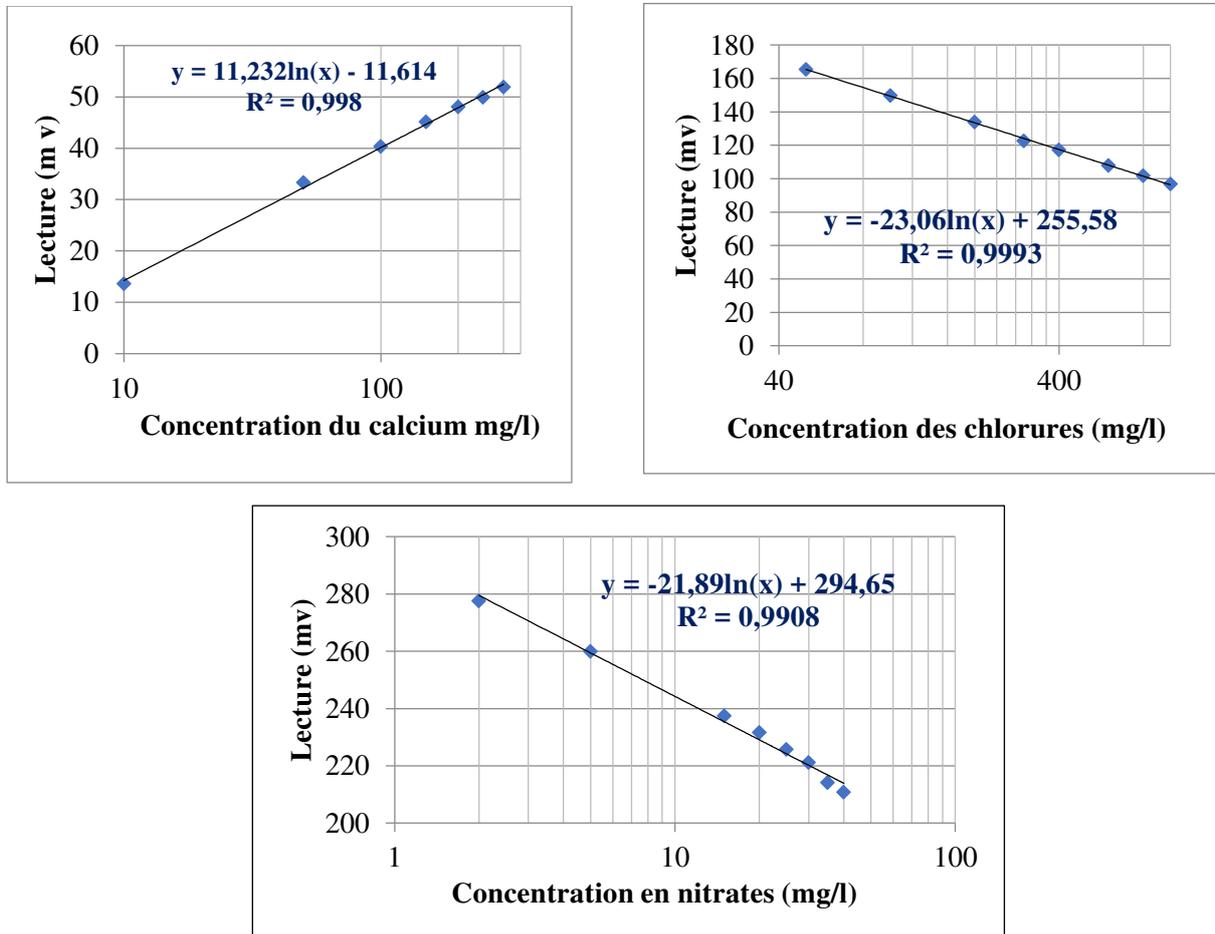


Figure 19 : Courbe d'étalonnage de chaque élément (Ca²⁺, Cl⁻ et NO₃⁻).

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

Où

(Y) : lecture (mV)

(X) : la concentration de l'élément.

D'autre part, nous avons déduit la concentration du magnésium par la différence entre la dureté totale (TH) et la dureté calcique ($[Mg^{2+}] = TH - [Ca^{2+}]$).

Parallèlement aux dosages des Ca^{2+} , Cl^- et NO_3^- , le dosage du sodium et du potassium est effectué après avoir tracé la courbe d'étalonnage pour chaque élément. Dans ce cas, des solutions étalons sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de 1000 mg de Na^+/l , préparée par dissolution de NaCl dans l'eau distillée. Afin d'effectuer le dosage du potassium, les solutions étalons sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de 100 mg de K^+/l , préparée par dissolution de KCl dans l'eau distillée.

Sur les courbes de la figure 20 en représente un exemple de courbe d'étalonnage pour le sodium et pour le potassium respectivement.

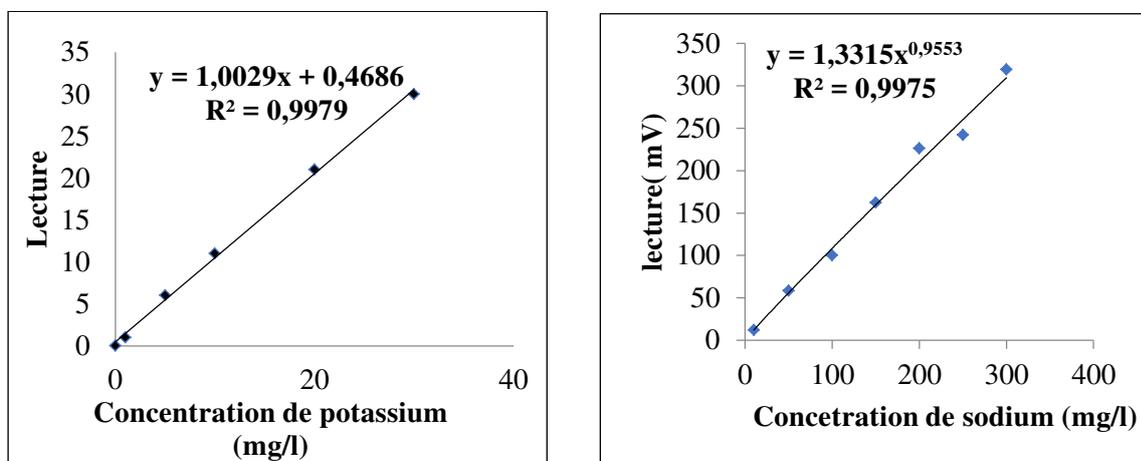


Figure 20 : Courbes d'étalonnage pour le sodium et pour le potassium.

I.5. Essais d'adsorption

I.5.1. Caractéristique des adsorbants utilisés

Nous avons utilisé deux types de charbon actif, un charbon actif en grains (CAG) et un autre en poudre (CAP).

➤ Caractéristiques du charbon actif en grains (CAG)

- DARCO, produit Aldrich.
- Granulométrie : 12-20 mesh (0,3 à 0,5 mm).
- pH acide.
- Surface spécifique : 550 m^2/g .

➤ **Caractéristiques du charbon actif en poudre (CAP)**

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

I.5.2. Description des essais d'adsorption

Nous avons réalisé nos essais en réacteur statique sur des agitateurs magnétiques. Par mise en contact d'un litre d'une solution synthétique du plomb avec une dose constante de l'adsorbant. Chaque échantillon prélevé est filtré sous vide à l'aide d'une membrane à 0,45 µm de porosité (figure 21). La teneur résiduelle en plomb est ensuite déterminée par potentiométrie. Le rendement d'élimination du plomb R (%) est défini par :

$$R\% = ((C_0 - C) / C_0) \times 100$$

C₀ : concentration initiale du plomb.

C : concentration résiduelle du plomb en solution.

Pour la réalisation des essais d'élimination du plomb par adsorption sur charbon actif, différents paramètres réactionnels ont été étudiés, la cinétique de rétention du plomb par l'adsorbant. Les solutions ont été agitées pendant 5 heures sur des agitateurs électromagnétiques. La teneur initiale du plomb (de 2 à 12 mg/L), la dose de l'adsorbant (de 20 à 2000 mg/L) et le pH du traitement (de 2 à 12).

L'effet du pH a été étudié en tamponnant la solution synthétique de plomb par utilisation des solutions HCl (0,1 N) et NaOH (0,1N) durant l'essai d'adsorption.



a) Agitation



b) Filtration sous vide

Figure 21 : Etapes des essais d'adsorption.

I.6. Essai de la coagulation-floculation (Méthodes de Jar-test)

I.6.1. Coagulant utilisé

Le coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium de formule chimique : $[Al_2(SO_4)_3, 18H_2O]$, et de masse molaire égale à 666,42 g/mol. Des solutions mère à 10g/l ont été périodiquement préparées.

I.6.2. Principe de la méthode de JAR-TEST

La coagulation est l'une des méthodes que nous avons choisies pour éliminer les ions du plomb dans l'eau. Ce type de traitement reste le plus global et certainement le moins coûteux par rapport à la matière éliminées.

Rappelant que, les essais de coagulation ont été réalisés au laboratoire de recherche LARHYSS à une température ambiante avec des échantillons d'eaux de minéralisation variables.

Ces essais ont été effectués en utilisant un matériel d'essai est constitué par un flocculateur à 6 agitateurs munis d'une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr/min. Cet appareil permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans une série de béchers.

La méthode de Jar-Test consiste à introduire un coagulant qui est le sulfate d'aluminium, dans une série de 6 béchers d'un litre contenant 500 ml de solution synthèse de plomb sous agitation pendant une courte durée, mais avec une vitesse très rapide 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, dans le but est de favoriser la mise en contact des particules contigües et éviter de briser les floccs formés. Après décantation, le surnageant est récupéré pour être filtré et analysé.

I.6.3. Paramètres testés

Différents paramètres réactionnels ont été également testés :

- Détermination de la dose optimale du coagulant. Dans cet essai les doses de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$) utilisées varient de 10 à 140mg/L.
- Effet de la variation du pH (2 à 10). Des solutions de HCl et de NaOH (2N) sont utilisées pour ajuster le pH.
- Effet de la variation de la teneur initiale en plomb (2 à 12 mg/L)
- Effet de la variation de la masse du charbon actif (20 à 2000 mg/L).

I.6.4. Protocole suivi pour les essais de coagulation-floculation

L'ensemble de nos essais vont être réalisés dans un flocculateur de type Fisher. La figure 22 présente un schéma général de ce flocculateur.



Figure 22 : Flocculateur de laboratoire utilisé pour les essais de coagulation-floculation.

Nous avons réalisé les essais en suivant les étapes suivantes :

- Une agitation rapide pendant 3 min avec une vitesse égale à 200 tr /min.
- Une agitation lente pendant 17 min avec une vitesse égale à 45 tr / min
- Une décantation durant 30 minutes.

Après 30 minutes de décantation, le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane de porosité 0,45 μm , afin d'être analysé. Puis on prélève de chaque béccher un échantillon pour pouvoir mesurer :

- Le potentiel en mv pour déduire la concentration résiduelle en plomb
- pH final
- Titre d'alcalinité totale (TAC)

I.7. Conclusion

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

Nous avons décrit la préparation des solutions synthétiques du plomb en eau distillée, les caractéristiques physico-chimiques des eaux testées, ainsi que leurs principales méthodes de dosage.

Nous avons également décrit les différentes étapes des essais de la coagulation-floculation et de l'adsorption et les principales caractéristiques du coagulant et des charbons actifs.

Il est important de signaler que les différents paramètres réactionnels que nous allons étudier ont été également indiqués.

Chapitre II :
**Résultats des essais d'adsorption
du plomb sur charbon actif**

II.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre consiste à tester les performances du charbon actif en poudre et en grains pour l'élimination du plomb dans différents milieux de minéralisations variables.

Pour ce faire, nous allons dans un premier temps étudier la cinétique d'adsorption du plomb sur les deux formes du charbon actif. Après avoir fixé le temps d'équilibre qui correspond à la capacité maximale d'adsorption, nous allons étudier l'effet des différents paramètres réactionnels tels que la concentration initiale du plomb, le pH du milieu de traitement et l'effet de la dose d'adsorbant. Dans un second temps, nous allons enregistrer l'effet de la minéralisation, discuter les mécanismes réactionnels possibles afin de déduire l'efficacité d'élimination du plomb dans les solutions aqueuses, et de comparer nos résultats avec les travaux ayant une contribution à l'élimination du plomb sur différents matériaux en particulier le charbon actif.

II.2. Résultats et discussion

II.2.1. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption c'est l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction de la variation du temps d'agitation. Il a pour objectif de déterminer le temps d'équilibre nécessaire à l'obtention de la capacité maximale d'adsorption, qui correspond au rendement optimal. Ce qui, nous a permis de déterminer l'effet des différents paramètres réactionnels à savoir l'effet du pH, de la teneur initiale du polluant à éliminer, l'effet de la dose du matériau tel que le charbon actif ainsi que, l'établissement des isothermes d'adsorption.

II.2.1.1. Effet du temps d'agitation

Sans ajustement du pH du milieu, nous avons suivi l'évolution de la capacité d'adsorption du plomb en fonction de la variation du temps de contact (2 min à 4 heures) dans des béchers d'un litre. Pour aboutir à notre objectif, nos essais ont été réalisés en solutions synthétiques d'eau distillée et des eaux minéralisées à savoir l'eau de Guedila et l'eau de Robinet, contenant 10 mg/l du plomb. La dose du charbon actif que nous avons mis en œuvre est de 0,5 g/l que ce soit en poudre ou en grains. Les résultats obtenus sont présentés sur les courbes de la figure 23.

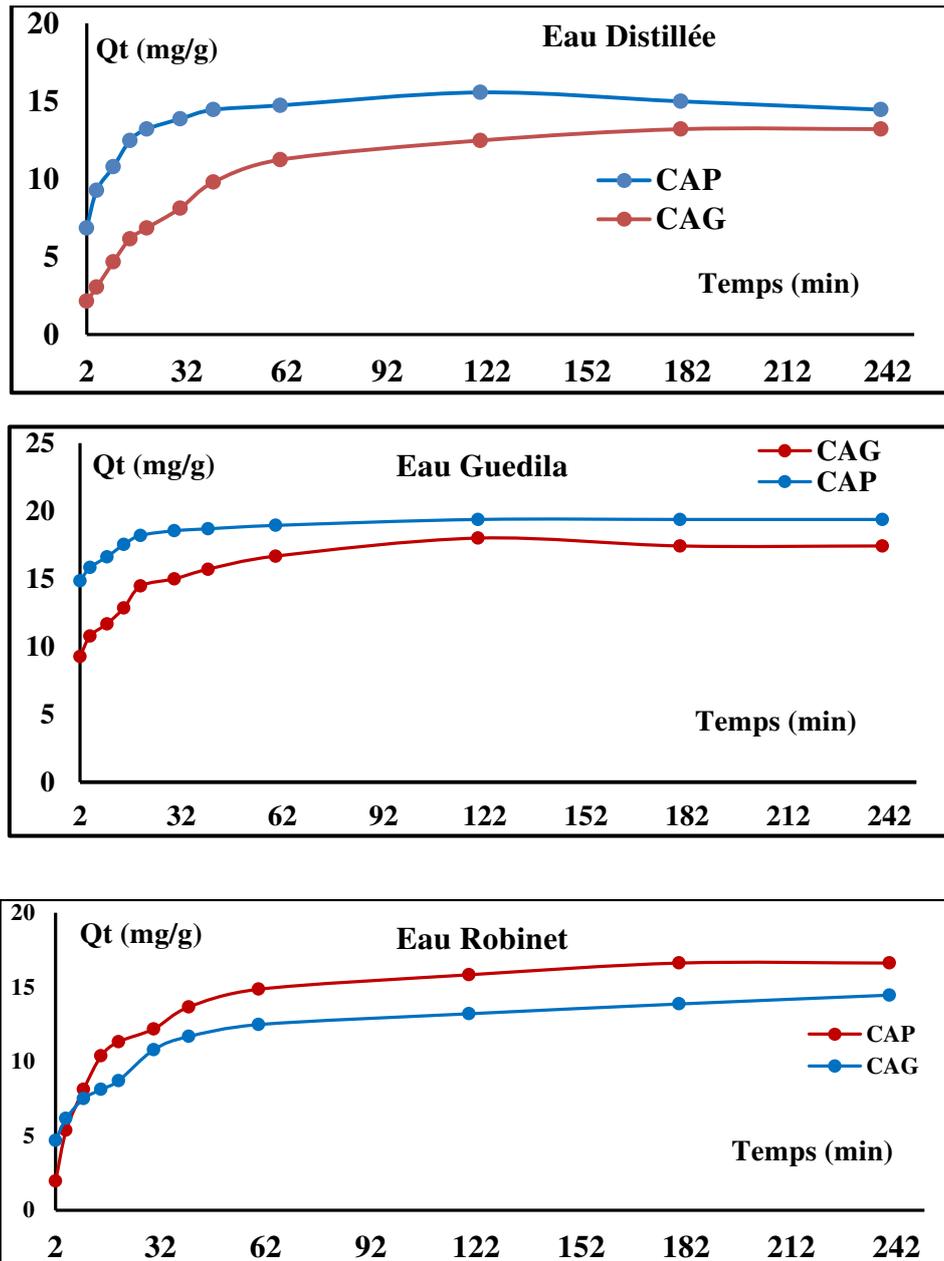


Figure 23:Évolution de la quantité du plomb adsorbée en fonction du temps d'agitation ($[Pb^{2+}]_0 = 10\text{mg/l}$, CAP = CAG = 0,5 g/l).

À partir des résultats présentés sur la figure 23, nous pouvons observer que l'adsorption des ions Pb^{2+} a une évolution plus au moins rapide avec le temps de contact. Après 10 minutes du temps d'agitation, la capacité d'adsorption varie de 8,17 à 16,60 mg/g pour le CAP et de 4,67 à 11,67 mg/g pour le CAG aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Tandis que, le maximum de rétention est atteint après 2 à 4 heures de contact pour les deux types de charbon employés. De plus, la quantité maximale du plomb adsorbée Q_t (mg/g) est de 19,36 et 17,99 mg/g pour le CAP et le CAG respectivement. Cette capacité correspond à un rendement

maximal de 96,81% et de 89,95%.Après ce maximum, nous pouvons néanmoins remarquer une légère diminution du taux d'adsorption du plomb sur CAP et sur CAG.

Il est important de signaler que la diminution de la quantité du plomb adsorbée après le temps d'équilibre pourrait être expliquée d'une part par la saturation des sites d'adsorption de CAP et de CAG. D'autre part, le relargage des ions Pb^{2+} par le charbon après le temps d'équilibre résulte probablement de la nature physique des forces d'interactions adsorbant-adsorbat. Le tableau 14 récapitule les résultats que nous avons obtenus.

Tableau 14 : Rendement maxima, capacité maximale d'adsorption et temps d'équilibre dans les différents milieux de dilutions. ($[Pb^{2+}]_0 = 10\text{mg/l}$, CAP = CAG = 0,5 g/l).

Milieu de dilution	CAP			CAG		
	R%	Qt (mg/g)	Temps d'équilibre (heures)	R%	Qt (mg/g)	Temps d'équilibre (heures)
Eau Distillée	77,80	16,56	120	65,99	13,20	180
Eau Guedila	96,81	19,36	120	89,95	17,95	120
Eau Robinet	83,033	16,60	180	72,25	14,45	240

À travers nos résultats, nous pouvons dire que :

- Le CAP présente la meilleure affinité vis-à-vis du plomb. Ceci peut être interprété par, la plus grande surface spécifique du charbon actif en poudre ($658\text{ m}^2/\text{g}$) par rapport à celui en grains ($550\text{ m}^2/\text{g}$).
- Le temps d'équilibre est plus au moins lent, il oscille entre 2 à 3 heures pour le charbon actif en poudre et de 2 à 4 heures pour le charbon actif en grains. Ce temps rend péniblement l'exécution des essais d'adsorption.
- Les faibles rendements sont obtenus avec l'eau de robinet fortement minéralisée. Ceci pourrait être dû à la présence des fortes concentrations des chlorures et des sulfates ainsi que l'augmentation de la force ionique, l'ensemble contribuent à un effet inhibiteur du mécanisme de l'adsorption du plomb.

Cependant, nos résultats pourraient être confirmés par plusieurs études qui ont montré que le mécanisme d'adsorption du plomb sur le charbon actif est assez lent (de l'ordre de quelques heures de contact), mais il est accompagné par un rendement d'élimination assez important.

Selon (*Chaouch, 2014*) l'évolution du processus d'adsorption à pH 6 en fonction du temps de contact montre que l'équilibre s'établit au bout de deux heures, à partir de ce temps de contact la quantité de plomb adsorbée demeure constante, soit 9,91 mg/g correspondant à un taux d'élimination de 99,12 %. *Swaminathan et Singanan (2015)* ont montré que 87,5% du plomb a été éliminé après 150 min du temps de contact sur un charbon fabriqué à partir des plantes herbacées de la famille des Lamiaceae très reconnue en France.

De même *Karatas (2012)* a montré que l'adsorption du plomb sur le tuf volcanique a abouti à un rendement de 94% pendant 120 min du temps de contact.

II.2.1.2. Etude cinétique

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbât en phase liquide et l'adsorbât fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide, mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbât (*Ho et McKAY, 1998*).

De ce fait, l'étude en fonction du temps de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Dans cette optique, deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption du plomb sur le charbon actif en poudre et en grains : le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre (*Lagergren, 1898*).

II.2.1.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren)

Rappelant que le modèle de pseudo-premier ordre est donné par l'équation suivante (*Lagergren, 1898*):

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t)$$

Avec :

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

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

t : Temps de contact (min).

K_1 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

La constante de vitesse d'adsorption (K_1) est donnée par l'équation suivante :

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

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\log(Q_e - Qt)$ en fonction du temps (t) (figure 24). Pour les trois milieux de dilution testés (distillée, Guedila et Robinet), pour une concentration du plomb de 10 mg/l et une dose d'adsorbant de 0,5 /l (CAP et CAG), les valeurs des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-premier ordre K_1 et les coefficients de régression r^2 sont regroupés dans le tableau 15.

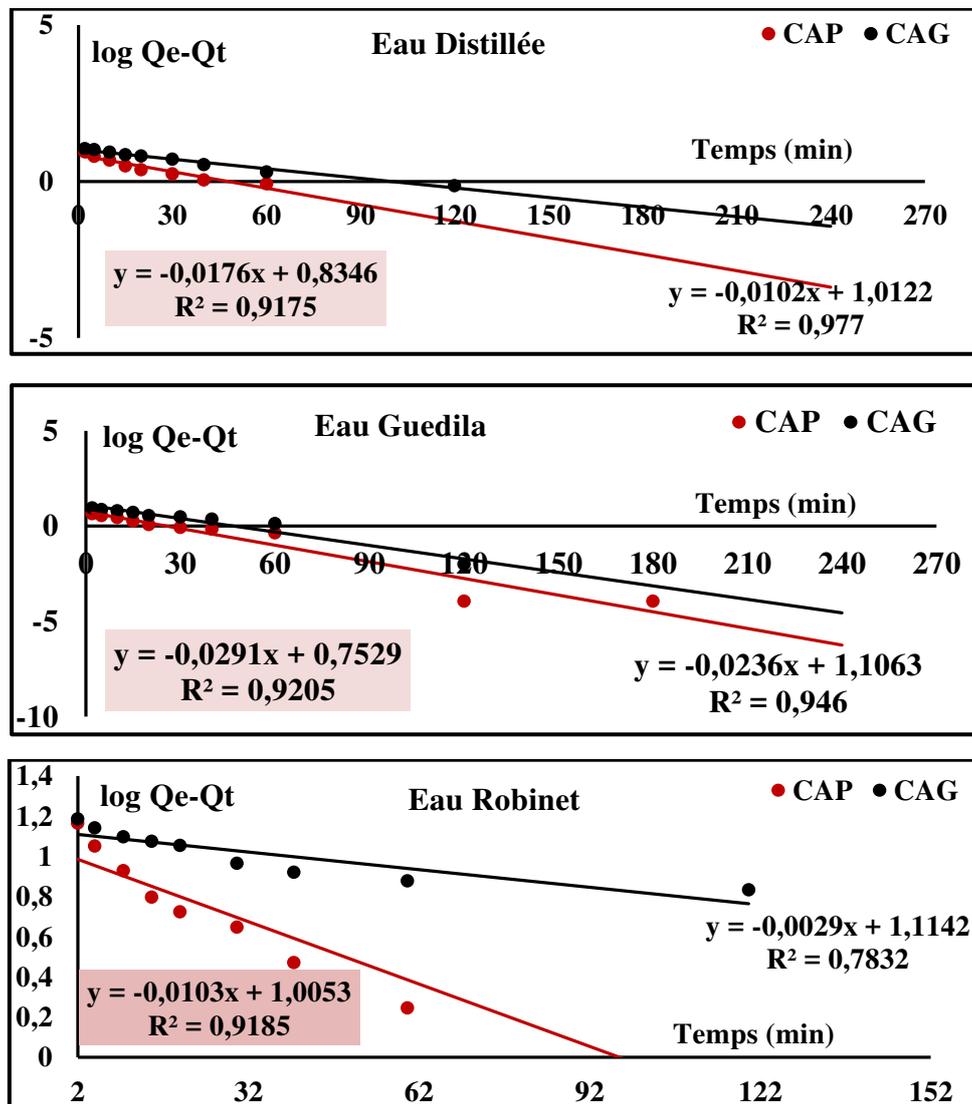


Figure 24: Présentation du modèle de **pseudo-premier ordre** de l'adsorption du plomb sur CAP et CAG dans les différents milieux de dilution (pH non ajusté, $[Pb^{2+}]_0 = 10\text{mg/l}$, CAP = CAG = 0,5 g/l).

Tableau 15 : Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du plomb sur CAP et CAG dans les différents milieux de dilution (pH non ajusté, $[Pb^{2+}]_0 = 10\text{mg/l}$, CAP = CAG = 0,5 g/l).

	Qe exp(mg/g)	K ₁ (l/min)	Qe cal (mg/g)	r ²
Eau Distillée				
CAP	16,56	0,0392	6,832	91,75
CAG	13,2	0,0230	10,285	97,7
Eau Guedila				
CAP	19,36	0,0668	2,123	92,05
CAG	17,95	0,0529	5,66	94,6
Eau de Robinet				
CAP	16,60	0,0230	10,1230	91,85
CAG	14,45	0,0046	0,047	78,32

Au vu des résultats du tableau 15, les valeurs de r^2 (coefficients de corrélations) ont été trouvées relativement acceptables et comprises entre 78,32 et 97,7%. Le calcul de Q_e pour les différents milieux de dilution montre que les quantités adsorbées du plomb sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du plomb n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre donnée par Lagergren.

II.2.1.2.2. Modèle de pseudo-second ordre

Rappelant que ce modèle est donné par l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2$$

L'intégration de cette équation donne l'équation :

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

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

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

t : Temps de contact (min)

La figure 25 illustre les résultats de l'application du modèle cinétique de pseudo-second ordre relatifs à l'adsorption du plomb sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de minéralisations variables que nous avons testées. Les valeurs calculées des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-second ordre K_2 et les coefficients de régression r^2 sont données dans le tableau 16.

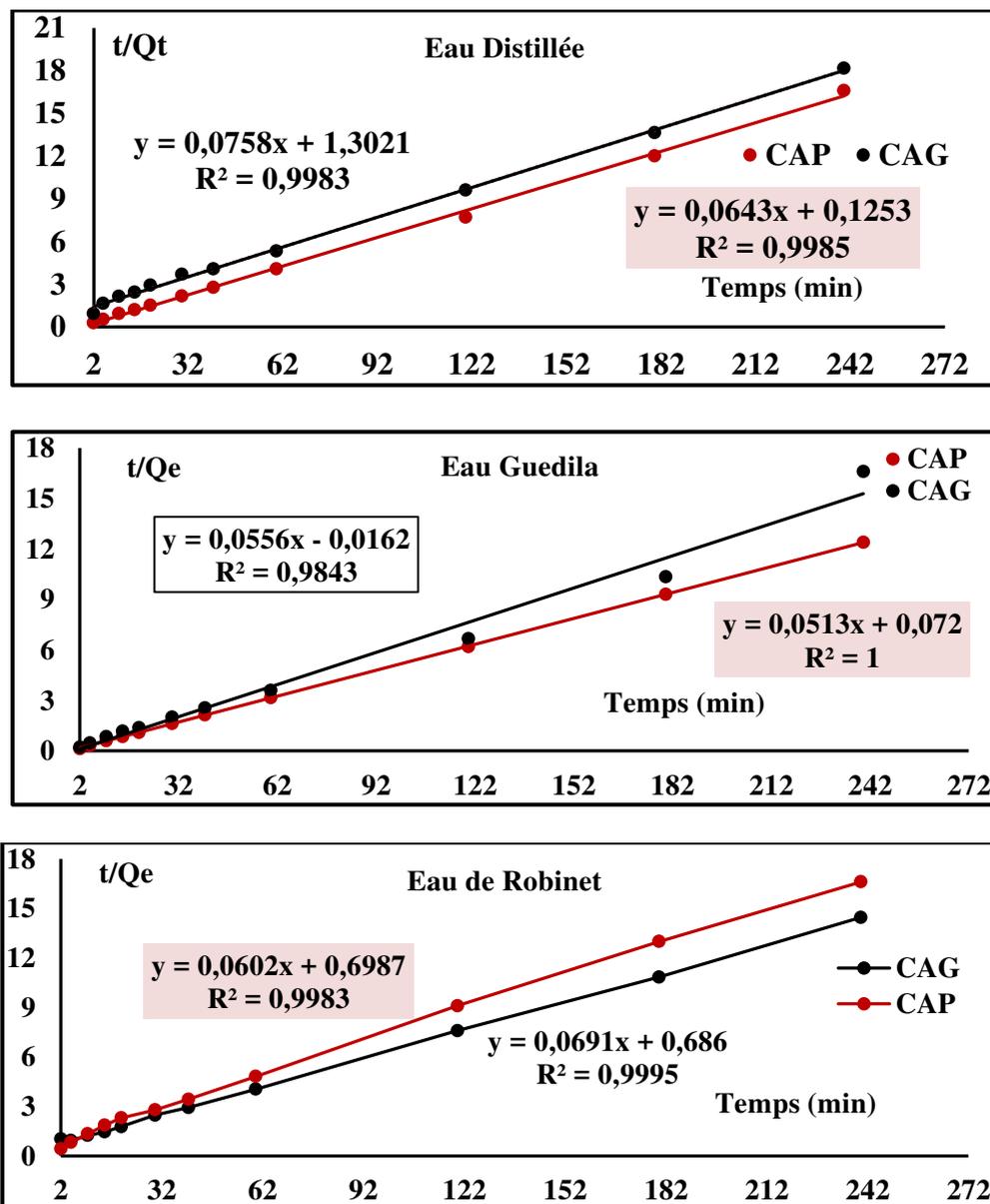


Figure 25:Présentation du modèle de **pseudo-second ordre** de l'adsorption du plomb sur CAP et CAG dans différents milieux de dilution (pH non ajusté, $[Pb^{2+}]_0 = 10\text{mg/l}$, CAP= CAG = 0,5 g/l).

Tableau 16 : Paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du plomb sur CAP et CAG dans les différents milieux de dilution (pH non ajusté, $[Pb^{2+}]_0 = 10\text{mg/l}$, CAP = CAG = 0,5 g/l).

	Q _{exp} (mg/g)	K ₂ (l/min)	Q _{ecal} (mg/g)	r ²
Eau Distillée				
CAP	16,56	0,033	15,550	0,9985
CAG	13,2	0,0044	13,193	0,9983
Eau Guedila				
CAP	19,36	0,073	19,490	1
CAG	17,95	0,191	17,986	0,9843
Eau de Robinet				
CAP	16,60	0,0052	16,61	0,9983
CAG	14,45	0,0036	14,47	0,9995

En examinant ces résultats, il apparaît que les valeurs de r^2 sont très élevées et sont toutes proche de 1 et globalement dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre. Les quantités fixées à l'équilibre Q_e sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement. Ces constatations nous permettent de déduire que le processus d'adsorption suit bien le modèle de pseudo-second ordre.

II.2.1.3. Mécanisme d'adsorption

Afin d'identifier le mécanisme de diffusion, les résultats des cinétiques du plomb dans les différents milieux de dilutions que nous avons testés aussi bien sur charbon actif en poudre que celui en grains vont être analysés en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire. Selon *Webber et Morris (1963)*, l'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par cette équation:

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

Où K_i est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire en ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$).

La valeur de l'ordonnée à l'origine C_i , fournit une indication de l'épaisseur de la couche limite. Le tracé de Q_t en fonction $t^{0,5}$ illustré sur les courbes des figures 26, 27 et 28, donne des droites à double linéarité désignant l'existence de deux étapes au cours de la cinétique de sorption (diffusion externe et diffusion interne).

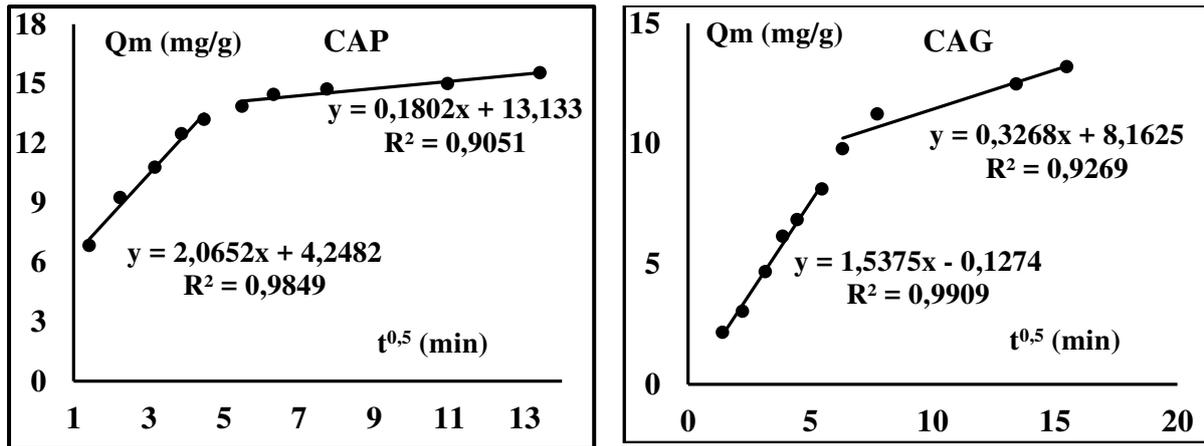


Figure 26:Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption du plomb sur CAP et CAG en eau distillée (pH non ajusté, $[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, CAP= CAG = 0,5 g/l).

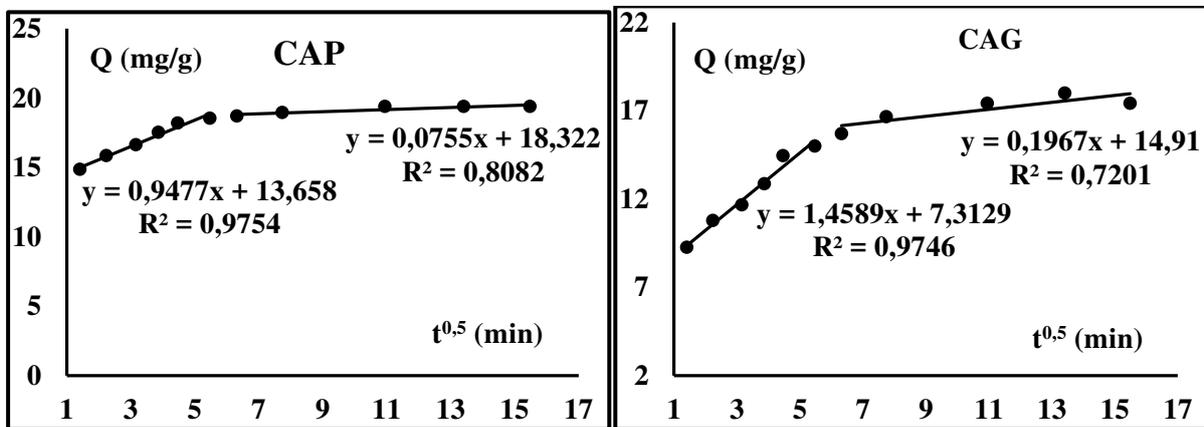


Figure 27:Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption du plomb sur CAP et CAG en eau de Guedila (pH non ajusté, $[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, CAP= CAG = 0,5 g/l).

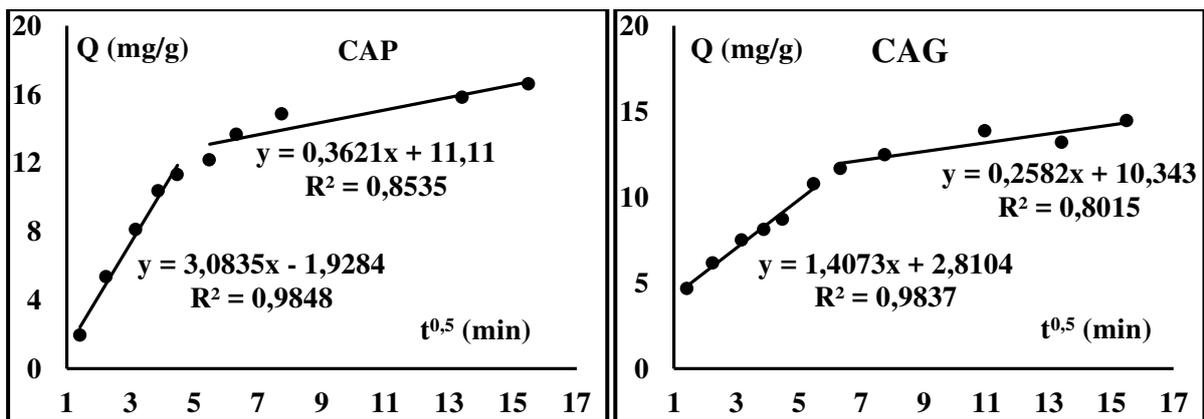


Figure 28:Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption du plomb sur CAP et CAG en eau de Robinet (pH non ajusté, $[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, CAP= CAG = 0,5 g/l).

À travers les courbes obtenues, nous pouvons dire que la première linéarité représente l'étape d'adsorption instantanée ou adsorption sur la surface externe. Tandis que, la seconde portion représente l'étape d'adsorption progressive ou diffusion intra-particulaire qui représente l'étape limitée du mécanisme d'adsorption.

Le tableau 17 présente les constantes de diffusion intra-particulaire (K_i) qui sont calculées en utilisant l'équation 12.

Tableau 17: Paramètres du modèle de la diffusion intra-particule de l'adsorption du plomb sur charbon actif dans les différents milieux de dilution

		CAP			CAG		
		K_i (mg/g/min ^{1/2})	C_i (mg/g)	r^2	K_i (mg/g/min ^{1/2})	C_i (mg/g)	r^2
Eau	1ere étape	2,0652	4,2482	98,49	1,5375	0,1274	99,09
Distillée	2eme étapes	0,1802	13,133	90,51	0,3268	8,1625	92,69
Eau	1ere étape	0,9477	13,658	97,54	1,4589	7,319	97,46
Guedila	2eme étapes	0,0755	18,322	80,82	0,1967	14,91	97,46
Eau	1ere étape	3,0835	1,9284	98,48	1,4073	2,8104	98,37
Robinet	2eme étapes	0,3621	11,11	85,35	0,2582	10,343	80,15

Comme prévu, tous les coefficients de corrélation (r^2) sont très supérieurs à 50% et proches de 1.

Pour expliquer nos résultats (tableau 17) nous pouvons se référer aux travaux *de Donald, (1999) et (Fayoud et al., 2015)* qui ont montré que la constante de vitesse de diffusion (K_1) dans la première étape est plus élevée que celle de la seconde étape (K_2). Le plomb est d'abord adsorbé par la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption est très élevée. Une fois que la surface externe est complètement saturée, les ions Pb(II) diffusent dans les pores internes au sein des particules, et sont finalement adsorbés par la surface interne de l'adsorbant. Lorsque les ions Pb(II) diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion.

II.2.2. Effet de la variation des paramètres réactionnels

II.2.2.1. Effet de la variation du pH

Le pH de la solution est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la nature de l'adsorbat. Dans cette étude nous avons suivi l'évolution de la capacité d'adsorption du plomb sur charbon actif en poudre et en grains en fonction de la variation du pH initial de la solution. L'effet du pH sur l'adsorption du Pb^{2+} par le charbon actif a été suivi dans une gamme de pH de 2 à 10 pour une concentration en plomb de 10 mg/L, une dose de charbon de 0,5 g/L. Chaque solution a été amenée au pH désiré par le biais des solutions de HCl 0,1N et de NaOH 0,1N.

Le mélange est agité et maintenu constant durant le temps d'équilibre qui dépend de chaque eau et d'adsorbant utilisé. Des prélèvements sont effectués puis analysés par l'utilisation d'une électrode spécifique combinée (CONSORT, ISE 30B). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 28.

La figure 28 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. Toutefois, cette amélioration est plus significative pour le CAP.

Dans la gamme du pH allant de 2 à 4 en particulier pour l'eau distillée, la capacité d'adsorption est faible en comparaison avec celle adsorbée en eaux de Guedila et de Robinet. Selon *Namasivayam et Yamuna, (1995)*; *Huang et Fuerstenau (2001)*, cette faible adsorption est attribuable à l'augmentation de la concentration des protons H^+ en solution. Ce qui entre en compétition avec les cations Pb^{2+} pour les sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant supposée chargée négativement ce qui entrave leur adsorption. Donc, il y a eu une répulsion électrostatique entre les cations Pb^{2+} et la surface qui a acquis une charge positive. Dans ces circonstances, les cations d'adsorption peuvent être des espèces telles que Pb^{2+} , $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3^-$, $Pb(OH)_4^{2-}$ (*Namasivayam et Yamuna, 1995*). Par conséquent, plus le pH augmente, l'adsorption de Pb(II) croît.

Dans la gamme du pH allant de 5 à 10, la quantité de plomb éliminé de la solution croît rapidement et atteint un maximum correspondant à un pourcentage d'élimination de l'ordre de 99,9% en eau de Guedila.

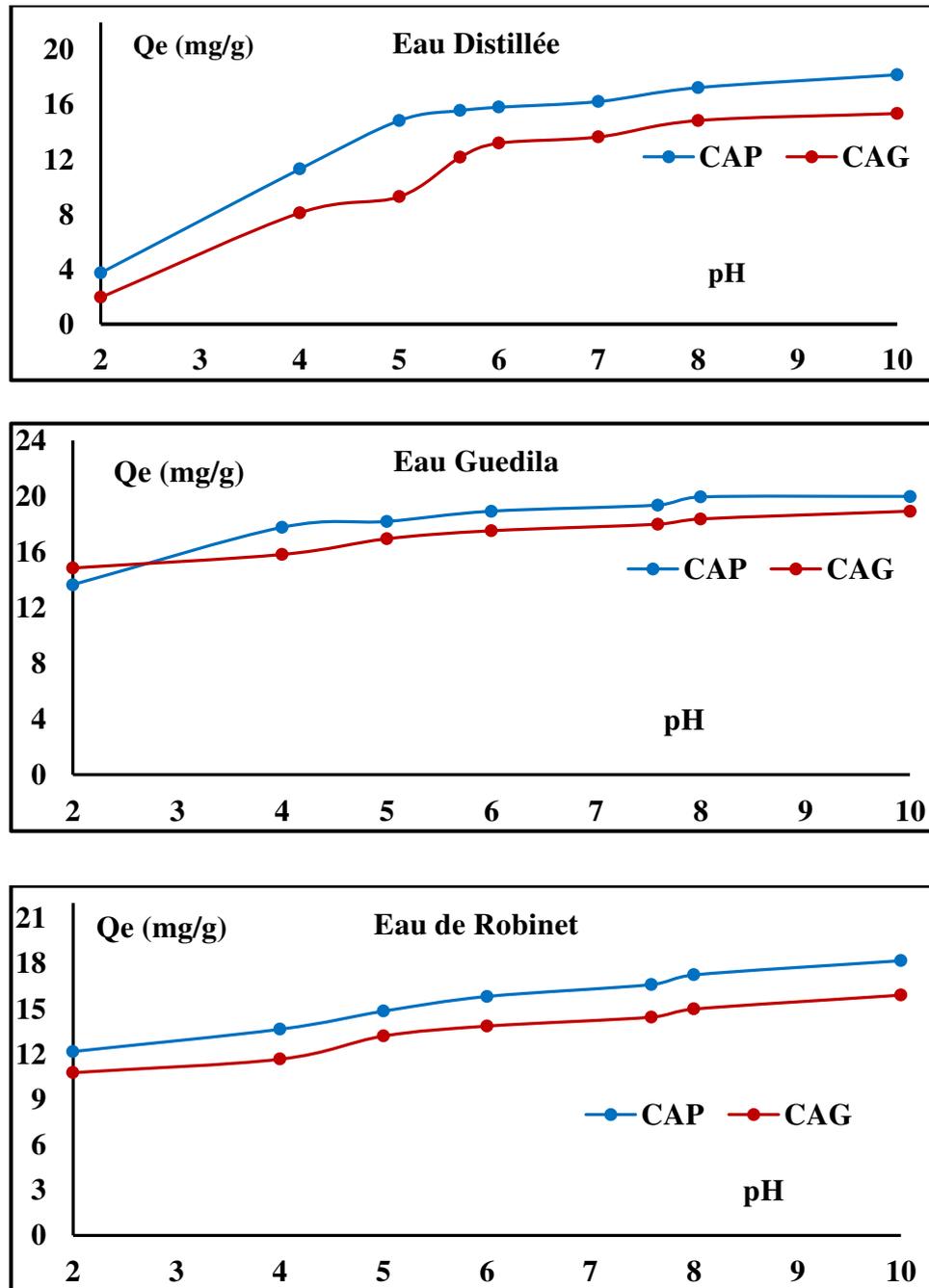


Figure 29 : Effet du pH de traitement sur l'évolution de la capacité d'adsorption du plomb dans les différents milieux de minéralisations variables.
 ($[Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, CAP= CAG = 0,5 g/l).

Cet accroissement brusque d'élimination du plomb est dû à sa précipitation sous la forme de polymère hydroxocomplexe $Pb(OH)_2$ qui est prédominant en raison des réactions d'hydrolyse. Toutefois, les espèces à charge positive telles que les $Pb_3(OH)_4^{2+}$, $Pb_4(OH)_4^{4+}$ et

$Pb_6(OH)_8^{4+}$ sont également présentes à des faibles concentrations en solution aqueuse (*Erdemoglu et al., 2004*).

Une théorie similaire a été proposée dans plusieurs travaux (*Fenget al., 2004 ; Srivastava et al., 2006 ; Sari et al., 2007a, Sari et al., 2007b*) pour l'adsorption d'un métal sur différents adsorbants indique que dans un milieu alcalin ($pH > 7$), la surface du matériau devient négativement chargée et la répulsion électrostatique diminue. Donc, Avec un pH croissant en raison de la réduction de la densité du charge positive sur le matériau de sorption entraînant ainsi une augmentation de l'adsorption du métal.

Conformément à nos résultats, *Karatas (2012)* a mentionné que le tuf volcanique naturel présentait une bonne capacité à éliminer les ions Pb (II) de la solution à des valeurs de pH allant de 4 à 6. *Huang et Fuerstenau (2001)* ont expliqué que l'adsorption relativement élevée obtenue à des valeurs de pH élevé représente l'élimination de plomb (II) des solutions, soit par l'adsorption soit par précipitation. De même, *Boukrah, (2008)* a bien montré que l'élimination du plomb sur charbon actif atteint un maximum à $pH = 8$, puis elle diminue à $pH = 9$, cela est due peut-être à la coexistence de deux phénomènes la précipitation et l'adsorption.

II.2.2.2. Effet de la variation de la teneur initiale du plomb

Pour avoir un aperçu sur l'effet de la variation de la teneur initiale du plomb sur les performances du charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilution testés. Nous avons varié les teneurs initiales du plomb de 2 à 16 mg/l pour une dose de charbon actif en poudre et en grains de 500 mg/l, durant un temps d'agitation du mélange correspondant au temps d'équilibre de chaque eau et à pH des milieux non ajusté. Les résultats obtenus sont présentés sur les courbes de la figure 30.

La figure 30 met en évidence l'évolution de la quantité de plomb adsorbée (Q_e en mg/g) et le rendement d'élimination ($R\%$) en fonction de la concentration initiale en plomb.

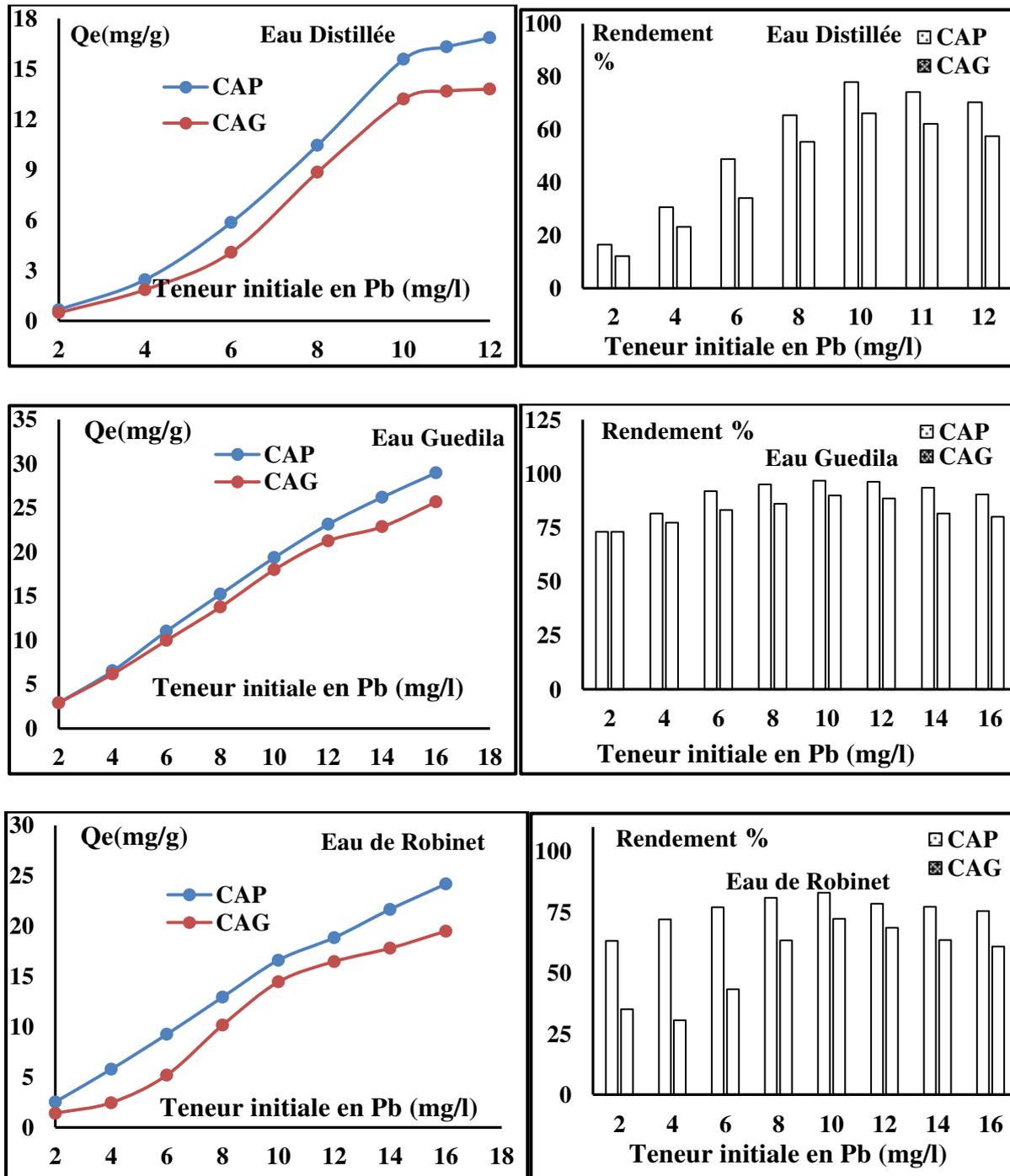


Figure 30 : Effet de la teneur initiale en plomb la Quantité adsorbée, (Q_e mg/g) et le rendement d'élimination de plomb en eau distillée et en eaux minéralisées (pH non ajusté, CAP = CAG = 500 mg/l).

À travers les résultats que nous avons présentés sur les courbes de la figures 30, nous pouvons dire que le processus d'adsorption du plomb sur charbon actif est influencé par la valeur de la concentration initiale de plomb. La quantité adsorbée par unité de masse (Q_e en mg/g) s'accroît avec l'augmentation de la concentration initiale de plomb aussi bien pour le charbon

actif en poudre que pour celui en grains et dans les différents milieux de dilution testés. Ce résultat peut être interprété par l'effet de la charge du charbon étant considérée comme négative. Etant donné que les ions divalents du plomb portent des charges positives et leur adsorption croit en augmentant la force ionique de la solution, ceci implique que les forces d'attraction entre ces ions et la surface d'adsorbant augmentent. L'origine de cette charge négative peut provenir des groupements fonctionnels négatifs existant à la surface. En revanche, la diminution des rendements d'élimination avec l'élévation de la concentration initiale par rapport au taux d'adsorption maximal pourrait être dû d'une part à l'augmentation de la force ionique de la solution qui engendre une diminution dans la capacité de rétention du charbon actif vis-à-vis des cations de plomb, ceci peut être expliqué selon *Serpaud et al., (1994)* et *Sedira (2013)* par le fait que la présence d'un nombre important de Pb^{2+} entraîne un écrantage de la charge négative du matériau adsorbant et par conséquent une répulsion est produite entre la surface et ces cations. D'autre part à la diminution du pH par rapport au pH initial du mélange, une légère diminution a été remarquée avec l'augmentation de la teneur initiale du plomb pour les deux charbons actifs testés (poudre et grains) (tableaux 18 et 19).

Tableau 18: Evolution du rendement d'élimination du plomb (R(%)) et du pH final de traitement pour des concentrations initiales variables en plomb dans les différents milieux de dilutions testés après adsorption sur charbon actif en poudre

Pb(II) mg/L	Eau Distillée pH initial = 5,72		Eau Guedila pH initial = 7,26		Eau de Robinet pH initial = 7,69	
	R%	pH final	R%	pH final	R%	pH final
2	16,4915	5,7	73,107	7,18	63,2119	7,61
4	30,6166	5,68	81,6059	7,10	72,0674	7,6
6	48,799	5,55	91,9248	7,05	77,0524	7,55
8	65,3083	5,35	95,085	7,00	80,894	7,52
10	77,86047	5,24	96,809	6,85	83,033	7,5
12	74,12083	5,11	95,9624	6,3	78,5287	7,47
14	70,18661	5,02	93,5237	6,18	77,3207	7,35
16	-	-	90,4473	6,12	75,5458	7,32

Tableau 19: Evolution du rendement d'élimination du plomb (R(%)) et du pH final de traitement pour des concentrations initiales variables en plomb dans les différents milieux de dilutions testés après adsorption sur charbon actif en grains

Pb(II) mg/l	Eau Distillée pH initial =5,72		Eau Guedila pH initial = 7,26		Eau de Robinet pH initial = 7,69	
	R%	pH final	R%	pHfinal	R%	pHfinal
2	12,14108	5,55	73,1075	7,12	35,2182	7,59
4	23,1991	5,46	77,333	7,05	30,6166	7,57
6	33,998	5,38	83,225	7,00	43,3257	7,55
8	55,2799	5,18	86,0337	6,95	63,501	7,5
10	65,9954	5,08	89,935	6,94	72,2466	7,48
12	62,1238	4,68	88,526	6,85	68,6334	7,48
14	57,45978	4,35	81,596	6,55	63,5369	7,45
16			80,1556	6,35	60,9084	7,42

Cependant, il est intéressant de signaler qu'au vu de nos résultats qui sont présentés sur les histogrammes de la figure 31, on observe que malgré les très bons rendements d'élimination du plomb qui dépassent les 50% aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains, néanmoins les teneurs résiduelles dans tous nos essais ne sont pas conformes à la norme de potabilité. Ce qui mène à dire que le traitement nécessite soit une autre dose d'adsorbant ou bien une bonne élimination du plomb avec un autre procédé tels que la coagulation-floculation.

Signalant que, les normes algériennes de potabilité pour le plomb (*JORA, 2011*) ainsi que, la valeur guide qui est fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) est de 10 µg/l (*OMS, 2004, 2015*).

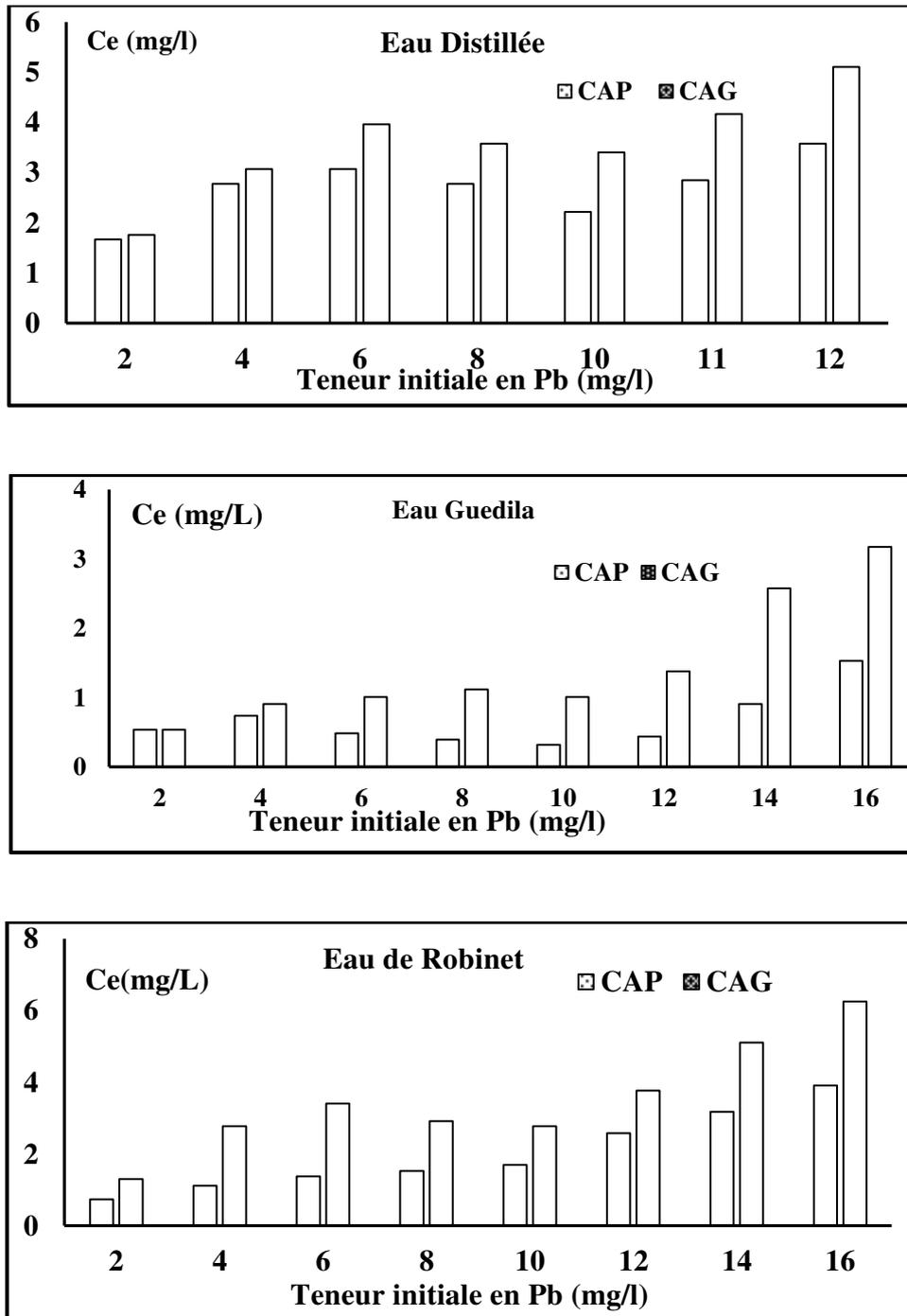


Figure 31 : Evolution du plomb résiduel sur l'efficacité de traitement en fonction de la teneur initiale en Pb (dose du charbon actif et en poudre = 500 mg/l).

II.2.2.3. Effet de la variation de la masse d'adsorbant sur l'élimination du plomb dans les eaux testées

Cette étape a pour but d'étudier l'incidence de la variation de la dose du charbon actif en poudre et en grains sur l'évolution de la quantité des ions Pb^{2+} adsorbés en solutions synthétiques d'eau distillée et en eaux minéralisées. Les essais ont été réalisés en fixant la teneur initiale en Pb^{2+} à 10 mg/l, les doses du charbon actif en poudre en grains varient de 0,2 à 2 g/l, le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre déterminé par l'étude de la cinétique et sans ajustement du pH du milieu. La variation du rendement d'élimination du plomb en fonction de sa capacité d'adsorption Q_e (mg/g) est présentée sur les courbes de la figure 32.

En observant les résultats obtenus, il ressort que le taux d'adsorption croît significativement avec l'augmentation de la dose du charbon actif aussi bien en poudre qu'en grains et dans les différents milieux de dilutions testés. Globalement, le taux d'adsorption croît de 40,58 à 98,88% et de 34,04% à 94,62% respectivement pour le charbon actif en poudre et en grains. Cette élimination croissante du plomb en solution peut s'expliquer par la croissance de la surface spécifique mis en jeu résultant de l'augmentation de la masse de l'adsorbant et le nombre de site actif d'adsorption. Cependant, il est observé que la capacité d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant diminue ainsi qu'une diminution de la concentration finale du plomb.

Il est important de signaler que nos résultats pourraient être comparés et confirmés par des travaux similaires qui ont été réalisés sur l'élimination des métaux lourds tels que le plomb, zinc, chrome, cobalt, cuivre et non métalliques nitrates, phosphates....etc, adsorbés soient sur charbons actifs ou autres matériaux tels que les travaux réalisés par *Chandra et al., (2008)* ; *Dib et Boufatit (2009)* ; *Swaminathan et Singanan (2012)*, *Xiu et al.,(2012)* ; *Larakeb(2015)* et *Ouakouak(2017)*.

Rappelant une autre fois, que les résultats obtenus nous ont permis de supposer que la composition minérale des eaux testées peut jouer un rôle important au cours des essais d'adsorption. Cela a une relation directe avec la présence des éléments minéraux dans les solutions et leurs interactions avec le plomb pour les sites des adsorbants (*Larakeb, 2015*).

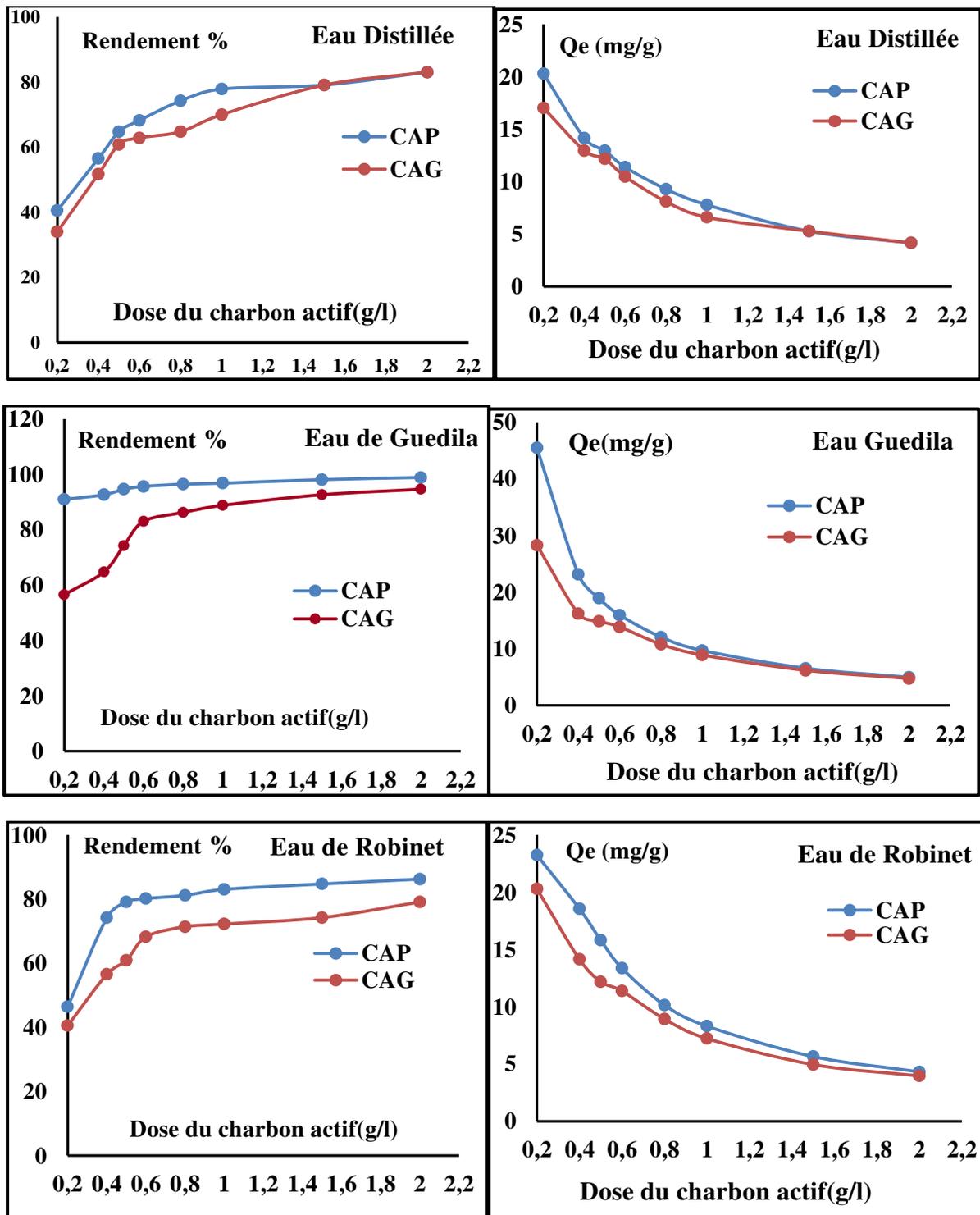


Figure 32: Effet de la dose du charbon actif sur les rendements d'élimination et la quantité adsorbée du plomb en eau distillée et eaux minéralisées (pH non ajusté, $[Pb^{2+}]_0 = 10$ mg/l).

II.2.2.4. Étude de l'équilibre d'adsorption

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

II.2.2.4.1 Isotherme expérimentale d'adsorption du plomb

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre. Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat.

En étudiant l'effet de la concentration de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du plomb, nous avons pu établir à une température ambiante et sans ajustement du pH la courbe de la quantité du plomb adsorbée à l'équilibre Q_e (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mg/l). Les résultats acquis sont présentés sur les courbes de la figure 33.

La forme des courbes présentées sur la figure 33 est de *type I* de *Langmuir*. Ce dernier caractérise un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. Selon *Brunauer (1944) et Krupka(1999)*, la saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations. Nous considérons dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents. De même, *Baudu et al., (1989) ; Garcia-Araya et al., (2003)* ont souligné que la forme de ce type d'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Donc, il traduit l'adsorption en monocouche et cette forme présente le modèle mathématique de Langmuir.

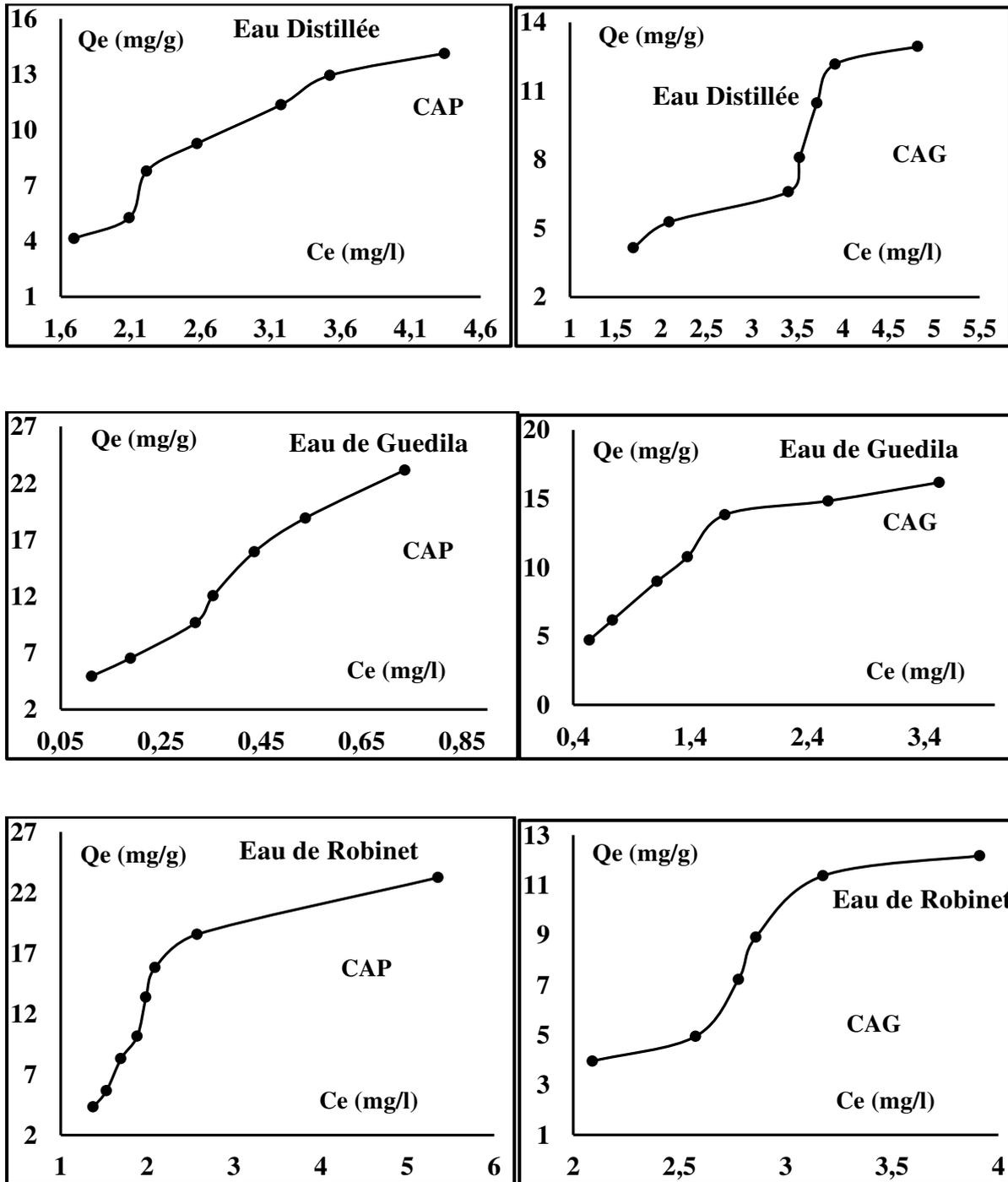


Figure 33 : Isotherme expérimentale d'adsorption de plomb sur le charbon actif en poudre et en grains en eau distillée et eaux minéralisées à pH non ajusté

II.2.2.4.2. Modèles de l'isotherme d'adsorption

Afin de déterminer la capacité théorique maximale et définir le modèle, auquel obéit cette sorption, nous avons appliqué à nos données expérimentales mesurées deux modèles empiriques les plus sollicités. Le modèle de *Freundlich* et celui de *Langmuir*. Ces deux modèles donnent dans la plupart des cas une représentation correcte des isothermes d'adsorption.

a) *Modèle de Freundlich*

Rappelant que le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface (*Freundlich, 1906*). La forme linéaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

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

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.

Sachant que, d'après *Hamdaoui et Naffrechoux, (2007)* les constantes K_f et $1/n$ peuvent être déterminées à partir de la forme linéaire : Une valeur de K_f élevée signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est important. Tandis qu'une valeur de $1/n$ inférieure à 1 indique que le processus d'adsorption est favorable. Ces mêmes auteurs ont généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$).

Tandis que *Yadav et al., (2015)* ont indiqué que l'adsorption est d'autant plus favorable lorsque ($0 \leq n \leq 10$).

b) Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur les approximations suivantes :

- La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est à dire que tous les sites d'adsorption ont les mêmes propriétés d'adsorption.
- Il n'y'a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution.
- L'adsorption est limitée à la monocouche. Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation dont la forme formes linéaire suivante :

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

Q_m est la capacité maximale d'adsorption (mg/ g)

b : Constante liée à l'équilibre d'adsorption (mg^{-1})

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre

Il est à noter que l'isotherme de Langmuir peut être caractérisé par un rapport R_L , c'est un rapport adimensionnel appelé facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, qui est définie comme suit (*Hall et al., 1966*):

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

Avec, C_0 est la concentration initiale du substrat.

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 ($R_L = 0$).

Les courbes de l'ajustement linéaire tracées selon le modèle de Langmuir et de Freundlich sont représentées sur les figures 34 et 35.

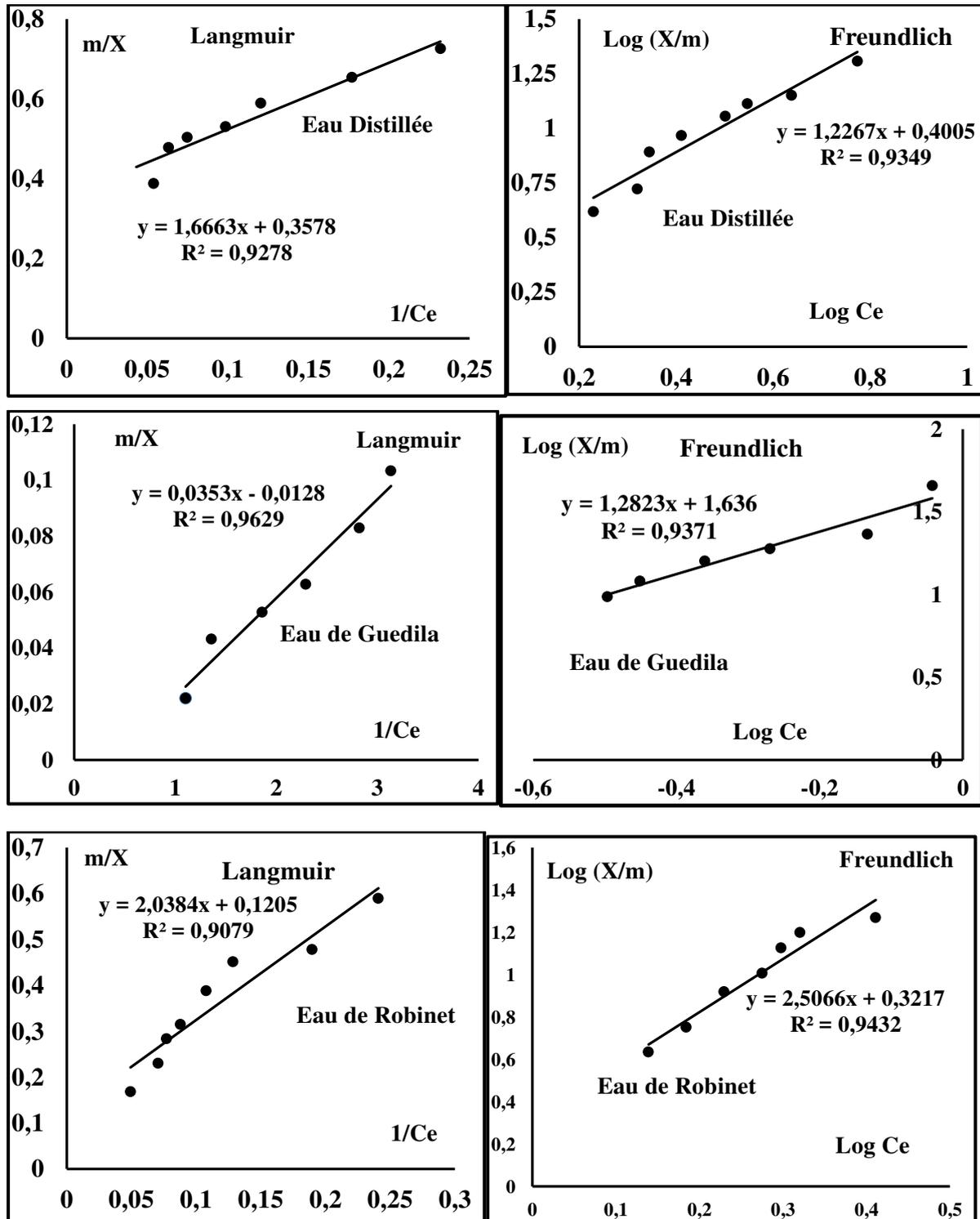


Figure 34 : Modèle des isothermes l'adsorption de plomb sur charbon actif en poudre par les équations de *Langmuir* et de *Freundlichen* en eau distillée et eaux minéralisées

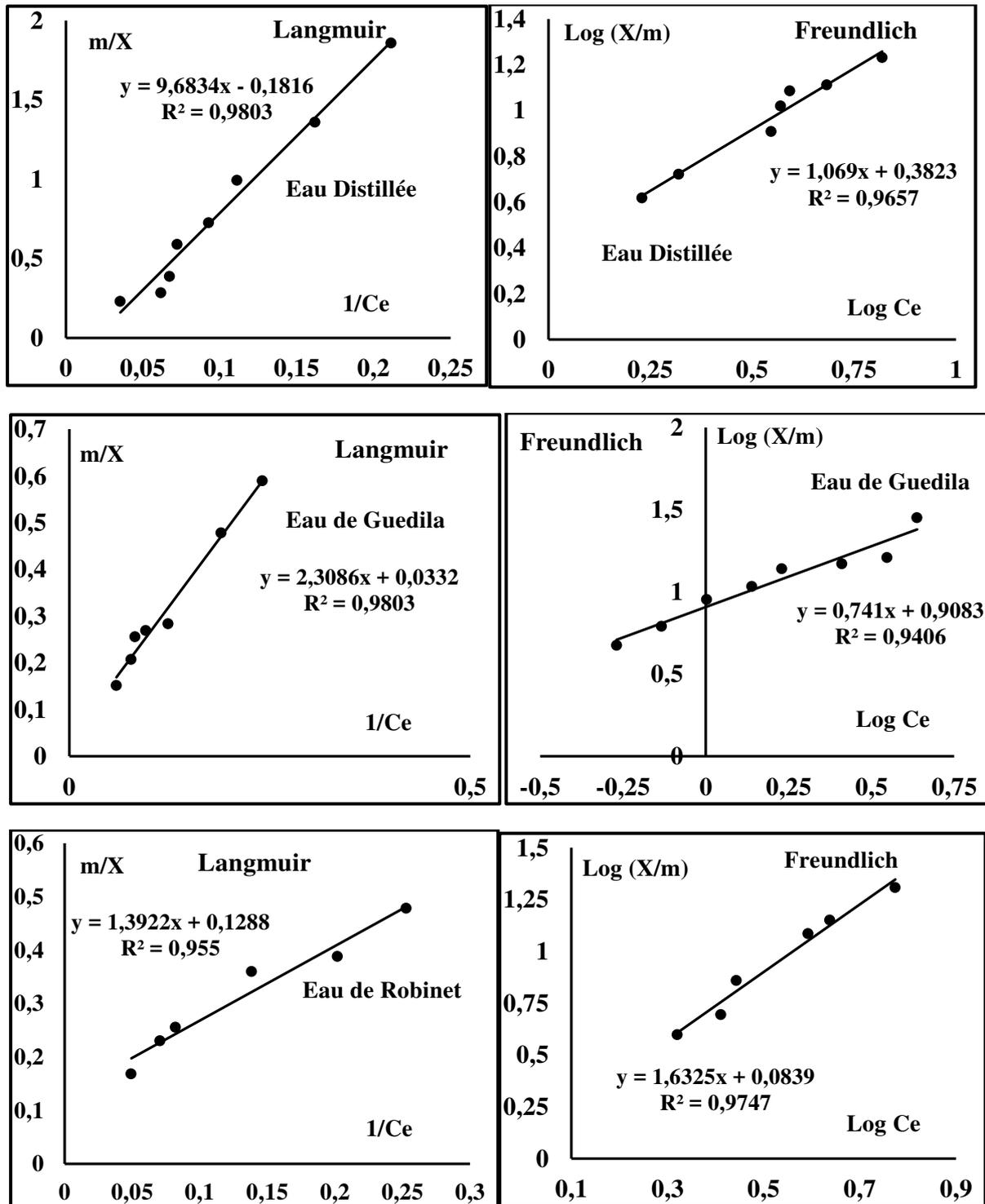


Figure 35 : Modèle des isothermes l'adsorption de plomb sur charbon actif en grains par les équations de *Langmuir* et de *Freundlich* en eau distillée et eaux minéralisées

Les figures 34 et 35 illustrent les isothermes de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption des ions Pb^{2+} sur charbon actif en poudre et en grains. De ce fait, les tracés de ces isothermes déduisent que le modèle de Freundlich et de Langmuir sont adéquats pour modéliser les isothermes d'adsorption du plomb sur charbon actif dans tout le domaine des concentrations étudiées et dans les différents milieux de dilution que nous avons testés. Ceci pourrait être justifié par les coefficients de corrélations (R^2) qui dépassent les 90% aussi bien pour le modèle de Freundlich que celui de Langmuir, car l'appréciation de la validité des résultats expérimentaux est basée sur la valeur du coefficient de corrélation R^2 , plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquats avec le modèle considéré.

En effet, l'exploitation de la formule $Q_e = f(C_e)$ sous sa forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir (figures 34 et 35), nous a permis de déduire les principaux paramètres d'adsorption caractérisant chaque modèle. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau 20.

Tableau 20 : Constantes d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de plomb dans les différents milieux de dilution

	Freundlich				Langmuir			
	n	Kf	R^2 (%)	1/n	b (mg^{-1})	q_m (mg/g)	R^2 (%)	R_L
Charbon actif en poudre								
Eaux testées	n	Kf	R^2 (%)	1/n	b (mg^{-1})	q_m(mg/g)	R^2(%)	R_L
Distillée	0,8152	2,515	93,49	1,226	0,215	2,794857	92,78	0,3175
Guedila	0,77985	43,25	93,71	1,282	0,363	78,125	96,29	0,2160
Robinet	0,39895	2,097	94,32	2,506	0,059	8,298	90,79	0,6290
Charbon actif en grains								
Eaux testées	n	Kf	R^2 (%)	1/n	b (mg^{-1})	q_m(mg/g)	R^2(%)	R_L
Distillée	0,93545	2,411	96,57	1,069	0,101374	1,0187	98,03	0,4966
Guedila	1,34953	8,096	94,06	0,741	0,014381	30,1205	98,03	0,8743
Robinet	0,61256	1,213	97,47	1,632	0,092515	7,76398	95,50	0,5194

D'après le tableau 20, les valeurs de la capacité d'adsorption calculées par l'équation de Langmuir varient dans le même ordre que les valeurs de la capacité expérimentales. En plus, les valeurs du paramètre adimensionnel de Langmuir (R_L) sont entre 0 et 1 et les valeurs de l'exposant de Freundlich (n) oscillent entre 0 et 10. Ces résultats confirment que l'adsorption de plomb traité sur charbon actif est favorable.

La valeur du paramètre d'équilibre R_L combinée à celles de l'isotherme de Langmuir (b et q) indiquent que les matériaux utilisés (charbon actif en poudre et en grains) possèdent un bon potentiel pour l'adsorption du plomb en solution aqueuse et que le phénomène d'adsorption que nous avons adopté obéi bien aux lois de Langmuir et de Freundlich.

II.4. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était testé les performances du charbon actif en poudre et en grains pour l'élimination du plomb en solutions synthétiques d'eau distillée et en eaux minéralisées (eau de Guedila et eau du robinet).

Les résultats que nous avons obtenus ont bien enregistré que :

- Les bons rendements d'élimination du plomb sont obtenus dans un temps de contact qui oscille entre 120 et 180 minutes pour le charbon actif en poudre et de 120 à 240 minutes pour le charbon actif en grains.
- Les rendements sur charbon actif en poudre sont légèrement supérieurs à ceux du charbon en grains.
- Les faibles rendements sont obtenus avec l'eau de robinet fortement minéralisée. Ceci a été expliqué par la présence des fortes concentrations des chlorures et des sulfates ainsi que l'augmentation de la force ionique, l'ensemble contribuent à un effet inhibiteur du mécanisme de l'adsorption du plomb.
- La quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique pseudo- deuxième ordre.
- Le pH de traitement influe considérablement sur les rendements d'élimination du plomb. Les meilleurs rendements sont obtenus à pH basique.
- Le processus d'adsorption du plomb sur charbon actif est influencé par la valeur de la concentration initiale de plomb. La quantité adsorbée par unité de masse (Q_e en mg/g) s'accroît avec l'augmentation de la concentration initiale du plomb aussi bien pour le charbon actif en poudre que pour celui en grains et dans les différents milieux de dilution testés.
- La variation des doses d'adsorbant a induit à l'équilibre une augmentation des rendements d'élimination du plomb. Par application des modèles de Langmuir et de Freundlich, nous avons enregistré que le phénomène d'adsorption que nous avons adopté obéi bien à ces deux lois.

Cependant, en comparant les rendements que nous avons obtenus en eau distillée et en eaux minéralisées pour l'ensemble des paramètres que nous avons considérés, nous marquons qu'en eau minéralisée les rendements sont appréciables et dépassent largement ceux obtenus en eau distillée. Cette observation est applicable pour les deux types d'eaux faiblement et fortement minéralisées. Ceci est probablement dû à la présence de composés minéraux promoteurs tels que le calcium et magnésium qui peuvent contribuer aux différences observées et rendre la rétention du plomb significative avec une quantité non appréciable de l'adsorbant.

Chapitre III :
Résultats des essais d'élimination
du plomb par coagulation-
floculation

III.1. Introduction

La coagulation-floculation est un procédé de traitement physico-chimique destiné à la potabilisation des eaux. Selon cet objectif, le but de notre chapitre est d'étudier la possibilité d'élimination du plomb par coagulation -floculation au sulfate d'aluminium.

Dans ce présent chapitre différents paramètres réactionnels vont être étudiés à savoir :

L'effet de la variation de la dose optimale du coagulant. À partir de cette dose optimale nous aurons l'opportunité d'étudier, l'effet de pH du milieu de traitement, la variation de la teneur initiale en plomb, ainsi que l'effet du charbon actif en poudre, utilisé comme adjuvant de coagulation.

Il est important de signaler que nous allons examiner certains paramètres ayant une influence sur l'efficacité du procédé tels que, la détermination du pH final, le plomb et l'aluminium résiduels

III.2. Détermination de la dose optimum de coagulant

Dans un premier temps et sans ajustement du pH du milieu, nous avons coagulé selon la technique de Jar-Test des solutions synthétiques d'eau distillée et des eaux minéralisées contenant 10 mg/l du plomb, avec des doses croissantes de sulfates d'aluminium allant de 5 à 140 mg/l. Dans le but est de mettre en évidence l'effet du taux de traitement sur le pourcentage d'élimination du plomb.

Après décantation et filtration sous vide, nous avons déterminé les divers paramètres les plus influencés dans cette étape, la concentration résiduelle en plomb, le pH final, le titre d'alcalinité complet (TAC) et l'aluminium résiduel.

Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les courbes de la figure 36.

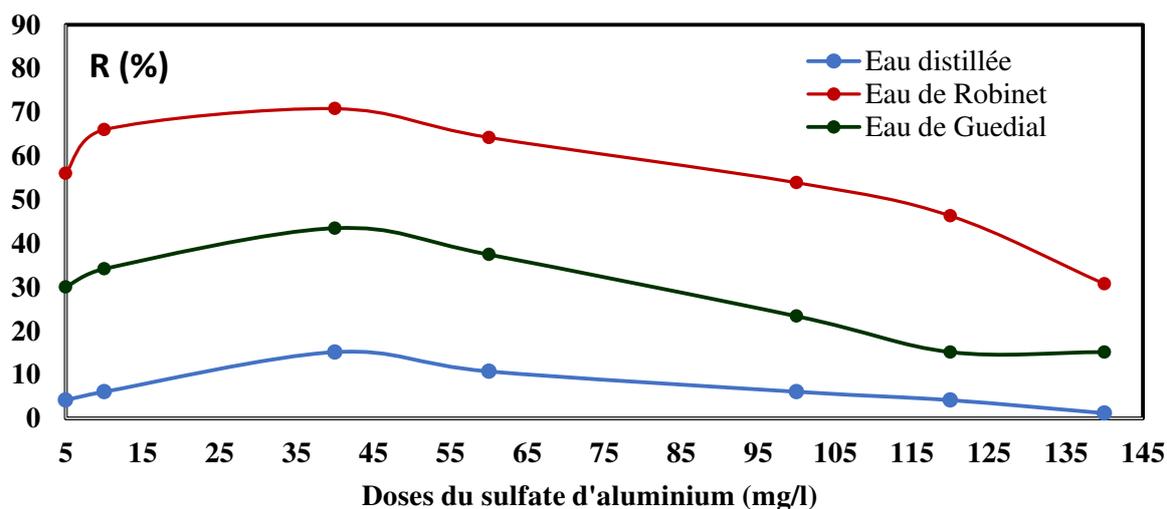


Figure 36 : Influence de la dose du coagulant sur l'élimination du plomb (10 mg/l) dans les différents milieux de minéralisation variable.

A travers nos résultats (figure 36), on observe d'une part que, les rendements d'élimination du plomb augmente jusqu'à un maximum puis ils subissent une diminution aussi bien pour l'eau distillée que pour les deux eaux minéralisées. D'autre part, pour une dose de 40mg/l de sulfate d'alumine, nous obtenons un rendement d'élimination du plomb de 15,16 % en eau distillée tandis que, pour l'eau de Guedila et celle de Robinet les rendements sont respectivement 43,50% et 70,80%. Nos courbes montrent bien que la dose de 40 mg/l représente la dose optimale.

On comprend de cela 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 (*Cardot, 1999*) et on aura donc une eau très chargée en coagulant avec une mauvaise clarification. Cela nous confirme que la dose optimale du coagulant est 40 mg/l.

Nous enregistrons aussi que, le meilleur rendement est obtenu par l'eau de Robinet fortement minéralisée et le plus faible taux d'élimination est obtenu avec l'eau distillée. D'après nos résultats nous constatons que les pourcentages d'élimination du plomb varient d'une eau à une autre selon l'ordre suivant :

Eau de Robinet > Eau Guedila > Eau Distillée

Il semble que cette variation est étroitement liée à la composition chimique des eaux. Nous pouvons dire peut-être que les caractéristiques physico chimiques des milieux de dilutions affectent d'une manière préjudiciable le procédé de la coagulation floculation.

Compte tenu de toutes ces constatations, et partant du fait qu'à l'état naturel les phénomènes de coagulation floculation existent parce que les matières en suspension stables sont déstabilisées par les sels minéraux en présence dans le milieu (NaCl, KCl, MgSO₄,) (*Thebault, 1978*). Il est fort probable que la dureté totale ainsi que la force ionique aient joué un rôle important lors de la coagulation-floculation.

Nos résultats pourraient être confirmés par les travaux de **Bouguerra et al., (2015)** qui ont bien montré qu'au cours de l'optimisation du processus d'électrocoagulation pour l'élimination de 100 mg/l du plomb de l'eau à l'aide des électrodes en aluminium, que la variation de la dose de NaCl, donc l'augmentation de la force ionique de l'eau à induit une augmentation considérable dans le pourcentage d'élimination du plomb, il dépasse les 90%.

De même, **Larakeb (2015)**, au cours de l'élimination du zinc par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium a bien montré que, la bonne élimination est obtenue en eau minéralisée de Guedila(33,07%) contre 9,5% en eau distillée. Mais, en eau minéralisée (Guedila) la dose optimale du coagulant est plus élevée, elle est de 150 mg/l, par contre celle de l'eau distillée est de 60 mg/L.

El Samrani et al, (2008), ont testé l'efficacité de la coagulation à l'aide de deux coagulants, une solution de chlorure ferrique (CLARFER) et un chlorure polyaluminium (WAC HB) pour éliminer Cu, Zn, **Pb**, Cr présents dans un bassin de rétention Boudonville, Nancy, la France. Ils ont expliqué la diminution de la concentration des métaux lourds par une accumulation sélective de métaux lourds présents dans ce bassin, ce qui provoque une interaction spécifique entre l'espèce de coagulant hydrolysé et des métaux solubles.

Nous pouvons rajouter d'une part que, l'aluminium résiduel mesurer après coagulation-floculation varie entre 0,05 et 0,69 mg/L en eau distillée, sachant que la concentration minimale correspond à la dose optimale du coagulant (40 mg/L). En eaux minéralisées et quel que soit la variation de la dose du coagulant le résiduel en aluminium est nul.

D'autre part, les pH initiaux des eaux minéralisées testées sont voisins de la neutralité, donc la coagulation n'est pas perturbée. Par contre, les valeurs du pH finaux continuent à diminuer en augmentant la concentration du coagulant, l'ajout du coagulant entraîne la formation d'hydroxyde du métal avec libération d'une certaine acidité (hydrolyse) ce qui explique la diminution de la valeur du pH.



Parallèlement au pH (figure 37) on remarque 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 Al^{3+} nécessite pour passer à l'état $Al(OH)_3$, $3OH^-$ provenant des bicarbonates et de l'eau elle-même, des protons H^+ sont libérés et le pH s'abaisse donc également. La baisse du TAC est toujours conforme aux normes pour les doses optimales.

Par ailleurs, nous pouvons dire que nos résultats (Figure 36) montrent que, la dose optimale du coagulant (40 mg/l) coïncide avec une valeur du pH très proche de la neutralisation (figure 37), en particulier dans les eaux minéralisées (eaux de Guedila et de robinet), ce qui montre qu'à cette concentration l'eau a une qualité meilleure et nous confirme aussi la valeur de la dose optimale du coagulant.

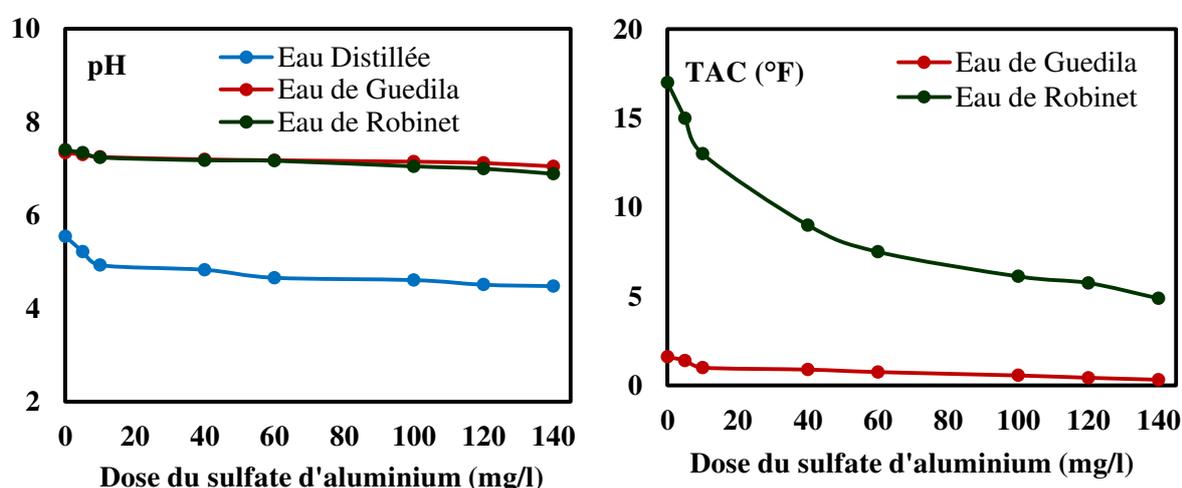


Figure 37 : Influence de la dose du coagulant sur l'évolution du pH et du TAC

Conformément aux travaux de *Larakeb (2015)*, nous pouvons dire que, les mécanismes de la coagulation-floculation du plomb en présence d'eaux minéralisées pourraient sensiblement différer de ceux observés en eau distillée. La présence de plusieurs mécanismes compétitifs entre les espèces hydrolysées de l'aluminium et le plomb. Dans les eaux minéralisées fortement tamponnées et dont les pH sont voisins de la neutralité, la formation en quantité notable d'hydroxyde d'aluminium peut avoir lieu. Il favoriserait alors un phénomène d'adsorption physique ou un échange de ligand avec les ions OH^- à la surface de cet hydroxyde.

Rezeg (2010), a bien enregistré que, 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 hydroxydes. 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.

III.3. Effet du pH du milieu de traitement

Pour avoir un aperçu sur l'effet du pH de coagulation, nous avons effectué des manipulations sur des solutions dopées par 10 mg/l du plomb en eau distillée et en eaux minéralisées (Guedila et de Robinet), avec une dose constante de coagulant de 40 mg/l. Cette dernière représente la dose optimale du coagulant. La gamme du pH testée varie entre 2 à 10. Ces pH sont maintenus constant durant l'essai de coagulation-floculation, en utilisant les solutions de NaOH et HCl (0,1N).

Les résultats des essais sont présentés sur les courbes de figure 38. Ces courbes montrent une augmentation progressive du taux d'élimination du plomb quand le pH augmente dans les trois milieux de dilution testés.

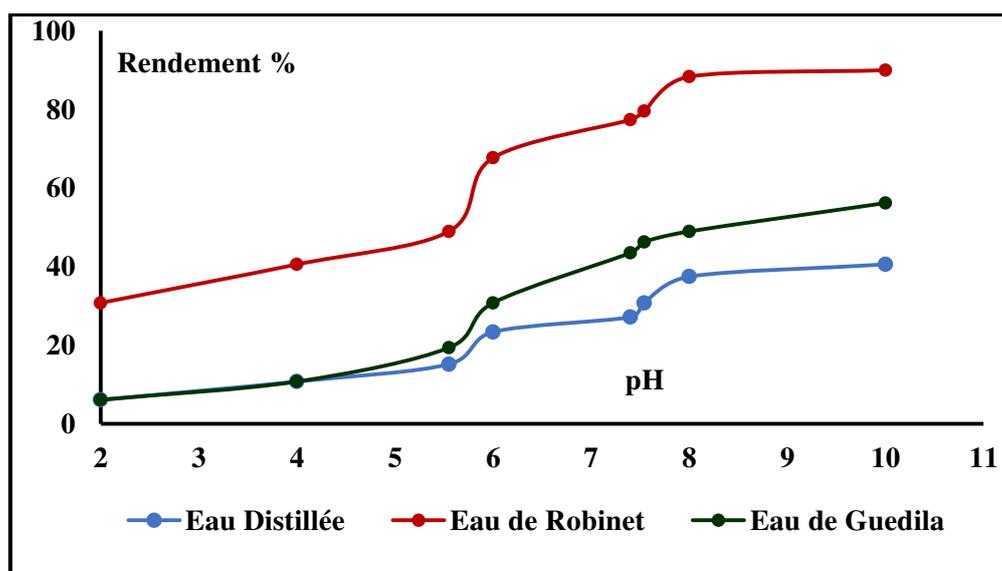


Figure 38 : Effet du pH du milieu de traitement sur l'élimination du plomb par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium (SA)

Avant toute discussion, il est important de noter que, l'étude de l'effet du pH du milieu de traitement s'avère très importante du fait que ce paramètre a une influence primordiale sur la coagulation, il conditionne d'une part, les formes chimiques du coagulant. D'après la littérature (*Lartiges et al., 1997 ; Dhang, 2007*), nous avons vu que l'introduction du sel d'aluminium dans l'eau s'accompagne de réaction d'hydrolyse selon un schéma réactionnel qui conduit à la formation d'espèces solubles à dominance cationique ou anionique et/ou encore à des formes solides qui peuvent être chargés positivement ou négativement suivant le pH (Cf. *Figure 1 Chapitre I, Partie I*).

D'autre part, de la spéciation chimique du plomb qui est gouvernée par le pH du milieu. Comme, nous avons déjà indiqué dans la littérature, dans l'eau le plomb peut former des espèces aqueuses hydroxylées : PbOH^+ ; Pb(OH)_2 et Pb(OH)_3^- (*Baes et Mesmer, 1976*). Il peut aussi former des complexes aqueux avec des ligands de type carbonates, chlorures, sulfates, nitrates et fluorures, même si PbNO_3^+ , PbCl^+ , PbCl_2 et PbCl_3^- sont très peu stables en solution.

Ainsi, nous pouvons constater dans notre cas que :

- Les très bons rendements sont obtenus avec les pH qui sont supérieures à 6. Selon la littérature, (*Nriagu et al, 1978 ; Hem, 1985 ; INSERM, 1999*) des complexes carbonatés apparaissent prédominants pour des valeurs de $\text{pH} > 6,5$ et que pour des valeurs de $\text{pH} < 6$ l'espèce Pb^{2+} devient dominante.

De ce fait, on peut mettre en évidence la présence d'autres mécanismes d'élimination que l'adsorption sur l'hydroxyde d'aluminium ou la complexation avec les formes hydrolysées d'aluminium. On peut prévoir aussi la précipitation du plomb sous forme d'hydroxyde, à pH basique.

- L'ordre d'élimination du plomb n'est pas changé, l'eau de Robinet est toujours prépondérante dans l'élimination. Ceci est corrélé comme nous avons déjà signalé à l'augmentation de la force ionique suite à l'ajout du HCl et NaOH.

Cela confirme le rôle de la minéralisation dans l'amélioration des rendements soit globalement soit par le biais des éléments minéraux spécifiques.

Cependant, il est intéressant de remarquer, notre résultat pourrait être confirmé par les travaux de plusieurs chercheurs (*Yilmaz et al., 2008 ; Bougueurraet al., 2015 ; Larakeb, 2015*) qui

ont bien suggérés que l'augmentation du pourcentage d'élimination du plomb et d'autres métaux lourds par coagulation-floculation augmente avec l'augmentation du pH.

III.4. Effet de la variation de la teneur initiale en plomb

Au cours de cette étude, nous avons tenté d'examiner la coagulation des teneurs croissantes de plomb (2 à 12 mg/l) dissous en eau distillée et en eaux minéralisées, par une dose de sulfate d'aluminium de 40 mg/l, correspondre à la dose optimale. Les courbes de la figure 39 représentent l'évolution des rendements d'élimination du plomb en fonction de la variation de la teneur initiale en plomb et le tableau 21 représente les teneurs en aluminium résiduel pour l'élimination de plomb et les différents pH finaux.

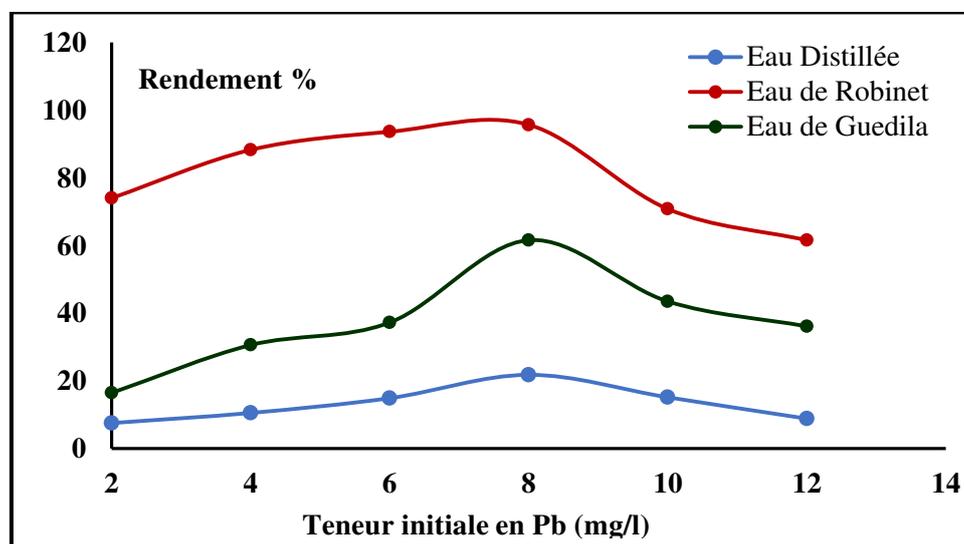


Figure 39: Effet de teneur initiale en plomb sur le rendement d'élimination du plomb par coagulation-floculation en eau distillée et en eaux minéralisées (SA=40mg/l).

À travers nos résultats (figure 39), nous pouvons constater la présence de deux étapes et/ou deux phénomènes antagonistes :

- Première étape : allant de 2 à 8 mg/l du plomb, avec 40mg/l de sulfate d'aluminium, il y'a une augmentation du rendement d'élimination du plomb avec l'augmentation de leur teneur jusqu'à 8 mg/l du plomb. Signalant que le taux d'élimination de cette dernière teneur (8 mg/l) dépasse l'optimum obtenu au cours de l'essai de la variation de la dose de coagulant. Le dépassement est de 6% en eau distillée et de 18,10% à 24,87% respectivement pour l'eau de Guedila et de Robinet.

- Deuxième étape : allant de 8 à 12 mg/l, diminution proportionnelle des rendements avec l'augmentation de la teneur initiale du plomb. Ceci, peut-être dû d'une part, à l'insuffisance de la quantité coagulante que nous avons mis en œuvre (40 mg/l) ; donc réduction de la quantité des charges positives à la surface du coagulant. D'autre part, à la diminution du pH du milieu, une légère diminution du pH final au fur et à mesure avec l'augmentation de la teneur initiale en plomb (tableau 21). La diminution du pH influe sur le taux de formation des hydroxydes d'aluminium.

Donc, nous pourrions dire peut-être que le regroupement de ces deux phénomènes contribuent certainement à la diminution des rendements.

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 utilisée comme coagulant. Les résultats de cette étude ont aussi montré que la concentration initiale de métal avait une relation inverse avec le pourcentage d'élimination du Zn.

De même, les résultats que nous avons présentés dans le tableau 21, montre qu'avec l'accroissement de la teneur initiale en plomb, la concentration de l'aluminium résiduel dans les eaux testées en particulier ceux qui sont minéralisées est très faible pour les teneurs allant de 2 à 6 mg/l du plomb et nulles pour les concentrations allant de 8 à 12 mg/l.

Tableau 21 :pH et teneurs en aluminium résiduel pour l'élimination de plomb en fonction de leur teneur initial

Pb (mg/l)	Eau Distillée		Eau de Robinet		Eau de Guedila	
	pH	Al résiduel (mg/l)	pH	Al résiduel (mg/l)	pH	Al résiduel (mg/l)
2	4,78	0,19	7,39	0,02	7,05	0,07
4	4,64	0,16	7,3	0,01	6,92	0,03
6	4,6	0,15	6,76	0,01	6,8	0,01
8	4,52	0,10	6,98	0,0	6,56	0,0
10	4,83	0,03	7,2	0,0	7,18	0,0
12	5,51	0,07	7,38	0,0	8,05	0,0

Dans le même contexte et au vu de nos résultats qui sont présentés sur les histogrammes de la figure 40 on observe que les teneurs résiduelles en plomb obtenus dans tous nos essais ne sont pas conformes à la norme de potabilité ce qui mène à dire que le traitement nécessite soit une autre dose de coagulant ou bien l'ajout d'un autre adjuvant de coagulation tel que le charbon actif en poudre pour améliorer la réduction de l'aluminium.

Signalant que, les normes algériennes de potabilité pour le plomb (*JORA, 2011*) ainsi que, la valeur guide qui est fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) est de 10 µg/l (*OMS, 2000*).

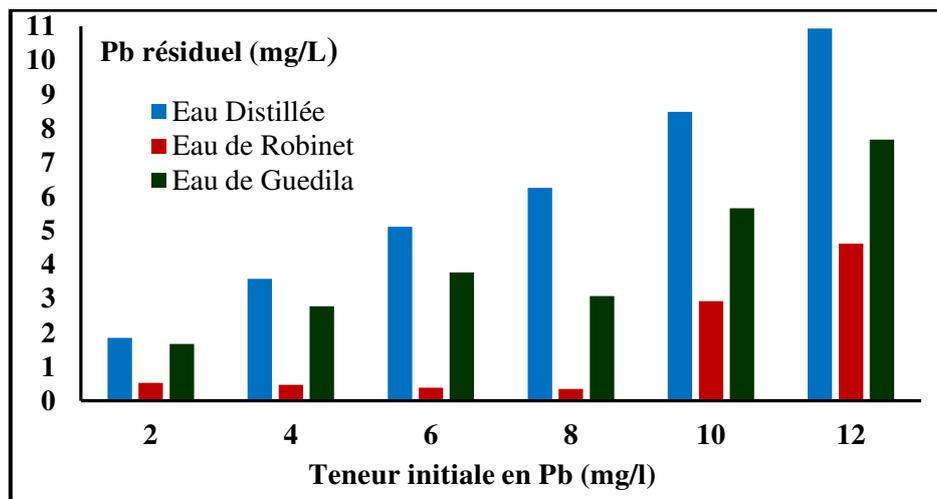


Figure 40 : Evolution du plomb résiduel en fonction de la variation de la teneur initiale en plomb

III.5. Effet de la présence d'un adjuvant de coagulation - floculation

Pour visualiser l'efficacité de la coagulation -floculation et l'adsorption à éliminer le plomb, nous avons réalisés le couplage de la coagulation- floculation et l'adsorption par le charbon actif en poudre. Les essais ont été menés selon le protocole déjà décrit de Jar-Test. La dose optimale de coagulant est de 40 mg/l, déterminée au préalable au cours de l'évolution de la dose optimale du coagulant. Dans des béchers de 500 ml des doses croissantes d'adjuvants (charbon actif en poudre) varient de 20 à 2000 mg/l. Sans ajustement du pH nos essais ont été réalisés en eau distillée et en eaux minéralisées. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les courbes de la figure 41.

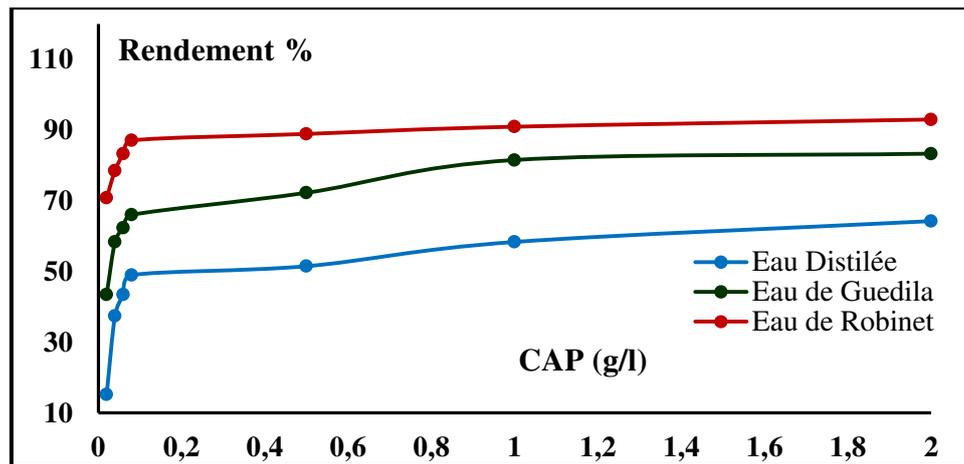


Figure 41 : Effet de la dose de l'adjuvant de coagulation-floculation sur le rendement d'élimination du plomb en eau distillée et en eaux minéralisées ($[Pb]_0=10\text{mg/l}$, $SA=40\text{mg/l}$).

D'après les résultats obtenus (figure 41), nous remarquons que les rendements d'élimination du plomb augmentent au fur et à mesure qu'avec l'augmentation de la dose d'adjuvant. Les floes formés sont importants et décantent rapidement (décantation en piston), contrairement à l'utilisation du sulfate d'alumine seul (décantation diffuse).

En analysant nos résultats, nous pouvons remarquer que, les capacités d'élimination des ions Pb^{2+} en présence du charbon actif en poudre sont supérieures aux capacités d'élimination du plomb après coagulation au sulfate d'aluminium (figure 36). Ceci est probablement dû à la disponibilité des sites d'adsorption du charbon actif en poudre pour les cations métalliques (plomb). Ou encore à l'insuffisance de la quantité du coagulant que nous avons mis en œuvre.

Au vu de nos résultats que nous avons présentés sur les histogrammes de la figure 42, que la concentration du plomb résiduel est toujours supérieure à la norme recommandée par les organismes *JORA (2011) et l'OMS (2000)*, malgré les bons rendements que nous avons obtenus.

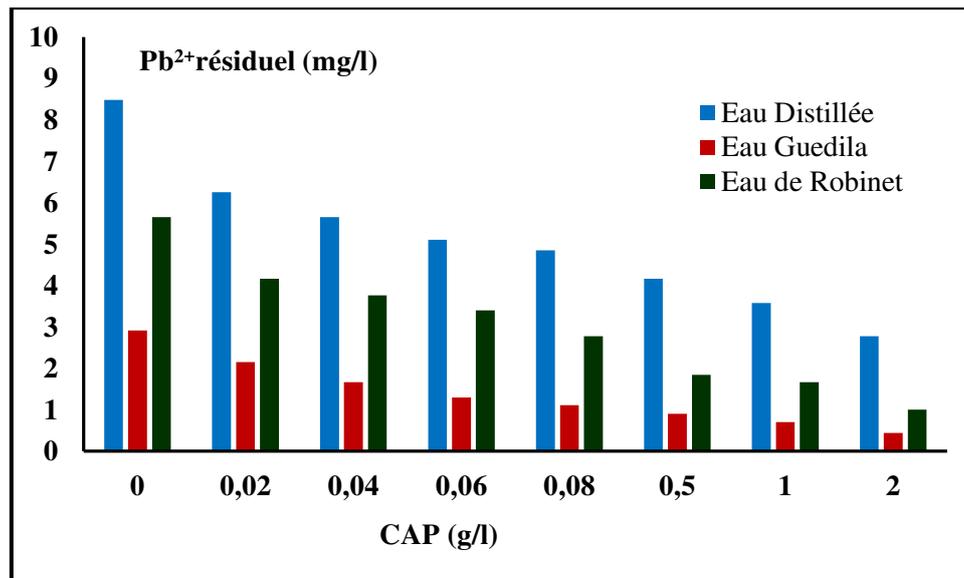


Figure 42 : Effet de la dose de l'adjuvant de coagulation-floculation sur l'évolution du plomb résiduel en eau distillée et en eaux minéralisées ($[Pb]_0=10\text{mg/l}$, $SA=40\text{mg/l}$).

Cependant, il est important de se référer aux travaux de *Stumm et Morgan, (1996)*, qui ont indiqué que l'adsorption d'une molécule sur un hydroxyde peut être décrite en termes d'isothermes, qui montrent la relation entre l'activité (ou la concentration) du ligand (ou espèce adsorbée) en solution et la quantité de matière adsorbée sur le substrat qui reflètent la loi d'action de masse. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont deux lois qui seront étudiés dans cette partie.

III.6. Étude de l'équilibre d'adsorption du plomb dans les différents milieux de dilution

III.6.1. Isotherme expérimentale d'adsorption du plomb

À pH non ajusté, les isothermes expérimentales d'adsorption du plomb sur charbon actif en poudre utilisé comme adjuvant de coagulation en eau distillée et en eaux minéralisées sont illustrées par les courbes de la figure 43.

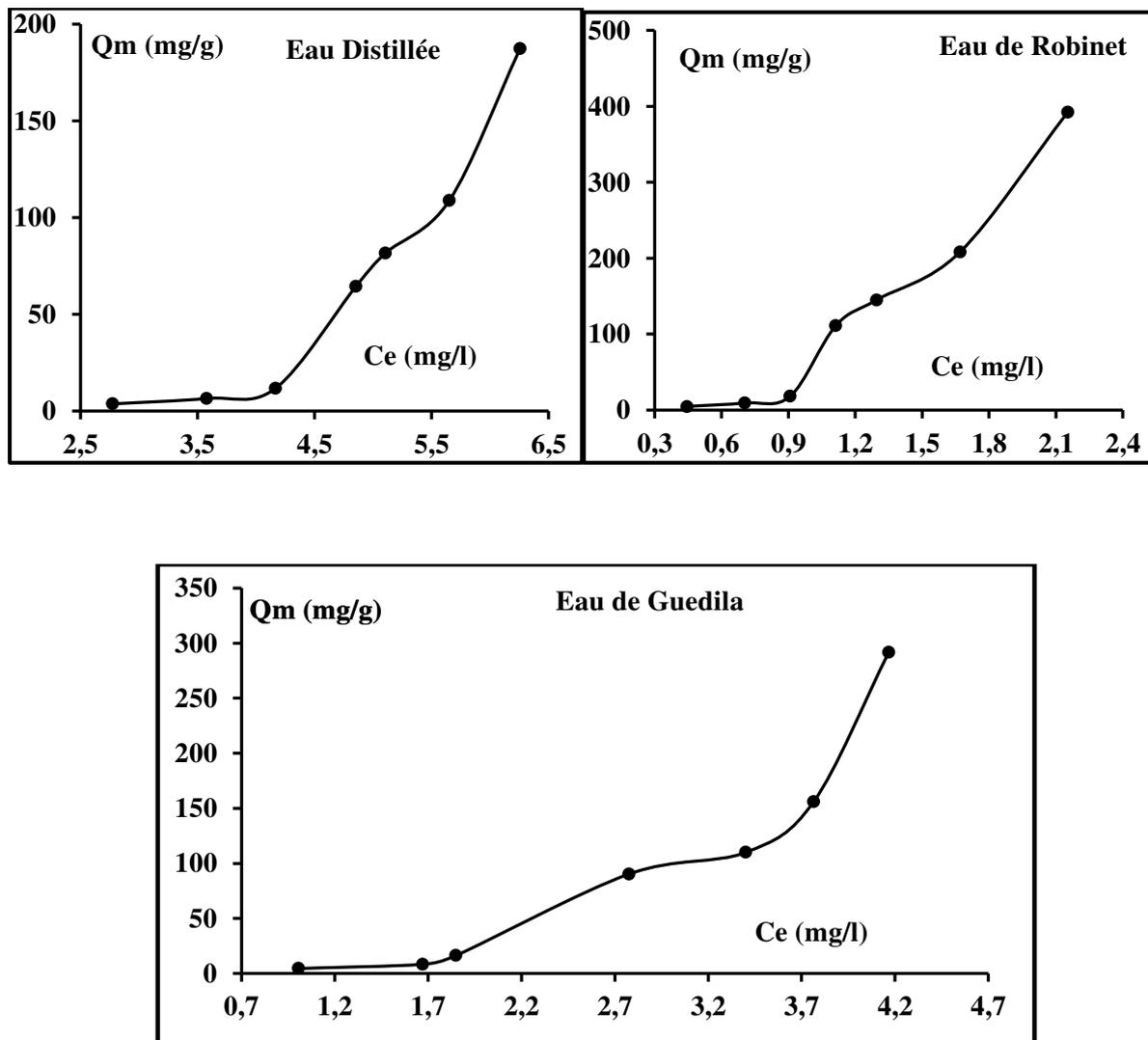


Figure 43: Isotherme expérimentale d'adsorption du plomb sur charbon actif en poudre (adjuvant) en eau distillée et en eaux minéralisées (pH non ajusté, $[Pb^{2+}]_0 = 10$ mg/l, SA= 40 mg/l).

Au regard de nos résultats présentés sur la figure 43, nous pouvons marquer que les courbes des isothermes expérimentales ont presque la forme d'un isotherme de type II (*Brunauer., 1944*). Ce type correspond en général à l'adsorption en multicouche sur des adsorbants non microporeux (*Sun et Meunier, 2003*). Nos résultats sont semblables aux résultats obtenus par *Ouakouak (2017)* au cours de l'élimination de phosphates sur bentonite en eau distillée et en eau minéralisée.

III.6.2. Application des modèles de Langmuir et de Freundlich

À ce moment est afin de préciser le mécanisme d'adsorption en se basant sur nos résultats (figure 43), nous avons pu tracer les isothermes relatives à ces deux lois et exprimer graphiquement la relation entre la quantité du plomb adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration à l'équilibre C_e (concentration résiduelle). La figure 44 présente les isothermes de Langmuir et de Freundlich. Elle montre que les relations sont linéaires.

Rappelons que ces lois sont exprimées par :

Loi de Langmuir :

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

q_m est la capacité maximale d'adsorption (mg g^{-1})

b : Constante liée à l'équilibre d'adsorption (mg^{-1})

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre

Loi de Freundlich :

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

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

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

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

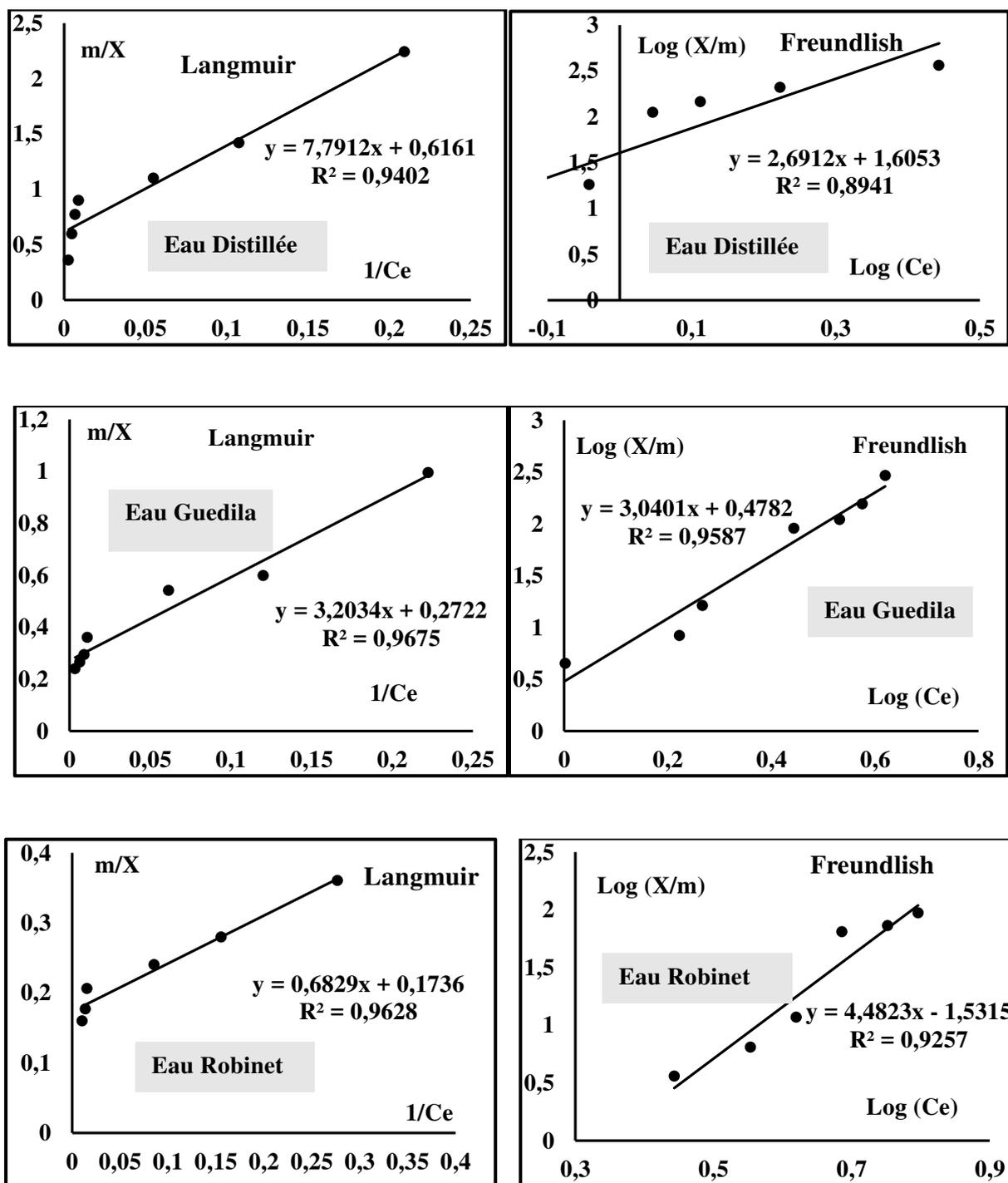


Figure 44 : Isothermes de Langmuir et de Freundlich d'adsorption du plomb sur le charbon actif en poudre après coagulation en eau distillée et minéralisées ($[Pb^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$, $[SA] = 40 \text{ mg/l}$).

La figure 44 montre les isothermes de fixation du plomb sur charbon actif en poudre.

Ces tracés montrent que ce sont des droites avec un coefficient de corrélation proche de 1, ce qui indique que les modèles de Freundlich et de Langmuir conviennent pour décrire la fixation du plomb sur charbon actif en poudre quelque soit le procédé de la coagulation au sulfate d'aluminium qui a été réalisé et que la rétention du plomb obéit bien à un phénomène d'adsorption.

Nos résultats ont montré que les capacités maximales d'adsorption q_m rejoignent globalement la variation des rendements d'élimination du plomb et confirment par ailleurs les différents résultats dans les trois eaux testées.

L'exploitation des équations des droites de Langmuir et de Freundlich permettent de calculer les paramètres d'adsorption qui sont regroupés dans le tableau 22.

Tableau 22 : Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir du plomb dans les différents milieux de dilutions testés.

Eaux testées	Freundlich				Langmuir			
	n	k	R (%)	1/n	b (mg ⁻¹)	q _m (mg/g)	R(%)	R _L
Distillée	0,37158	40,30	89,45	2,6912	1,623	0,080	94,04	0,05803
Guedila	0,32894	3,007	95,87	3,0401	3,674	0,085	96,75	0,02649
Robinet	0,2231	34,00	92,57	4,48233	5,760	0,254	96,28	0,01706

Les valeurs des constantes de Freundlich et de Langmuir ainsi que celles des coefficients des ajustements linéaires sont en accord avec les résultats de rendements d'élimination du plomb.

De même, le paramètre R_L est toujours très inférieur à 1, ce qui implique que l'adsorption du plomb est très favorable sur les différents adsorbants.

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

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

III.7. Comparaison entre l'élimination du plomb par adsorption et par coagulation floculation

D'après les résultats présentés précédemment, on a pu faire une simple comparaison entre les deux procédés testés, l'adsorption et la coagulation floculation pour l'élimination de 10 mg/l du plomb dans les différents milieux de dilution que nous avons considérés.

- ❖ 0,5 g/l du charbon actif en poudre et en grains a donné de très bonne élimination du plomb (10 mg/l) en comparaison avec 40 mg/l du SA (sulfate d'aluminium) obtenu au cours du procédé de la coagulation-floculation. Les résultats sont présentés sur les histogrammes des figures 45 et 46.

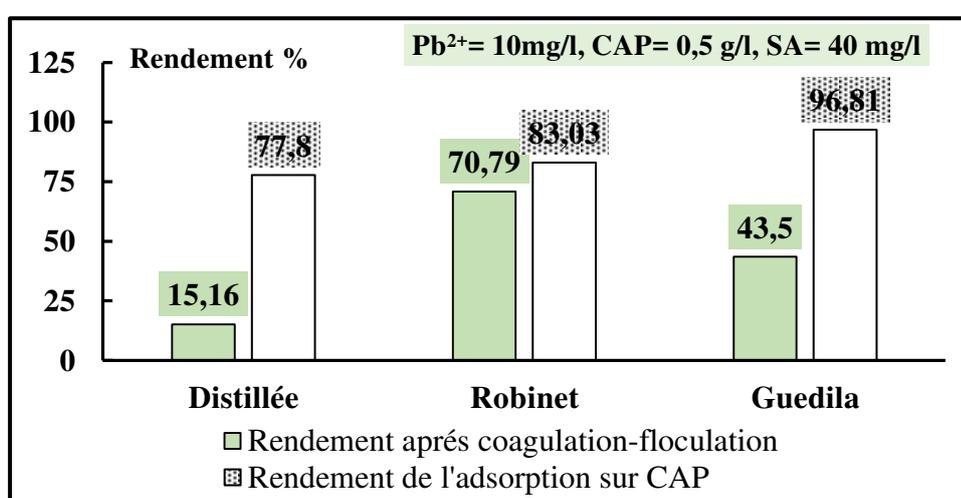


Figure 45 : Rendement optima d'élimination de 10 mg/l du Plomb en eau distillée et en eaux minéralisées par adsorption (0,5g/l Charbon actif en poudre) et par coagulation-floculation (40 mg/l de SA).

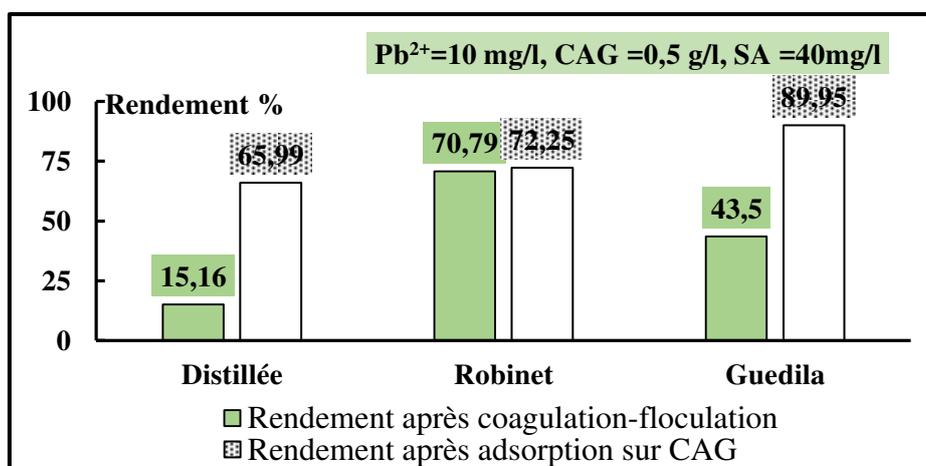


Figure 46 : Rendement optima d'élimination de 10 mg/l du Plomb en eau distillée et en eaux minéralisées par adsorption (0,5g/l Charbon actif en grains) et par coagulation-floculation (40 mg/l de SA).

- ❖ Dans le procédé de la coagulation-floculation l'eau fortement minéralisée (eau de robinet) présente un rendement d'élimination du plomb plus importante que l'eau de Guedila faiblement minéralisée et l'eau distillée. De ce fait, on aurait pu s'attendre dans le procédé de l'adsorption à ce que les bons rendements soient obtenus avec l'eau de robinet fortement minéralisée. Mais, ce phénomène est apparu contradictoire dans le procédé d'adsorption et les résultats ont abouti à un inversement de l'ordre.

$$R\% \text{ eau Guedila} > R\% \text{ eau Robinet} > R\% \text{ eau Distillée}$$

Dans ce contexte, nous pourrions dire que, la nature, la granulométrie et la distribution des pores des charbons actifs testés, ainsi que les caractéristiques physico-chimiques du milieu affectent d'une manière significative les rendements d'élimination du plomb.

- ❖ L'adsorption nécessite un temps d'équilibre assez long pour aboutir à une bonne élimination. Par contre, le temps nécessaire pour le procédé de la coagulation-floculation est de 20 minutes (3 minutes agitation rapide et 17 minutes agitation lente).
- ❖ Dans le procédé d'adsorption, bien que le résiduel du plomb à l'équilibre dépasse toujours les normes recommandées ($10\mu\text{g/L}$) par *JORA (2011) et l'OMS (2004, 2015)*, mais il reste toujours inférieur au résiduel obtenu par coagulation floculation à la dose optimale et en particulier sur charbon actif en poudre. Les figures 47 et 48 présentent la concentration du résiduel en plomb après adsorption sur charbon actif et coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

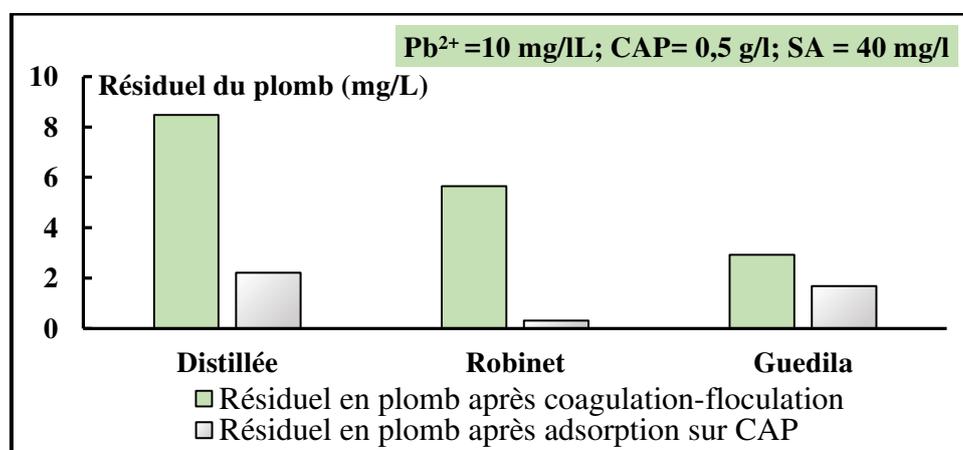


Figure 47 : Résiduel du Plomb en eau distillée et en eaux minéralisées après coagulation-floculation (40 mg/l de SA) et adsorption (0,5g/l Charbon actif en poudre).

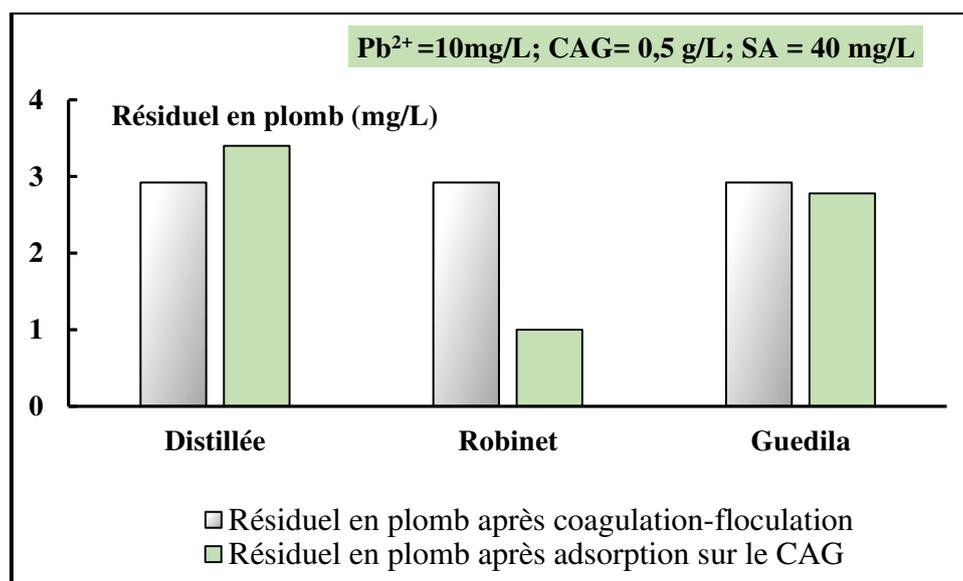


Figure 48 : Résiduel du Plomb en eau distillée et en eaux minéralisées après coagulation-floculation (40 mg/l de SA) et adsorption (0,5g/l Charbon actif en grains).

Cependant, d'après les conditions opératoires que nous avons adoptées nous pouvons dire que le procédé d'adsorption a donné des rendements élevés (entre 77,80 et 96,81%) sur CAP et de (65,99% et 89,95%) sur CAG par rapport au procédé de la coagulation-floculation dont les rendements oscillent entre (15,16% et 70,79%). Dans ces conditions les essais d'adsorption semblent être plus performants pour l'élimination du plomb.

III.8. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de tester la possibilité d'élimination du plomb par coagulation – floculation au sulfate d'aluminium. À partir des conditions opératoires posés et les paramètres réactionnels que nous avons testés, nous pouvons conclure que :

- Avec la variation de la dose du coagulant, le rendement optimal d'élimination du plomb est obtenu à une dose de 40 mg/l de coagulant, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Sachant que le bon rendement est obtenu pour l'eau fortement minéralisée.
- L'augmentation de la dose du coagulant est accompagnée par une diminution dans le pH et l'alcalinité complète.

- La variation du pH a une influence appréciable sur le taux d'élimination du plomb, l'ensemble de nos résultats ont enregistré une augmentation des rendements avec l'augmentation du pH du milieu.
- Parallèlement à ces essais, la variation de la teneur initiale en plomb induit deux phénomènes antagonistes : une augmentation dans le taux d'élimination du plomb est apparue dans un intervalle allant de 2 à 6 mg/l. Puis une diminution dans les rendements d'élimination du plomb c'est-à-dire phénomène de déstabilisation du procédé de la coagulation floculation, ceci est créé dans la gamme allant de 8 à 12 mg/l. Dans cet essai, nous avons également marqué que le plomb résiduel dépasse toujours les normes recommandées par les organismes.
- En fin, l'utilisation du charbon actif en poudre comme adjuvant de coagulation a induit une amélioration très importante dans l'élimination du plomb. Mais, malgré ce perfectionnement, le résiduel en plomb dépasse toujours les normes aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

Ces résultats obligeront les traiteurs d'eaux à coupler ce procédé avec un autre procédé ayant pour but l'élimination du résiduel en plomb.

En fin une comparaison entre les deux procédés testés a été également réalisée.

Conclusion générale

Le sujet que nous avons traité est une continuité très intéressante pour certains travaux étaient inscrite dans le cadre global de la recherche de l'amélioration des différents procédés du traitement des eaux destinées à l'alimentation humaine. Du fait de l'incidence de leurs qualités sur la santé publique.

Dans cet état d'esprit, l'objectif de ce travail était donc d'apporter une contribution à la connaissance des performances du procédé de la coagulation -floculation par le sulfate d'aluminium et du procédé d'adsorption sur charbon actif en poudre et en grains dans l'élimination du plomb dans différents milieux de minéralisation variable.

Pour aboutir à notre objectif, notre thèse s'est scindée en deux grandes parties distinctes. La première partie de la thèse a été consacrée à une étude bibliographique portant sur des généralités sur le plomb et sur le phénomène de la coagulation floculation, de l'adsorption et ses mécanismes.

Il est important de signaler que dans la première partie bibliographique, nous avons bien marqué d'une part que, le plomb est un métal lourd largement utilisé dans les activités métallurgiques dès l'Antiquité et redécouvert au moment de la révolution industrielle. Le plomb est également un polluant environnemental, surtout dans les sols et l'atmosphère au voisinage de sites industriels (fonderies, usines de fabrication et de recyclage de batteries...). Les poussières et les peintures des habitats anciens et dégradés, mais aussi l'eau de boisson et à un degré moindre, l'alimentation, sont des sources rémanentes, souvent insidieuses, d'exposition des populations au plomb. Le plomb ne peut être détruit, il peut seulement changer de formes. Dans les eaux le plomb peut être d'origine naturelle et anthropique.

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereux. Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental.

Dans cette première partie, nous avons bien marqué d'une part, que le procédé de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium est parmi les procédés utilisés pour

le traitement des eaux et l'élimination des polluants métalliques et/ou organiques avec succès. Ce procédé a fait apparaître divers mécanismes, souvent complexes et dépendant fortement du pH de l'eau à traiter.

D'autre part, l'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement de divers effluents et apporté ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement. Plusieurs adsorbants sont utilisés pour le traitement de ces eaux. Le charbon actif est l'un des moyens les plus efficaces pour éliminer une vaste gamme de contaminants tels que les métaux lourds. Efficace sur les eaux usées provenant des industries, il est largement utilisé pour le traitement des lixiviats de décharge ou des sols pollués.

Il est important de signaler que dans notre recherche bibliographique plusieurs travaux récents aussi bien pour la coagulation -floculation que pour l'adsorption sont rapportés.

La deuxième partie de notre thèse s'est attachée alors à la présentation, l'exploitation et l'interprétation des résultats expérimentales, ayant pour but de tester les performances du procédé de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium du charbon actifs en poudre et en grains sur l'élimination du plomb dans des milieux de minéralisation variable. L'effet des différents paramètres réactionnels sur ces deux procédés a été également testé.

Cette partie expérimentale a été structurée en trois chapitres.

Nous avons commencé par la description du mode opératoire suivi, du matériel utilisé et des réactifs chimiques testés. Sachant que, nos essais ont été réalisés en solutions synthétiques d'eau distillée et d'eaux minéralisées exemptes de toute trace de plomb. Il s'agit d'une eau commerciale (eau de Guedila) et une eau de Robinet (Université de Biskra). Ainsi que, les méthodes de dosage des différents paramètres physico-chimiques des eaux testées ont été écrites.

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté et discuté les résultats des essais réalisés pour le procédé *l'adsorption sur charbons actifs*. Tandis que, le troisième chapitre a été consacré au procédé de la *coagulation-floculation* en solutions synthétiques d'eau distillée et d'eaux minéralisées.

À ce moment, les résultats que nous avons obtenu après *adsorption par le charbon actif en poudre et en grains ont* montré que :

- ❖ Sans ajustement du pH du milieu, nous avons suivi l'évolution de la capacité d'adsorption du plomb en fonction de la variation du temps de contact, les résultats aboutissent à une augmentation dans les rendements d'élimination des ions plomb jusqu'à un maximum. Puis une diminution est apparue aussi bien pour l'eau distillée que pour les eaux minéralisées. Le charbon actif en poudre présente la meilleure affinité vis-à-vis du plomb. Ceci a été interprété par, la plus grande surface spécifique du charbon actif en poudre (658 m²/g) par rapport à celui en grains (550 m²/g). Cette étape est caractérisée par un temps d'équilibre plus au moins lent, il oscille entre 2 à 3 heures pour le charbon actif en poudre et de 2 à 4 heures pour le charbon actif en grains. Ce temps rend péniblement l'exécution des essais d'adsorption. En fonction de la minéralisation l'ordre de l'élimination du plomb est comme suit :

$$R\% \text{ eau Guedila} > R\% \text{ eau Robinet} > R\% \text{ eau Distillée}$$

L'application des modèles de pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre a bien montré que le calcul de la quantités adsorbées du plomb Q_e pour les différents milieux de dilution est très proche aux quantités expérimentales dans le modèle pseudo deuxième ordre.

Dans le même contexte, l'application du modèle de la diffusion intra-particulaire a bien marqué la présence des deux étapes distinctes ; une étape rapide suivie par une autre lente. Ceux-ci a été justifié par le calcul des constantes de vitesse de diffusion (K_1) dans la première étape est plus élevée que dans la seconde étape (K_2).

- ❖ Lors de la variation du pH de traitement, la capacité d'adsorption a subi une augmentation appréciable avec l'augmentation du pH du milieu. Cette amélioration est plus significative pour le charbon actif en poudre.

Signant que dans la gamme du pH allant de 2 à 4 et en particulier pour l'eau distillée la capacité d'adsorption est faible en comparaison avec la capacité adsorbée en eaux de Guedila et de Robinet. Ce phénomène a été expliqué selon plusieurs travaux par le

fait que : cette faible adsorption est attribuable à l'augmentation de la concentration des protons H^+ en solution. Ce qui entre en compétition avec les cations Pb^{2+} , pour les sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant supposée chargée négativement ce qui entrave leur adsorption. Donc il y a eu une répulsion électrostatique entre les cations Pb^{2+} et la surface qui a acquis une charge positive.

- ❖ En outre nous avons pu montrer que le processus d'adsorption du plomb sur charbon actif est influencé par la valeur de la concentration initiale de plomb. La quantité adsorbée par unité de masse (Q_e en mg/g) s'accroît avec l'augmentation de la concentration initiale de plomb aussi bien pour le charbon actif en poudre qu'en grains et dans les différents milieux de dilution testés. Nos résultats ont montré que malgré les très bons rendements d'élimination du plomb et qui dépasse les 50% aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains, mais les teneurs résiduelles dans tous nos essais ne sont pas conformes à la norme de potabilité. Ce qui mène à dire que le traitement nécessite soit une autre dose d'adsorbant ou bien une bonne élimination du plomb avec un autre procédé tels que la coagulation-floculation avant adsorption.
- ❖ La variation des doses du charbon actif en poudre et en grains a induit, à l'équilibre, une augmentation dans les rendements d'élimination du plomb. La représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre a montré que les isothermes sont de type I. Par application des modèles de Langmuir et de Freundlich on a enregistré que le phénomène d'adsorption que nous avons adopté obéi bien à ces deux lois.

En ce qui concerne le procédé de la *coagulation-floculation au sulfate d'aluminium*, il résulte de nos travaux que :

- ❖ A pH non ajusté, le meilleur rendement d'élimination du plomb aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées est obtenu à une dose de 40 mg/L de sulfate d'aluminium. Dans ce cas le rendement d'élimination du plomb a suivi l'ordre suivant :

Eau de Robinet (rendement= 70,80%) > **Eau Guedila** (rendement = 43,50%) > **Eau Distillée** (rendement= 15,16%)

D'après ces résultats, il nous a semblé que cette variation est étroitement liée à la composition chimique des eaux. Nos résultats ont été confirmés par le fait qu'à l'état naturel les phénomènes de coagulation-floculation existent parce que les matières en suspension stables sont déstabilisées par les sels minéraux en présence dans le milieu (NaCl, KCl, MgSO₄,) et par les travaux de certains auteurs.

- ❖ L'étude de l'effet du pH de traitement s'avère très important du fait que ce paramètre a une influence primordiale sur la coagulation, il conditionne d'une part, les formes chimiques du coagulant. D'autre part, de la spéciation chimique du plomb qui est gouvernée par le pH du milieu. Dans la gamme du pH que nous avons testé (2 à 10), des très bons rendements sont obtenus aux pH supérieurs à 6. Ceci a été confirmé, par des travaux qui ont suggéré l'apparition des complexes carbonatés prédominants pour des valeurs de pH > 6,5 et que les valeurs dont le pH < 6 l'espèce Pb²⁺ devient dominante. Ainsi que, par la précipitation du plomb sous forme d'hydroxyde, à pH basique.
- ❖ Pour l'effet de la variation de la teneur initiale en plomb, les résultats que nous avons obtenus ont montré qu'il y'a des très bons rendements jusqu'à une teneur de 10 mg/L puis une diminution est apparue dans les rendements, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Le suivi de l'aluminium résiduel en eaux minéralisées a indiqué des très faibles concentrations résiduelles allant de 0,01 à 0,07 mg/L pour les teneurs allant de 2 à 6 mg/L du plomb et nulles pour les concentrations allant de 8 à 12 mg/L. Dans le même contexte et au vu de nos résultats nous avons enregistré que les teneurs résiduelles en plomb obtenus dans tous nos essais ne sont pas conformes à la norme de potabilité ce qui mène à dire que le traitement nécessite soit une dose plus élevée du coagulant ou bien l'ajout d'un adjuvant de coagulation tel que le charbon actif en poudre.
- ❖ Pour visualiser l'efficacité de la coagulation-floculation et de l'adsorption à éliminer le plomb, nous avons réalisés le couplage de coagulation- floculation et de l'adsorption par le charbon actif en poudre (CAP). En analysant nos résultats, nous

avons pu remarquer que, les capacités d'élimination des ions Pb^{2+} en présence du charbon actif en poudre sont supérieures aux capacités d'élimination du plomb après coagulation au sulfate d'aluminium. Ceci a été probablement dû à la disponibilité des sites d'adsorption du charbon actif en poudre pour les cations métalliques (plomb).

Signalant que, l'utilisation du charbon actif en poudre comme adjuvant de coagulation a induit une amélioration acceptable dans l'élimination du plomb. Mais, malgré ce perfectionnement, le résiduel en plomb dépasse toujours les normes. Ces résultats obligeront les traiteurs d'eaux à coupler ce procédé avec un autre procédé ayant pour but l'élimination du résiduel en plomb.

La comparaison entre l'efficacité du traitement par adsorption et par coagulation-floculation a montré que l'adsorption est plus performante que la coagulation-floculation.

Références bibliographiques

- Abdelhamid, K., & Boudoukha, A. (2013).** Risk assessment of agricultural pollution on ground water quality in the high valley of Tadjenanet: Chelghoum Laid (Eastern Algeria) *Desalination and Water Treatment*. 51 (1-3), 292–301.
- Abudaia, A.J. ; Sulyman, M.O., Elazaby, K.Y., Ben-Ali, M.S. (2013).** Adsorption of Pb (II) and Cu (II) from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Dates Stones. *International Journal of Environmental Science and Development Vol.4(2): 191-195.*
- Adaikalam, S. and Malairajan, S. (2015).** Removal of Pb(II) ions from synthetic waste water by biocarbon of *Ocimum sanctum* (Lamiaceae). *Elixir International Journal. Applied Chemistry*. 29657-29659.
- Adamczyk, Z. (2003)** Particle adsorption and deposition: role of electrostatic interactions. *Advances in Colloid and Interface Science*, V 100-102, pp. 267-347.
- Adriano DC. (2001).** Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry Bioavailability and Risk of Metals, seconded. Springer-Verlag, New-York.
- AFNOR. (1988).** Prélèvement et dosage du plomb dans les aérosols. Paris-La Défense.
- Afssa, Afssaps et InVS. (2003).** Evaluation des risques sanitaires liés à l'exposition de la population française à l'aluminium – Eaux, aliments, produits de santé. Agence française de sécurité sanitaire des aliments, Novembre 2003.
- 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. (2012).** Elimination de la matière organique des eaux de surface par adsorption sur différents matériaux. Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Bejaia, Algérie.
- Anonyme. (2007).** Britannica Encyclopedia. Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda., Lima, 2800 pp.
- Baes, C. F., & Mesmer, R. S. (1976).** The Hydrolysis of Cations. John Wiley & Sons, 489 Seiten. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 81: 245–246..
- Baillar, J.C., Emeleus, H.J., Nyholm, R., & Trotmen-Dickenson, A.F. (1973).** *Comprehensive inorganic chemistry*. Pergamon Pressed., Oxford, 1973.
- Baize, D. (1997).** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Edition INRA, p 408.
- Baudu, M., Le Cloirec, P., & Martin, G. (1989).** Modélisation des isothermes d'adsorption sur charbon actif des composés aromatiques en solutions aqueuse. *Chem Eng. Journal*, 41., P 81-89.
- Beaudry, J.P. (1984).** *Traitement des eaux*, Ed. Le Griffon d'argile INC, Canada. P27-41.
- Belli, N., Mesbah, L., Chebab, S., Tekouk, M., & Leghouchi, E. (2010).** Stress oxydant induit par la coexposition au plomb et au cadmium : deux contaminants des eaux souterraines de Oued Nil (Jijel - Algérie).
- Benrabah, S. Bousnoubra, H., Kherici, N. & Cote, M. (2013a).** Caractérisation de la qualité des eaux de l'oued Kebir Quest (Nord Est algerien). *Rev. Sci. Technol.*, 26. p30-39.
- Benhamza, M., & Picard-Bonnaud, F., (2013b).** Contamination Par Les Polluants Métalliques Des Eaux De La Région D'azzaba - Nord Est Algerien , Evaluation Du Risque Sante Du Hg, Du Pb et de l'As, Le Séminaire International sur L'Hydrogéologie et l'Environnement 5 - 7 Novembre 2013.
- Besra, L. Sengupta, K. Roy, S. K., & Ay, P. (2002).** Polymer adsorption: its correlation with flocculation and dewatering of kaolin suspension in the presence and absence of surfactants. *International Journal of Mineral Processing*, 66 P 183-202.
- Bouazza, L. (2011).** Effet de la coagulation-floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz. Mémoire de Magister, p 106. Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen. Algérie.

- Boucenna, F. (2009).** *Cartographie par les différentes méthodes de Vulnérabilité a la pollution d'une nappe côtière cas de la plaine alluviale de l'oued DJENDJEN (Jijel, nord-est algérien), mémoire de magister, en Hydrogéologie environnemental et modélisation, université Badji Mokhtar Annaba, Algérie.*
- Boudoukha, A, Belhadj, M. Z., & Benkadja, R. (2012).** *Impact d'une pollution anthropique et d'une contamination naturelle sur la qualité des eaux du barrage de Zit Emba. Est algérien. La Houille Blanche, 4, 34-41.*
- 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 aluminum as electrode material. Desalination and Water Treatment. P 3986 -3994.*
- Boulkrah, H. (2008),** *Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, Université de Skikda, Algérie.*
- Braul, L., & Leader, A. (2001).** *Chemicals for on-farm coagulation. Agriculture and Agri-Food Canada Fact Sheet. Water Quality Matters. Agri-Environment Services Branche.*
- BRGM, (2004).** *Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués. Rapport final, BRGM/RP-52881-FR.*
- Brunauer. (1944).** *The adsorption of gases and vapors. Volume, Physical Adsorption, Oxford University Press. United States, P511.*
- Buffle J. (1988).** *Complexation reactions in aquatic systems : an analytical approach. - Chichester, John and Wiley P692.*
- Buffle, J., Altmann, R. S., Fillella, M., & Tessier, A. (1990).** *Complexation by natural heterogeneous compounds: site occupation distribution functions, a normalized description of metal complexation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54, P 1535- 1553.*
- Caillere, S., Henin, S., & Rautureau M. (1982).** *Minéralogie des argiles Tomes 1 et 2. Paris : Masson. 184p et 189 p.*
- Calvet, R. (2003).** *Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Dunod, Paris.*
- Calvo, B., Canoira, L., Morante, F., Martinez-Bedia, J.M., Vinagre, C., & García-González, J.E. (2009).** *Ficus religiosaleaves: batch and column study, J. Hazard. Mater, 166. p998-1005.*
- Cappuyns, V., Swennen, R., Vandamme, A., & Niclaes, M. (2006).** *Environmental impact of the former Pb-Zn mining and smelting in East Belgium. J. Geochem. Explor. 88, P6-9.*
- Cardot, C. (1999).** *Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques. Ellipses Edition Marketing S.A.*
- Cardot, C. (2002).** *Les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus, Génie de l'environnement, Ed ellipses. France.*
- CCME: Canadian Council of Ministers of the Environment. (1999).** *"Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health: Lead." In: Canadian Environmental Quality Guidelines, 1999. Winnipeg (MB): Canadian Council of Ministers of the Environment.*
- CE. (1998).** *Directive n° 98/83/CE du 03/11/98 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.*
- Cecchi, M. (2008).** *Devenir du plomb dans le système sol-plante Cas d'un sol contaminé par une usine de recyclage du plomb et de deux plantes potagères (Fève et Tomate). Thèse de doctorat de L'institut National Polytechnique de Toulouse, Paris.*
- Champagnat, F et Le Roy. C (2006).** *L'âge de l'aluminium, (CCSTI) Le Centre de Culture Scientifique Technique et Industrielle de Haute-Savoie, exposition, dossier pédagogique, P 28.*

- Chandra P. Dwivedi, Sahu, J.N; Mohanty, C.R; Raj Mohan, B. & Meikap, B.C. (2008).** Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb(II) removal. *Journal of Hazardous Materials* 156 p 596–603.
- Chaouch, N. (2014).** Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées. Thèse de Doctorat en Science. Université Hadj Lakhdar – Batna, Algérie. P 169.
- Chitour, C.E. (1981).** Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, Edition OPU. Alger.
- Chitour, C.E. (1992).** Physico-chimie des surfaces. Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Ed. OPU, Alger, P 462.
- Cotran, R., Kumar, V., & Robbins, S., (1990).** Patologia ambiental, Patologia Estructural y Functional. Interamericana-Mc Graw-Hill, Madrid, pp. 499-546.
- David W.H. Rankin(2009).** CRC handbook of chemistry and physics, 89th edition, edited by David R. Lide.
- DDASS (2000).** Direction départementale des affaires sanitaires et sociales. Ammonium, nature, origine des contaminations, voies d'exposition, D.R.A.S.S d'Ile de France - Service Santé-Environnement. 2p.
- Debieche, T. H. (2002).** Evolution de la qualité des eaux (salinité, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution saline, agricole et industrielle, application à la basse plaine de la Seybouse Nord-Est algérien. Thèses de Doctorat d'Etat, université Annaba, Algérie.
- Degrémont. (2005),** Mémento technique de l'eau. 10^{ème} Ed. Degrémont-Suez:Rueil Mal maison, P1718.
- Deng, L. et Shi, Z. (2015).** Synthesis and characterization of a novel Mg Alhydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and compounds*, N° 637, P 188-196.
- Depci, T; Kul A R; OnalY.(2012).** Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems, *Chemical Engineering Journal*, P224–236.
- Desjardins, R. (1997)** Le traitement des eaux, 2^e édition, Ed. de l'école polytechnique de Montréal.
- Dib, S., & Boufatit, M.,(2009).** Equilibrium, study of adsorption of Pb²⁺ from aqueous solution onto Algerian bentonite clay. *Journal of Desalination and Water Treatment*, 5, p 106-110.
- 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
- **Djorfi, S., Fougou, A., Majour, A., Belloulou, H., Hani, L. & Djabri. A. (2010).** Impact de la décharge publique d'Annaba sur la qualité des eaux de la plaine de l'oued zied. *Communication Science & technologie*
- Donald, L. S., (1999).** Kinetics and Mechanisms of Metal Sorption at the Mineral-Water Interface. Chapter 4. In. D.L. Sparks (ed). *Soil Physical Chemistry*, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, FL. p. 135-192.
- Douard, P., & Lebental, B. (2013).** Plomb et qualité de l'eau potable, Analyse et évaluation de l'efficacité des actions engagées pour respecter la future limite de qualité de 10 µg/l de plomb dans l'eau du robinet et propositions d'actions. Rapport n° 008435-01, Conseil général de l'environnement et du développement durable. France.
- Driscoll, C.T., Schecher, W.D. (1990).** The chemistry of aluminum in the environment. *J. Environ. Perspect. Health* 12:28–49.
- Duan J., & Gregory J. (2003).** Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, p475-502.

- Ecotox. (2006).** *Ecotoxicology Database. Version 4.* Washington (DC): US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development; National Health and Environmental Effects Research Laboratory, Mid-Continent Ecology Division.
- Edzwald, J.K., (1993).** *Algae, bubbles coagulants and dissolved and Flottatio.* *Wat. Sci, Tech.* Vol 27, N°10, pp 67-81.
- Edwards, M., Triantafyllidou, S., & Best, D. (2009).** *Elevated blood lead in young children due to lead-contaminated drinking water: Washington, DC, 2001–2004.* *Environ Sci Technol* 43: 1618–1623.
- El Azzouzi, M. (1999).** *Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse de Doctorat d'état de l'Université de 41-Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat. Maroc.*
- EL Samrani, A.G.,Lartiges, B.S. & Villieras, F. (2008).** *Chemical coagulation of combined sewer over flow: heavy metal removal and treatment optimization, water research, 43, P. 951-960.*
- El-Wakil, A.M ; Abou El-Maaty, W.MandAwad, F.S. (2014).** *Removal of Lead from aqueous Solution on Activated Carbon and Modified Activated Carbon Prepared from Dried Water Hyacinth Plant. Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques, Volume 5 (Issue 2), P 1-14.*
- Erdemoglu, M., Erdemoglu, S., Sayilkan, F. M., Akarsud, M., Sener, S. & Sayilkan, H. (2004).** *Organo-functional modified pyrophyllite: preparation, characterisation and Pb(II) ion adsorption property, Applied Clay Science 27 41–52.*
- Fayoud, N., Alami, Younssi, S. Tahiri, A. (2015).** *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on woodashes). Journal of Mater. Environ. Sci. 6 (11) 3295-3306*
- Feng, Q., Lin, Q., Gong, F., Sugita, S. & Shoya. M. (2004).** *Adsorption of lead and mercury by ricehuskash. Journal of Colloïde Interface Sci. 278. P 1–8.*
- Fergusson, J.E. (1990).** *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects, 1. Pergamon Press, Oxford, 614 pp.*
- Fiessinger, F. (1976).** *La coagulation : errements anciennes et nouveaux, TSM, P: 147-162.*
- Freundlich, H. (1909).** *Kapillarchemie, eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete. Akademische Verlagsgesellschaft.*
- Freundlich, H.M.F. (1906).** *Über die adsorption in losungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig), Vol 57 (A), 385–470, P.*
- Friberg, L., Nordberg, G.F., & Vouk, B. (1979).** *Handbook on the Toxicology of Metals, 4th Edition - Elsevier, North-Holland, Biomedicalpress, Amsterdam*
- **Friberg, L., Nordberg, G.F., & Vouk, B. (1979).** *Handbook on the Toxicology of Metals, 4th Edition - Elsevier, North-Holland, Biomedicalpress, Amsterdam*
- Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Alvarez, P. & Masa, F.J. (2003).** *Activated carbon adsorption of some phenolic compounds, Adsorption, 9, p 107-115.*
- Garnier, C. (2004).** *Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. Applications aux eaux naturelles. Thèse, Université du Sud Toulon -Var.*
- Gherbi, N. (2008).** *Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des métaux naturels. Thèse de Doctorat en Génie de Procédés. Université de Constantine. Algérie.*
- Gonzalez, J.E., Elsen, J., & Alcantara, R. (2009).** *Continuous elimination of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, H⁺ and NH₄⁺ from acidic waters by ionic exchange on natural zeolites, J. Hazard. Mater. 166. p619–627.*

- Gounaris, V., Anderson, P. R., and Holsen, T. (1993).** *Characteristics and environmental significance of colloids in land fill leachate. Environmental Science & Technology*, 27, 1381-1387.
- Goyer, R. A. (1990).** *Transplacental transport of lead. Environ Health Perspect* 89: P 101-105.
- Goyer, R. A. & Clarkson, T. W. (2001).** *Toxic effects of metals, In: C. D. Klaassen (Ed.), Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons (sixth editioned., pp. 811-867). New York: Mc-Graw-Hill.*
- Grandjean, P., & Olsen, B. (1984).** *Lead. In: Vercruyse A, ed. Techniques and instrumentation in analytical chemistry. Volume 4: Evaluation of analytical methods in biological systems: Part B. Hazardous metals in human toxicology. New York, NY: Elsevier Science Publishing Co., Inc., 153 -169.*
- Gregory, J. (2005).** *Particles in water. Properties and processes. London: IWA publishing.*
- Gutierrez, M., Fuentes, H.R., (1991).** *Competitive adsorption of cesium, cobalt and strontium in conditioned clayey soil suspensions. J. Environ. Radioact. 13, P 271-282.*
- Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T. (1966).** *Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. Ind. Eng. Chem. Fund. Vol. 5, pp. 212-223.*
- Hamdaoui, O., & Naffrechoux, E. (2007).** *Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon Part I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determination of Thermodynamic Parameters. Journal of Hazardous Materials.*
- Hameed B.H, Salman J.M., & Ahmad A.L. (2009).** *Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones, journal of Hazardous Materials. 163 .P121-126.*
- Hamzaoui, S. (2017).** *Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif. Thèse de Doctorat en Hydraulique. Université de Biskra. Algérie.*
- Hankins, N. P., Lu, N.A., & Hilal, N. (2006).** *Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation, Separation and Purification Technology 51, p 48-56.*
- Harrat, N. (2013).** *Elimination de la matière organique naturelle dans une filière conventionnelle de potabilisation d'eaux de surface. Thèse de Doctorat en Science, Université de Biskra, P 168.*
- Hem, J. D. (1985).** *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. US Geological Survey Water Supply Paper 2254, US Geological Survey, Alexandria Virginia.*
- Hewitt, C.N., & Rashed, M.B. (1988).** *Organic lead compound in vehicles. Exhaust. Apple. organomet. Chem 2, p. 95-100.*
- HO, Y.S., & McKAY S. (1998).** *A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Trans IChemE, 76. P 332-340.*
- Ho, Y.S. et Mckay, G. (2000).** *Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. Separation and purification methods, Vol. 29 (2), P.189-232.*
- Houma, F., Bachari, N.E.I., & Mennad, M. (2012).** *Intégration des données multi sources pour l'étude d'état de la pollution de la baie d'Alger. Compte rendu du Séminaire Conjoint Algérie-Japon sur la Pollution marine due aux activités sur terre. JICA, MATE et ONEDD, Coopération Algéro-Japonaise, 24-25 Avril 2012, Alger.*
- Huang, P. & Fuerstenau, D.W. (2001).** *The effect of the adsorption of lead and cadmium ions on the interfacial behavior of quartz and talc. Journal of Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects 177, 147-156.*

- Hunter, R.J. (1981).** *Zeta potential in colloid science, Principles and applications.* Ottewill R.H. and Rowell R.L. 1981. Academic Press. ISSN 2277-2685.
- INSERM. (1999) (Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale).** *Plomb dans l'environnement : Quels risques pour la santé. Rapports d'expertise collective.*
- INSPQ, (2011)** *Sécurité et insécurité alimentaire chez les Québécois : une analyse de la situation en lien avec leurs habitudes alimentaires.*
- Ioannidis, T.A., Kyriakis, N., Zouboulis, A.I., & Akrivos. P. (2007).** *Lead and bromide precipitation from aqueous acidic solutions Potential exploitation in industrial applications, Desalination 211.272–285. Mater. 166. p1006–1013.*
- Jaafarzadeh ,N., Mengelizadeh ,N.,Takdastan, A.,Alavi, Na,HormoziNejad,M., Moshayyedi,M.(2014).** *Efficiency evaluation of Zn and Ni removal through coagulation and flocculation process using chitosan. Jentashapir. Jornal Health. Res 2014;5(1), P451-459*
- Jeckel. M. (1986).** *Interactions of humic acids and aluminum salts in flocculation process, Wat. Res. 20 pp.1535-1542,20.*
- Jena, K.R. (2012).** *Études sur l'élimination de pb (ii) à partir d'eaux usées par activé carbone développé du bois de neem activé avec sulfurique. International Journal of Engineering & Science Research. Volume-2 / Numéro-5 / Article n ° 10 P 382-394.*
- Johnson, P.D, Girinathannair P., Ohlinger K.N, Ritchie ,S., Teuber L.,& Kirby J. (2008).** *Enhanced removal of heavy metals in primary treatment using coagulation and flocculation. Water Environ Res. 80(5): P 472-479.*
- JORA. (2011),** *Journal officiel de la république algérienne n°34, Décret exécutif du 17 Rajab 1432 correspondant au 19 Juin.*
- Kabata, A. & Pendias, H. (1992).** *Trace elements in soils and plants, C.R.C. Press. 2nd Ed.*
- Karatas, M. (2012).** *Removal of Pb(II) from water by natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. Journal of Hazardous Materials 199–200, P 383–389.*
- Keith, B. Oldham. (2008).** *A Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface. Journal of Electroanalytical Chemistry. Volume 613, Issue 2, P. 131-138.*
- Kemmer F. N. (1984).** *Manuel de l'eau, Ed. NALCO, 1984.*
- Kerboub, D. & Fehdi, C. (2014).** *Impact des rejets urbains et industriels sur la qualité des eaux souterraines : cas de la région d'El Kantar, Sud-Est Algérien. Ed. Afrique Science 10(1). P127 – 138.*
- Kerboub, D., & Fehdi, C. (2014).** *Impact des rejets urbains et industriels sur la qualité des eaux souterraines : cas de la région d'El Kantar, Sud-Est Algérien. Ed. Afrique Science 10(1). p127 – 138.*
- Koller, E. (2005).** *Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD.*
- Kozłowski, C.A., Walkowiak, W., & Girek, T. (2008).** *Modified cyclodextrin polymers as selective ion carriers for Pb(II) separation across plasticized membranes, J. Membr. Sci. 310. p 312–320.*
- Kruithof, J.C. (1994).** *Drinking waters production from surface water in the 1990s., J. water SRT-Aqua, 43, 2, P 47-57.*
- Krupka, K.M. (1999).** *Understanding variation in partition coefficient, kd, values. environmental protection agency.*
- Kumar, P. ; Sudha, S. ; Chand, S. et Srivastava, V.C. (2010).** *Phosphate removal from aqueous solution using Coir-Pith activated carbon. Separation Science and Technology, N° 45, P. 1463-1470..*
- Kvech, S et Edwards, M. (2002).** *Solubility controls on aluminum in drinking water at relatively low and high pH, 36, P 4356-4368.*
- Lagergren, S. (1898).** *About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenska Vetenskapsak ademiens Handlingar, Vol.24,N°4, 1-39.*

- Lajoie, S. (1999).** *Enlèvement du phosphore des eaux usées par marais épurateurs construite » mémoire pour obtention du grade de maitres des sciences de l'université de Laval.*
- Langmuir, I. (1918).** *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of American Chemical Society, 40, 1361–1403.*
- Larakeb, M. (2015).** *Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation. Thèse de Doctorat LMD en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.*
- Lartiges, B. S. (1994 b).** *Déstabilisation d'une suspension de silice colloïdale par un sel d'aluminium. Relation entre les phénomènes de surface, la structure et la granulométrie des floes. Docteur de l'INPL, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1-131.*
- Lartiges, B. S., Bottero, J. Y., Derrendinger, L. S., Humbert, B., Tekely, P., and Suty, H. (1997).** *Flocculation of colloidal silica with hydrolyzed aluminum: An Al-27 solid state NMR investigation. Langmuir, 13, 147-152.*
- Lauwerys R. (1990).** *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3^e édition, Masson, Paris.*
- Leclerc, V. (1995).** *Etude de la co-adsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbons actifs, Thèse de doctorat, Université de Limoges, n°d'ordre 28.*
- Lefebvre, E. (1990).** *Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux. Effet de la préoxydation, Thèse de doctorat, Université de Poitiers.*
- Legube., B. (1996),** *Evolution des acides aminés et de la matière organique dissoute dans une filière de production d'eau potable: Corrélation avec le carbone organique dissous biodégradable et le potentiel de demande en chlore à long terme. Revue des sciences de l'eau 1. P115 – 133.*
- Lo, W., Chua, H., Lam, K.H. & Bi, S.H. (1999).** *A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass, Chemosphere 39. p2723–2736.*
- Maeda, Y., Morinaga, Y., Tomita, Y., & Kobayashi, K. (2009).** *Photo anodic response of iron oxide electrode in aqueous solution and its application to Pb²⁺ removal under visible light irradiation, Electrochim. Acta 54.p1757–1761.*
- Magali, S. (2007).** *Spéciation du cadmium, du plomb et du zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique - Approche de l'impact toxicologique des poussières. Sciences de la Terre. Université de droit, d'économie et des sciences – Aix Marseille III.*
- Mahan, B. H. (1987).** *Química. Curso Universitario. FondoEducativo Inter americano S. A.*
- Mahdi, Mekaikia, M. Belabbed, B. Djabri, L. Hani, & A. Laour, R. (2007).** *Caractéristiques de la décharge publique de la ville de Tiaret et son impact sur la qualité des eaux souterraines. Journal Courrier du Savoir – N°08, pp.93-99.*
- Mehdi, M. (2008).** *Caractérisation de la décharge publique de Tiaret-Algérie et son impact sur la qualité des eaux souterraines. Thèse de Doc. En Scien. Univ. Annaba. Algérie.*
- 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 d'état de l'Université de Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat.*
- Micak N. (2001).** *Total and organic lead distribution in water, sediment and organism from the eastern. Adriatic coast. Chemical speciation and bioavailability; (1314), p 121-128.*
- Miranda, M. L, Kim, D., Alicia OverstreetGaleano, M, Christopher, J. P., Andrew P. & Hull, S. Philip Morgan. (2007).** *The Relationship between Early Childhood Blood Lead Levels and Performance on End-of-Grade Tests. Environ Health Perspect .115. P1242–1247.*
- Mouni, L. ; Merabet, D. ; Bouzaza, K. ; et Belkhiric, L. (2010).** *Removal of Pb²⁺ and Zn²⁺ from the aqueous solutions by activated carbon prepared from Dates stone. Desalination and Water Treatment, 16. P 1–8.*
- Namasivayam, C. & Yamuna, R.T. (1995).** *Adsorption of chromium (VI) by a low-cost adsorbent: biogas residual slurry, Chemosphere 30 (3) 561–578.*

- Nriagu, J.O. (1978).** *The biogeochemistry of lead in the environment.* Ed JO Nriagu, Elsevier Biomedical Press, Amsterdam.
- O.M.S. (2004).** *Guidelines for drinking-water quality, third edition, Volume 1–Recommendation,* Geneva.
- O.M.S. (2015).** *Intoxication au plomb et santé, N°379.*
- OMS (2000),** Organisation Mondiale de la Santé, ‘Rapport Annuel sur la Santé dans le Monde’, Genève.
- Oliveira, T.F. (2011).** *Etude d’un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l’élimination des phosphates en phase aqueuse.* Thèse de Doctorat, Université d’Orleans. France.
- Ouakouak, A. (2017).** *Elimination du cuivre des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux.* Thèse de doctorat en sciences en hydraulique, Université de Biskra P 275.
- Oulhote, Y. (2012).** *Contribution de l’environnement résidentiel à l’exposition au plomb des enfants de 6 mois à 6 ans en France, 2008-2009.* Thèse de doctorat en Sciences de la Vie et de la Santé. À l’Université de Lorraine en cotutelle.
- Pascal, P. (1963).** *Nouveau traité de chimie minérale, tome VIII, Ed. Masson, p 579.*
- Plumlee, G.S. & Ziegler, T.L. (2003).** *The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials.* In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry.* Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 264-310.
- Qaiser, S., Saleemi, A.R., & Umar, M. (2009).** *Biosorption of lead from aqueous solution by Ficus religio saleaves: batch and column study*
- Reimann, C., & De Caritat, P. (1998).** *Chemical Elements in the Environment.* Springer-Verlag, Berlin. pp398.
- Renner, R. (2009).** *Out of plumb: when water treatment causes lead contamination.* *Environ Health Perspect* 117: A542–A547.
- Rezeg, A. (2010),** *Etude des mécanismes d’élimination de la matière organique par un procédé combiné floculation-adsorption en présence de sels et d’oxydes métalliques.* Thèse de doctorat en science en hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- Robert, L. (1989).** *Opérations unitaires, techniques de l’ingénieur, traité génie et procédés chimiques,* Ed Techniques de l’ingénieur J3.
- Rodier, J. (1996).** *L’analyse de l’eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8^{ème} édition,* Ed. Dunod, Paris.
- Rodier, J., (2009),** *l’analyse de l’eau : eaux naturelles, eaux résiduaires et eaux de mer. 9^{ème} édition,* Ed. Dunod. Paris.
- Roy, W.R., Hassett, J.J., & Griffin, R.A. (1986).** *Competitive interactions of phosphate and molybdate on arsenate adsorption.* *Soil Science.* 142, pp. 203–210.
- Ruthven, D.M. (1984).** *Principles of adsorption and adsorption process,* Ed. J. Wiley., New York.
- Salvarredy, A. (2008).** *Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique.* Thèse Doctorat, Université de Toulouse. France.
- Santé Canada (2003),** *Santé de l’environnement et milieu de travail, l’aluminium et la santé humaine,* http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/water-eau/drink-potab/aluminum-aluminium_f.html, 7p.
- Sari, A., Tuzen, M., Citak, D., & Soylak, M. (2007a).** *Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution,* *J. Hazard. Mater.* 148 387–394.

- Sari, A., Tuzen, M., Citak, D., & Soylak, M. (2007b).** Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of Hazard. Mater.* 149 283–291.
- Sedira, N. (2013).** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister, Université de Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras. Algérie. P 149.
- Senesi N., Rizzi F.R., Dellino P. & Aquafredda P. (1997),** Fractal humic acids in aqueous suspensions at various concentrations, ionic strengths, and pH values. *Colloid Surface A*, 127, P 57-68.
- Serpaud, B., Al-Shukry, M., Casteigneau, M., & Matejka, G., (1994)** Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau*, 7, P 343-365.
- SFSP : Société Française De Santé Publique (1996).** La pollution atmosphérique d'origine automobile et la santé publique. Bilan de 15 ans de recherche internationale. Collection Santé et Société, N°4.
- Slasli, M.A. (2002).** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale; Université de Neuchatel.
- Srivastava, V.C., Mall, I.D., & Mishra, I.M. (2006).** Characterization of mesoporous ricehuskash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *Journal of Hazard. Mater. B* 134 P. 257–267.
- Stumm, W. & Morgan, J.J. (1996).** Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters. Wiley Interscience, New York.
- Sun, L.M. & Meunier, F. (2003).** Adsorption. Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés*, J 2730-1, P1-16.
- Suzuki, M. (1990).** Adsorption engineering. Copublished by KODANSHA LTD., Tokyo and Elsevier Science Publishers B.V, Amsterdam.
- Swaminathan, A., & Singanan, M. (2015).** Removal of Pb (II) ions from synthetic waste water by biocarbon of *Ocimum sanctum* (Lamiaceae). *Elixir Appl. Chem.* 78 .29657-29659.
- Tardat-Henry, M., & Beaudry J.P (1984) ;** Chimie des eaux, Ed. Le Griffon d'Argile INC, Canada.
- Thebault, P. (1978).** Elimination des matières organiques et des micropolluants contenus dans les eaux de surface. Rôle et efficacité des coagulants. Thèse de Docteur- Ingénieur, Rennes, Paris.
- Tizaoui, K. (2013).** Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes. Mémoire de Magister. , Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, Algérie.
- TNO : Nederlandse Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek. (2005).** Risks to Health and the Environment Related to the Use of Lead in Products. Delft (NL): TNO Strategy, Technology and Policy. TNO Report STB-01-39 (Final).
- Tukker, A., Buijst, H., van Oers, L., & van der Voet, E. (2001).** Risks to Health and the Environment Related to the Use of Lead in Products. TNO, report STB-01-39.
- U.N.E.P. (2010).** United Nations Environment Programme : Principales conclusions scientifiques concernant le plomb.
- Unuabonah, E. I. ; Adebawale, K.O. ; Olu-Owolabi, B.I. (2007).** Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions into phosphate- modified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, vol, 144, p. 386-395.
- Van Bemmelen, J.M. (1888).** Die Adsorption Verbindungen und das Adsorptionvermögen der Ackererde. *Die Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen*, 35, P 69–136.
- Van de Ven, T. G. M. (1989).** Colloidal hydrodynamics. London: Academic Press.

- Vigouret, J. (1985).** *Le potentiel Zéta et son application dans le domaine de l'eau potable*, TSM, p 91,95.
- Weber, J.R. & Morris, J.C. (1963),** *Kinetics of adsorption on carbon from solution*, Journal of Sanitary Engineering Division, 89 (SA2), 31.
- Weber, W. G., Smith, E.H. (1987).** *Simulation and models for adsorption process*, Environ. Sci. Technol., 11, 1040-1050.
- Weiss, D., Shotyck, W., & Kempf, O. (1999).** *Archives of Atmospheric Lead Pollution. Naturwissenschaften.*
- Wong, K.K., Lee, C.K., Low, K.S., Haron, M.J. (2003).** *Removal of Cu(II) and Pb(II) by tartaric acid modified ricehusk from aqueous solutions*, Chemosphere 50.p23–28.
- Wu, X.W., Ma, H.W., Li, J.H., Zhang, J., & Li, Z.H. (2007).** *The synthesis of mesoporous aluminosilicate using microcline for adsorption of mercury(II)*, J. Colloid Interface Sci. 315.p555–561.
- Xiu-W. W., Hong, W. Ma., Jing, Y., Feng, J. W. & Zhi-H. L. (2012).** *Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by a poly-elemental mesoporous adsorbent. Journal of Applied Surface Science*, 258 p 5516-5521.
- Yadav, D ; Kapur, M. ; Kumar, P & Mondal, M.K. (2015).** *Adsorption removal of phosphate from aqueous solution using ricehusk and fruit juice residue. Process Safety and Environmental Protection*, N° 94 ; PP 402-409.
- Yahiaoui, K. (2015).** *Incidence de la présence simultanée de la minéralisation et de la matière organique azotée sur la combinaison chloration/adsorption des substances humiques sur charbon actif. Application à des eaux de surface. Thèse de Doctorat en Sciences. Université de Biskra, Algérie.*
- Yilmaz, A.E. Boncukcuoğlu R. Kocakerim, M.M. Yilmaz, M.T. Paluluoğlu C. (2008).** *Boron removal from geothermal waters by electrocoagulation*, J. Hazard. Mater. 153(1–2) 146–151.
- Zahaf, F. (2017).** *Etude Structurale des argiles modifiées. Appliquées à l'adsorption des polluants. Thèse de Doctorat en Sciences. Université Mustapha Stambouli de Mascara, Algérie*, P 243.
- Zongo, I. (2009).** *Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France.*