



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

المدرسة الوطنية العليا للعلوم الفلاحية – الحراش- الجزائر

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE AGRONOMIQUE
EL-HARRACH-ALGER

Thèse

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat LMD en Sciences Agronomiques

Département : Génie rural

Spécialité : Sciences de l'hydraulique

Thème :

**Développement et mise en œuvre des
biomatériaux pour le traitement des eaux usées**

Présenté par : BOULAHIA Nadjiba

Soutenue le : 09/07/2024

Devant le jury :

Président : M. Hartani Tarik

Professeur, ENSA

Directrice de thèse : Mme. Hank Dalila

Professeur, ENSA

Examineurs : Mme. Lardjane Nadia

Professeur, Univ. Tizi ouzou

Mme. Chekir Nadia

MCA, USTHB

Mme. Bouras-Chekired Fatima Zohra

MCA, ENSA

Invité :

M. Chergui Abdelmalek

Professeur, ENP

REMERCIEMENTS

Je remercie d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné la force, le courage, la santé et la patience pour effectuer ce modeste travail.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Madame ***HANK Dalila***, ma directrice de thèse pour les connaissances et les conseils qu'elle m'a transmis et d'avoir accepté de m'encadrer tout au long de cette étude, pour sa disponibilité, sa bienveillance et surtout ses encouragements.

Mes sincères remerciements vont également aux membres de jury : Monsieur ***HARTANI Tarik***, professeur à l'ENSA, pour avoir accepté de présider le jury, Madame ***LARDJANE Nadia***, professeur à l'université de Tizi ouzou, Madame ***CHEKIR Nadia***, maître de conférences à l'USTHB, et Madame ***CHEKIRED Fatima Zohra***, maître de conférences à l'ENSA pour avoir bien voulu me faire honneur d'examiner ma thèse. De même, je remercie Monsieur ***CHERGUI Abdelmalek***, professeur à l'ENP qui m'a honoré en acceptant d'être invité dans le jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance à Madame ***BELHANECHEN*** et Monsieur ***CHERGUI A***, de m'avoir accueillie au sein de Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement à l'ENP. Je tiens aussi à remercier tous le personnel de laboratoire, notamment Monsieur ***BOURDJOU REDA*** pour son aide et sa disponibilité.

Je tiens à remercier vivement Monsieur ***SELLAM Fouad***, maître assistant à l'ENSA d'avoir consacré une partie de son temps précieux afin de m'orienter, me conseiller et de me faire bénéficier de son expérience.

A la fin je souhaite adresser mes remerciements aux personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de cette thèse du doctorat.

Merci à tous.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail en signe de respect, de reconnaissance et d'amour

A la mémoire précieuse de mon père, dont la sagesse et l'amour ont illuminé chaque étape de ma vie académique. Son absence physique ne diminue en rien son impact durable sur ma quête du savoir.

A ma chère maman, qui n'a pas cessé de prier pour moi. Ta tendresse et ton soutien ont tracé ma réussite.

A tous ceux qui me sont chers.

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
Partie I : Synthèse bibliographique	
Chapitre 1 : Pollution de l'eau	4
I.1.1. Introduction	4
I.1.2. Sources de pollution.....	4
I.1.2.1. Eau usée urbaine	4
I.1.2.2. Eau usée industrielle	5
I.1.2.3. Eau usée agricole	5
I.1.3. Types de pollution.....	5
I.1.4. Paramètres de pollution.....	6
I.1.5. Composés phénoliques	8
I.1.5.1. Définition	8
I.1.5.2. Structure	9
I.1.5.2.1. Forme simple	9
I.1.5.2.2. Forme complexe	10
Chapitre 2 : Traitement des eaux usées	11
I.2.1. Introduction	11
I.2.2. Procédés du traitement	11
I.2.3. Adsorption	13
I.2.3.1. Définition	13
I.2.3.2. Mécanisme d'adsorption	13
I.2.3.3. Types d'adsorption	14
I.2.3.4. Facteurs influençant l'adsorption	15
I.2.3.5. Les adsorbants	17
I.2.3.6. La cinétique d'adsorption	17
I.2.3.7. Les isothermes d'adsorption	18
I.2.4. Coagulation-floculation	20
I.2.4.1. Définition	20

I.2.4.2. Mécanisme de coagulation-floculation	21
I.2.4.3. Les coagulants	24
I.2.4.4. Les flocculants	24
I.2.4.5. Facteurs influençant la coagulation-floculation	25
Chapitre 3 : La réutilisation des eaux usées épurées	27
I.3.1. Introduction	27
I.3.2. Domaines de réutilisation	27
I.3.3. Utilisation des eaux usées épurées en agriculture	28
I.3.3.1. Introduction	28
I.3.3.2. Conditions de l'usage des eaux usées épurées	28
I.3.3.3. Avantages de la réutilisation	29
I.3.3.4. Risques liés à la réutilisation	29
I.3.3.5. La réutilisation en Algérie	30

Partie II : Matériels et Méthodes

II.1. Introduction	31
II.2. Généralités sur les biomatériaux utilisés	31
II.2.1. Le gland	31
II.2.2. Le figuier de Barbarie	32
II.2.3. Le cyprès	33
II.2.4. L'eucalyptus	33
II.3. Préparation des biomatériaux	34
II.4. Caractérisation du biosorbant	34
II.4.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	34
II.4.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	35
II.5. Les échantillons d'eau	35
II.5.1. Eau synthétique	35
II.5.2. Eau usée	36
II.6. Les procédés du traitement	37
II.6.1. L'adsorption	37
II.6.2. La coagulation-floculation	38
II.7. Analyses de l'eau	38
II.8. Optimisation de procédé du traitement	39

II.8.1. Principe des plans d'expériences	39
II.8.2. Terminologie	40
II.8.3. Types des plans d'expériences	41
II.9. Etude expérimentale des effets des eaux usées épurées en irrigation	42
II.9.1 Présentation du site expérimental	42
II.9.1.1 Localisation et tendances climatiques	42
II.9.1.2 Protocole de mesures effectuées	44

Partie III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	46
III.2. Adsorption	46
III.2.1. Capacité d'adsorption des biomatériaux	46
III.2.2. Caractérisation des écorces de gland	47
III.2.2.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	47
III.2.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	48
III.2.3. Effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption	48
III.2.3.1. Effet de la structure de la molécule	49
III.2.3.2. Effet du pH	50
III.2.3.3. Effet de la masse d'adsorbant	51
III.2.3.4. Effet de la concentration initiale	52
III.2.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption	53
III.2.5. Les isothermes d'adsorption	56
III.3. Coagulation-floculation	59
III.3.1. Effet de quelques paramètres sur rendement d'élimination	59
III.3.1.1. Effet de la structure de la molécule	59
III.3.1.2. Effet du pH	60
III.3.1.3. Effet de la dose du coagulant	61
III.3.1.4. Effet de la concentration initiale	62
III.4. Système hybride : Combinaison sulfate d'Aluminium/Ecorces de gland activées	63
III.4.1. Optimisation du système hybride pour l'élimination de l'acide gallique	64
III.5. Application du système hybride sur un mélange de composés organiques	69
III.5.1. Optimisation du système hybride pour l'élimination de composés organiques	70
III.6. Application du système hybride sur un rejet urbain	74

III.7. Essai des eaux usées épurées sur une culture irriguée	75
III.7.1. Evaluation de la qualité des eaux d'irrigation	76
III.7.2. Evaluation des paramètres physico-chimiques du sol	77
III.7.3. Evaluation des paramètres de croissance de la plante	79
Conclusion générale.....	83
Références bibliographiques	
Annexes	
Résumé	

Liste des figures

Figure 1. Les étapes du traitement des eaux usées	11
Figure 2. Etapes de transfert du soluté par adsorption	14
Figure 3. Les étapes de traitement par coagulation-floculation	20
Figure 4. Stabilité d'une suspension colloïdale	21
Figure 5. Théorie de la double couche	22
Figure 6. Le chêne liège (a) et les écorces de glands utilisées (b)	32
Figure 7. Arbre de figuier de Barbarie (a) et les raquettes utilisées (b)	32
Figure 8. Le cyprès (a) et les noix de cyprès utilisés (b)	33
Figure 9. L'Eucalyptus (a) et les écorces utilisées (b)	34
Figure 10. Point de prélèvement des eaux usées (Station ONA, Boumerdes)	36
Figure 11. Dispositif expérimental d'adsorption	37
Figure 12. Dispositif expérimental de la coagulation-floculation	38
Figure 13. Températures de l'air moyennes mensuelles	43
Figure 14. Pluies et évapotranspiration potentielle ETP	43
Figure 15. Diagramme Ombrothermique	44
Figure 16. Capacité d'adsorption de différents biomatériaux	46
Figure 17. Ecorces de gland broyées à l'état brut (a) et activé (b)	47
Figure 18. Images MEB des écorces de gland bruts (a) et activées (b)	48
Figure 19. Spectres FTIR des écorces de gland activées	48
Figure 20. Effet de la structure de la molécule sur la capacité d'adsorption	49
Figure 21. Effet du pH sur la capacité d'adsorption du phénol (a) et d'acide gallique (b)	50
Figure 22. Effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du phénol (a) et d'acide gallique (b)	51
Figure 23. Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du phénol (a) et d'acide gallique (b)	52
Figure 24. Modèle de pseudo premier ordre de l'adsorption du phénol (a) et de l'acide gallique (b)	53
Figure 25. Modèle de pseudo second ordre de l'adsorption du phénol (a) et de l'acide gallique (b)	54
Figure 26. Modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption du phénol (a) et de l'acide gallique (b)	54

Figure 27. Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du phénol (a) et de l'acide gallique (b)	56
Figure 28. Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du phénol (a) et de l'acide gallique (b)	57
Figure 29. Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du phénol (a) et de l'acide gallique (b)	57
Figure 30. Effet de la structure de la molécule sur le rendement de coagulation	59
Figure 31. Effet du pH sur l'élimination de l'acide gallique et des substances humiques par coagulation-floculation	60
Figure 32. Effet de la dose du coagulant sur l'élimination de l'acide gallique (a) et des substances humiques (b) par coagulation-floculation	61
Figure 33. Effet de la concentration initiale sur l'élimination de l'acide gallique (a) et des substances humiques (b) par coagulation-floculation	62
Figure 34. Elimination de l'acide gallique par coagulation-floculation et par le système hybride	63
Figure 35. Valeurs observées en fonction des valeurs prévues d'élimination de l'acide gallique	65
Figure 36. Profils d'interaction des facteurs pour l'élimination de l'acide gallique	67
Figure 37. Fonction de désirabilité pour le rendement d'élimination de l'acide gallique	68
Figure 38. Elimination de la matière organique par coagulation et par système hybride	69
Figure 39. Valeurs observées en fonction des valeurs prévues d'élimination de la matière organique	71
Figure 40. Profils d'interaction des facteurs pour l'élimination de la matière organique	73
Figure 41. Fonction de désirabilité pour le rendement d'élimination de la matière organique	74
Figure 42. Paramètres de pollution organique des eaux usées avant et après traitement	75
Figure 43. Stades de développement de Haricot vert (essai haricot, ENSA 2021)	80

Liste des tableaux

Tableau 1. Caractéristiques physicochimiques du phénol et de l'acide gallique	35
Tableau 2. Caractéristiques physicochimiques des substances humiques	36
Tableau 3. Paramètres des modèles de cinétique d'adsorption	55
Tableau 4. Paramètres des modèles des isothermes d'adsorption	58
Tableau 5. Facteurs et niveaux du plan factoriel complet pour l'élimination de l'acide gallique.	64
Tableau 6. Matrice du plan factoriel complet pour l'élimination de l'acide gallique	65
Tableau 7. Coefficients estimés pour le rendement d'élimination de l'acide gallique	66
Tableau 8. Coefficients significatifs estimés pour le rendement d'élimination de l'acide gallique	66
Tableau 9. Analyse de variance ANOVA	68
Tableau 10. Facteurs et niveaux du plan factoriel complet pour l'élimination de la matière organique	70
Tableau 11. Matrice du plan factoriel complet pour l'élimination de la matière organique	70
Tableau 12. Coefficients estimés pour le rendement d'élimination de la matière organique	71
Tableau 13. Coefficients significatifs estimés pour le rendement d'élimination de la matière organique	72
Tableau 14. Analyse de variance ANOVA	73
Tableau 15. Paramètres physico-chimiques des eaux d'irrigation	76
Tableau 16. Paramètres physico-chimiques du sol (essai haricot, ENSA 2021)	77
Tableau 17. Analyse ANOVA des paramètres physico chimiques du sol (essai haricot, ENSA 2021)	79
Tableau 18. Paramètres de croissance de la plante (essai haricot, ENSA 2021).....	80
Tableau 19. Analyse ANOVA des paramètres de croissance de la plante (essai haricot, ENSA 2021).....	81

Liste des abréviations

PHL : phénol

AG : acide gallique

SH : substances humiques

EUE : eau usée épurée

EUEPC : eau usée épurée par traitement physico-chimique

EUEB : eau usée épurée par traitement biologique

EC : eau conventionnelle

CE : conductivité électrique

CaCO₃ : calcaire total

MO : matière organique

NT : azote total

CEC : Capacité d'Echange Cationique

Introduction générale

L'eau, ressource la plus précieuse pour l'humanité et élément central de tous les processus socio-économiques, est confrontée à des défis sans précédent. Le réchauffement climatique, la croissance démographique, les développements des secteurs économique et agricole ont entraîné une augmentation des besoins en eau mais aussi des rejets et donc une grande détérioration de la qualité de l'eau dans le milieu récepteur. Par conséquent, le traitement des eaux usées reste un sujet de préoccupation mondiale, il offre d'une part une alternative pour la compensation des déficits en eau et d'autre part une protection de l'environnement.

L'eau usée contient différents polluants et à différentes concentrations : des microorganismes, des matières grasses, des détergents, des sels minéraux dissous et des nombreux composés organiques. La matière organique occupe la plus grande partie des effluents urbains (Ehtash 2011), elle comprend les substances humiques, acides hydrophiliques, acides carboxyliques, peptides et amino-acides, hydrates de carbone et hydrocarbures (Monod 1989). Les phénols et leurs dérivés sont parmi les polluants organiques les plus courants des eaux usées nécessitant un traitement minutieux (Schröder, Helmreich et al. 2016; Pedrazzani, Bertanza et al. 2019). Les technologies d'élimination efficaces de ces composés sont devenues de plus en plus une préoccupation environnementale importante et méritent des efforts de recherche continus.

Diverses techniques de traitement physico-chimique et biologique sont suggérées pour le traitement du phénol et de ses dérivés des eaux usées, et sont actuellement bien maîtrisées à l'échelle du laboratoire et appliquées à grande échelle. Le choix d'une technique de traitement particulière dépend de la nature de l'effluent, du type et de la concentration des déchets, de la présence d'autres constituants, du niveau d'élimination requis et de l'économie (Ghodbane, Nouri et al. 2008).

En comparaison avec d'autres techniques, l'adsorption nécessite peu d'énergie, sa mise en œuvre et son fonctionnement sont faciles et constitue une pratique dont le mode opératoire est peu coûteux (Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo et al. 2017). De plus, elle est insensible aux substances toxiques et présente une grande efficacité (Srihari and Das 2008). Le charbon actif est l'adsorbant le plus efficacement utilisé dans le processus d'adsorption, son prix élevé a créé la tendance vers la biosorption sur des produits biologiques, réduisant ainsi les coûts du traitement des eaux usées tout en valorisant les sous-produits agricoles. Les produits biologiques ne sont pas utilisés à l'état brut mais sont souvent soumis au préalable à des processus de modifications physique et/ou chimique pour améliorer les propriétés de surfaces des matériaux (Škrbić, Marinković et al. 2018).

La coagulation-floculation est une technique qui a aussi prouvé ses avantages dans l'élimination des colloïdes en suspension, de la couleur et certains composés organiques (Verma, Dash et al. 2012). Les coagulants les plus largement utilisés sont à base d'aluminium, et peuvent causer des problèmes de santé, tel que l'Alzheimer (Yin 2010). De plus, (Kim, Choi et al. 2015) ont rapporté que la coagulation n'est pas efficace pour certaines matières organiques en raison de leurs propriétés physico-chimiques. De ce fait, un intérêt considérable s'est porté sur le développement de coagulants ou aide-coagulants en utilisant des biomatériaux afin d'améliorer le rendement d'élimination de la pollution par coagulation-floculation.

Les procédés de traitement des eaux sont influencés par plusieurs facteurs, ce qui a nécessité le recours à la méthodologie de plans d'expériences permettant de modéliser et optimiser un processus de traitement avec un nombre minimum d'expériences, d'identifier des paramètres efficaces et leurs interactions. A ce titre, plusieurs études ont fait référence à l'utilisation des plans factoriels pour optimiser le traitement d'adsorption (Annadurai, Juang et al. 2002; Kordkandi and Forouzesh 2014; Araújo, Almeida et al. 2018) et le processus de coagulation (Franceschi, Girou et al. 2002; Martín, González et al. 2011; Dotto, Fagundes-Klen et al. 2019).

Dans cette étude nous avons posé la problématique de réduire la concentration des réactifs chimiques utilisés dans les procédés physico-chimiques en valorisant un sous-produit agricole disponible en Algérie. L'élimination de la matière organique de l'eau a été d'abord étudiée par deux procédés : l'adsorption sur le biomatériau, et la coagulation par le sulfate d'aluminium, séparément. Le système hybride a été ensuite étudié et les conditions de fonctionnement optimales ont été déterminées en appliquant un plan factoriel complet à deux niveaux, lesquelles conditions ayant été appliquées sur un rejet urbain. Dans un deuxième temps, l'eau usée épurée au laboratoire par cette technique a été utilisée en irrigation sur une culture de haricot vert (*Phaseolus vulgaris L.*) selon un dispositif permettant une confrontation des résultats avec une eau conventionnelle et une eau usée épurée provenant de la station d'épuration de Boumerdes.

Le présent manuscrit est structuré selon trois parties :

- Une synthèse bibliographique mettant le point sur certains aspects liés à notre thématique de recherche portant notamment sur :
 - Les généralités sur la pollution des eaux ;
 - Les procédés de traitement des eaux usées avec une attention particulière sur l'adsorption et la coagulation-floculation ;
 - La réutilisation des eaux usées épurées essentiellement en agriculture.

- Une présentation de matériel et méthodes utilisés permettant de :
 - Présenter les biomatériaux utilisés, leur préparation et leur caractérisation ;
 - Description des protocoles de traitements par adsorption et coagulation-floculation ainsi que celui de l'essai d'irrigation ;
 - Présentation de la méthode des plans d'expérience dans l'optimisation des procédés de traitements.

- Une présentation des résultats et leurs discussions en focalisant sur les points les plus importants portant essentiellement sur :
 - L'influence des paramètres expérimentaux sur la capacité d'adsorption, la modélisation de la cinétique et les isothermes d'adsorption ;
 - L'effet des paramètres expérimentaux sur le rendement d'élimination des composés organiques par coagulation ;
 - L'optimisation des systèmes hybrides par application d'un plan factoriel complet à deux niveaux ;
 - L'étude de l'impact de l'utilisation des eaux usées épurées en irrigation.

Ce manuscrit s'achèvera par une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus à l'issue de cette étude et des perspectives seront suggérés.

Patrie I : Synthèse bibliographique

Chapitre 1 : Pollution de l'eau

I.1.1. Introduction

La pollution des eaux est définie comme une dégradation physique, chimique ou biologique de ses qualités naturelles dues aux activités anthropiques.

On parle d'eaux grises en cas d'eaux peu chargées en matières polluantes, par exemple des eaux d'origine domestique, et d'eaux noires lorsque cette pollution concerne des substances très polluantes et donc difficiles à éliminer tels que des matières fécales ou tout type de sous-produits industriels.

I.1.2. Sources de pollution

Les eaux usées sont celles parvenant dans les canalisations d'assainissement dont les propriétés naturelles sont transformées par les utilisations domestiques, les entreprises industrielles, agricoles ou autres (Bliefert and Perraud 2007).

I.1.2.1. Eau usée urbaine

Les eaux usées urbaines comprennent les eaux usées domestiques et les eaux de ruissellement (eaux pluviales, eaux d'arrosage des voies publiques, eaux de lavage des caniveaux, des marchés et des cours).

Les eaux usées domestiques comprennent les eaux ménagères (eaux de lessive, de cuisine, etc.) et les eaux de vannes (urines et matières fécales). Ces eaux contiennent des matières minérales (chlorures, phosphates, sulfates, etc.) et des matières organiques tels que les sucres et les graisses, formés de carbone, oxygène et hydrogène, mais aussi d'azote, de soufre, phosphore, fer, etc (Vaillant 1974).

Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun (Grosclaude 1999).

I.1.2.2. Eau usée industrielle

La composition des eaux usées industrielles est différente de celle des eaux usées domestiques, en ce sens qu'elles peuvent contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds et des hydrocarbures. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à une autre, en fonction de leurs utilisations (réfrigération, nettoyage des appareils, matières premières ou produits d'usine), et aussi par les infiltrations de produits toxiques mal entreposés (fuites dans les réservoirs, accidents lors du transport, etc.) menant à des concentrations parfois dangereuses (Olivier 2015).

I.1.2.3. Eau usée agricole

L'agriculture est une source de pollution des eaux non négligeable induite par les eaux issues des fermes d'élevage, celles provenant du lessivage des engrais par les écoulements de surface et souterrain.

I.1.3. Types de pollution

Quelle que soit leurs origines, les eaux usées sont chargées en éléments indésirables, qui selon leur quantité et leur composition, représentent un danger pour les milieux récepteurs. Toutefois, avant de concevoir tout procédé d'épuration, il est impératif de caractériser l'effluent à traiter quantitativement et qualitativement (Kettab 2017), mais la diversité des formes de la pollution dans les eaux usées rend quasiment impossible leur identification élémentaire, ce qui amène à utiliser des tests globaux d'identification (Divet and Schulhof 1980). Cette classification des matières polluantes permet de bien choisir les procédés qui permettront de les éliminer (Ghodbane, Nouri et al. 2008).

Les composés de l'eau usée peuvent être classés selon les caractéristiques décrites ci-dessous :

- Matière en suspension ;
- Matière organique en solution, biodégradable ou non ;
- Matière minérale en solution.

a. Matières en suspension (MES) :

Elles désignent toutes les matières qui ne se solubilisent pas dans l'eau et la rende trouble par modification de sa turbidité et sa couleur, elles peuvent être d'origine minérale (sable, limon, argile, etc.) ou organique (produits de la décomposition des matières végétales ou animales, acides humiques ou fulviques, etc.).

Parmi celles-ci, on distingue les suspensions dites colloïdales de petite taille (moins d'un micron), caractérisées par une surface spécifique très importante et une charge électrostatique généralement négative, ce qui rend leur décantation excessivement lente (Grosclaude 1999). A ces composés s'ajoutent les microorganismes tels que bactéries, plancton, algues et virus.

b. Matière organique :

Les molécules organiques sont principalement constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène liés entre eux et éventuellement à d'autres atomes. Elles sont issues essentiellement de la matière vivante (animaux ou végétaux), peuvent être synthétiques, et comprennent les sucres, les graisses, les protéines, les hydrocarbures, les phénols, les détergents et les acides organiques (Patwardhan 2017). Les polluants organiques sont très dangereux, certains peuvent être cancérigènes ou mutagènes même à de très faibles concentrations, d'où l'importance de leur élimination.

c. Matière minérale :

La matière minérale correspond à la présence des ions dissous (calcium, magnésium, sodium, etc.), les sels, les phosphates, les nitrates, les sulfates et les métaux lourds.

I.1.4. Paramètres de pollution

Afin de juger la qualité d'une eau, plusieurs informations sont importantes, liées à des paramètres physiques (MES, odeur, couleur, etc.) ou chimiques (DCO, DBO₅, Azote, teneur en matière toxique, etc.). L'identification de ces paramètres permet de diagnostiquer le niveau de pollution des eaux et donc de décider de leurs rejets en milieux naturels ou leur utilisation à différentes fins.

Parmi les paramètres d'analyses permettant de caractériser cette qualité, nous pouvons citer :

a. La température :

La température de l'eau joue un rôle important dans la solubilité des sels et des gaz, elle influe aussi sur la vitesse des réactions chimiques et biochimiques tel que la croissance et l'activité métabolique des organismes aquatiques (Salghi 2005). La valeur de ce paramètre est influencée par la température ambiante mais également par d'éventuels rejets des eaux résiduaires chaudes (Kettab 2017).

d. Le potentiel d'Hydrogène (pH) :

Le pH donne une indication de l'acidité d'une substance, il est déterminé à partir de la quantité d'ions d'hydrogène hydronium (H^+) ou d'ions hydroxyde (OH^-) contenus dans la substance. Le pH est l'un des paramètres importants lorsqu'il s'agit de déterminer la qualité d'une eau, en ce sens que des valeurs de pH faibles (eaux acides) favorise la présence de métaux sous forme ionique plus toxiques, et celles élevées provoquent une augmentation des concentrations d'ammoniac (Kettab 2017).

e. La conductivité électrique (CE) :

La mesure de la conductivité de l'eau permet d'apprécier la quantité des sels dissous dans l'eau (Kettab 2017).

f. La turbidité :

La turbidité est la réduction de la transparence d'une eau due à la présence de matières non dissoutes notamment colloïdales (argile, limons, matière organique, etc.) (Rodier, Legube et al. 2016). Elle permet d'évaluer la quantité de la matière en suspension.

g. Demande chimique en oxygène (DCO) :

Il s'agit d'un paramètre donnant une indication importante sur les quantités de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau et qui sont difficilement dégradables ou non dégradables biologiquement. La DCO représente la quantité d'oxygène (en mg/l, g/l ou autres) nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques (Bliefert and Perraud 2007) et certains sels minéraux oxydables (sulfures, sulfites, etc.) présents dans l'eau, seuls certains composés azotés et hydrocarbures échappent à cette puissante oxydation (Monod 1989).

h. Demande biochimique en oxygène (DBO) :

Il s'agit d'une mesure de la teneur en substances biochimiquement dégradables comme les graisses, les hydrates de carbone ou les tensioactifs. La DBO représente la quantité d'oxygène que les bactéries utilisent pour décomposer des substances organiques dans l'eau, en temps donné, à l'aide de leur système enzymatique. La décomposition est pratiquement complétée après 20 jours, mais généralement la valeur de DBO_5 est utilisée comme indicateur car 70% des composés organiques sont dégradés après cinq (05) jours d'oxydation (Bliefert and Perraud 2007).

La différence entre la DCO et la DBO₅ vient des substances qui ne peuvent pas être décomposées microbiologiquement (Bliefert and Perraud 2007), et le quotient entre la DCO et la DBO₅ permet d'avoir une idée sur la biodégradabilité (Kettab, Nakib et al. 2021) :

DCO/DBO₅ : 1.0 Bonne biodégradabilité ;

DCO/DBO₅ : 1.5 à 2.0 Biodégradabilité moyenne ;

DCO/DBO₅ : 3.0 à 4.0 Faible biodégradabilité.

i. Métaux lourds :

Les métaux lourds proviennent des eaux domestiques, de la corrosion des matériaux dans les réseaux de distribution d'eau et d'assainissement, des activités de service (santé, automobile) et des rejets industriels (Cauchi, Nakache et al. 1996). Les éléments cités dans la littérature comme étant les plus dangereux sont le plomb, l'arsenic, le mercure, le cadmium et le nickel. Il faut noter cependant que les métaux lourds dans les eaux usées urbaines sont à faibles concentrations (de l'ordre de quelques µg/l) comparativement aux eaux usées industrielles.

I.1.5. Composés phénoliques

I.1.5.1. Définition

Les composés phénoliques sont des substances organiques possédant dans leur structure un noyau aromatique, portant un ou plusieurs groupements hydroxyles, et représentent des dérivés hydroxylés du benzène et les hydrocarbures aromatiques de formule générale Ar-OH (Johnson 2002). Presque tous les phénols sont solides à la température ambiante, ils sont légèrement solubles dans l'eau, mais beaucoup plus dans les solvants organiques, et ils possèdent en général une forte odeur (Arnauld 1990). Ils sont employés dans l'industrie de textile, de pesticides, des colorants, des détergents, des industries papetières, des industries pharmaceutique et agroalimentaire. C'est aussi des désinfectants à usage général utilisés pour les sols, les égouts, les toilettes, les écuries et les fosses septiques. C'est pour cela qu'on retrouve les déchets phénoliques dans les rejets urbains, industriels et agricoles.

Les composés phénoliques sont classés comme des déchets dangereux, leur toxicité peut varier en fonction de la structure chimique et la concentration. Selon l'Union Européenne, ils sont mutagènes catégorie III (Ehtash, Fournier-Salaün et al. 2014).

I.1.5.2. Structure

La classification des phénols est basée essentiellement sur le nombre de noyaux aromatiques et les éléments structuraux qui les lient. On peut distinguer deux catégories : les composés phénoliques à formes simples et complexes.

I.1.5.2.1. Forme simple :

Les formes phénoliques les plus simples présentent des structures chimiques allant du simple phénol en C₆ aux flavonoïdes en C₁₅.

a. Phénol :

C'est la plus simple molécule de la famille des phénols de formule C₆H₅OH, appelé aussi acide phénique, hydroxybenzène ou encore acide carbolique (Bisson, Diderich et al. 2005). Composé d'un cycle aromatique benzénique et d'une fonction hydroxyle, le phénol est constitué de six atomes de carbone liés entre eux par trois doubles et simples liaisons alternées formant un cycle benzénique.

b. Acides phénoliques :

Ce sont des composés possédant au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique. Ils sont représentés par deux sous-classes, les dérivés de l'acide benzoïque et de l'acide cinnamique (Jean 2009).

- Les dérivés de l'acide benzoïque (les acides hydroxybenzoïques) ont une formule de base de type C₆-C₁ et comportent les acides phyroxybenzoïques, protocatéchique, vanillique, syringique et l'acide gallique. Ils existent fréquemment sous forme d'ester ou glucosides et peuvent également être intégrés dans des structures complexes comme certains tanins et lignines.

- Les dérivés de l'acide cinnamique (les acides hydroxycinnamique) ont une formule de base de type C₆-C₃, ils comprennent les acides p-caumarique, caféique, férulique et l'acide sinapique. Ils sont principalement présents sous formes liées à des composants structurels de la paroi cellulaire telle que la cellulose, la lignine, et les protéines par le biais des liaisons esters, et peuvent également être amidifiés ou combinés avec des sucres.

c. Les flavonoïdes :

Ce sont des composés possédant un squelette de base à quinze atomes de carbone, constitués de deux noyaux aromatiques et d'un hétérocycle central de type pyrane, formant une structure de C₆-C₃-C₆. Ces substances sont généralement sous forme de glycosides, et il existe plusieurs classes de flavonoïdes, dont les principales sont les flavones, les flavonols, les isoflavones, les flavanones et les anthocyanidines (Macheix, Fleuriet et al. 2005).

I.1.5.2.2. Forme complexe :

Ces composés résultent principalement de la condensation de certaines formes simples liées à des acides aminés, des peptides et des polysaccharides. Ils sont riches en carbone mais moins en oxygène, comme par exemple, les lignanes (C₆-C₃)₂, les lignines (C₆-C₃)_n, et les tanins condensés (C₆-C₃-C₆)_n.

Chapitre 2 : Traitement des eaux usées

I.2.1. Introduction

Le traitement des eaux usées représente toutes les techniques qui contribuent à diminuer la teneur en composés indésirables continus dans les eaux par des procédés biologiques, chimiques et/ou mécaniques (Bliefert and Perraud 2007). A l'heure actuelle, il n'existe pas de méthode unique capable d'un traitement adéquat (Crini and Lichtfouse 2019), chaque procédé pouvant changer de fonction selon la place qu'il occupe dans la filière du traitement et de la façon de sa mise en œuvre (Repšytė and Simutis 2004), et ce en relation avec le degré de pollution et la qualité de l'eau désirée.

I.2.2. Procédés du traitement

Un traitement adéquat peut être obtenu en sélectionnant une ou plusieurs unités physiques, chimiques et biologiques et en les disposant dans un ordre logique (Patwardhan 2017). De l'entrée de la station d'épuration jusqu'au rejet dans le milieu naturel, l'eau passe par différentes étapes et les principales tâches effectuées sont représentées dans la figure suivante (Figure 1).

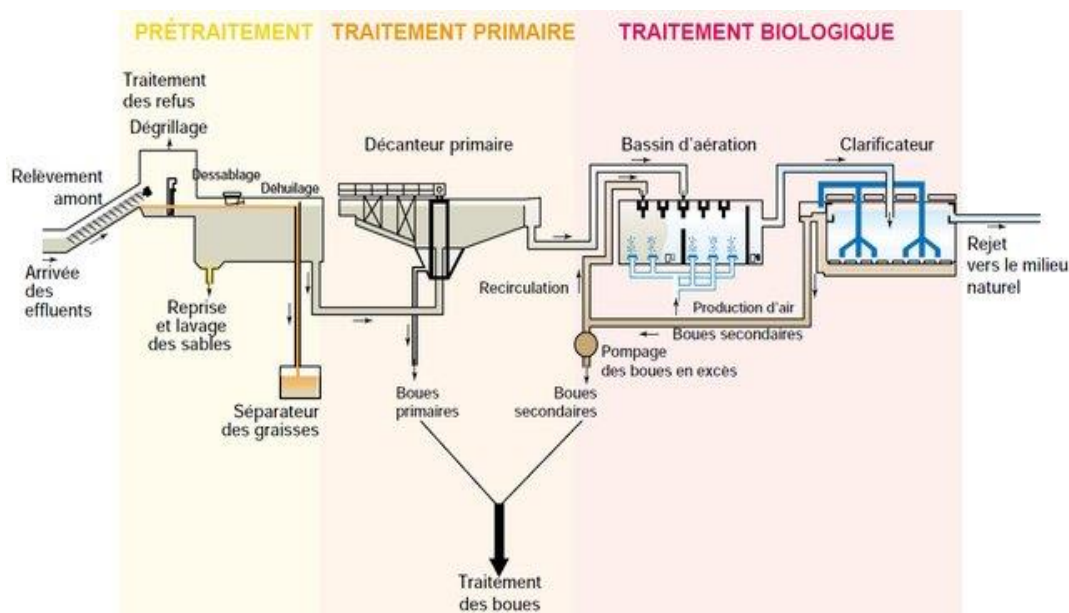


Figure 1. Les étapes du traitement des eaux usées (Aussel and Dornier 2004).

a. Les prétraitements sont des opérations physiques ou mécaniques qui consistent à enlever les grosses particules de l'eau (débris, huiles, graisses et sables) pouvant nuire à la qualité du traitement ou la pérennité des ouvrages. Le prétraitement comprend trois étapes (Aussel and Dornier 2004) :

- Dégrillage : l'eau usée arrivée à l'entrée de la station passe entre des barreaux métalliques d'une grille qui retiennent les déchets volumineux (papiers, feuilles, matières plastiques, etc.).

- Dessablage : les sables et graviers contenus dans les eaux se déposent au fond de bassins conçus à cet effet, et seront récupérés de différentes façons (raclage vers une fosse de collecte, pompe suceuse, etc.).

- Dégraissage-Déshuilage : l'injection de fines bulles d'air dans un bassin permet de faire remonter les huiles et les graisses en surface où elles seront raclées selon le principe de l'écumage.

b. Le traitement primaire regroupe les procédés physiques ou physico-chimiques visant à éliminer par décantation environ 50 à 65 % des matières en suspension et 20 à 40% des polluants responsables de la DBO₅ qui se déposent au fond du bassin de clarification où elles constituent les boues primaires (Bliefert and Perraud 2007) lesquelles sont récupérées par raclage et envoyées dans des épaisseurs pour y être traitées.

Les performances du traitement primaire peuvent être améliorées par l'adjonction de produits chimiques, technique appelée coagulation-floculation permettant d'obtenir des abattements de 50 à 90 % des matières en suspension.

c. Par le traitement biologique, les microorganismes dégradent les matières organiques dissoutes et les transforment en une boue qui sédimente. La première partie d'une unité biologique est constituée d'un bassin de boue activée. La biomasse décompose les substances organiques lors de métabolisme, et l'oxygène nécessaire à ce mécanisme est introduit artificiellement dans le bassin d'activation, par agitation et/ou en insufflant de l'air (Bliefert and Perraud 2007). La deuxième partie consiste à séparer l'eau épurée des boues par décantation dans des clarificateurs ou décanteurs secondaires. Par rapport à la DBO₅ et aux substances solides, l'épuration par la voie biologique peut atteindre 90%, la teneur en azote et en phosphore étant moins fortement abaissée (environ 50% et 30% respectivement) (Bliefert and Perraud 2007).

Une partie des boues secondaires est évacuée en aval pour traitement, l'autre partie étant recyclée vers le bassin d'aération pour le maintien de la masse biologique nécessaire au fonctionnement de l'installation (Aussel and Dornier 2004).

Les procédés biologiques ont comme principal atout l'efficacité de traiter les polluants organiques biodégradables (Kurniawan, Lo et al. 2010). Cependant, leur utilisation est limitée pour l'épuration des eaux à forts pourcentages de composés bioréfractaires (Xiao, Peng et al. 2013). Pour faire face à cette situation, d'autres procédés physico-chimiques ont été expérimentés ces dernières années pour améliorer le traitement des eaux usées, tels que l'échange d'ions, l'extraction par solvant, l'oxydation chimique, l'adsorption, la coagulation et d'autres méthodes du traitement non biologiques (Rao, Senthilkumar et al. 2012).

I.2.3. Adsorption

I.2.3.1. Définition

En chimie, l'adsorption est la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) provoquant un transfert de matières de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide (Monod 1989). La molécule qui s'accumule, ou s'adsorbe, à l'interface est appelée adsorbat, et le solide sur lequel se produit l'adsorption l'adsorbant. D'autre part, l'adsorption est l'une des techniques les plus largement utilisées pour l'élimination des colorants, des contaminants organiques et des composés toxiques dans l'eau (Corda and Kini 2018). Ce processus de séparation peut offrir un compromis coût-efficacité satisfaisant pour le contrôle de la pollution de l'eau (Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo et al. 2017). Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température ou la diminution de la pression, se nomme la désorption (Kettab, Nakib et al. 2021).

I.2.3.2. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption consiste en un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés sur la surface de l'adsorbant. Selon (Post, Atherholt et al. 2011), l'adsorbat doit être transporté de la solution vers la couche limite d'eau entourant la particule d'adsorbant, le transport étant affecté par la diffusion en cas de niveaux de mélange faibles, ou par la turbulence en cas de niveaux élevés.

L'adsorption se produit en trois étapes, comme montré sur la figure (2) ci-dessous :

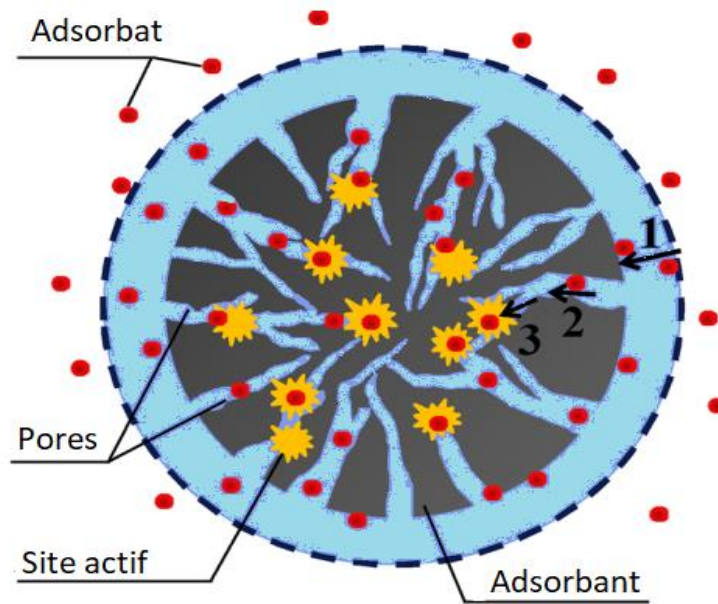


Figure 2. Etapes de transfert du soluté par adsorption (Wang and Guo 2020).

- Etape 1 "Diffusion externe" : Dans cette étape, la différence de concentration entre la solution en vrac et la surface de l'adsorbant constitue la force motrice de la diffusion externe, l'adsorbat est transféré à travers le film liquide jusqu'à être en contact avec l'adsorbant.
- Etape 2 "Diffusion interne" : La diffusion interne décrit la diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant. Ce transport intra-particulaire peut s'effectuer par diffusion moléculaire à travers la solution dans les pores, soit le long de la surface de l'adsorbant (Post, Atherholt et al. 2011).
- Etape 3 "Adsorption" : Après le transport vers un site disponible, une liaison d'adsorption se forme entre l'adsorbat et l'adsorbant et la molécule devient immobile.

I.2.3.3. Types d'adsorption

L'adsorption implique l'existence d'attraction des solutés par le matériau adsorbant avec des énergies mises en jeu très variables. Selon (Edeline 1998), la nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention permettent de distinguer deux types d'adsorption :

a. Adsorption physique (la physisorption)

La physisorption résulte de la présence des forces intermoléculaires d'attraction faibles de type VAN DER WAALS agissant entre deux particules (Bergmann and Machado 2015). Ce type d'adsorption est rencontré généralement à des basses températures puisqu'il est faiblement énergétique (5 à 40 kJ/mol) (Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo et al. 2017). Les molécules du polluant peuvent couvrir toute la surface et s'accumuler rapidement sur plusieurs couches sans aucune altération chimique, résultant d'un phénomène rapide et réversible (Faust and Aly 2013).

b. Adsorption chimique (la chimisorption)

L'adsorption chimique est un processus mettant en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant, causant un changement de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées (Faust and Aly 2013). De plus, les molécules s'adsorbent sous forme d'une monocouche avec une chaleur d'adsorption relativement élevée (Lefort and Valette 2009) et une énergie d'adsorption comprise entre 40 et 800 kJ/mol (Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo et al. 2017). Les molécules adsorbées sont localisées sur des sites spécifiques et ne sont donc pas libres de migrer sur la surface (Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo et al. 2017), donnant lieu par conséquent à un phénomène lent et irréversible.

I.2.3.4. Facteurs influençant l'adsorption

Globalement, l'ingénierie du processus d'adsorption implique plusieurs facteurs qui doivent être analysés, étudiés et optimisés pour développer des stratégies du traitement de l'eau économiques et techniquement réalisables (Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo et al. 2017). Ces facteurs sont essentiellement la structure et la masse de l'adsorbant, la nature et la concentration de l'adsorbat, ainsi que les paramètres physiques (le pH, la température et le temps de contact).

a. La structure et la masse de l'adsorbant :

Les caractéristiques de l'adsorbant jouent un rôle important dans le processus d'adsorption, et sont représentées par la surface spécifique, le volume des pores et leurs distributions, les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant. De plus, il est nécessaire d'optimiser la quantité d'adsorbant pour éliminer le maximum du soluté.

b. Concentration de l'adsorbat :

Les adsorbants ont un nombre limité de sites d'adsorption devenant saturés à une certaine concentration en polluant (Deniz and Saygideger 2011). A des concentrations élevées, la force d'entraînement, due au gradient de concentration est plus forte, cela augmente la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant, et provoque une saturation du support et donc une quantité du polluant demeurant libre dans la solution, donnant un rendement d'élimination faible (Zhu, Fan et al. 2008). Cependant, les meilleurs rendements d'éliminations sont obtenus pour de faibles concentrations, dues à la grande disponibilité des sites actifs sur les surfaces adsorbantes.

c. Le pH :

Le pH de la solution est un paramètre très important dans le processus d'adsorption, en ce sens qu'il affecte à la fois les propriétés chimiques du soluté et les groupes fonctionnels de l'adsorbant (Huong, Lee et al. 2016). Lorsque le pH se situe dans une plage où la molécule est sous forme neutre, la capacité d'adsorption est relativement élevée. Cependant, pour les acides, lorsque le pH se situe dans une plage où l'espèce est ionisée, l'affinité pour l'eau (ou la solubilité aqueuse) augmente et la capacité d'adsorption diminue en conséquence. Pour les composés basiques qui passent de la forme cationique à la forme neutre, à mesure que le pH augmente, la tendance inverse est observée (Post, Atherholt et al. 2011). De cela, il résulte que les composés acides s'adsorbent à faible pH et les composés basiques à un pH plus élevé. Le changement de la valeur du pH entraîne aussi la dissociation des groupes fonctionnels sur les sites actifs de l'adsorbant (Srivastava, Swamy et al. 2006).

d. La température :

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant, la nature des molécules adsorbées et le mécanisme d'adsorption (chimisorption ou physisorption). L'augmentation de la température conduit d'une part à une augmentation des vitesses (notamment pour les étapes de diffusion), mais aussi à une désorption plus importante, ce qui se traduit globalement par une diminution des capacités d'adsorption (Post, Atherholt et al. 2011).

I.2.3.5. Les adsorbants

Pour développer un système d'adsorption adéquat, le choix de l'adsorbant est le premier aspect fondamental. Un bon adsorbant doit présenter les caractéristiques suivantes : faible coût, disponibilité, efficacité, surface et volume poreux élevés, stabilité mécanique, chimique et thermique, facilité de désorption et de réutilisation, cinétique rapide et, surtout, capacité d'adsorption élevée (Rodrigues 2015). Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants, naturels ou synthétiques et sous forme de granulés, poudre, d'extrudés ou tissu (Koller 2004). Les adsorbants industriels les plus utilisés pour le traitement des eaux sont le charbon actif, le gel de silice et la zéolite. Cependant, au cours des dernières années, plusieurs recherches se sont concentrées sur la préparation, la caractérisation et l'application d'adsorbants non conventionnels (Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo et al. 2017). De nombreux déchets agricoles et sous-produits industriels ont été utilisés comme supports d'adsorption, et sont appelés biosorbants. Ce sont des squelettes organiques qui désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, et dont les principaux sont la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines (Rao, Senthilkumar et al. 2012). Ces matériaux naturels assez abondants peuvent constituer des adsorbants moins coûteux, doivent être biodégradables et sans danger pour la santé humaine (Šćiban, Klašnja et al. 2009).

I.2.3.6. La cinétique d'adsorption

En ce qui concerne l'adsorption, la cinétique est représentée par l'évolution de la concentration du soluté en fonction du temps, et permet de déterminer les mécanismes de la réaction et le temps de séjour d'un adsorbat à l'interface solide/liquide (Rao, Senthilkumar et al. 2012). Les vitesses d'adsorption étant beaucoup plus faibles en phase liquide que gazeuse, cela se traduit par des délais assez importants pour atteindre l'équilibre d'adsorption (Duong 1998). La littérature fournit plusieurs modèles permettant d'examiner le mécanisme qui contrôle le processus d'adsorption. Parmi ces modèles, nous en distinguons trois les plus utilisés :

a. Modèle de pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre, établi par Lagergren, suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à l'écart entre la quantité adsorbée à l'instant t (q_t) et la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e), et la vitesse est déduite à partir de l'équation (1) suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

Où q_e et q_t (mg/g) sont les quantités adsorbées à l'équilibre et au temps t , respectivement, k_1 la constante de vitesse pour une adsorption du pseudo premier ordre (mg/g.min).

b. Modèle de pseudo second ordre

Le modèle de pseudo second ordre prend en considération la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et la fixation lente sur les sites faibles énergiquement. Dans ce cas la vitesse d'adsorption est exprimée par l'équation (2) suivante :

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Où k_2 (mg/g.min) est la constante de vitesse pour une adsorption du pseudo-second ordre.

c. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Weber et Morris ont proposé un modèle qui permet d'étudier l'existence d'une diffusion intra-particulaire décrit par l'équation (3) :

$$q_t = k_{\text{int}} t^{1/2} + C \quad (3)$$

Où C (mg/g) est l'interception de la droite avec l'axe des ordonnées, k_{int} la constante de vitesse de diffusion intra-particule (mg/g.min^{1/2}).

I.2.3.7. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption représentent la relation entre la quantité du soluté adsorbée par unité d'adsorbant (q_e) et la concentration du soluté restant dans la phase liquide (C_e) lors d'un équilibre dynamique à une température constante (Faust and Aly 2013). Ils peuvent être évalués en faisant varier les concentrations initiales en soluté tout en fixant les autres paramètres expérimentaux.

Les courbes et les paramètres d'isotherme permettent d'obtenir (Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo et al. 2017) :

- Des informations sur le mécanisme d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat ;
- La capacité d'adsorption maximale, indicateur de la qualité de l'adsorbant ;
- Des informations sur les aspects énergétiques, stérique et d'affinité ;
- Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption, tels que la variation standard de l'énergie libre de Gibbs (ΔG_0), la variation standard de l'enthalpie (ΔH_0) et la variation standard de l'entropie (ΔS_0).

a. Modèle de Freundlich (1906)

L'isotherme de Freundlich est le plus ancien modèle qui prend en compte l'hétérogénéité de la surface et la distribution exponentielle des sites et de leurs énergies (Faust and Aly 2013). Ce modèle repose sur quatre hypothèses (Adamson and Gast 1967) :

- Adsorption multicouche ;
- Distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption et de l'affinité ;
- Surface hétérogène ;
- Interaction possible entre les molécules adsorbées.

L'équation (4) de Freundlich se présente sous une forme logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Où K_F et n sont des constantes de Freundlich liées à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption, respectivement.

b. Modèle de Langmuir (1918)

Le modèle de Langmuir, également appelé modèle de monocouche, repose sur quatre hypothèses (Atkins and De Paula 2006):

- Adsorption monocouche ;
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents ;
- La surface est uniforme ;
- Aucune interaction entre deux molécules adsorbées sur des sites voisins.

L'équation (5) de Langmuir se présente sous une forme linéaire :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} k_L} \quad (5)$$

Où K_L est la constante de Langmuir (l/mg), q_{\max} est la capacité d'adsorption maximale (mg/g).

c. Modèle de Temkin (1940)

L'équation isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation de la saturation de l'adsorbant en raison des interactions, et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale.

L'équation (6) de Temkin ci dessous permet de tracer q_e en fonction de $\ln C_e$:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_t + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (6)$$

Où A_t est la constante de Temkin, R ($8.314 \text{ J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) la constante de gaz, T (K) est la température absolue, b (kJ.mol^{-1}) est l'énergie d'adsorption.

1.2.4. Coagulation- floculation

1.2.4.1. Définition

La coagulation-floculation est un procédé physico-chimique qui facilite l'agglomération des particules solides fines et tout particulièrement des colloïdes. Le processus comporte, en premier lieu, la déstabilisation des particules par neutralisation des charges, et en second lieu, l'agrégation des particules en floes sous agitation et sous l'action du mouvement brownien. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Le procédé de coagulation-floculation est largement appliquée pour traiter les eaux usées (Kakoi, Kaluli et al. 2017), en raison de son efficacité dans l'élimination des impuretés, y compris la couleur, la turbidité, la matière organique, les huiles et les particules en suspension (Deng, Peng et al. 2020).

1.2.4.2. Mécanisme de coagulation-floculation

L'élimination de la pollution par coagulation-floculation se fait en trois étapes, représentées sur la figure (3) ci-dessous :

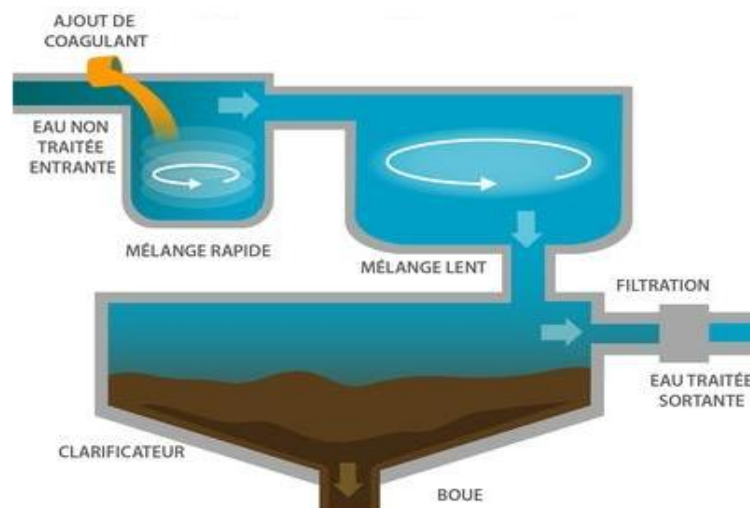


Figure 3. Les étapes de traitement par coagulation-floculation (Kettab, Nakib et al. 2021).

a. La coagulation :

Les colloïdes sont des particules impossibles à décanter naturellement car étant de même signe négatif elles se repoussent et empêchent l'agrégation. Ils sont classés en deux groupes (Rodier, Legube et al. 2016):

- Les colloïdes hydrophiles : ils proviennent de substances solubles présentant une affinité pour l'eau, et adsorbent une couche d'eau liée protectrice. Dans ce groupe, se trouvent les protéines, les carbohydrates, et d'une façon générale les produits organiques.

- Les colloïdes hydrophobes : généralement plus gros que les précédents, ils n'ont pas de couche protectrice. Ce sont généralement des produits minéraux et proviennent de substances peu ou pas solubles tels que les métaux, leurs oxydes et leurs hydroxydes.

L'existence des systèmes colloïdaux dépend de l'interaction entre deux particules. Elle met en jeu deux forces contraires (Monod 1989) :

- Force d'attraction de VAN DER VAALS : liée à la structure et à la forme des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu (E_A).

- Force de répulsion électrostatique : liée aux charges superficielles des colloïdes (E_B).

La stabilité d'une suspension colloïdale dépend du bilan des forces d'attraction et de répulsion, dont le niveau énergétique est donné par : $E = E_A + E_B$.

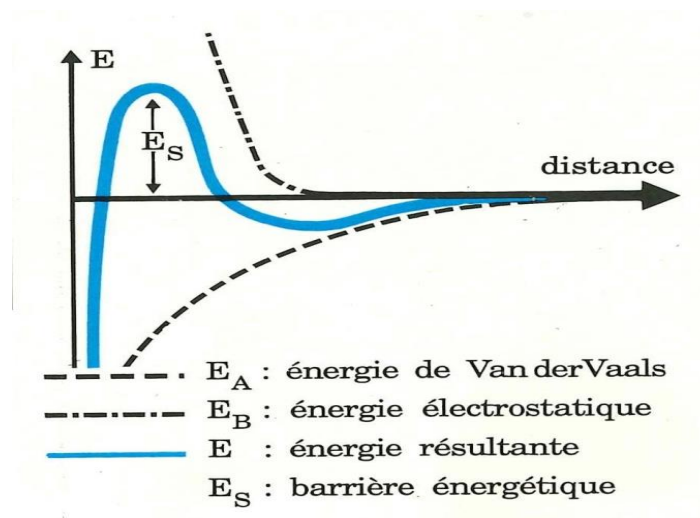


Figure 4. Stabilité d'une suspension colloïdale (Monod 1989).

Pour déstabiliser la suspension, il faut franchir la barrière énergétique E_S et favoriser l'agglomération des colloïdes. Pour cela, il faut diminuer les forces de répulsion électrostatique par coagulation consistant à neutraliser les charges négatives sur les solutés par ajout de coagulant, en veillant à ce que le mélange soit rapide pour ne pas entraîner un surdosage local ou une restabilisation de certaines particules (Ding, Zhao et al. 2019).

Durant cette phase, les ions positifs se complexent avec les particules dispersés, réduisent la charge négative et rendent les molécules moins solubles et plus hydrophobes, et donc plus susceptibles de s'agréger (Loganathan, Gradzielski et al. 2020). Divers théories expliquent ce phénomène (Monod 1989) :

- Théorie de HELMHOLTZ : une couche d'ions positifs recouvre intégralement la surface du colloïde et assure la neutralité de l'ensemble (couche adhérente).
- Théorie de GOUY-CHAPMAN : la couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde, la neutralité étant obtenue à une plus grande distance (couche diffuse).
- Théorie de STERN : rassemble les deux précédentes et considère la formation d'une double couche dont une première est adhérente au colloïde et où le potentiel y décroît rapidement, la seconde est plus diffuse, avec une diminution plus lente du potentiel.

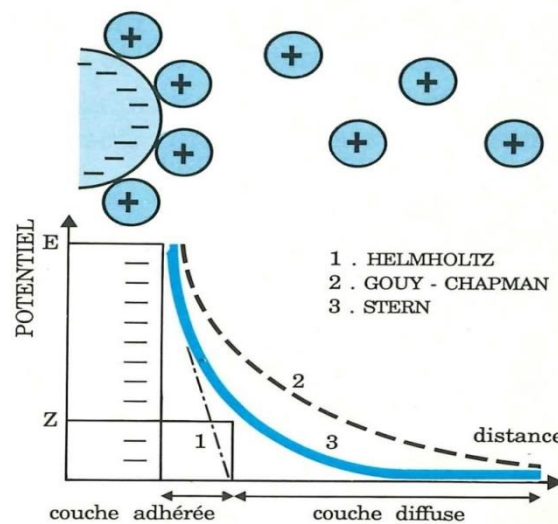


Figure 5. Théorie de la double couche (Monod 1989).

D'après la figure 5, le colloïde se caractérise par deux potentiels :

E : Potentiel à la surface du colloïde ou potentiel thermodynamique.

Z : Potentiel à la surface du plan de cisaillement ou potentiel électrocinétique.

Ce potentiel Z, appelé aussi potentiel Zêta, régit le déplacement des colloïdes et leur interaction mutuelle. C'est lorsqu'une particule est soumise à un champ électrique qu'elle atteint presque instantanément une vitesse telle qu'un équilibre s'établit entre la force électrique d'attraction et la force de frottement due à la viscosité du milieu. Dans la théorie de la double couche, la coagulation est l'annulation du potentiel Zêta.

Les énergies de liaisons covalentes étant de 20 à 50 fois supérieures aux énergies électrostatiques, une théorie chimique a été également introduite pour interpréter la déstabilisation des suspensions colloïdales. Ce modèle considère que la charge primaire d'une particule colloïdale est due à l'ionisation directe des groupements chimiques présents à sa surface (hydroxyles, carboxyles, phosphates, sulfates, etc.). La déstabilisation se réalise par réaction covalente entre ces groupes et les ions métalliques polyvalents des coagulants. Cette théorie montre que la précipitation simultanée d'hydroxydes métalliques et le pontage interarticulaire sont des phénomènes importants dans la coagulation.

b. La floculation :

C'est l'agglomération des colloïdes déchargés par une agitation lente qui dure 20 à 45 minutes (Kumar and Awasthi 2009). Les collisions des particules provoquent leur liaison et produisent des floes plus gros (Mathew and Krishnamurthy 2014). Ce processus peut être rendu plus efficace par l'ajout de polymères organiques (floculants), qui aident à renforcer les floes et améliorer ensuite la vitesse de sédimentation (Prakash, Sockan et al. 2014).

c. La sédimentation :

C'est la séparation des floes du liquide surnageant, elle se fait plus fréquemment par décantation gravitaire, bien que la centrifugation soit parfois nécessaire en fonction de la qualité de l'eau brute ou des exigences de sortie de système du traitement (Renault, Sancey et al. 2009).

1.2.4.3. Les coagulants

Les coagulants sont minéraux ou organiques, toujours cationiques à forte densité de charge, de faible poids moléculaire et sous forme liquide essentiellement (Baudin, Rodrigues et al. 2005). Ils sont le plus souvent des sels de métal trivalent (fer, aluminium) qui apportent beaucoup d'ions positifs (cations), notamment le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) et le chlorure ferrique (FeCl_3) (Yin 2010). A l'heure actuelle, le sulfate d'aluminium est largement utilisé dans le traitement des eaux, en raison de sa grande efficacité et son faible coût.

Les coagulants permettent la réduction de la charge électrostatique, la compression de la couche diffuse, l'hydrolyse des cations trivalents avec formation et précipitation des espèces poly-hydroxylées.

1.2.4.4. Les flocculants

Pour une meilleure efficacité du traitement, des flocculants de même charge que les particules à flocculer peuvent être utilisés. Ce sont des produits polymériques sous forme de poudre et de granulés à l'état sec, ou liquide plus ou moins concentrés (BOEGLIN 2002). Selon (Bechac, Boutin et al. 1987), les flocculants augmentent la concentration, et de là, le nombre de chocs entre les particules, et influencent ainsi la vitesse de la réaction (flocculation rapide) et la qualité des floccs (plus volumineux et plus cohérents). Ils sont utilisés à faible dose (0.5 à 2 g/m³) pour parfaire la coagulation initiale des colloïdes assurée par les coagulants (Boeglin 1997).

1.2.4.5. Facteurs influençant la coagulation-flocculation

Le mécanisme de coagulation-flocculation et l'efficacité du traitement dépendent dans une large mesure des conditions opératoires, notamment le pH de la solution, la température et la dose du coagulant.

a. Le pH :

Le pH est le facteur le plus important à prendre en considération au moment de la coagulation car il affecte la réaction d'hydrolyse et de polymérisation (Zhao, Zhou et al. 2021), déterminant la présence des espèces efficaces pour la déstabilisation rapide des colloïdes (Xu, Gao et al. 2010). En effet, les coagulants forment plusieurs produits en fonction du pH de la solution, en ce sens qu'à pH acide, les ions aluminium sont les principales espèces présentes (Zhao, Yang et al. 2016). L'augmentation du pH jusqu'à la neutralité provoque l'apparition des produits d'hydrolyse polynucléaires chargés positivement, ce qui annule la charge à la surface des colloïdes (Zhao, Zhou et al. 2021). Cependant, à pH très élevé, les ions hydroxydes (OH⁻) augmentent la charge négative du système, ce qui détériore les performances de coagulation (Duan and Gregory 2003).

L'efficacité de procédé de coagulation ne se produit qu'à un niveau de pH idéal avec un nombre adéquat d'espèces, crucial pour la déstabilisation rapide des colloïdes (Xu, Gao et al. 2010). Lorsque la coagulation se produit hors de cette plage optimale, il faut soit augmenter la dose du coagulant, soit se contenter d'une eau de moins bonne qualité (Desjardins 1997). De ce fait, l'ajustement du pH de l'eau à traiter est une stratégie couramment utilisée pour améliorer les performances de coagulation (Tian and Zhao 2021).

b. La température :

La température a un impact direct sur la taille, la résistance et la décantation des floes. En effet, une température très basse entraîne une augmentation de la viscosité de l'eau, diminue les mouvements de collisions et donc ralentit la formation et la décantation des floes (Zhou, Yang et al. 2012). Tandis qu'à des températures très élevées, les forces répulsives entre les particules augmentent, les forces attractives restant les mêmes, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de sédimentation (Lau 1994).

c. La dose du coagulant :

Un dosage optimal doit être déterminé pour atteindre la plus grande efficacité. Une faible dose ne suffit pas à déstabiliser toutes les particules colloïdales, néanmoins un excès du coagulant entraîne une restabilisation des particules et peut causer une pollution secondaire en augmentant la charge organique, la turbidité et le volume de boue, ce qui entraîne une augmentation des coûts du traitement (Owodunni and Ismail 2021) et une réduction de l'efficacité du processus de coagulation.

Chapitre 3 : La réutilisation des eaux usées épurées

I.3.1. Introduction

La récupération et la réutilisation de l'eau usée est une solution alternative pour combler le déficit en eau, préserver la ressource naturelle en assurant une conformité aux règlements relatifs aux rejets des eaux usées, en vue de la protection de l'environnement et de la santé publique.

Le recyclage des eaux usées est en pleine extension depuis quelques décennies, particulièrement dans les pays arides et semi-aride où le manque de ressources en eau est plus problématique.

I.3.2. Domaines de réutilisation

Selon (Ecosse 2001), deux grandes classes de réutilisation peuvent être définies en fonction des exigences de qualité des consommateurs :

- Les usages potables, nécessitant un traitement avancé et une étude des risques sanitaires pour garantir une eau de très bonne qualité.
- Les usages non potables dans les secteurs agricole, industriel et urbain.

a. Usage urbain

Les utilisations possibles d'eaux épurées en zone urbaine sont extrêmement nombreuses, et concernent l'arrosage des parcs, des terrains de sport, et des terrains de golf, les réservoirs anti-incendie, le lavage des rues, l'approvisionnement de fontaines décoratives, etc. L'eau de moindre qualité peut être utilisée dans les endroits où l'accès est contrôlé, tandis que les zones non contrôlées (parcs, cours d'école, etc.), doivent bénéficier d'une eau de meilleure qualité en raison de l'exposition accrue des usages (Exall 2004). A cet égard, les normes qui régissent la qualité des eaux usées destinées à de tels usages sont très sévères et voisines de celles en vigueur pour l'eau potable (OMS, 2006).

b. Usage industriel

L'eau constitue souvent un élément essentiel à la production industrielle. Dans un contexte de raréfaction de la ressource, de nombreuses entreprises cherchent à développer le recyclage de leurs propres eaux usées (recyclage interne) afin d'économiser les ressources et diminuer leurs rejets.

Cette pratique de la réutilisation des eaux usées est désormais une réalité technique et économique. Pour certains pays et types d'industries, l'eau recyclée fournit 85 % des besoins globaux en eau. La qualité de l'eau réutilisée dans ce domaine est réglementée et dépend du type d'application ou production industrielle, du système de traitement et du critère de qualité exigé par chaque secteur industriel (Exall 2004).

c. Usage agricole

La majorité des projets de réutilisation des eaux usées concerne l'agriculture puisque c'est le secteur le plus consommateur d'eau. Cette réutilisation est une pratique qui suscite de plus en plus d'intérêt en raison de la demande croissante en eau pour l'irrigation.

De plus en plus de travaux de recherche sont effectués dans le domaine des impacts environnementaux des eaux usées traitées en comparaison des eaux conventionnelles. Une telle recherche produit des résultats qui, à long terme, permettent d'opter pour les meilleures pratiques agricoles assurant des rendements acceptables et maîtrisant les qualités de l'environnement.

I.3.3. Utilisation des eaux usées épurées en agriculture

I.3.3.1. Introduction

Pendant des siècles, les eaux usées ont été mal utilisées en agriculture, ce qui a présenté un potentiel risques pour la santé publique et l'environnement. Dans le contexte du développement scientifique et face à une crise de l'eau croissante, la réutilisation des eaux usées mérite d'être envisagée car cette pratique contribue à réduire la pression d'utilisation de l'eau et modérer la pollution de l'eau. Ce qui nécessite toutefois une gestion diligente des risques en respectant les conditions de sécurité et de réglementation, avec un traitement adéquat et un usage approprié.

I.3.3.2. Conditions de l'usage des eaux usées épurées

Plusieurs études ont montré que si le traitement est suffisant, les risques présentés par l'utilisation des eaux usées épurées sont acceptables. Cependant, la réutilisation de ces eaux doit être encadrée par une réglementation stricte pour garantir la qualité de l'eau et la sécurité sanitaire. Ainsi, la connaissance de la qualité physico-chimique de ces eaux usées est fondamentale afin de prévoir les éventuels impacts sur le milieu récepteur (Toze 2006). En effet, elles peuvent contenir des polluants chimiques très difficiles à traiter, ce qui confère une large préférence des eaux domestiques pour la réutilisation en agriculture.

En plus, des instructions de réutilisation sont fixées pour éviter les risques sanitaires et environnementaux tels que l'interdiction d'irriguer les cultures maraîchères dont les produits sont consommés crus, ne pas utiliser la technique d'irrigation par aspersion, arrêter les irrigations bien avant les cueillettes (environ deux semaines), éviter de ramasser les fruits tombés sur le sol et utiliser une main d'œuvre qualifiée (annexe 4).

I.3.3.3. Avantages de la réutilisation

La principale motivation ayant conduit plusieurs pays à se lancer dans des projets de réutilisation agricole des eaux usées épurées est leur recyclage dans le but d'éviter la surexploitation des eaux de surface et les ressources souterraines, ce qui permet de palier aux manques d'eau, satisfaire les besoins en eau des cultures, assurer une bonne production agricole, augmenter les rendements et, par conséquent, contribuer à la sécurité alimentaire.

La réutilisation permet d'éviter, ou du moins, de diminuer la quantité des rejets directs d'eaux usées dans les milieux récepteurs. Cette pratique s'accompagne généralement aussi d'une meilleure maîtrise de l'assainissement, et donc, de rejets moins polluants (Veolia 2006) car une baisse quantitative et qualitative des rejets se traduit entre autre par l'eutrophisation des cours d'eau (Toze 2006). De ce fait, la réutilisation des eaux usées épurées s'avère être un formidable procédé d'économie circulaire, car elle permet d'économiser les ressources en amont et de diminuer le volume des rejets dans la nature.

La réutilisation des eaux usées épurées pour l'irrigation permet de bénéficier de leur apport en éléments fertilisants pour répondre aux besoins des cultures et améliorer les rendements (Braatz and Kandiah 1996), et diminuer ainsi l'utilisation d'engrais chimiques et leur production (Exall 2004).

De point de vue économique, la réutilisation des eaux usées épurées à des coûts limités par rapport aux autres techniques développées pour procurer de l'eau douce, tels que l'approvisionnement en eaux souterraines profondes, la réalisation des ouvrages de stockage des eaux superficielles et le dessalement de l'eau de mer (Veolia 2006).

I.3.3.4. Risques liés à la réutilisation

Les eaux usées traitées peuvent causer à long terme des effets négatifs sur l'environnement et la santé humaine par le biais de l'introduction dans les écosystèmes (sol, eau, plante) de produits chimiques néfastes, ainsi que la propagation de microorganismes pathogènes. Elles peuvent affecter la fertilité des sols et diminuer leur productivité, et ce à travers la salinisation et l'accumulation des éléments toxiques.

I.3.3.5. La réutilisation en Algérie

L'Algérie à l'instar d'un grand nombre de pays du bassin méditerranéen accuse un déficit hydrique très important. La situation du pays se caractérise par une forte croissance démographique et une augmentation de la demande en eau, alors que les ressources hydriques se raréfient d'une manière permanente. En revanche, la production des eaux usées s'accroît et leur réutilisation présente un axe principal de la stratégie du ministère des ressources en eau. Cette stratégie date des années 90, elle est basée sur la protection de la ressource hydrique et la réutilisation des eaux usées épurées, notamment à des fins agricoles. Différents programmes de réalisation et de réhabilitation des stations du traitement destinés à la REUE ont été mis en place. En 2001, l'Office National d'Assainissement (ONA) a été créé pour assurer l'exploitation, la maintenance, le renouvellement, l'extension et la construction de tout ouvrage destiné à l'assainissement des agglomérations (les infrastructures d'assainissement) et surtout, les réseaux de collecte des eaux usées, les stations de relevage et les stations d'épuration.

L'ONA exploite actuellement 214 stations d'épuration des eaux usées contre 10 stations seulement en 2000 (Benaziza, Snoussi et al. 2023). Selon l'article de presse publié par Algérie-eco (AE 2023), un ambitieux programme d'investissement est réalisé en Algérie pour l'extension du parc des stations d'épuration existants. Ce parc atteindra à l'horizon 2030 une capacité de traitement estimée à 2 milliards de m³, cet apport hydrique sera mis à la disposition du secteur agricole pour une réutilisation non restrictive en agriculture, qui pourra couvrir les besoins d'irrigation d'une superficie agricole utile de 160 000 ha.

Cependant la pratique de la REUE doit respecter impérativement les règles et les normes définies par la législation en vigueur propre au pays. En Algérie, le décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993 et décret exécutif n°06-141 du 19 avril 2006 fixent les normes spécifiques à la réutilisation des eaux usées en agriculture, ainsi le décret exécutif n° 07-149 du 20 mai 2007 et l'arrêté interministériel du 2 janvier 2012 présentent la modalité de réutilisation des eaux usées, la liste des cultures et les conditions de leur irrigation par les eaux usées épurées (Benaziza, Snoussi et al. 2023). Le respect des normes définies par cette législation et la sensibilisation publique sont des conditions préalables nécessaires pour renforcer l'acceptation sociale de la réutilisation des eaux usées.

Patrie II : Matériels et Méthodes

II.1. Introduction

L'utilisation des déchets agricoles revêt une importance dans le domaine du traitement des eaux usées, essentiellement en conditions de ressources en eau limitées. C'est dans cette optique que s'inscrit notre étude qui repose sur la valorisation des sous produits agricoles pour la rétention de la matière organique après avoir subi à une activation chimique et thermique. Un plan factoriel complet à deux niveaux a été appliqué pour optimiser le procédé de traitement et quantifier les effets de divers paramètres, les conditions optimales ayant été appliquées sur un rejet urbain. L'eau usée épurée au laboratoire par cette technique a été utilisée en irrigation sur une culture de haricot vert (*Phaseolus vulgaris L.*)

Les matériels et les techniques utilisés dans la préparation des biomatériaux ainsi que les traitements et analyses des eaux effectuées seront présentées ci-après.

II.2. Généralités sur les biomatériaux utilisés

II.2.1. Le gland

Le gland est le fruit du chêne liège (*Quercus suber L.*) de la famille des fagacées. Dans les pays du Maghreb, le gland est connu sous le nom arabe *belot*. Sur le plan botanique, le gland est un akène, c'est-à-dire un fruit sec indéhiscent ne contenant qu'une seule graine. Il est enveloppé partiellement à sa base par une cupule. Le chêne est originaire de sud-ouest de l'Europe et du nord-ouest de l'Afrique, le chêne-liège a été naturalisé dans les régions à climat Méditerranéen.

Une forêt de chêne-liège s'appelle une subéraie. Selon l'Institut Méditerranéen du Liège, la subéraie mondiale totaliserait environ 2 687 000 hectares répartis sur sept pays, dont l'Algérie occupe la quatrième place avec 410 000 hectares.

Compte tenu de sa bonne résistance aux incendies, le chêne est utilisé pour les reboisements artificiels, son bois dense, très dur est un excellent bois de chauffage ou de menuiserie.

La graine du gland contient beaucoup de réserves, ce qui en fait un aliment très énergétique consommé par l'homme et de nombreux animaux et est utilisée pour extraire la farine.



Figure 6. Le chêne liège (a) et les écorces de glands utilisées (b).

II.2.2. Le figuier de Barbarie

Le figuier de Barbarie (*Opuntia ficus-indica*) est une espèce de la famille des Cactées, originaire d'Amérique centrale, il a été introduit dans d'autres pays, notamment le bassin Méditerranéen et les pays Africains. Le cactus se reconnaît à ses raquettes arrondies, plates, épineuse, charnues, et à son fruit comestible du nom de figue de Barbarie. Les raquettes qui composent les tiges sont vert grisâtres et s'épaississent en vieillissant et en devenant ligneuses comme le tronc.

Le figuier de Barbarie est cultivé principalement pour l'alimentation humaine (fruits) et l'usage fourrager (fruits et raquettes). Les fleurs et les pépins du fruit sont utilisés dans la production des huiles utilisées en cosmétique. Concernant l'usage agricole, le figuier de Barbarie est utilisé comme barrière contre les feux et l'érosion.



Figure 7. Arbre de figuier de Barbarie (a) et les raquettes utilisées (b).

II.2.3. Le cyprès

Le cyprès (*Cupressus sempervirens*) est un arbre conifère de la famille des Cupressacées et est originaire d'Europe orientale, nord d'Afrique, Moyen-Orient, l'Himalaya et la Chine.

Il présente un tronc fuselé et des feuilles en forme d'aiguilles pointues, son fruit est sous forme de cône, « le noix de cyprès ».

Les espèces de cyprès sont couramment cultivées comme plantes d'ornement dans les parcs et jardins, elles sont également utilisées pour constituer des brise-vent tandis que certaines espèces sont appréciées pour leur bois.



Figure 8. Le cyprès (a) et les noix de cyprès utilisés (b).

II.2.4. L'eucalyptus

L'Eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) de la famille des Myrtacées, est un arbre originaire d'Australie. Ces espèces sont plantées en Afrique du nord, notamment au Maroc, en Algérie, en Tunisie et en Libye.

L'Eucalyptus donne un bois solide. Il est utilisé pour fabriquer de la pâte à papier, des poteaux électriques et meubles ou sert de bois de chauffage. Ses feuilles allongées sont utilisées en infusion et en huile essentielle, l'Eucalyptus figure aussi parmi les plantes médicinales de la pharmacopée.



Figure 9. L'Eucalyptus (a) et les écorces utilisées (b).

II.3. Préparation des biomatériaux

Les sous-produits agricoles utilisés pour la préparation du biosorbant ont été lavés plusieurs fois à l'eau de robinet pour éliminer les impuretés puis rincés à l'eau distillée avant d'être séchés à l'étuve à une température de 105 °C pendant 24 heures. Après lavage et séchage, le biomatériau a été broyé à l'aide d'un broyeur électrique pour obtenir des grains homogènes de petites tailles.

Ainsi, dix (10) grammes de matériau obtenu ont été immergés dans 100 ml de solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) de concentration 40% avec un rapport de proportion de 1/10 (poids/volume) et maintenus à 105°C pendant 2 h. Les matériaux traités à l'acide ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée (jusqu'à pH constant), puis séchés à 105°C pendant 24 h. Les échantillons obtenus ont été ensuite calcinés à 500°C pendant 2 h, broyés puis tamisés à un diamètre $\leq 500\mu m$ (Bouchareb, Hank et al. 2019).

II.4. Caractérisation du biosorbant

Afin de caractériser le biosorbant obtenu, deux techniques ont été utilisées :

- Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) ;
- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

II.4.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique permet d'étudier l'état de surface du matériau brut et activé par observation directe des diagrammes (images) et déduction du degré de rugosité de la surface, et ce afin de juger de la fiabilité de l'activation.

II.4.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette deuxième technique, jugée la plus fiable pour analyser les propriétés structurales chimiques des matériaux naturels (Lopes, Limirio et al. 2018). Les spectres FTIR sont utiles pour identifier les groupes fonctionnels dans une molécule car chaque liaison chimique spécifique a souvent une bande d'absorption d'énergie unique et peut donner des informations sur la structure (Zhou, Zhang et al. 2005).

II.5. Les échantillons d'eau

Dans une première étape et afin de tester sa fiabilité, le procédé du traitement utilisé a été appliqué à une eau synthétique pour être ensuite utilisé dans le traitement des eaux usées issues d'une station d'épuration.

II.5.1. Eau synthétique

Trois composés phénoliques ont été choisis pour cette étude en fonction de leur structure chimique : Phénol (PHL), Acide Gallique (AG) et les Substances Humiques (SH).

Ces trois composés ont été choisis pour comparer la variation de la performance du traitement avec différentes structures chimiques, et ainsi prouver le rôle du nombre de groupes fonctionnels carboxyliques et d'hydroxyle sur l'efficacité d'élimination. Les tableaux 1 et 2 illustrent les caractéristiques des composés organiques utilisés.

Tableau 1. Caractéristiques physicochimiques du phénol et de l'acide gallique.

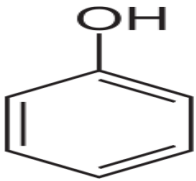
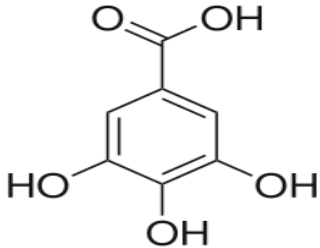
Composé organique	Phénol	Acide gallique
Formule	C_6H_5OH	$C_6H_2(OH)_3COOH$
Masse molaire (g/mol)	94.11	170.12
Masse volumique (g/cm ³)	1.07	1.7
Hydro-solubilité (g/l, 20°C)	90	11.9
Structure chimique		

Tableau 2. Caractéristiques physicochimiques des substances humiques.

Matières organiques totales	85%	Magnésium	0.29%
Extrait humique totale	80%	Fer	0.3%
Acide humique	65%	K ₂ O	8%
Acide fulvique	15%	H ₂ O	15% max
Calcium	1.3%	Hydro-solubilité	100%

II.5.2. Eau usée

Une fois franchi l'étape de la validation du procédé, les conditions optimales du traitement obtenues sont alors appliquées aux rejets urbains.

Les échantillons d'eaux usées ont été fournis par les services de la station d'épuration « STEP Boumerdes », juste après le prétraitement. Ces échantillons d'eau ont été transportés au laboratoire dans une glacière à 4°C, puis conservés à la même température.

La station d'épuration de Boumerdes a été mise en service en 2001, elle traite les eaux usées d'origine urbaine (provenant essentiellement des activités domestiques), par le procédé des boues actives à faible charge avec prétraitement, traitement biologique, clarification pour la filière eau, et épaissement, déshydratation mécanique pour la filière boue.

La station est implantée à proximité de l'Oued Tatareg (commune de Boumerdes) sur 3.5 ha pour une capacité maximale de traitement de 75 000 Equivalent Habitant et est gérée par l'Office National d'Assainissement (ONA).

La figure 10 ci-dessous montre le point de prélèvement des échantillons d'eau usée.



Figure 10. Point de prélèvement des eaux usées (Station ONA, Boumerdes).

II.6. Les procédés du traitement

II.6.1. L'adsorption

Des essais d'adsorption ont été réalisés dans un système en batch pour l'élimination des trois polluants (Phénol, acide gallique et substances humiques) à partir d'une eau polluée synthétique.

Cette technique consiste à mélanger un volume de 500 ml de solution avec une masse déterminée de biosorbant. Le mélange obtenu est ensuite agité à 150 tr/min à température ambiante pendant 4 h pour atteindre l'équilibre. Des prélèvements sont effectués à des intervalles du temps prédéterminés, pour être ensuite filtrés par un filtre à seringue (0,45 μm) pour la détermination de la concentration résiduaire.

Le dispositif expérimental d'adsorption est présenté dans la figure 11.

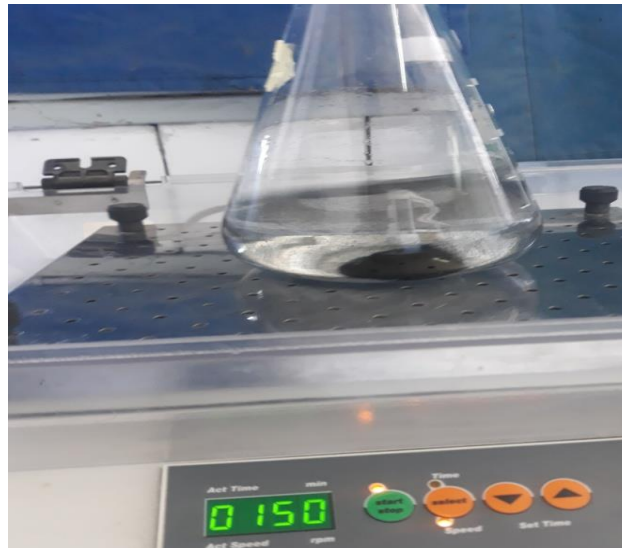


Figure 11. Dispositif expérimental d'adsorption.

La capacité d'adsorption est définie par la quantité adsorbée " q (mg/g)" calculée à l'aide de la formule (7) suivante :

$$q = (C_o - C_t) \frac{V}{m} \quad (7)$$

Où C_o et C_t (mg/l) sont les concentrations initiale et à l'instant t , respectivement, V (L) est le volume de la solution, et m (g) est la masse de l'adsorbant.

II.6.2. La coagulation-floculation

Des essais de coagulation ont été réalisés au Jar-test avec une série de béchers contenant chacun un volume de 500 ml de solution enrichie en composé organique et en coagulant (sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$)). A température ambiante ces solutions sont soumises pendant 3 min à une agitation rapide de 200 trs/min puis réduite à 60 trs/min pour une durée d'une demi-heure. Après une décantation de 30 minutes, le surnageant est récupéré et filtré par un filtre à seringue de porosité $0,45 \mu\text{m}$ pour servir ensuite à déterminer la concentration résiduaire.

Le dispositif expérimental de la coagulation est présenté dans la figure 12.

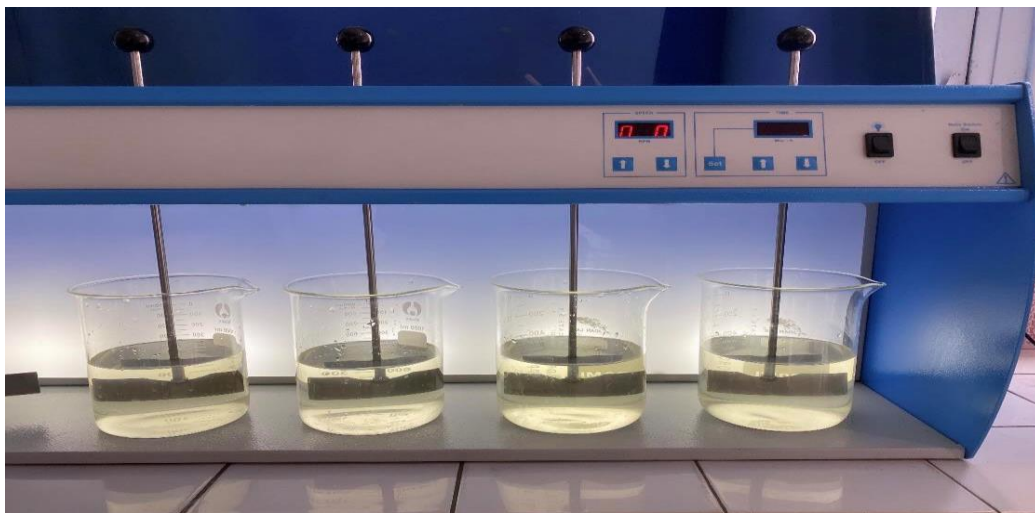


Figure 12. Dispositif expérimental de la coagulation-floculation.

L'efficacité du traitement par coagulation a été étudié en se basant sur la variation du pourcentage d'élimination ($R\%$) calculé par la formule (8) suivante :

$$R(\%) = \left(\frac{C_o - C_f}{C_o} \right) \times 100 \quad (8)$$

Où C_o et C_f (mg/l) sont les concentrations initiale et finale, respectivement.

II.7. Analyses de l'eau

Les concentrations des polluants avant et après traitement ont été déterminées par mesure de l'absorbance sur un spectrophotomètre UV visible SHIMADZU UVmini-1240, à des longueurs d'onde de 254 nm pour l'acide gallique et les substances humiques et de 510 nm pour le phénol. Les concentrations du polluant ont été déterminées à partir des courbes d'étalonnage correspondantes exprimant la relation entre la concentration (mg/l) et la densité optique obtenues à l'aide de la régression linéaire (Annexe 1).

Les analyses de qualité, réalisées pour caractériser l'eau usée brute et l'eau usée épurée, ont porté sur les éléments suivants : pH, Conductivité Electrique (CE), SAR, DBO₅, DCO, Azote et métaux lourds.

Les méthodes d'analyse des paramètres de qualité des eaux peuvent être résumées comme suit :

- pH : mesuré par un pH-mètre classique ;
- CE : mesurée par conductimètre ;
- SAR : déterminé à partir des concentrations en sodium, calcium et magnésium issues de la spectrophotométrie atomique ;
- DBO₅ : méthode basée sur la mesure de la quantité d'oxygène consommée selon la norme NF T90-103 ;
- DCO : mesuré par les postes de minéralisation DCO selon la norme NF T90-101 ;
- Azote (NO₃-N) : dosage à flux continu à l'aide d'un auto analyseur ;
- Métaux lourds : déterminés à l'aide de la méthode à spectrométrie à flamme.

II.8. Optimisation de procédé du traitement

Afin de maximiser le rendement d'un procédé, il est utile d'optimiser les conditions opératoires. Pour ce faire, deux méthodes peuvent être utilisées :

- Optimisation paramétrique dite classique ;
- Optimisation par plan d'expérience.

L'étude paramétrique est la première étape de toute expérimentation, et consiste à fixer le niveau de toutes les variables et observer les variations d'un seul paramètre. Cette méthode ignore les conséquences des interactions des divers paramètres sur l'expérience, ce qui oblige l'expérimentateur à réaliser un nombre considérable d'essais.

Pour éviter ce problème, il est préférable d'adopter la méthode des plans d'expériences qui repose sur des bases statistiques permettant d'obtenir un maximum de renseignement avec un minimum d'essais à réaliser.

II.8.1. Principe des plans d'expériences

Un plan d'expériences est une stratégie optimale permettant de planifier au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles, et de fournir le meilleur protocole expérimental pour modéliser ou prédire une réponse en fonction des facteurs de variabilité selon un modèle présumé (Goupy 2006).

Le principe des plans d'expériences consiste à ne pas étudier tous les points expérimentaux possibles, ils permettent d'une part de varier tous les paramètres à la fois et établir un plan apportant le maximum de précision dans les résultats avec un minimum d'expériences à réaliser, et d'autre part de détecter les interactions entre les facteurs et déterminer un réglage optimal par rapport à la réponse prédite.

Le point fort de l'utilisation des plans d'expériences est donc de minimiser le plus possible de nombre d'expériences à mener sans sacrifier la fiabilité des résultats, en suivant la démarche expérimentale suivante :

- Recueillir toutes les informations concernant le processus étudié ;
- Planifier la liste des essais expérimentaux ;
- Expérimentations et collecte des données ;
- Analyser et modéliser les données ;
- Optimiser le modèle.

II.8.2. Terminologie

La méthode des plans d'expériences permet de comprendre comment réagit un système en fonction des facteurs susceptibles de le modifier. Pour visualiser cette évolution, l'expérimentateur mesure une réponse et va ensuite essayer d'établir des relations de cause à effet entre les réponses et les facteurs. Pour cela, quelques termes utilisés sont définis comme suit :

- La réponse (Y) : est la valeur mesurée ou observée à chaque essai, cette grandeur est le plus souvent mesurable mais elle peut également être qualitative.
- Les facteurs (X_i) : sont les variables que l'on désire étudier et qui sont supposées avoir une influence sur le système. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau. Pour étudier l'influence d'un facteur donné, ses variations sont généralement limitées entre deux bornes, nous désignons le niveau bas par le signe (-1) et niveau haut par le signe (+1).
- Effet d'un facteur : l'effet d'un facteur X correspond à la variation de la réponse Y lorsque X passe d'une valeur au niveau -1 à une autre valeur au niveau +1. Graphiquement, plus l'inclinaison est forte, plus l'effet est important.
- Interaction : c'est lorsque l'effet d'un facteur dépend de la valeur d'un autre facteur. Sur le diagramme des interactions plus les droites s'écartent de la parallèle, plus le degré d'interaction est élevé.

II.8.3. Types des plans d'expériences

Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur, nous trouvons :

- Plans factoriels complets ;
- Plans centrés composites ;
- Plan fractionnels ;
- Plans mélanges.

Selon (Dagnelie 2000), le choix d'un plan d'expérience dépend de la nature des questions à traiter, du degré de généralité recherché pour les conclusions et des ressources disponibles (matériau expérimental, personnel, contraintes de temps).

Dans notre étude, nous avons opté pour le plan factoriel complet à deux niveaux. Ce sont des plans qui se basent généralement sur des modèles mathématiques linéaires de premier degré par rapport à chaque facteur. Ils peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continues et pour les variables discrètes (Goupy 2006). Ce sont les plus simples à réaliser, ils possèdent un nombre de niveaux limité à deux pour l'ensemble des combinaisons de k facteurs. Ainsi le nombre d'expériences à réaliser (N) est égale à 2^k , et les données sont codées suivant une approche matricielle.

La méthode des plans factoriels repose essentiellement sur la création et l'exploitation d'un modèle mathématique sous forme d'un polynôme construit à partir des effets des facteurs et les interactions entre ces facteurs. Le modèle mathématique est donné par l'équation (9) suivante :

$$Y = a_o + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ijk} X_i X_j X_k + \dots \quad (9)$$

Où Y est la fonction de réponse, a_0 est la constante du modèle, a_i est l'effet principal d'un facteur, a_{ij} et a_{ijk} sont les effets d'interaction.

Le logiciel JMP8 a été utilisé pour l'analyse statistique des résultats expérimentaux. Ce logiciel offre des fonctionnalités de pointe pour la création de plans d'expériences, il permet d'effectuer tous les tests de validation des modèles (coefficients de détermination, test de STUDENT et l'analyse de variance ANOVA) et de déterminer les conditions optimales pour une réponse optimale par la fonction de désirabilité.

II.9. Etude expérimentale des effets des eaux usées épurées en irrigation

Les qualités des eaux obtenues à l'issue des analyses décrites ci-dessus ont été testées dans un deuxième temps dans un protocole d'irrigation sur culture de haricot vert (*Phaseolus vulgaris L.*), culture stratégique figurant dans la liste de celles susceptibles d'être irriguées par des eaux usées épurées comme définie dans le Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire (JORA) N°41 du 5 Juillet 2012 (Annexe 2).

L'essai expérimental a fait l'objet d'un dispositif factoriel en randomisation (cinq répétitions) avec comme facteur la qualité de l'eau d'irrigation :

- Eau conventionnelle provenant du forage au niveau de l'ENSA, notée EC ;
- Eau usée épurée par procédé biologique au niveau de la station STEP de Boumerdes, notée EUEB ;
- Eau usée épurée par procédé physicochimique au niveau du laboratoire, notée EUEPC.

Les doses d'irrigations ont été déterminées à partir des besoins en eau de la culture, en utilisant le modèle Cropwat sur la base de coefficient cultural du haricot et des moyennes mensuelles des paramètres climatiques classiques (température, humidité relative, vitesse du vent, insolation). Les doses ainsi calculées ont été apportées manuellement, eu égard à la surface limitée pour laquelle nous n'avons pas jugé utile de recourir à l'installation d'un système d'irrigation.

II.9.1. Présentation du site expérimental

II.9.1.1. Localisation et tendances climatiques

L'essai s'est déroulé durant la période juin-juillet 2021 au niveau de l'ENSA d'Alger caractérisé par un climat méditerranéen avec un été chaud et sec et un hiver doux et humide.

Les graphiques suivants illustrent les tendances climatiques du site expérimental :

- Température de l'air

La figure 13 montre la variation des températures de l'air moyennes mensuelles entre les valeurs extrêmes suivantes :

- T min : 6 à 21 °C.
- T moy : 12 à 26 °C.
- T max : 17 à 31 °C.

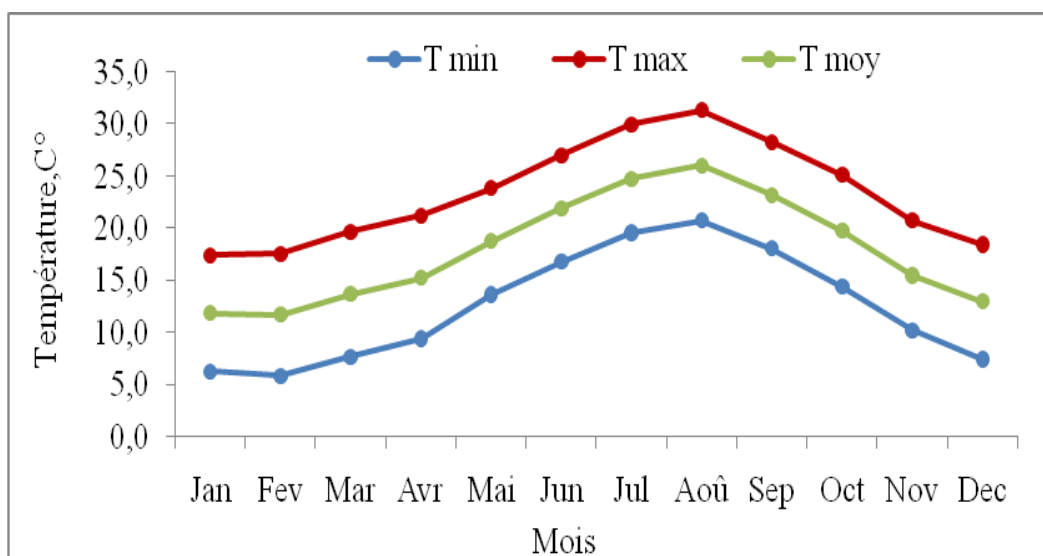


Figure 13. Températures de l'air moyennes mensuelles (2000-2020).

- Pluie et Evapotranspiration potentielle ETP

La figure 14, représentant les valeurs moyennes mensuelles des précipitations et des évapotranspirations potentielles ETP calculées à l'aide de la formule de Penman – Monteith, semble montrer des déficits climatiques $P - ETP$ s'installant du mois de mars à octobre avec des pics pendant les mois d'été (Juillet – Août). Les cumuls annuels pour les précipitations et les évapotranspirations potentielles ETP sont respectivement de 573 et 1239 mm.

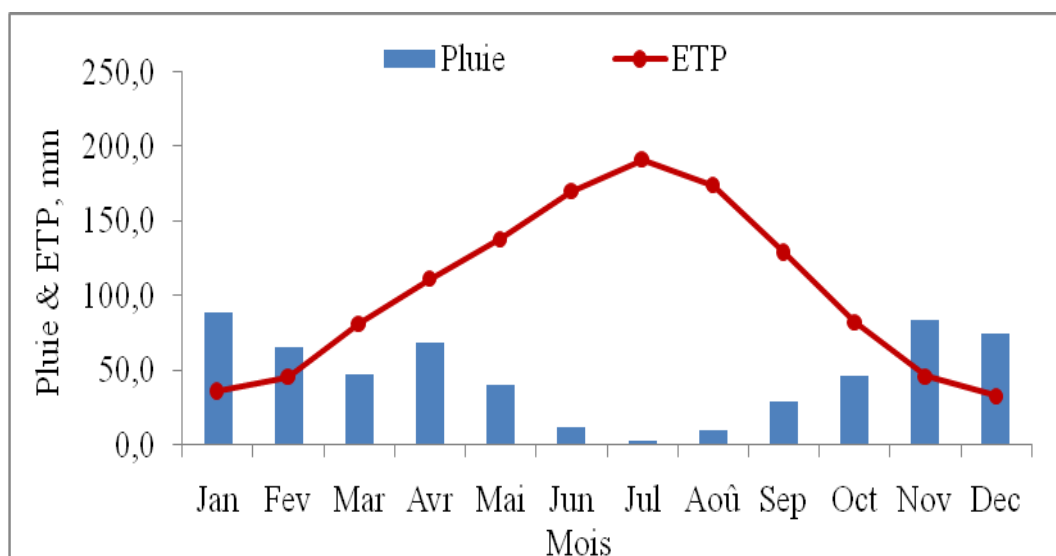


Figure 14. Pluies et évapotranspiration potentielle ETP (2000-2020).

- Diagramme ombrothermique

Le Diagramme Ombrothermique de Gaussen et Bagnouls est une méthode graphique permettant de définir les périodes humides et sèches de l'année (Mutin 1977). Les mois de l'année prise en considération sont portés en abscisses, les précipitations (P) en ordonnées à droite et températures moyennes à gauches (T) de manière à ce que 1°C corresponde à 2 mm soit, $P = 2T$.

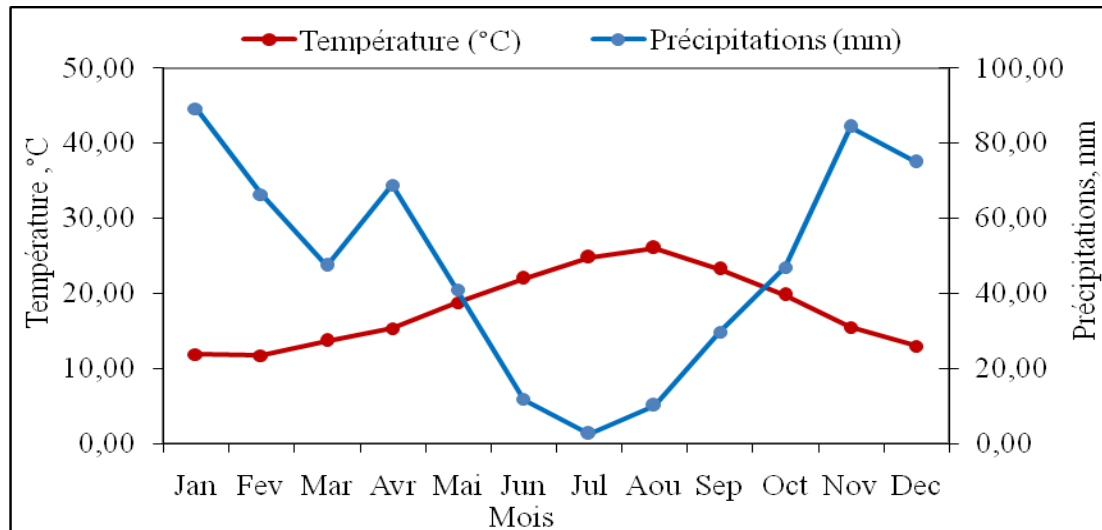


Figure 15. Diagramme Ombrothermique.

La figure 15 permet de dégager les périodes caractéristiques suivantes :

- Une période sèche allant de Juin à Septembre.
- Une période humide allant d'Octobre à Mai.

II.9.1.2. Protocole des mesures effectuées

Nous rappelons que l'objectif principal de cet essai consiste en une comparaison des impacts des eaux usées épurées par procédé physicochimique en laboratoire, des eaux usées épurées par procédé biologique à la station STEP Boumerdes et de l'eau conventionnelle sur une irrigation de la culture de haricot. Nous rappelons que les qualités des eaux utilisées dans cet essai ont concerné les paramètres physico chimiques, les caractérisations microbiologiques n'ayant pas été envisagées tenant compte d'absence de normes particulières recommandées par l'OMS (Annexe 3) et le Journal Officiel de la République Algérienne (Annexe 4) en ce qui concerne les cultures industrielles.

Les mesures ont porté sur les paramètres relatifs à la culture (hauteur de la plante, longueur et largeur des feuilles, longueur des gousses, nombre de graines par gousse et azote total) ainsi que ceux liés au sol (pH, Conductivité électrique (CE), Calcaire total, Matière organique, Azote total, Granulométrie, Capacité d'échange cationique, Bases échangeables).

Les méthodes de mesure de paramètres liés au sol peuvent être résumées comme suit :

- pH : déterminé par un pH-mètre à partir d'une suspension terre/liquide ;
- CE : mesurée par un conductimètre à partir d'une suspension terre/liquide ;
- Calcaire total : déterminé par la méthode volumétrique utilisant le calcimètre de Bernard ;
- Matière organique : mesurée par la méthode d'ANNE ;
- Azote total : déterminé par la méthode classique de Kjeldahl ;
- Granulométrie : analyse par sédimentation, méthode à la pipette de Robinson selon la norme AFNOR NF X 31-107 ;
- Capacité d'échange cationique et bases échangeables : déterminées par la méthode METSON utilisant la lecture par adsorption atomique pour les bases et colorimétrique pour la CEC d'après la norme AFNOR NF X 31-130.

Patrie III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Nous rappelons que cette étude a fait l'objet d'un protocole décrit en partie " Matériels et Méthodes " ayant, dans un premier temps, porté sur l'élimination de la matière organique par les deux procédés d'adsorption et de coagulation. En ce qui concerne l'adsorption, les analyses ont concerné les effets des paramètres expérimentaux, la modélisation de la cinétique d'adsorption ainsi que les isothermes d'adsorption. Le procédé de coagulation a porté essentiellement sur les effets des paramètres expérimentaux.

Dans un deuxième temps, la combinaison des deux procédés a permis d'obtenir un système hybride qui fera l'objet d'une optimisation à l'aide d'un plan factoriel. Les conditions optimales ainsi déterminées seront ensuite utilisées dans le traitement des eaux usées urbaines qui seront testées dans un essai d'irrigation de la culture du haricot (*phaseolus vulgaris L.*) en comparaison avec d'autres sources d'eau de qualités différentes.

Cette partie traitera des présentations des résultats obtenus dans cette étude puis leurs discussions afin d'en tirer des conclusions en rapport avec les objectifs fixés.

III.2. Adsorption

III.2.1. Capacité d'adsorption des biomatériaux

Afin de dégager l'adsorbant présentant la meilleure affinité avec l'adsorbat, des essais ont été réalisés sur des solutions du phénol de concentration 100 mg/l en choisissant la molécule la plus simple des composés phénoliques. La figure 16 représente l'évolution, en fonction du temps de contact, de la quantité de phénol adsorbée sur les quatre (04) biomatériaux calcinés après activation chimique.

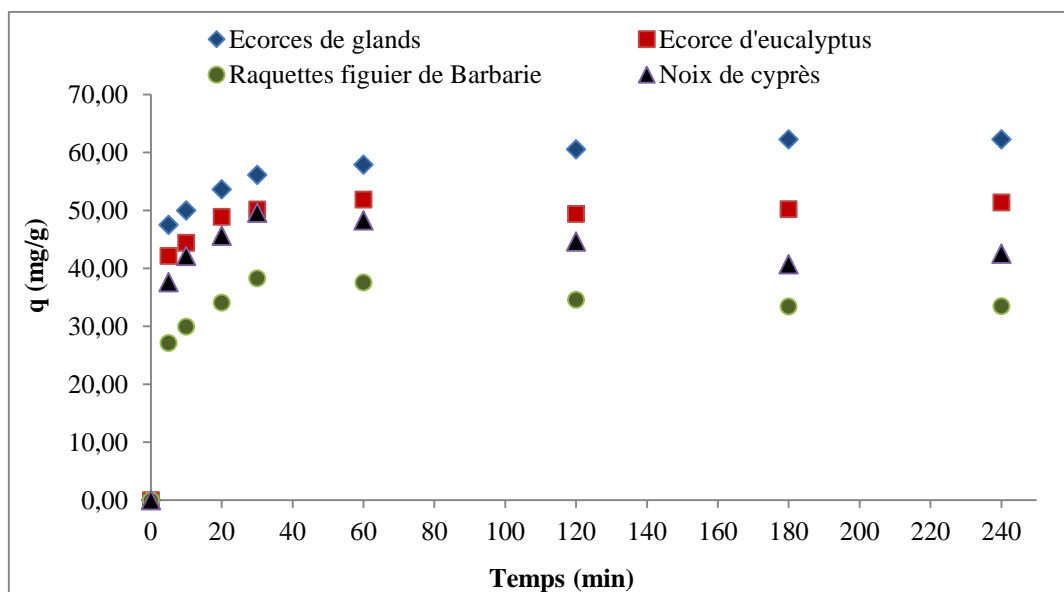


Figure 16. Capacité d'adsorption de différents biomatériaux.

Les cinétiques d'adsorption présentées dans la figure 16 montrent que, pour les quatre biomatériaux, l'adsorption évolue très rapidement durant les premières trente (30) minutes pour ensuite se stabiliser en paliers quasi constants.

De plus, ce graphique montre une hiérarchisation des quantités adsorbées dans le sens croissant allant de raquettes de figuier de Barbarie, noix de cyprès, écorces d'eucalyptus et écorces de gland.

Il apparaît clairement que les écorces de gland présentent la meilleure affinité avec l'adsorbat et de ce fait seront utilisées dans les prochains essais.

III.2.2. Caractérisation des écorces de gland

La caractérisation des écorces de gland a été réalisée à l'aide de deux techniques décrites en partie 'Matériels et Méthodes', l'une utilisant la microscopie à balayage l'autre la spectroscopie à infrarouge.

La figure 17 ci-dessous représente les écorces de gland broyées à l'état brut et activé.

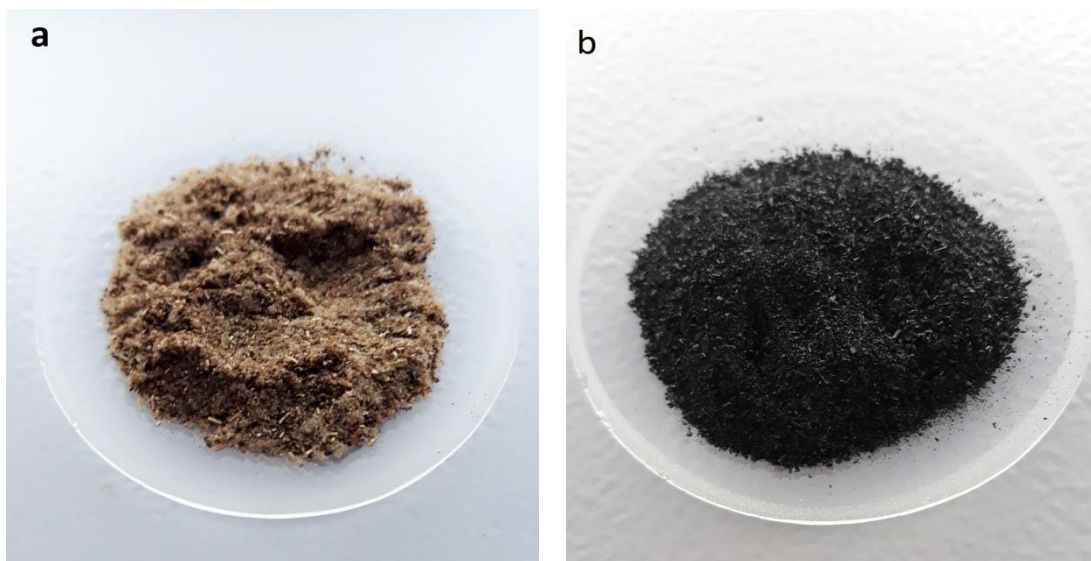


Figure 17. Écorces de gland broyées à l'état brut (a) et activé (b).

III.2.2.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse de la structure des pores des écorces de gland bruts et des écorces de glands activés est donnée dans la figure 18. La surface du matériau activé est plus rugueuse et poreuse que la celle du matériau brut. Cette porosité est due à l'activation, soit par décomposition organique ou par libération des gaz volatils (Maldhure and Ekhe 2011).

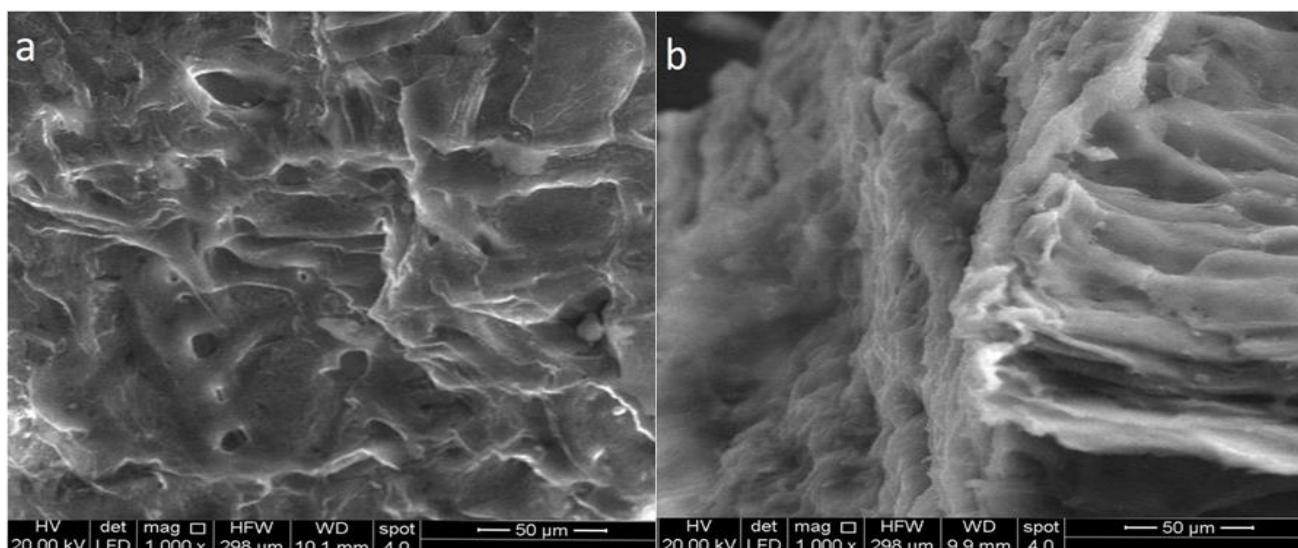


Figure 18. Images MEB des écorces de gland bruts (a) et activées (b).

III.2.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La figure 19 montre les spectres FTIR des écorces de gland activées avec une large bande d'absorption entre 3600 et 3050 cm^{-1} présentant un maximum à 3350 cm^{-1} dû aux groupes O–H et N–H (Mahmoodi, Hayati et al. 2011), une bande à 1650 cm^{-1} caractérisant la présence de groupements carbonyle C=O (Pathak and Mandavgane 2015) ainsi qu'une autre observée à 1050 cm^{-1} correspondant à la fonction C–C (Ofomaja and Naidoo 2011).

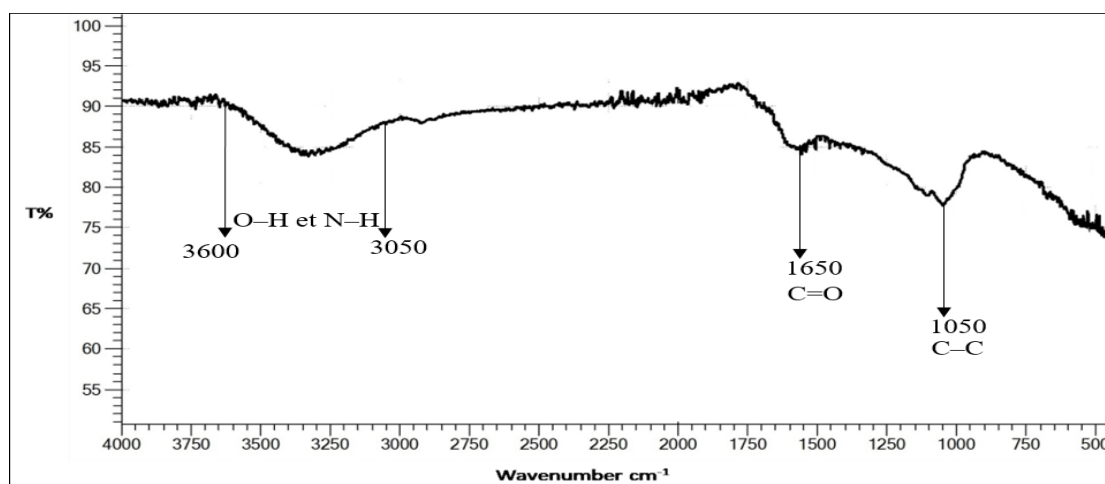


Figure 19. Spectres FTIR des écorces de gland activées.

III.2.3. Effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption

Des tests ont été portés sur les effets de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption à savoir : la structure de la molécule, pH de la solution, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale du polluant.

III.2.3.1. Effet de la structure de la molécule

Une étude préliminaire a été réalisée sur l'élimination de trois composés organiques par le processus d'adsorption pour évaluer l'affinité entre ces composés et les écorces de gland activées.

Au cours de cette étape, nous avons suivi la cinétique d'adsorption de phénol, d'acide gallique et des substances humiques en eau synthétique de concentration 10 mg/l, par l'ajout de 0.5g d'adsorbant.

Les résultats obtenus sont représentés par la figure 20 mettant en relation les quantités adsorbées en fonction du temps de contact pour les trois (03) composés organiques.

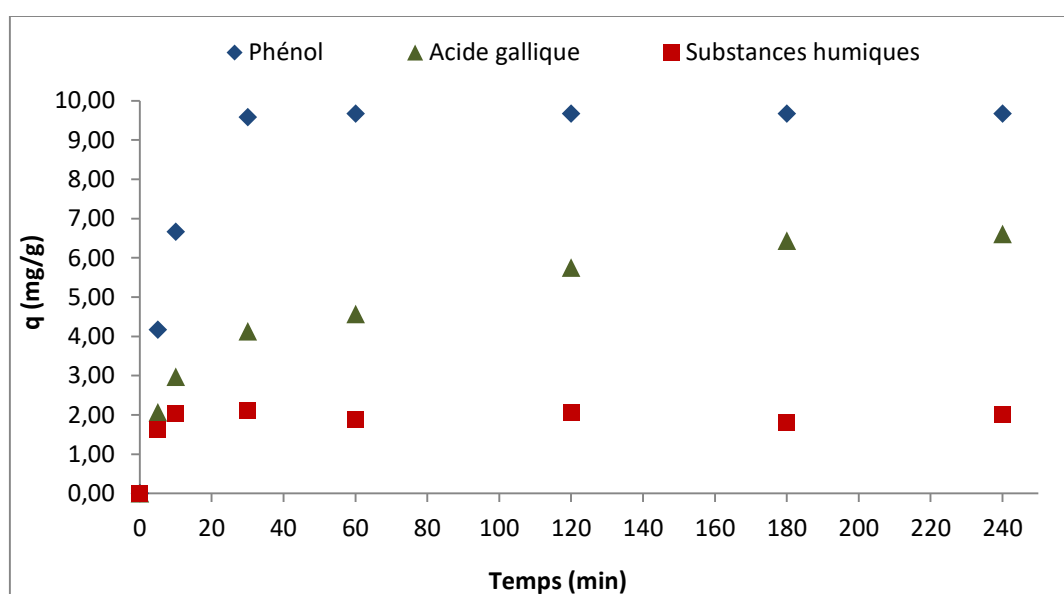


Figure 20. Effet de la structure de la molécule sur la capacité.

Nous remarquons clairement que la capacité d'adsorption est largement conditionnée par la structure chimique de la molécule à éliminer. Ce graphique fait ressortir que, dans des conditions similaires, le composé organique à structure simple (phénol) présente une plus rapide adsorption en ce sens que l'on observe en l'espace de trente (30) minutes un palier traduisant une élimination quasi complète du polluant correspondant à la quantité adsorbée équivalente à 9.67 mg/g. Contrairement au phénol, l'acide gallique présente une adsorption partielle et lente, un palier de 6.44 mg/g étant atteint après environ cent quatre vingt (180) minutes. Pour les substances humiques, présentant la structure chimique la plus complexe, le palier est atteint en un temps record de dix (10) minutes mais avec la plus faible quantité adsorbée de 2.03 mg/g.

A l'issue de ces constatations, il est apparu que le phénol et l'acide gallique sont mieux éliminés par adsorption et seront pris en compte dans l'étape suivante qui consiste à évaluer les effets d'autres paramètres, ainsi que pour les modèles de la cinétiques et les isothermes d'adsorption.

III.2.3.2. Effet du pH

Le pH initial de la solution est le paramètre qui influe le plus la capacité d'adsorption (Du, Cao et al. 2011), du fait qu'il impose directement la charge superficielle des solides et celle du soluté. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 21 mettant en relation les quantités adsorbées en fonction du temps de contact et du pH pour les deux (02) composés organiques, le phénol et l'acide gallique. Notons que seuls les pH acide et neutre ont été pris en compte dans notre analyse, le pH basique entraîne une oxydation de l'acide gallique avec apparition d'une couleur bleue dans la solution. Ceci est étayé par (Yim 2013) qui rapporte que l'acide gallique est plus rapidement oxydé en milieu basique.

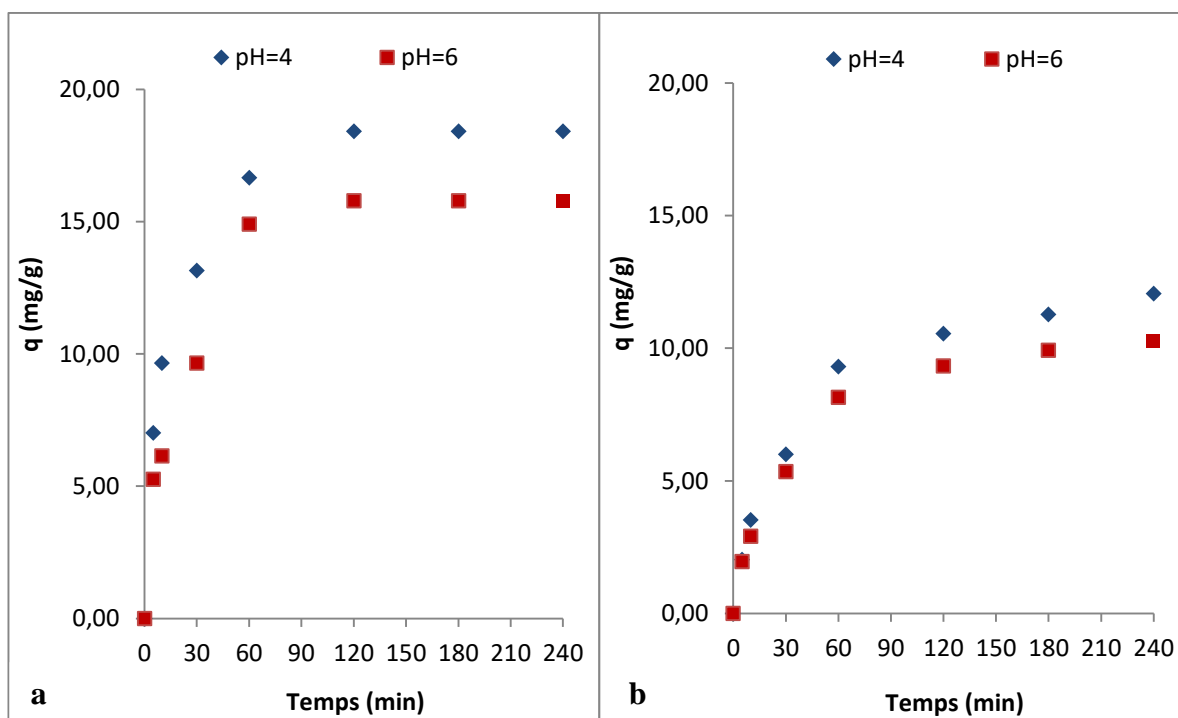


Figure 21. Effet du pH sur la capacité d'adsorption du phénol (a) et d'acide gallique (b).

Le phénomène d'adsorption est régi par les interactions électrostatiques provenant principalement des charges de surface du matériau après son immersion dans l'eau et des ions en solution (Méndez-Díaz, Rivera-Utrilla et al. 2012). Les résultats montrent que lorsque le pH initial augmente, la capacité d'adsorption des deux composés organiques diminue avec cependant des écarts moindres pour l'acide gallique. A l'état acide, la charge positive est dominante à la surface de l'adsorbant, cela signifie qu'il existe une attraction électrostatique sensiblement élevée entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives des phénolates, ce qui favorise l'adsorption (Khaled, El Nemr et al. 2009). Des chercheurs rapportent qu'une augmentation supplémentaire du pH entraîne une force de répulsion électrostatique accrue (Cheng, Gao et al. 2016).

Ainsi, cette analyse a conduit au choix du pH=4 comme étant le pH optimal qui servira pour les essais de traitement par adsorption.

III.2.3.3. Effet de la masse d'adsorbant

La masse adsorbante représente également un paramètre important en raison de son fort effet sur la capacité d'adsorption (Rudi, Muhamad et al. 2020).

Trois cinétiques d'adsorption ont été réalisées sur les deux composés organiques en variant la masse de l'adsorbant (0.5, 0.7 et 1g) pour une concentration initiale de 20 mg/l et ont donné les résultats représentés par la figure 22 suivante.

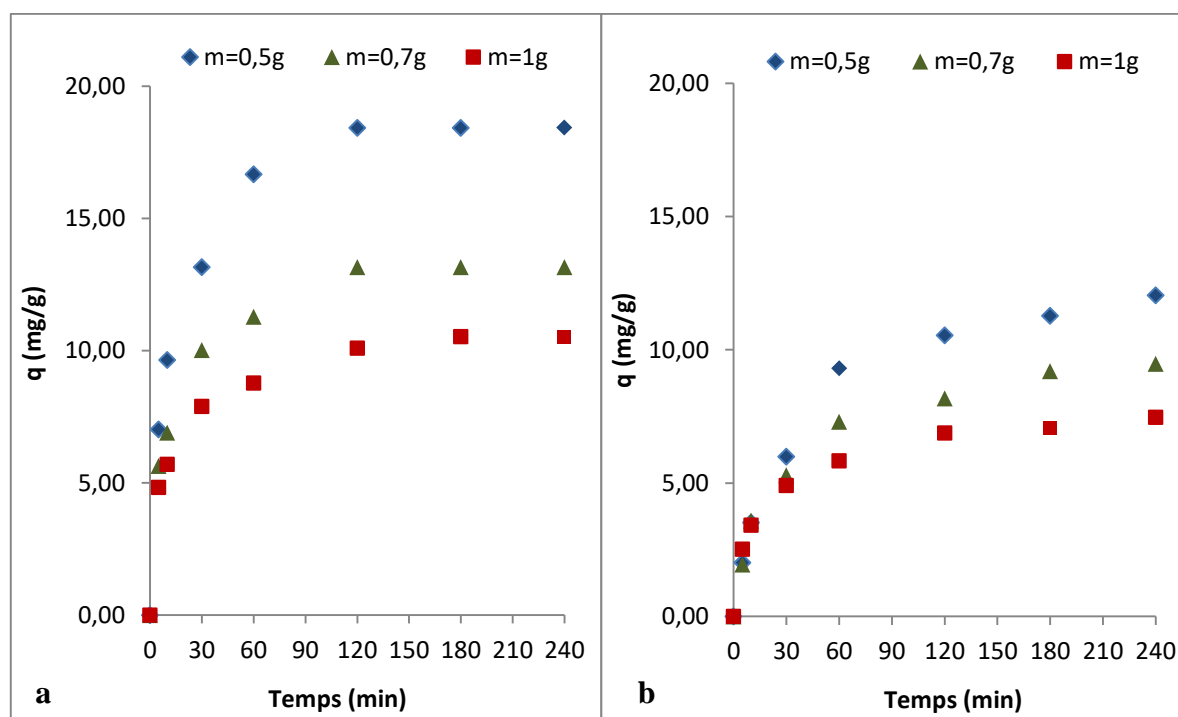


Figure 22. Effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du phénol (a) et d'acide gallique (b).

Ces résultats montrent que la capacité d'adsorption est inversement proportionnelle à la masse de l'adsorbant. En augmentant la masse des écorces de glands activés de 0.5g à 1g, la capacité d'adsorption a diminué de 18.42 à 10.53 mg/g et de 12,05 à 7,48 mg/g respectivement pour le phénol et l'acide gallique.

Une quantité importante d'adsorbant augmente le nombre de site d'adsorption, mais l'adsorbat a plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement et l'agglomération de particules qui leur fait perdre une partie de leur surface spécifique, tandis que pour une faible quantité d'adsorbant, l'adsorbat peut accéder facilement aux sites d'adsorption (Karim, Mounir et al. 2010). (Rudi, Muhamad et al. 2020) note que la diminution de la capacité d'adsorption est due à la non-saturation des sites d'adsorption.

III.2.3.4. Effet de la concentration initiale

Les résultats illustrés par la figure 23 montrent l'effet de la concentration initiale du phénol et de l'acide gallique sur la capacité d'adsorption par les écorces de glands activés pour trois concentrations (20, 30 et 50 mg/l) et pour une masse de 0,5 g d'écorces de glands activés.

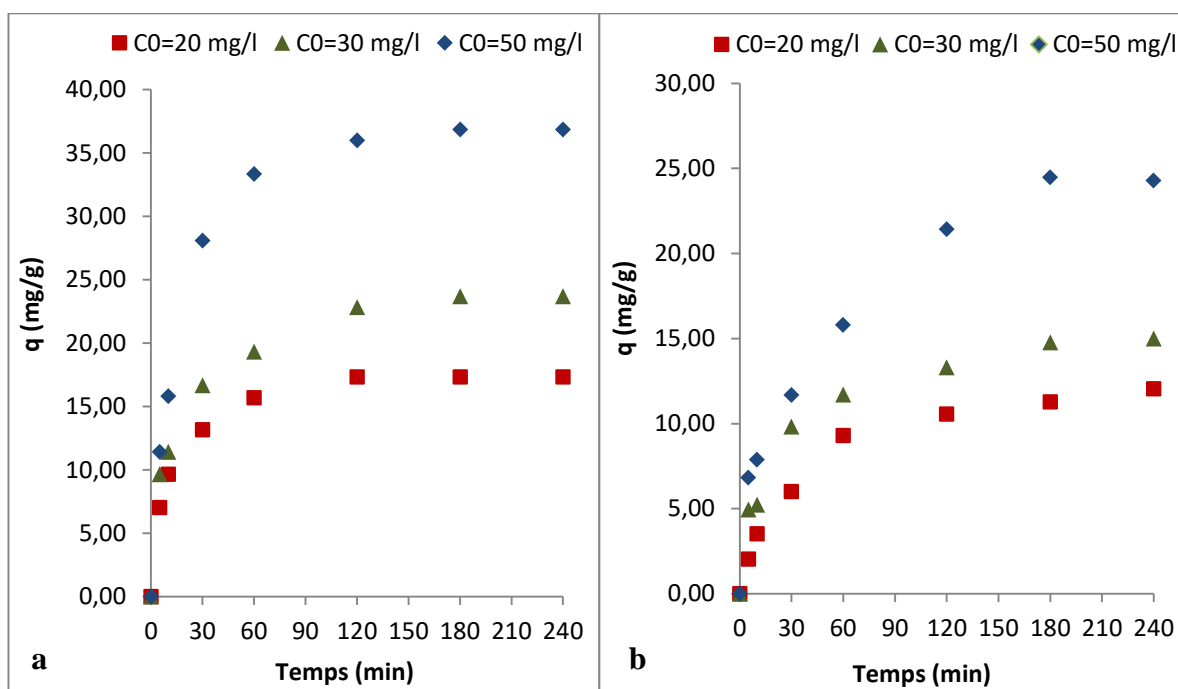


Figure 23. Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du phénol (a) et d'acide gallique (b).

Nous remarquons que quelque soit le composé organique, phénol ou acide gallique, la quantité adsorbée augmente en fonction de la concentration initiale, avec des écarts plus ou moins importants pour le phénol.

La capacité d'adsorption augmente de 17.32 à 36.84 mg/g et de 12,05 à 24,28 mg/g respectivement pour le phénol et l'acide gallique. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une augmentation de la concentration initiale fournit une forte force motrice pour surmonter toutes les résistances de transfert de masse entre les phases aqueuse et solide, ce qui améliore l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant et augmente la capacité d'adsorption (Srivastava, Swamy et al. 2006).

III.2.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Beaucoup de travaux de recherches ont donné lieu à l'élaboration de modèles mathématiques permettant de décrire le phénomène de la cinétique d'adsorption, dont quelques uns ont été décrits en partie bibliographique parmi lesquels les trois (03) modèles du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et de la diffusion intra-particule, qui seront utilisés dans ce travail dans l'étude de la cinétique de processus d'adsorption du phénol et de l'acide gallique sur les écorces de glands activés.

- Modèle du pseudo premier ordre

Le modèle du pseudo premier ordre est exprimé par l'équation (10) suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

Où q_e et q_t (mg/g) sont les quantités adsorbées à l'équilibre et au temps t , respectivement, et k_1 est la constante de vitesse pour une adsorption du pseudo premier ordre (mg/g.min).

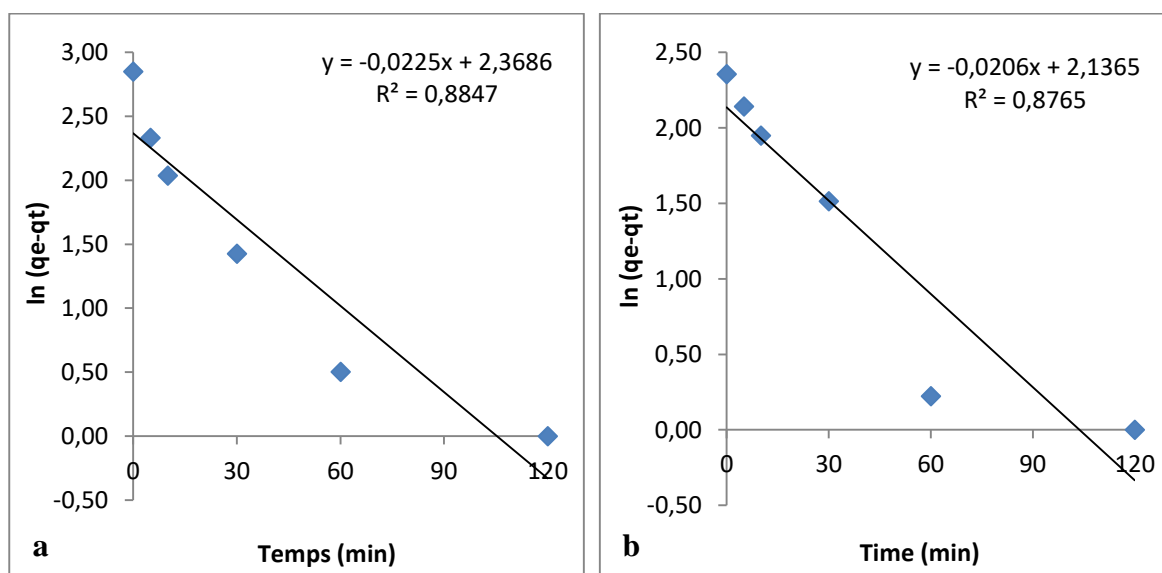


Figure 24. Modèle de pseudo premier ordre de l'adsorption du phénol (a) et de l'acide gallique (b).

- Modèle du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo second ordre est exprimé par l'équation (11) suivante :

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

Où k_2 (mg/g.min) est la constante de vitesse pour une adsorption du pseudo-second ordre.

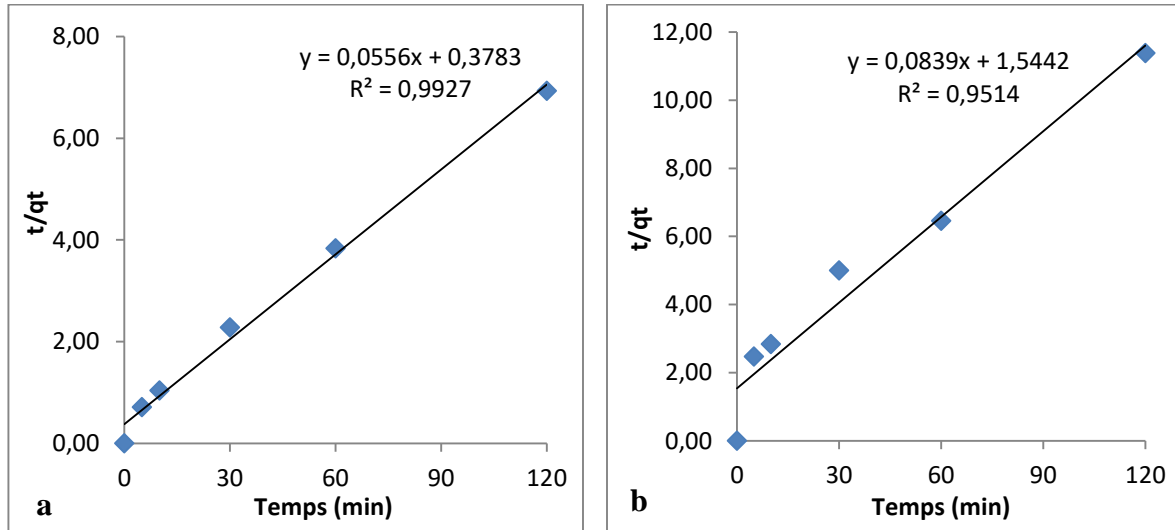


Figure 25. Modèle de pseudo second ordre de l'adsorption du phénol (a) et de l'acide gallique (b).

- Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le modèle de la diffusion intra-particulaire est exprimé par l'équation (12) suivante :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (12)$$

Où C (mg/g) est l'interception de la droite avec l'axe des ordonnées, et k_{int} est la constante de vitesse de diffusion intra-particule (mg/g.min^{1/2}).

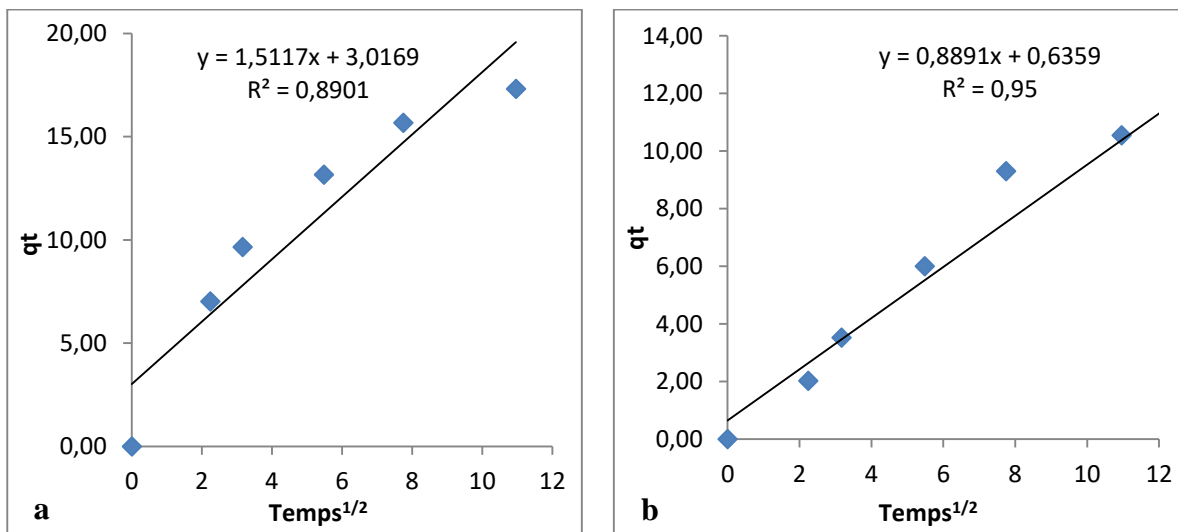


Figure 26. Modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption du phénol (a) et de l'acide gallique (b).

Les données relatives aux cinétiques d'adsorption du phénol et de l'acide gallique sur les écorces des glands activés, calculées à partir des trois modèles et analysées par le programme sous Excel (DSAASAT ver 1.0192, A. Onofri, 2008), sont regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3. Paramètres des modèles de cinétique d'adsorption.

Modèle	Paramètres	Phénol	Acide gallique
Pseudo premier ordre	K_1	0.022	0.008
	q_e	10.682	8.470
	R^2	0.884	0.876
	Test F	16.704	31.031
	Proba	0.0065**	0.0008**
Pseudo second ordre	K_2	0.008	0.005
	q_e	17.986	11.919
	R^2	0.992	0.951
	Test F	4353.708	931.176
	Proba	8.15E-10***	1.05E-08***
Intra-particulaire	K_3	1.511	0.889
	C	3.016	0.635
	R^2	0.890	0.950
	Test F	23.350	79.382
	Proba	0.0029**	0.00005**

* $P < 0.05$.

La validité des modèles cinétiques est vérifiée par le coefficient de détermination R^2 ainsi que la probabilité du test de Fisher. D'après les résultats indiqués dans le tableau 3, le modèle du pseudo second ordre convient mieux à la cinétique d'adsorption du phénol et de l'acide gallique en raison des valeurs des coefficients de déterminations R^2 les plus proches de l'unité ainsi que des probabilités très largement inférieures au seuil de 5%. La constante de vitesse obtenue pour le phénol ($K_2=0.008$) est plus élevée que celle obtenue pour l'acide gallique ($K_2=0.005$), cela indique que la diffusion du phénol est plus rapide.

Les tracés linéaires du modèle de diffusion intra-particulaire ne passent pas par l'origine. Par conséquent, la diffusion intra-particule n'était pas l'étape limite de vitesse. Ces résultats suggèrent que l'adsorption du phénol et de l'acide gallique sur les écorces de glands activées se fait en deux étapes, un transfert de masse externe et une diffusion intra-particule (Bouras, Yeddou et al. 2017).

III.2.5. Les isothermes d'adsorption

- Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est obtenu par l'équation (13) suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max} K_L} \quad (13)$$

Où q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), C_e est la concentration à l'équilibre (mg/l), K_L est la constante de Langmuir (l/mg), q_{max} est la capacité d'adsorption maximale (mg/g).

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par une constante R_L , qui est définie par l'équation (14) suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (14)$$

La valeur de R_L indique la forme de l'isotherme soit défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$), soit irréversible ($R_L = 0$).

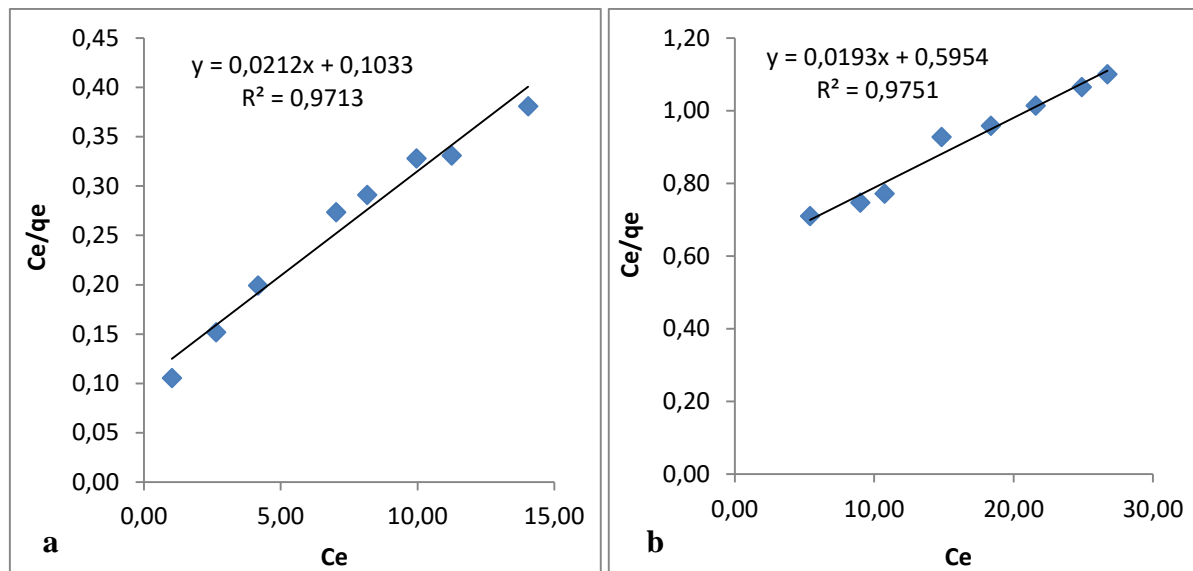


Figure 27. Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du phénol (a) et de l'acide gallique (b).

- Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est obtenu par l'équation (15) suivante :

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (15)$$

Où K_F et n sont des constantes de Freundlich liées à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption, respectivement.

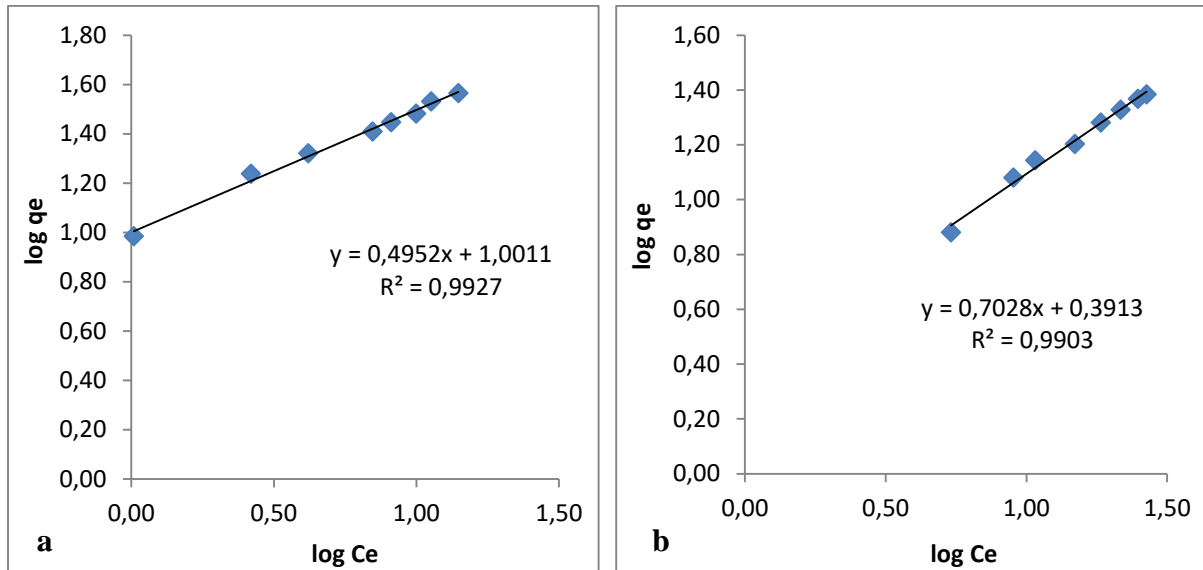


Figure 28. Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du phénol (a) et de l'acide gallique (b).

- Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin est obtenu par l'équation (16) suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_t + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (16)$$

Où A_t est constante de Temkin, R ($8.314 \text{ J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) est une constante de gaz, T (K) est la température absolue, b (kJ.mol^{-1}) est l'énergie d'adsorption.

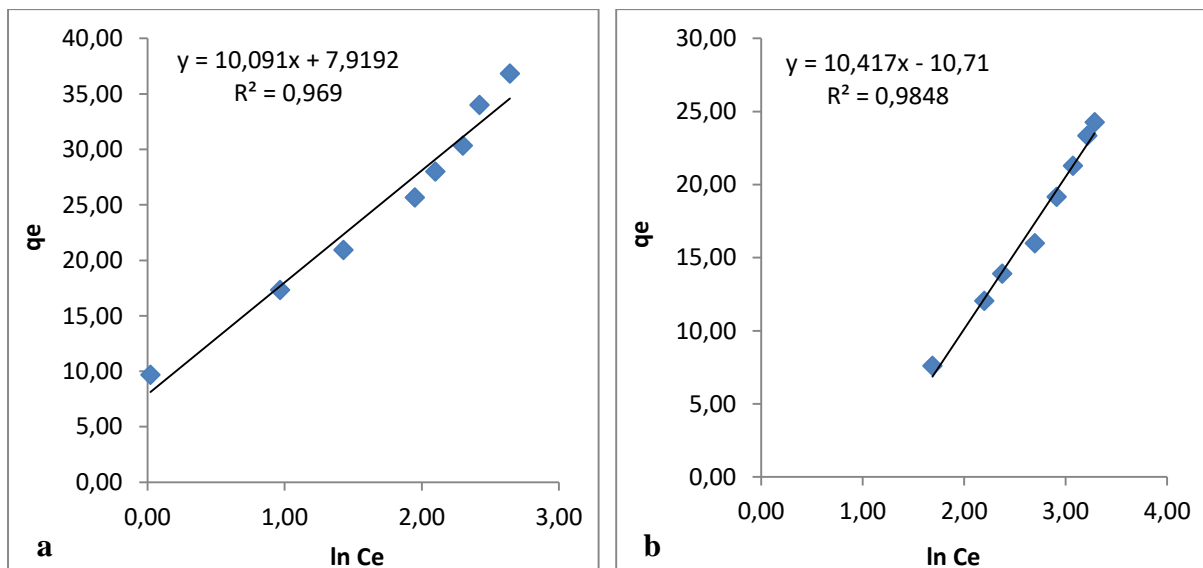


Figure 29. Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du phénol (a) et de l'acide gallique (b).

Les valeurs des paramètres ajustés par les trois modèles sont indiquées dans le tableau 4.

Tableau 4. Paramètres des modèles des isothermes d'adsorption.

Modèle	Paramètres	Phénol	Acide gallique
Langmuir	K_L	0.204	0.032
	q_{max}	47.619	52.632
	R^2	0.971	0.975
	Test F	203.292	234.681
	Proba	7.443E-06***	4.887E-06***
Freundlich	K_F	10.023	2.460
	1/n	0.495	0.702
	R^2	0.992	0.990
	Test F	811.359	614.061
	Proba	1.240E-07***	2.842E-07***
Temkin	A_t	2.192	0.357
	RT/b	10.090	10.410
	R^2	0.969	0.984
	Test F	187.351	387.911
	Proba	9.449E-06***	1.111E-06***

* $P < 0.05$.

Il apparaît clairement, eu égard aux coefficients de détermination élevés obtenus pour les trois modèles ainsi que les probabilités du test de Fisher très largement inférieures au seuil de 5 %, que les ajustements soient statistiquement significatifs pour les deux composés organiques, le phénol et l'acide gallique. Cependant, les données expérimentales d'adsorption des deux composés organiques ont été très bien décrites par l'isotherme de Freundlich qui a les facteurs de corrélation les plus élevés, 0.992 et 0.990 respectivement pour le phénol et l'acide gallique, ce qui suggère l'adsorption sur la surface hétérogène de l'adsorbant. De plus, les constantes non dimensionnelles de $1/n$ ($1/n < 1$) indiquent une adsorption favorable du phénol et de l'acide gallique sur les écorces de glands activés.

La capacité maximale d'adsorption du modèle de Langmuir q_{max} , était de 52,632 mg/g pour l'acide gallique, elle est plus importante par rapport à celle du phénol (47.619 mg/g). Les valeurs R_L étaient inférieures à 1 et supérieures à zéro, ce qui indique une adsorption favorable.

L'isotherme de Temkin a été étudié pour explorer le changement d'énergie libre de Gibbs ($B = RT / \Delta G^\circ$). La valeur de ΔG° était de 0,246 kJ/mol pour le phénol et de 0,238 kJ/mol pour l'acide gallique, ces valeurs sont inférieures à 10 kJ/mol indiquant une adsorption physique (Kumar, Ramakrishnan et al. 2010).

III.3. Coagulation-floculation

L'efficacité du traitement par coagulation-floculation dépend fortement des paramètres du procédé tels que la structure de la molécule, le pH de la solution, la dose de coagulant et la concentration initiale.

III.3.1. Effet de quelques paramètres sur rendement d'élimination

III.3.1.1. Effet de la structure de la molécule

La figure 30 suivante met en relation le rendement d'élimination en fonction de la dose de coagulant pour les trois (03) composés organiques le phénol, l'acide gallique et les substances humiques.

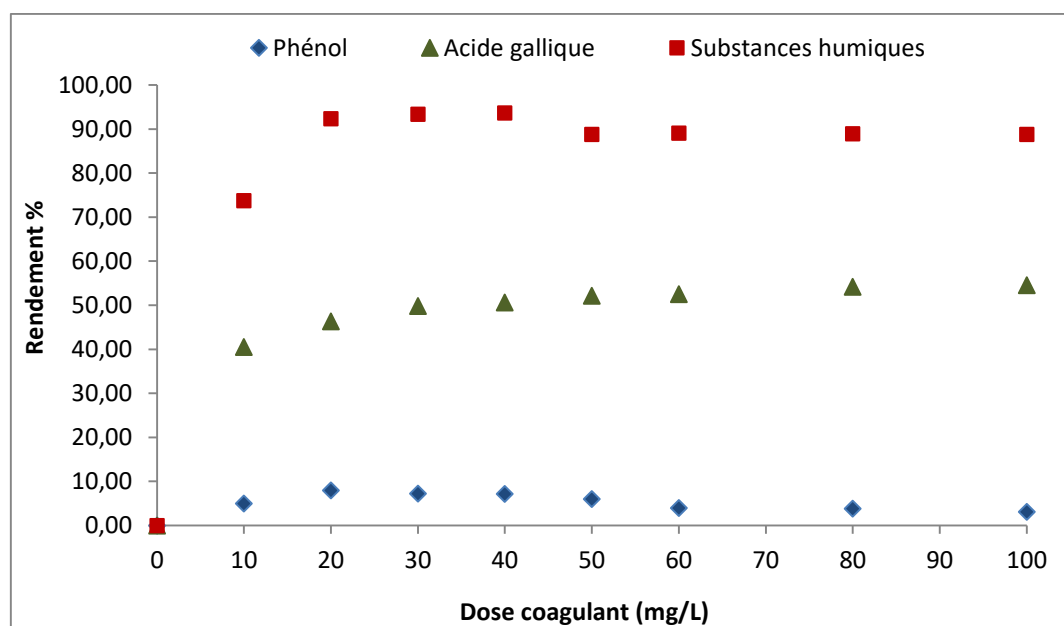


Figure 30. Effet de la structure de la molécule sur le rendement de coagulation.

Il apparaît clairement que l'efficacité de la coagulation est fortement influencée par la structure de la molécule à éliminer. En effet, les résultats montrent que pour les composés organiques avec une simple structure chimique comme le phénol, l'efficacité d'élimination par coagulation reste relativement faible pour les différentes doses de coagulant.

Dans ce sens, (Cathalifaud, Ayele et al. 1997; Hecini and Achour 2014) ont montré que les sels de fer et d'aluminium ne donnent aucune élimination significative des molécules organiques simples telles que l'acide salicylique, l'acide phtalique et le phénol. D'autre part, le graphique montre des pourcentages élevés pour l'élimination de l'acide gallique et les substances humiques même à des faibles doses de coagulant. Selon (Julien, Gueroux et al. 1994), les molécules qui possèdent des groupements fonctionnels $-COOH$ sont facilement éliminées par coagulation. Les écarts très importants entre les pourcentages d'élimination de l'acide gallique et les substances humiques semblent attester d'une bonne corrélation entre l'augmentation de rendement et le nombre de fonction $-COOH$.

A l'issu de ces constatations, il est apparu que l'acide gallique et les substances humiques sont mieux éliminés par coagulation et seront pris en compte dans l'étape suivante qui consiste à évaluer les effets d'autres paramètres sur l'efficacité de la coagulation.

III.3.1.2. Effet du pH

Comme pour l'adsorption, le pH du milieu représente un facteur limitant et déterminant de l'efficacité d'élimination de la matière organique par coagulation. Il détermine la charge électrique des colloïdes organiques et inorganiques et est un facteur majeur dans l'hydrolyse des sels d'aluminium (Franceschi, Girou et al. 2002).

Deux niveaux de pH (4 et 6) ont été utilisés dans des solutions de concentration 20 mg/l. L'ajustement du pH des solutions a été effectué pendant la phase d'agitation rapide en ajoutant de l'hydroxyde de sodium (NaOH).

La figure 31 suivante met en relation le rendement d'élimination en fonction du pH de la solution pour les deux (02) composés organiques l'acide gallique et les substances humiques.

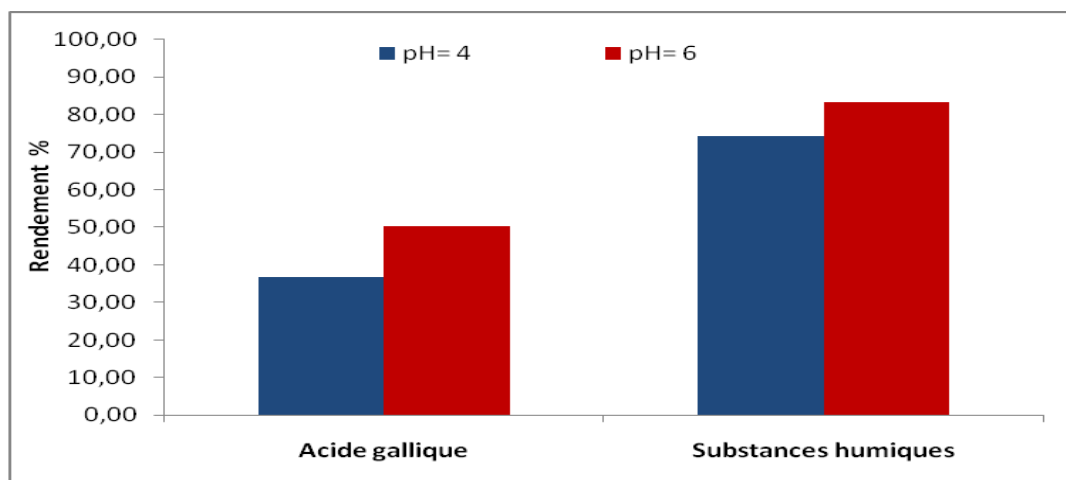


Figure 31. Effet du pH sur l'élimination de l'acide gallique et des substances humiques par coagulation-floculation.

D'après ce graphique, la meilleure élimination des deux composés est obtenue pour un pH élevé égal à 6 entraînant une diminution de la probabilité de présence des molécules d'aluminium soluble, et par conséquent une facilitation de la formation des complexes matière organique/aluminium.

Les résultats montrés par la figure 31 semblent rejoindre celles d'autres travaux similaires qui ont rapporté que de bons rendements d'élimination des substances humiques peuvent être obtenus à pH voisin de la neutralité surtout pour des doses importantes du coagulant (Rezeg and Achour 2017), tandis que pour (Rezeg and Achour 2005), l'élimination optimale de l'acide gallique se situe à un pH de 6 à 7. De plus, ces résultats s'expliquent également par le fait que le pH de coagulation optimal pour les sels d'aluminium se situe entre 6 et 7,5 (Dentel 1991).

III.3.1.3. Effet de la dose du coagulant

La dose de coagulant est l'un des paramètres les plus importants pour déterminer l'état optimal du processus de coagulation-floculation, en ce sens qu'une surdose ou un dosage insuffisant diminue l'efficacité du traitement. L'effet de la dose de coagulant au sulfate d'aluminium (10 à 100 mg/l) sur le rendement d'élimination a été étudié avec une concentration initiale d'acide gallique et des substances humiques de 20 mg/l au pH optimal de 6 et les résultats obtenus sont montrés par la figure 32.

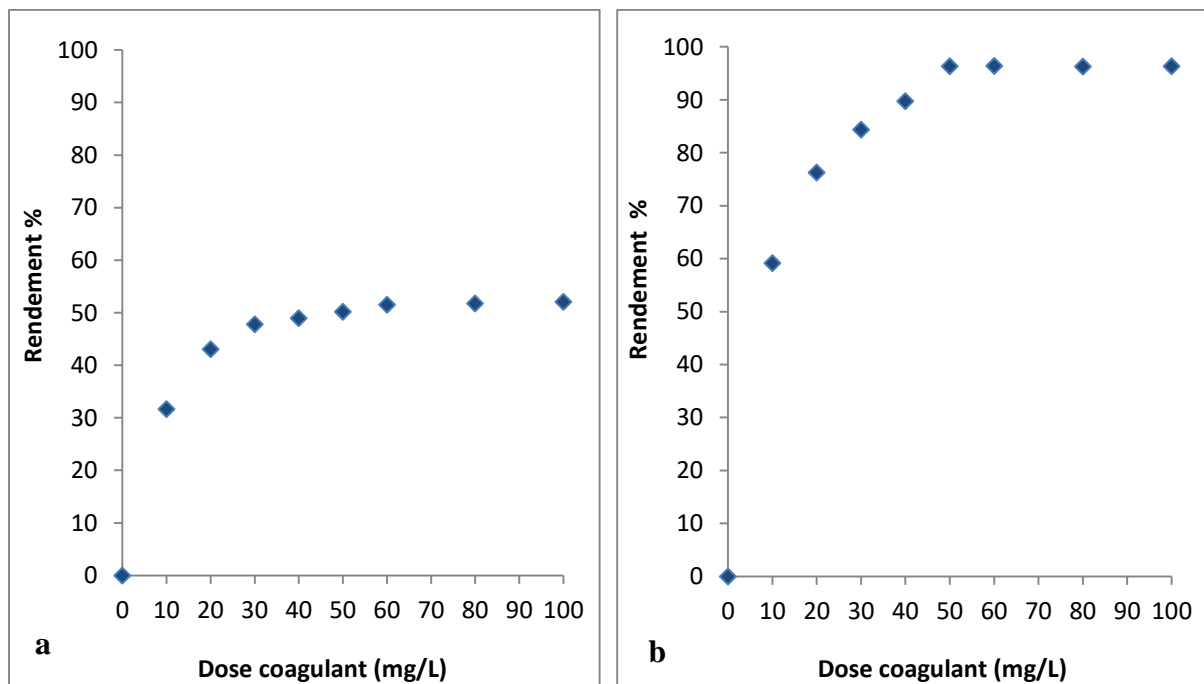


Figure 32. Effet de la dose du coagulant sur l'élimination de l'acide gallique (a) et des substances humiques (b) par coagulation-floculation.

Les graphiques montrent pour les deux composés organiques, une nette augmentation du pourcentage d'élimination en fonction de la dose du coagulant, une dose adéquate favorise la neutralisation des charges et la formation des floccs. Cependant, une stabilisation des valeurs de rendement est notée à partir de 50 mg/l en raison de l'effet de dépistage entre les molécules de coagulant (Hussein and Jasim 2021). Nous remarquons que pour la même dose de coagulant (50 mg/l) le rendement d'élimination des substances humiques (96.36%) est beaucoup plus élevé par rapport à ce de l'acide gallique (50.20%), cela est due à la capacité des substances humiques à former des complexes stables avec l'aluminium à cause de leur teneur élevée en fonctions acides -COOH (Tombacz, Dobos et al. 2000).

III.3.1.4. Effet de la concentration initiale

Des essais de coagulation ont été menés en utilisant différentes doses du coagulant pour évaluer l'effet de la concentration initiale en acide gallique (20, 30 et 50 mg/l) et en substances humiques (10, 15 et 20 mg/l). Les graphiques représentés par la figure 33 montrent ces effets pour respectivement l'acide gallique et les substances humiques.

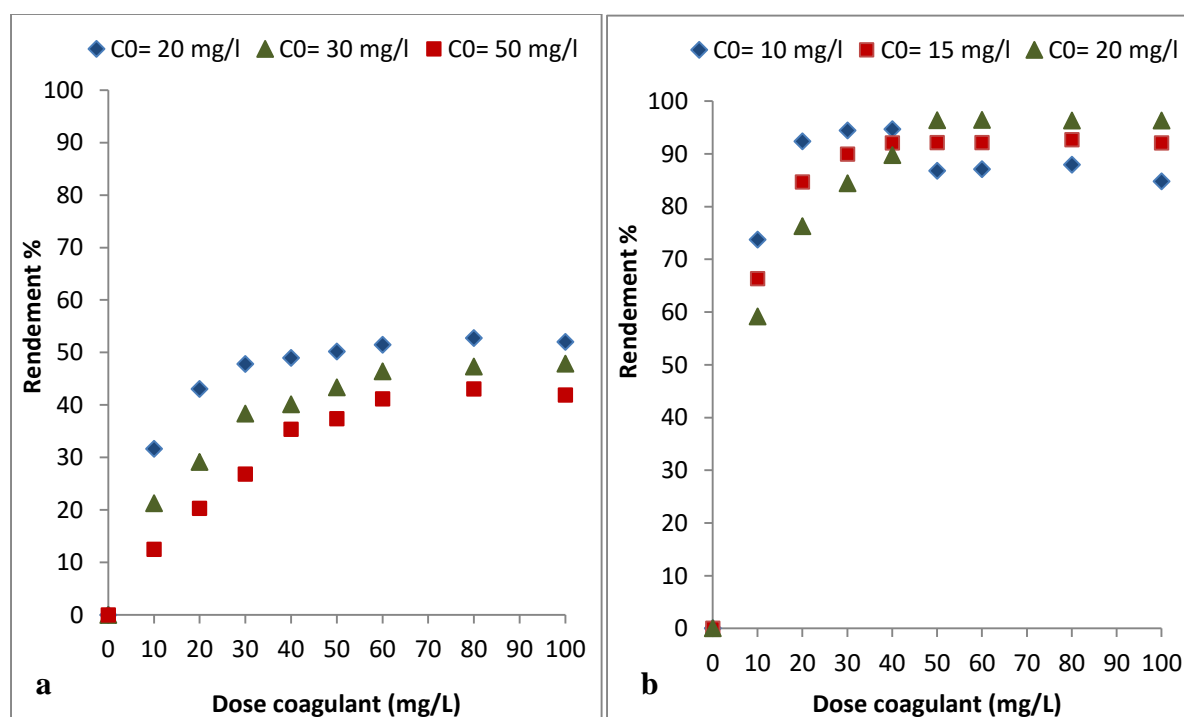


Figure 33. Effet de la concentration initiale sur l'élimination de l'acide gallique (a) et des substances humiques (b) par coagulation-floculation.

En ce qui concerne l'acide gallique, une diminution du rendement en fonction de la concentration initiale est observée avec cependant des écarts diminuant en fonction d'une augmentation de la dose de coagulant. Cette réduction de l'élimination peut s'expliquer par la diminution de l'absorption, neutralisation et interposition de la concentration élevée d'acide gallique (Jaafarzadeh, Mengelizadeh et al. 2014).

Pour ce qui est des substances humiques, le phénomène est contrasté, en ce sens qu'au delà d'une dose de 30 mg/l, l'effet est inversé en raison qu'un surdosage du coagulant peut entraîner une restabilisation des colloïdes, lesquels seront plutôt difficiles à éliminer par précipitation ou neutralisation de charge (Harfouchi, Hank et al. 2016).

III.4. Système hybride : Combinaison sulfate d'Aluminium/Ecorces de gland activées

Afin d'améliorer le rendement d'élimination de la matière organique par coagulation, nous avons ajouté un aide coagulant "Ecorces de glands activées" au processus classique de coagulation en respectant toutes les étapes.

Trois masses d'adsorbant (0.5, 1.0 et 1.5g) ont été utilisées avec la dose optimale de sulfate d'aluminium (50 mg/l) dans 500 ml de solution d'acide gallique de concentration 20 mg/l. La masse désirée d'écorces de glands activés a été ajoutée à la phase de mélange rapide, 30s après l'ajout du coagulant.

La figure 34 présente les rendements en fonction des masses d'adsorbant en comparaison avec ceux relatifs au processus classique de coagulation-floculation.

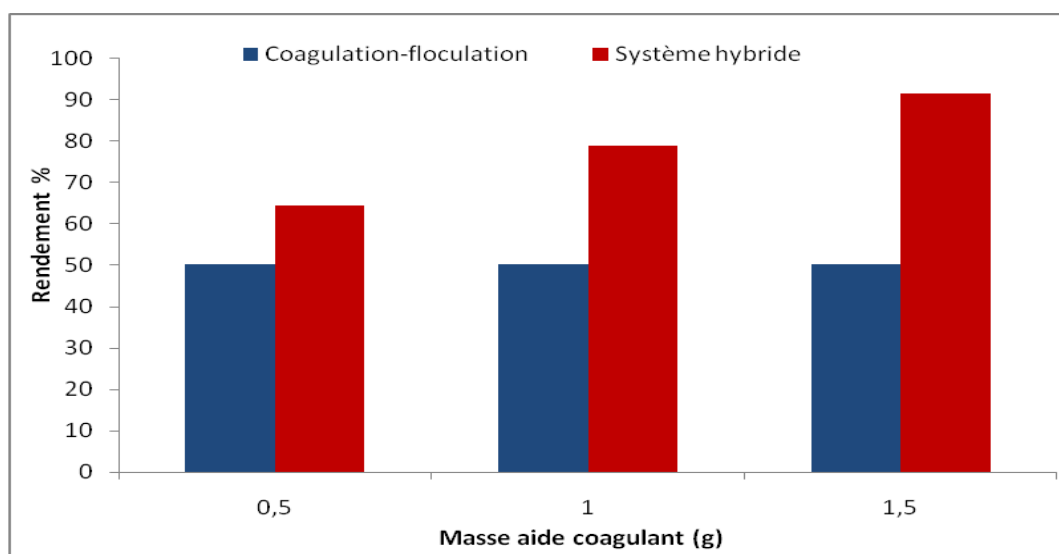


Figure 34. Elimination de l'acide gallique par coagulation-floculation et par le système hybride.

L'efficacité du système hybride apparaît clairement sur ce graphique, le pourcentage d'élimination de l'acide gallique par le système hybride est plus élevé que celui de la coagulation classique. On voit bien que l'ajout de l'aide coagulant permet des gains de rendements allant de 14.12% pour 0.5 g jusqu'à 41.15% pour 1.5 g probablement dus à la fixation des molécules de l'acide gallique sur les pores de l'adsorbant.

De plus, nous observons une nette augmentation du pourcentage d'élimination avec la dose des écorces de glands activés, passant de 64,32% pour 0,5 g à 91,35% pour 1,5 g, en raison de la multiplication des sites d'adsorption par augmentation de la masse de l'adsorbant.

D'après ces résultats, les écorces de glands activés sont un aide coagulant efficace pour améliorer les performances de coagulation avec le sulfate d'aluminium. Ceci est conforme aux études antérieures dans lesquelles une meilleure performance d'élimination a été obtenue lorsque l'aide coagulant est utilisée en combinaison avec des coagulants classiques (Zhao, Wang et al. 2012; Zhao, Gao et al. 2013; Harfouchi, Hank et al. 2016).

III.4.1. Optimisation du système hybride pour l'élimination de l'acide gallique

Dans cette étude, la méthodologie du plan factoriel complet a été utilisée pour optimiser le processus de traitement et établir la corrélation entre le pourcentage d'élimination de l'acide gallique et trois variables d'entrée : la concentration d'acide gallique "X₁", la dose de coagulant "X₂" et la masse d'adsorbant "X₃".

Les niveaux de chaque variable sont donnés dans le tableau 5.

Tableau 5. Facteurs et niveaux du plan factoriel complet pour l'élimination de l'acide gallique.

Facteurs	Unité	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
X ₁ : Concentration acide gallique	mg/l	20	50
X ₂ : Dose de coagulant	mg/l	10	50
X ₃ : Masse d'adsorbant	g	0	1.5

Les données ont été testées à l'aide du logiciel JMP8 afin de rechercher les conditions optimales pour un rendement maximal, selon un modèle mathématique de premier ordre donné par l'équation (17) suivante :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \quad (17)$$

Où Y est la fonction de réponse (rendement d'élimination), a₀ est la constante, a_i est l'effet principal d'un facteur et (a_{ij} et a_{ijk}) sont les effets d'interaction.

En présence de trois facteurs, le nombre d'essais à réaliser pour un plan factoriel à deux niveaux est de 2^3 , ce qui donne lieu au schéma de données réelles et codées indiquées dans le tableau 6.

Tableau 6. Matrice du plan factoriel complet pour l'élimination de l'acide gallique.

Essai	Valeurs réelles			Valeurs codées			R (%)
	Concentration acide gallique (mg/l)	Dose coagulant (mg/l)	Masse adsorbant (g)	X ₁	X ₂	X ₃	
1	20	10	0	-1	-1	-1	31.69
2	50	10	0	1	-1	-1	12.48
3	20	50	0	-1	1	-1	50.2
4	50	50	0	1	1	-1	41.42
5	20	10	1.5	-1	-1	1	84.6
6	50	10	1.5	1	-1	1	70.23
7	20	50	1.5	-1	1	1	91.35
8	50	50	1.5	1	1	1	77.48
9	35	30	0.75	0	0	0	64.82
10	35	30	0.75	0	0	0	61.37

La figure 35 illustre l'ajustement des données expérimentales en relation avec celles simulées par JMP8.

Les valeurs élevées des coefficients de détermination $R^2=0,989$ et R^2 ajusté = 0,972 attestent d'un modèle significatif permettant par conséquent une corrélation acceptable de la réponse aux paramètres étudiés.

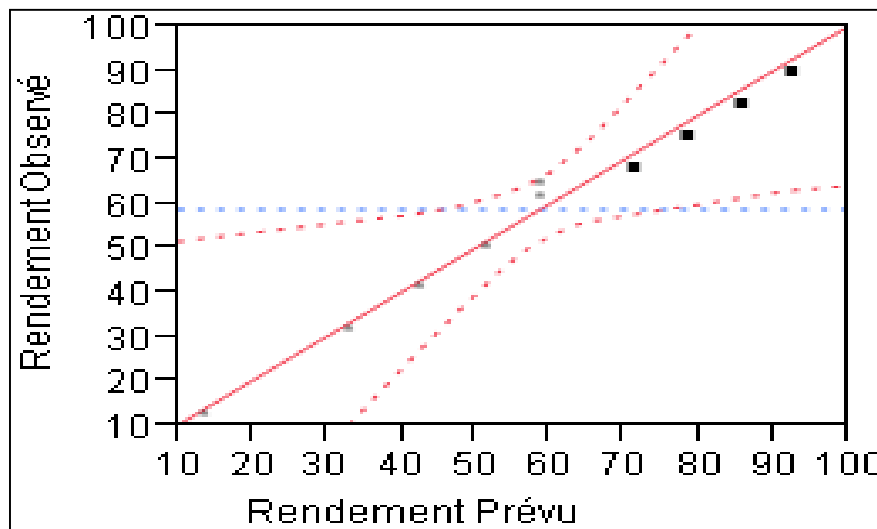


Figure 35. Valeurs observées en fonction des valeurs prévues d'élimination de l'acide gallique.

Le traitement à l'aide de JMP8 a permis d'obtenir les coefficients du modèle montrés dans le tableau 7.

Tableau 7. Coefficients estimés pour le rendement d'élimination de l'acide gallique.

Paramètres	Coefficients estimés	Ecart-Type	Rapport t	Probabilité
Constant	58.564	1.692279	34.61	0.0008*
X ₁	-7.02875	1.892025	-3.71	0.0654
X ₂	7.68125	1.892025	4.06	0.0557
X ₃	23.48375	1.892025	12.41	0.0064*
X ₁ *X ₂	1.36625	1.892025	0.72	0.5452
X ₁ *X ₃	-0.03125	1.892025	-0.02	0.9883
X ₂ *X ₃	-4.18125	1.892025	-2.21	0.1577
X ₁ *X ₂ *X ₃	-1.24125	1.892025	-0.66	0.5792

* P < 0.05.

Ceci a permis d'écrire l'expression (18) du modèle obtenu :

$$Y = 58.564 - 7.02875X_1 + 7.68125X_2 + 23.48375X_3 + 1.36625X_1X_2 - 0.03125X_1X_3 - 4.18125X_2X_3 - 1.24125X_1X_2X_3 \quad (18)$$

III.4.1.1. Significativité des coefficients du modèle : Test de Student

Le test de Student détermine la significativité des coefficients de régression des différents paramètres. Une valeur importante de Student observée associée à une faible probabilité (p < 0,05) indique une significativité de l'effet d'un facteur.

L'élimination des coefficients de probabilités non significatives (p>0.05) de la première analyse permet d'améliorer le modèle (tableau 8).

Tableau 8. Coefficients significatifs estimés pour le rendement d'élimination de l'acide gallique.

Paramètres	Coefficients estimés	Ecart-Type	Rapport t	Probabilité
Constant	58.564	1.300328	45.04	<.0001*
X ₁	-7.02875	1.453811	-4.83	0.0047*
X ₂	7.68125	1.453811	5.28	0.0032*
X ₃	23.48375	1.453811	16.15	<.0001*
X ₂ *X ₃	-4.18125	1.453811	-2.88	0.0347*

* P < 0.05.

Les résultats suggèrent que le modèle est fortement influencé par la concentration d'acide gallique, la dose de coagulant, la masse d'adsorbant ainsi que l'interaction entre dose de coagulant et masse d'adsorbant.

Le modèle ajusté pour le rendement d'élimination de l'acide gallique, exprimé uniquement en fonction des coefficients significatifs, devient :

$$Y = 58.564 - 7.02875X_1 + 7.68125X_2 + 23.48375X_3 - 4.18125X_2X_3 \quad (19)$$

Eu égard aux coefficients du modèle, les rendements sont influencés positivement par la dose de coagulant et la masse de l'adsorbant et négativement par la concentration de l'acide gallique, avec cependant un effet plus significatif pour la masse d'adsorbant avec une valeur positive de 23.48375. Ce qui signifie que le rendement d'élimination de l'acide gallique augmente avec l'augmentation de la dose des écorces de glands activées.

III.4.1.2. Profils d'interaction

D'après le graphique des interactions présenté par la figure 36, une interaction efficace a été observée entre la dose de coagulant et la masse d'adsorbant avec une valeur négative de -4,18125 attestant que l'effet de la masse des écorces de glands activées est élevé et positif sur le rendement d'élimination de l'acide gallique lorsque la dose de sulfate est faible.

L'observation des graphiques montre clairement que les autres interactions s'avèrent non significatives car présentant une similarité des effets illustré par des courbes parallèles.

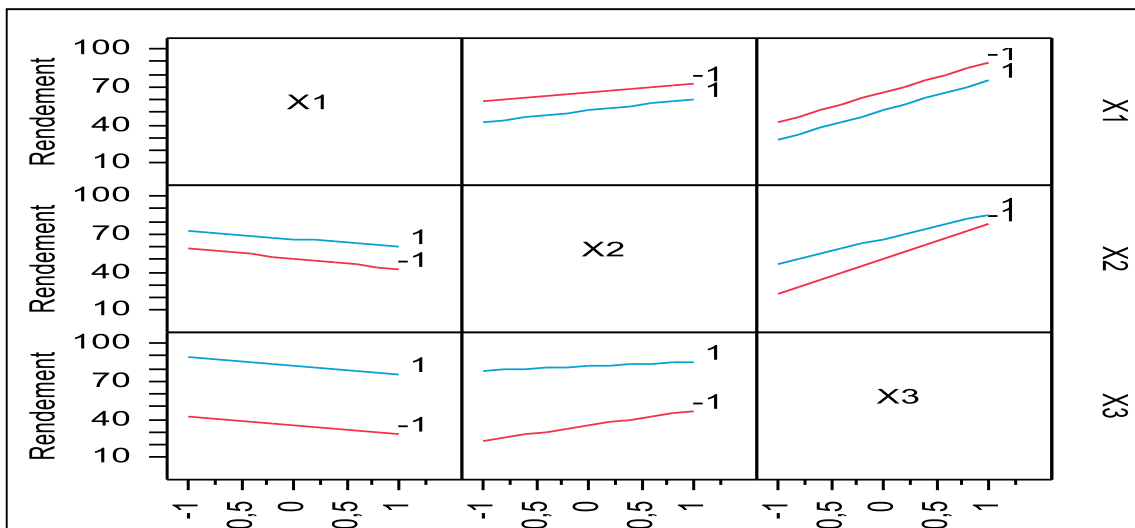


Figure 36. Profils d'interaction des facteurs pour l'élimination de l'acide gallique.

III.4.1.3. Analyse de variance ANOVA : test de Fisher

Après avoir éliminé les effets non significatifs, une analyse de variance ANOVA permet de valider, à l'aide du test de Fisher, la signification du modèle.

Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau 9, et montrent une valeur du test de Fisher de 80,12 pour une probabilité $P = 0.0001$ largement inférieure au seuil de 5% indiquant un modèle significatif et donc valide pour prédire le pourcentage d'élimination de l'acide gallique avec les variables étudiées.

Tableau 9. Analyse de variance ANOVA.

Source	DDL	Sommes des carrés	Carré moyen	Rapport F	Probabilité
Modèle	4	5418.9944	1354.75	80.1222	0.0001*
Résidus	5	84.5427	16.91		
Total	9	5503.5370			

* $P < 0.05$.

III.4.1.4. Optimisation en fonction de la désirabilité

L'approche de la fonction de désirabilité est la méthode la plus récente et fortement suggérée pour l'optimisation d'une ou de plusieurs réponses (Mourabet, El Rhilassi et al. 2012). Elle consiste à rechercher les conditions optimales correspondant à la réponse optimale.

Nous l'appliquons ici pour rechercher la meilleure combinaison des facteurs d'influence sur les rendements d'élimination de l'acide gallique. Les résultats d'application de cette méthode sont représentés par la figure 37.

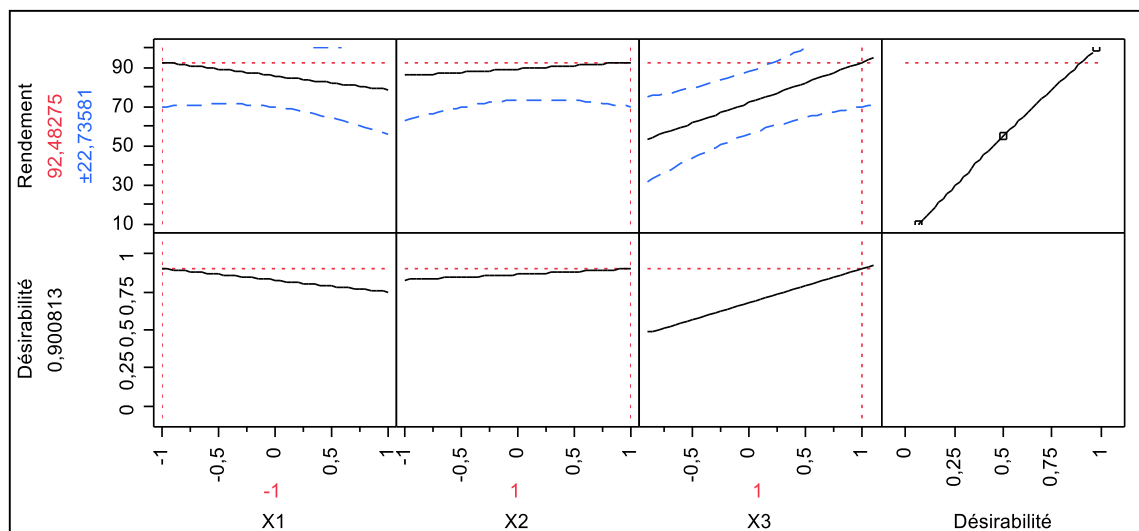


Figure 37. Fonction de désirabilité pour le rendement d'élimination de l'acide gallique.

La meilleure combinaison de facteurs pour obtenir la réponse optimale est la suivante : Concentration d'acide gallique 20 mg/l, dose de sulfate d'aluminium 50 mg/l et la masse des écorces de glands activées 1,5g. Ces conditions conduisent à un rendement d'élimination de 92,482% avec une désirabilité de 0,900.

III.5. Application du système hybride sur un mélange de composés organiques

Tout d'abord, le système hybride a été utilisé pour traiter un mélange de deux composés phénoliques contenant 20 mg/l d'acide gallique et 20 mg/l de phénol et ce dans les conditions optimales trouvées précédemment représentées par 50 mg/l de sulfate d'aluminium avec 1,5 g d'écorces de glands activés. Ces mêmes conditions ont été par la suite appliquées sur un mélange de trois composés organiques que sont 20 mg/l d'acide gallique, 20 mg/l de phénol et 10 mg/l de substances humiques. Notons que les concentrations de composés organiques avant et après traitement ont été déterminées par la mesure du carbone organique total (COT).

Cette procédure a donné lieu aux résultats montrés dans la figure 38 représentant les rendements d'élimination des composés organiques par coagulation floculation et par le système hybride.

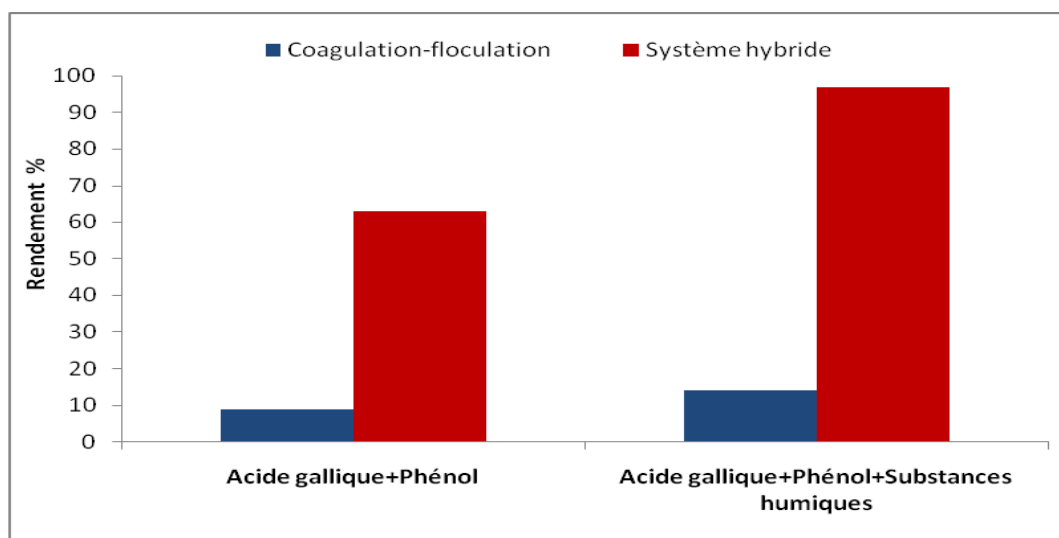


Figure 38. Elimination de la matière organique par coagulation et par système hybride.

Comme montré précédemment, les molécules organiques simples ne sont pas (ou très peu) éliminées par coagulation, nous remarquons ici que l'utilisation des écorces de glands activées comme aide coagulant améliore considérablement l'élimination de la matière organique de l'eau par rapport au traitement classique de coagulation en raison de la contribution de l'aide coagulant à l'élimination de la matière organique par adsorption.

Ceci nous amène à conclure sur l'efficacité du système hybride dans l'élimination des composés organiques de différentes structures chimiques.

III.5.1. Optimisation du système hybride pour l'élimination de composés organiques

Dans un souci de confirmation des conditions optimales déterminées auparavant sur l'acide gallique, le même procédé méthodologique utilisant le plan factoriel complet a été appliqué pour optimiser le processus de traitement et établir la corrélation entre le pourcentage d'élimination de la matière organique et trois variables d'entrée : la concentration des trois composés organiques (PHL+AG+SH) "X₁", la dose de coagulant "X₂" et la masse d'adsorbant "X₃".

Les concentrations utilisées pour les trois composés étaient dans les intervalles suivants : PHL [20 mg/l ; 50 mg/l], AG [20 mg/l ; 50 mg/l], SH [10 mg/l ; 20 mg/l].

Les niveaux de chaque variable sont donnés dans le tableau 10.

Tableau 10. Facteurs et niveaux du plan factoriel complet pour l'élimination de la matière organique.

Facteurs	Unité	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
X ₁ : Concentration composés organiques	mg/l	20+20+10	50+50+20
X ₂ : Dose de coagulant	mg/l	10	50
X ₃ : Masse d'adsorbant	g	0	1.5

Ainsi, les valeurs réelles et codées obtenues sont indiquées dans le tableau 11.

Tableau 11. Matrice du plan factoriel complet pour l'élimination de la matière organique.

Essai	Valeurs réelles			Valeurs codées			R (%)
	Concentration composés organiques (mg/l)	Dose coagulant (mg/l)	Masse adsorbant (g)	X ₁	X ₂	X ₃	
1	20+20+10	10	0	-1	-1	-1	7.25
2	50+50+20	10	0	1	-1	-1	2.58
3	20+20+10	50	0	-1	1	-1	13.95
4	50+50+20	50	0	1	1	-1	8.01
5	20+20+10	10	1.5	-1	-1	1	79.34
6	50+50+20	10	1.5	1	-1	1	34.37
7	20+20+10	50	1.5	-1	1	1	96.72
8	50+50+20	50	1.5	1	1	1	47.22
9	35+35+15	30	0.75	0	0	0	38.72
10	35+35+15	30	0.75	0	0	0	41.41

La figure 39 illustre l’ajustement des données expérimentales en relation avec celles simulées par JMP8 donnant lieu à des valeurs élevées des coefficients de détermination $R^2=0,996$ et R^2 ajusté = 0,986 attestant d’un modèle très hautement significatif.

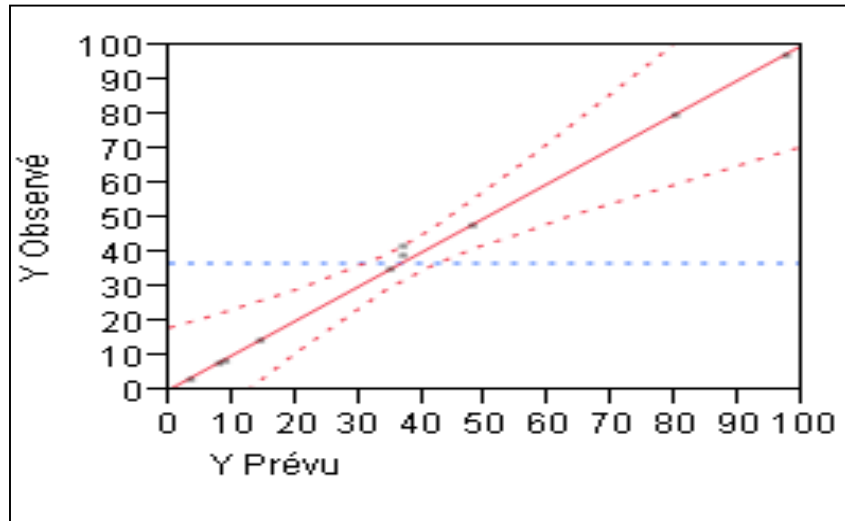


Figure 39. Valeurs observées en fonction des valeurs prévues d’élimination de la matière organique.

Le traitement à l’aide de JMP8 a permis d’obtenir les coefficients du modèle montrés dans le tableau 12.

Tableau 12. Coefficients estimés pour le rendement d’élimination de la matière organique.

Paramètres	Coefficients estimés	Ecart-Type	Rapport t	Probabilité
Constant	36.957	1.178287	31.37	0.0010*
X_1	-13.135	1.317365	-9.97	0.0099*
X_2	5.295	1.317365	4.02	0.0567
X_3	28.2325	1.317365	21.43	0.0022*
$X_1 * X_2$	-0.725	1.317365	-0.55	0.6373
$X_1 * X_3$	-10.4825	1.317365	-7.96	0.0154*
$X_2 * X_3$	2.2625	1.317365	1.72	0.2280
$X_1 * X_2 * X_3$	-0.4075	1.317365	-0.31	0.7863

* $P < 0.05$.

Ceci a permis d’écrire l’expression (20) du modèle obtenu :

$$Y = 36.957 - 13.135X_1 + 5.295X_2 + 28.2325X_3 - 0.725X_1X_2 - 10.4825X_1X_3 + 2.2625X_2X_3 - 0.4075X_1X_2X_3 \quad (20)$$

III.5.1.1. Significativité des coefficients du modèle : Test de Student

L'élimination des coefficients de probabilités non significatives ($p > 0.05$) de la première analyse permet d'améliorer le modèle (tableau 13).

Tableau 13. Coefficients significatifs estimés pour le rendement d'élimination de la matière organique.

Paramètres	Coefficients estimés	Ecart-Type	Rapport t	Probabilité
Constant	36.957	0.912423	40.50	<.0001*
X ₁	-13.135	1.02012	-12.88	0.0002*
X ₂	5.295	1.02012	5.19	0.0066*
X ₃	28.2325	1.02012	27.68	<.0001*
X ₁ *X ₃	-10.4825	1.02012	-10.28	0.0005*
X ₂ *X ₃	2.2625	1.02012	2.22	0.0408*

* $P < 0.05$.

Les résultats montrent que le modèle est fortement influencé par la concentration des composés organiques (X₁), la dose de coagulant (X₂), la masse d'adsorbant (X₃), ainsi que les interactions entre X₁*X₃ et X₂*X₃ avec cependant une signification relativement faible.

Le modèle ajusté pour le rendement d'élimination de la matière organique, exprimé uniquement en fonction des coefficients significatifs, s'écrit alors :

$$Y = 36.957 - 13.135X_1 + 5.295X_2 + 28.2325X_3 - 10.4825X_1X_3 + 2.2625X_2X_3 \quad (21)$$

L'on remarque alors que les doses de coagulant et masse de l'adsorbant ont un effet positif sur les rendements d'élimination de la matière organique, contrairement aux effets négatifs observés pour la concentration des composés organiques. Il faut cependant noter que la masse de l'adsorbant a un effet plus important sur les rendements d'élimination de la matière organique avec une valeur positive de 28.2325.

III.5.1.2. Profils d'interaction

Les graphiques des interactions présentées par la figure 40 viennent confirmer les effets des interactions entre la dose de coagulant et la masse d'adsorbant ainsi qu'entre la concentration des composés organiques et la masse d'adsorbant. On peut noter alors que l'effet de la masse des écorces de glands activées est élevé et positif sur le rendement d'élimination de la matière organique lorsque la concentration initiale est faible, et lorsque la dose du coagulant est élevée.

L'observation des graphiques vient confirmer clairement que les autres interactions s'avèrent non significatives car présentant une similarité des effets illustré par des courbes parallèles.

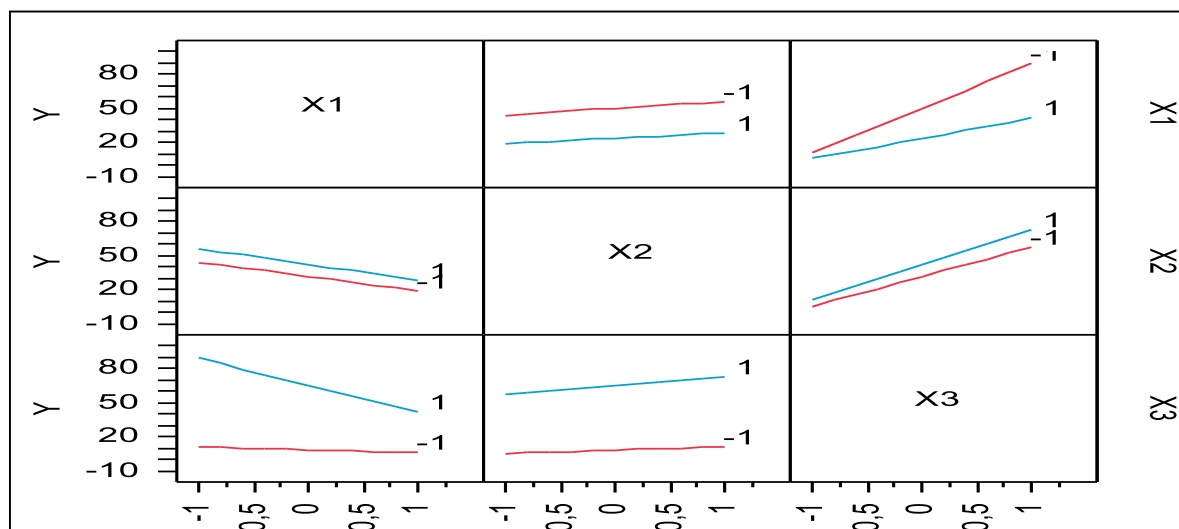


Figure 40. Profils d'interaction des facteurs pour l'élimination de la matière organique.

III.5.1.3. Analyse de variance ANOVA : test de Fisher

Les résultats d'une analyse de variance ANOVA, permettant de confirmer encore d'avantage la validation définitive du modèle à l'aide du test de Fisher, sont résumés dans le tableau 14 et attestent de la signification du modèle eu égard à la valeur du test de Fisher de 213.8367 pour une probabilité $P = 0.0001$ largement inférieure au seuil de 5%.

Tableau 14. Analyse de variance ANOVA.

Source	DDL	Sommes des carrés	Carré moyen	Rapport F	Probabilité
Modèle	5	8901.1282	1780.23	213.8367	0.0001*
Résidus	4	33.3007	8.33		
Total	9	8934.4288			

* $P < 0.05$.

III.5.1.4. Optimisation en fonction de la désirabilité

Les résultats de l'application de la fonction de désirabilité dans la recherche de la meilleure combinaison des facteurs d'influence sur les rendements d'élimination de la matière organique sont représentés par la figure 41.

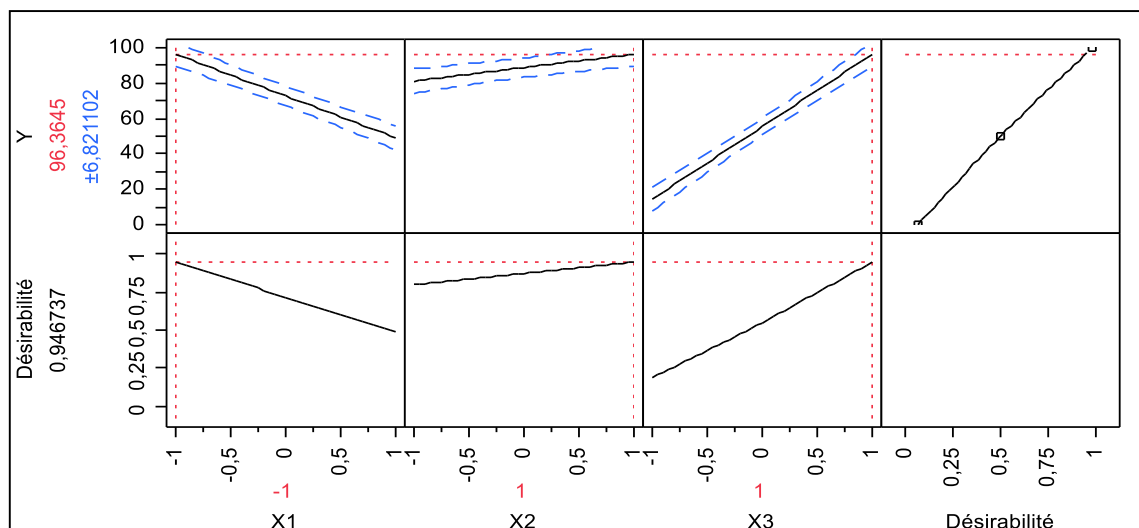


Figure 41. Fonction de désirabilité pour le rendement d'élimination de la matière organique.

Cet ensemble de graphiques issus de la méthode utilisant la fonction de désirabilité montrent que la combinaison entre la concentration des composés organiques (PHL 20 mg/l, AG 20 mg/l et SH 10 mg/l), la dose du sulfate d'aluminium 50 mg/l et la masse des écorces de glands activées 1,5 g, permet d'obtenir une réponse optimale de 96.364% avec une désirabilité de 0,946.

En définitive, à l'issue de ces résultats nous pouvons conclure que les conditions optimales de la dose de coagulant et la masse de l'adsorbant sont identiques que ce soit pour l'élimination de l'acide gallique ou celle des composés organiques. Ceci nous amène à conclure que lors de l'élimination de l'acide gallique par le système hybride, une partie des quantités d'adsorbant et de coagulant est restée inactive et contribué à l'élimination de phénol par adsorption sur les écorces de gland activées et des substances humiques par coagulation.

III.6. Application du système hybride sur un rejet urbain

Les conditions optimales du système hybride sur le mélange de composés organiques, définies à l'issue des plans d'expérience, sont ensuite appliquées dans le traitement des eaux usées urbaines.

La figure 42 montre les résultats des paramètres de pollution organique, la matière organique (MO), la demande biologique en oxygène (DBO_5) et la demande chimique en oxygène (DCO), pour des échantillons d'eau usée en comparaison avec des eaux ayant fait l'objet de traitements physico-chimique (système hybride) et biologique au sein de la station d'épuration.

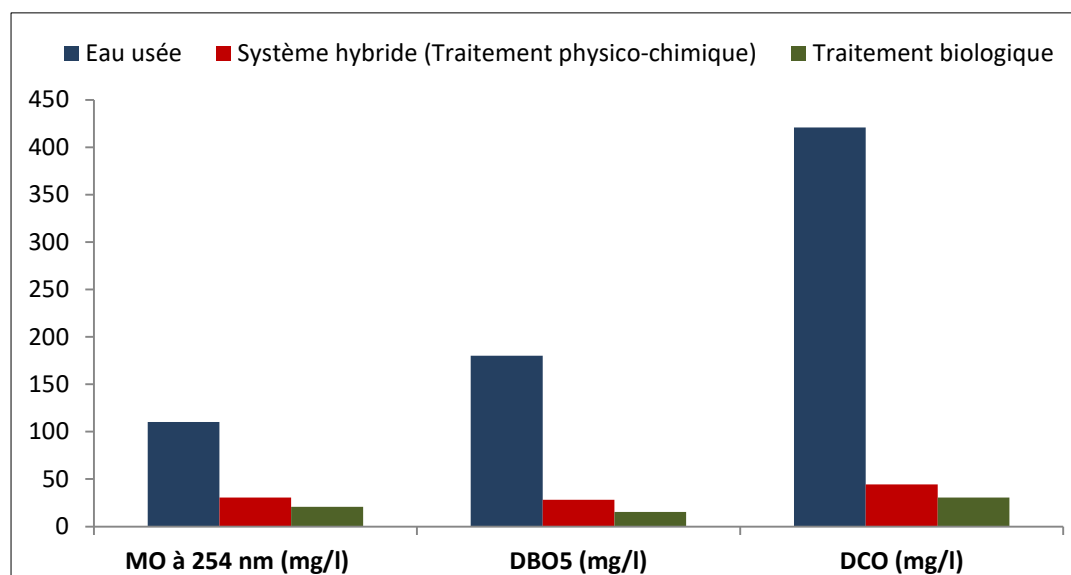


Figure 42. Paramètres de pollution organique des eaux usées avant et après traitement.

Les pourcentages d'élimination de 72.41% de la matière organique (par mesure d'absorbance à une longueur d'onde de 254 nm) et les réductions de 84,37% pour la DBO₅ et de 89,45% pour la DCO semblent confirmer l'opportunité d'utiliser les écorces de glands en tant qu'aide coagulant dans le système hybride dans l'élimination de la matière organique dans les eaux usées. La réduction significative de la DBO₅ et de la DCO qui représentent un mélange de nombreux composés organiques, confirme que le modèle obtenu est valable pour des eaux usées réelles et non pour un seul composé.

D'autre part, on note une presque similarité des valeurs relatives aux deux traitements physico-chimique et biologique, ce qui augure que le traitement par combinaison coagulation/adsorption peut être une alternative au traitement biologique pour l'élimination de la matière organique.

III.7. Essai des eaux usées épurées sur une culture irriguée

Une fois validé le traitement physico chimique pour l'élimination de la matière organique des eaux usées, nous avons voulu tester les eaux ainsi épurées à travers un essai sur la culture de haricot (*Phaseolus vulgaris L.*) irriguée, et ce en comparaison avec les eaux usées épurées à la STEP de Boumerdes ainsi que les eaux conventionnelles issues d'un forage à l'ENSA.

Les résultats d'analyse issus de cet essai ont concerné les analyses des eaux utilisées, celles des sols ainsi que celles relatives à la plante.

III.7.1. Evaluation de la qualité des eaux d'irrigation

La qualité des eaux d'irrigation utilisées a été évaluée par l'analyse de propriétés physicochimiques représentées dans le tableau 15.

Tableau 15. Paramètres physico-chimiques des eaux d'irrigation.

Paramètres	Unité	EC	EUEPC	EUEB	JORA
pH	-	7.27	7.13	7.39	6.5-8.5
CE	ds/m	1.53	1.54	1.14	3
SAR	ds/m	0.114	0.115	0.086	0.2
DBO5	mg/l	-	28.13	15.23	30
DCO	mg/l	-	44.41	30.61	90
Nitrate	mg/l	2.35	14.82	7.22	30
Fer	mg/l	0.047	0.092	0.052	20
Cadmium	mg/l	0	0	0	0.05
Nikel	mg/l	0	0.004	0.001	2
Zinc	mg/l	0	0	0	10
Manganèse	mg/l	0	0.03	0.01	10
Cuivre	mg/l	0	0	0	5
Plomb	mg/l	0	0	0	10
Chrome	mg/l	0	0	0	1

Selon les normes de réutilisation des eaux usées épurées définies dans le Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire N°41 du 5 Juillet 2012 (Annexe 5), les valeurs mentionnées dans ce tableau s'avèrent être totalement conformes pour l'ensemble des paramètres physicochimiques, ce qui confère une aptitude à leur utilisation en agriculture.

Ainsi, les eaux usées épurées et l'eau conventionnelle appliquées en irrigation avaient une réaction légèrement alcaline, les valeurs de pH se situant dans une plage favorable comprise entre 6.5-8.5. De plus, les valeurs de la conductivité électrique CE et du SAR montrent que les eaux utilisées pour l'irrigation ont une salinité moyenne inférieure à la limite autorisée.

D'autre part, la teneur en nitrates NO₃-N dans les EUEPC de 14.82 mg/l est supérieure à celles présentes dans les EUEB (7.22 mg/l) et EC (2.35 mg/l). Malgré que toutes ces concentrations restent en deçà de la limite tolérée par l'OMS de 30 mg/l, il apparaît cependant que le traitement biologique reste celui le plus efficace dans la réduction des nitrates.

Malgré de très faibles concentrations de Nickel et Manganèse observées dans les eaux usées épurées, il n'en demeure pas moins que l'on peut affirmer une quasi absence de métaux lourds dans les eaux utilisées.

III.7.2. Evaluation des paramètres physico-chimiques du sol

Le tableau 16 ci-dessus présente les caractéristiques physicochimiques des sols mesurés avant le début des irrigations de la culture de haricot et en fin de cycle.

Tableau 16. Paramètres physico-chimiques du sol (essai haricot, ENSA 2021).

Paramètres		Avant irrigation	Après irrigation		
			EC	EUEB	EUEPC
pH		7,26	7,47	7,55	7,51
CE ($\mu\text{s} / \text{cm}$)		730	952	988	964
CaCO ₃ %		3,09	3,77	3,89	4,12
MO%		2,1	3,12	4,6	4,72
NT%		0,51	0,51	0,52	0,54
Complexe adsorbant (meq/100g)	Na	2,81	3,12	3,21	3,24
	K	2,32	2,34	2,37	2,39
	Ca	11,29	11,94	12,25	12,22
	Mg	7,28	7,35	7,41	7,42
CEC (meq/100g)		25,43	25,68	26,59	27,48
Granulométrie (%)	Argile	20,13	20,23	20,69	20,8
	Limons fins	36,29	38,16	38,61	39,03
	Limons grossiers	18,96	16,01	17,74	15,6
	Sable fin	8,18	8,51	8,63	8,5
	Sable grossier	16,43	16,58	16,8	16,7

Le pH des sols est passé du neutre pour le sol témoin avant irrigation à légèrement alcalin pour les trois traitements dont les pH restent en dessous de la limite standard fixée par l'OMS pour les sols agricoles aux environs de 8,5. Cette constatation rejoint celle rapportée par les travaux de (Christou, Eliadou et al. 2014) et (Rusan, Hinnawi et al. 2007) dans la même optique et qui ont montrées que l'irrigation par des EUE ne cause aucune modification significative du pH du sol. Cependant, (Orlofsky, Bernstein et al. 2016) et (Vogeler 2009) ont constaté que le pH du sol augmentait après une irrigation à long terme avec des EUE, cette augmentation est due à la chimie et à la teneur élevée en cations basiques (Na, Ca et Mg) dans les eaux appliquées pendant une longue période (Schipper, Williamson et al. 1996). D'autres chercheurs (Hayes, Mancino et al. 1990; Yadav, Goyal et al. 2002; Mohammad and Mazahreh 2003) ont prouvés que le pH du sol peut par contre diminuer avec l'irrigation par les EUE, en raison des ions hydrogène libérés de l'oxydation des composés organiques et de la nitrification (Vazquez-Montiel, Horan et al. 1996).

Les valeurs des conductivités électriques (CE) du sol montrent une nette augmentation dans les sols irrigués par rapport à la situation avant mais restent cependant inférieures à la limite supérieure de 4 ds/m fixée par l'OMS pour les sols agricoles. (Gharaibeh, Ghezzehei et al. 2016) expliquent cette augmentation de la conductivité électrique par la concentration élevée de solides dissous totaux dans les EUE. De plus, le site d'essai est caractérisé par des taux d'évapotranspiration élevés en été, ce qui entraînerait une accumulation de sels provenant de l'eau d'irrigation dans le sol et par conséquent conduit à leur accumulation dans la zone racinaire. Cependant, cet effet d'augmentation de la salinité du sol peu être atténué par un lessivage dû aux apports d'eau fréquents par irrigation (Christou, Eliadou et al. 2014).

Les teneurs en calcaire dans les sols irrigués se situent dans la gamme 1-5% (sols peu calcaires) et renforcent par conséquent les valeurs de pH légèrement alcalin observées.

Les valeurs de la MO montrent une augmentation dans les sols irrigués par rapport au sol avant apports d'eau. Le taux élevé de MO observé dans les sols irrigués par les EUE peut être attribué à la forte charge en matière organique dans ces eaux (DBO et DCO élevés), ce qui peut contribuer à améliorer la fertilité du sol (Gatta, Libutti et al. 2016). Ces résultats concernant l'augmentation de la teneur en MO du sol par des apports d'EUE semblent confirmer ceux obtenus par les travaux de (Gharaibeh, Eltaif et al. 2007) et (Galavi, Jalali et al. 2010).

Les résultats du tableau 16 montrent que les EUE apportent au sol des quantités plus importantes d'azote et d'éléments nutritifs (Na, K, Ca, Mg) essentiels à la croissance et au développement des plantes, cela constitue un paramètre de qualité important pour la valorisation de ces eaux en agriculture. Les concentrations en nutriments sont directement liées à l'origine des eaux usées, ainsi qu'aux techniques de traitement utilisées (Etchebarne, Aveni et al. 2019). Ceci a entraîné une légère augmentation des valeurs de la CEC dans les sols irrigués avec cependant des taux plus élevés pour les eaux usées, ce qui rejoint les résultats issus de l'étude de (Farhadkhani, Nikaeen et al. 2018).

Les résultats obtenus sur les paramètres du sol jugés les plus importants (pH, CE, CaCO₃, CEC, MO, NT) ont fait l'objet d'une analyse de variance ANOVA afin de valider statistiquement les effets des différentes eaux utilisées en irrigation de la culture de haricot.

L'analyse a été réalisée par le programme DSAASTAT selon les modalités suivantes :

- ANOVA à un facteur avec dispositif en randomisation à trois (03) répétitions ;
- Facteur : Qualité des eaux avec trois (03) modalités : EC, EUEB, EUEPC ;
- Test de comparaison des moyennes : Test de Fisher.

Les résultats d'analyse sont regroupés dans le tableau 17 suivant :

Tableau 17. Analyse ANOVA des paramètres physico chimiques du sol (essai haricot, ENSA 2021).

Paramètre	Test F	Proba	Moyenne		
			EC	EUEB	EUEPC
pH	12.5	0.008**	7.47 ^b	7.55 ^a	7.51 ^a
CE	211.2	2.749E-06**	952 ^c	988.33 ^a	963.67 ^b
CaCO ₃	229.4	2.152E-06**	3.77 ^c	3.89 ^b	4.12 ^a
MO	5607.6	1.529E-10**	3.12 ^c	4.60 ^b	4.72 ^a
NT	3.7	0.089	0.51 ^b	0.52 ^{ab}	0.54 ^a
CEC	12.7	0.007**	25.43 ^b	26.59 ^a	27.48 ^a

* $p < 0.05$; a,b,c : groupes homogènes

Ces résultats montrent des probabilités inférieures au seuil de 5% traduisant un effet statistiquement significatif des facteurs sur les paramètres physico chimiques du sol, excepté pour l'azote total. Le test de Fisher utilisé dans la comparaison des moyennes des paramètres correspondant aux trois qualités des eaux (EC, EUEB et EUEPC) a permis de classer les moyennes non différentes statistiquement en groupes homogènes.

Ainsi, les eaux usées EUEB et EUEPC ont donné des pH, NT et CEC statistiquement identiques avec des valeurs plus élevées que celles relatives à l'eau EC, tandis que l'analyse a montré des différences significatives entre les moyennes des paramètres du sol CE, CaCO₃ et MO.

III.7.3. Evaluation des paramètres de croissance de la plante

En premier lieu, nous avons observé les évolutions de la croissance de la culture de haricot à différents stades végétatifs, illustrés par la figure 43, en relation avec les irrigations au moyen des eaux EC, EUEB et EUEPC en notant les signes qui peuvent être induits par telle ou telle qualité des eaux.

C'est ainsi que nous avons pu noter une accélération de la croissance avec les eaux usées épurées donnant un meilleur développement que les eaux EC. Ceci a été rapporté par les travaux de (Etchebarne, Aveni et al. 2019) et (Paranychianakis, Aggelides et al. 2004) qui ont aboutit à la même constatation sur la vigne. Il semble que les caractéristiques physiologiques, morphologiques et les rendements des cultures dépendent de divers facteurs dont ceux liés à la qualité de l'eau et les nutriments. C'est ainsi que (Iqbal, Tak et al. 2015) rapporta qu'une meilleure croissance des plantes peut être attribuée à la disponibilité et l'absorption plus élevée d'éléments nutritifs présents dans les eaux usées.

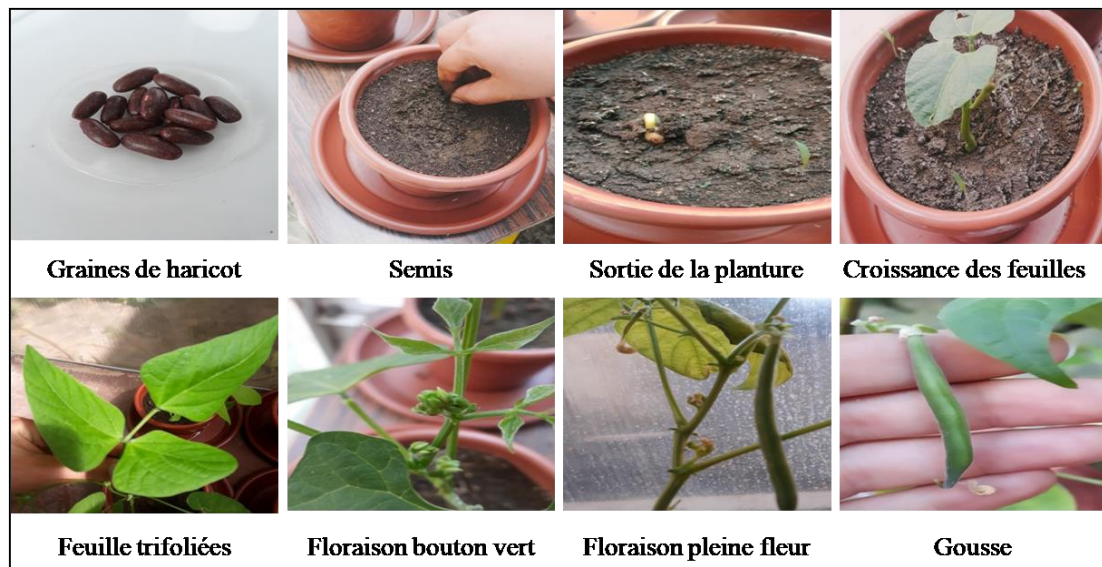


Figure 43. Stades de développement de Haricot vert (essai haricot, ENSA 2021).

Les mesures concernant l'évaluation de la croissance des plants ont porté sur les paramètres montrés dans le tableau 18 suivant :

Tableau 18. Paramètres de croissance de la plante (essai haricot, ENSA 2021).

Qualité	EC	EUEB	EUEPC
Hauteur, cm	49.07	51.97	55.10
Longueur Feuilles, cm	9.33	10.73	11.03
Largeur Feuilles, cm	4.90	5.27	5.47
Longueur gousse, cm	9.23	9.73	9.83
Nombre graines/gousse	5.33	6.33	6.67
Azote %	2.93	3.40	3.48

Les résultats montrent dans l'ensemble une augmentation nette des valeurs de tous les paramètres mesurés en fin de cycle pour les eaux usées épurées. Cette amélioration des caractéristiques de la culture de haricot peut être associée à la concentration plus élevée des nutriments et la quantité considérable de matières organiques présentes dans les eaux usées. De plus, les concentrations de certains ions inorganiques essentiels NO₃-N, P, K, Ca et Mg sont plus élevées dans les eaux usées que dans les eaux souterraines, ce qui joue un rôle bénéfique pour les plantes (Gori, Ferrini et al. 2000). De nombreux auteurs ont également signalé qu'une absorption suffisante d'azote stimule progressivement la croissance des plantes (Pascual, Azcona et al. 2009; Etchebarne, Aveni et al. 2019).

D'autre part, (Finley, Barrington et al. 2009) ont montré une différence significative pour le poids des cultures irriguées par l'eau douce, les eaux usées et les eaux usées épurées. Par contre, (Bedbabis and Ferrara 2018) ont constaté que les EUE n'ont pas d'influence significative sur le poids frais et la teneur en huile des olives à la récolte. Il faut cependant noter que les éléments nutritifs fournis uniquement par les eaux usées peuvent s'avérer insuffisant pour satisfaire les besoins en éléments nutritifs des plantes, ce qui entraîne une diminution du rendement (Iqbal, Tak et al. 2015).

Les mêmes conditions d'analyse de variance ANOVA utilisées pour les paramètres du sol ont été reconduites ici pour les calculs relatifs à la croissance de la plante.

Ainsi, le tableau 19 suivant résume les paramètres statistiques obtenus dans l'analyse ANOVA des caractéristiques de la plante.

Tableau 19. Analyse ANOVA des paramètres de croissance de la plante (essai haricot, ENSA 2021).

Paramètre	Test F	Proba	Moyenne		
			EC	EUEB	EUEPC
Hauteur	416.66	3.653E-07**	49.07 ^c	51.97 ^b	55.10 ^a
Longueur feuilles	123.50	0.00001**	9.33 ^c	10.73 ^b	11.03 ^a
Largeur feuilles	44.60	0.00025**	4.90 ^c	5.27 ^b	5.47 ^a
Longueur gousses	10.33	0.011*	9.23 ^b	9.73 ^a	9.83 ^a
Nombre de graines/gousse	4.33	0.068	5.33 ^b	6.33 ^{ab}	6.67 ^a
Azote	409.29	3.853E-07**	2.93 ^c	3.40 ^b	3.48 ^a

* p < 0.05 ; a,b,c : groupes homogènes

Ces résultats montrent des probabilités inférieures au seuil de 5% traduisant un effet statistiquement significatif des facteurs sur les paramètres liés à la croissance de la culture, excepté pour les nombres de graines par gousse. Le test de Fisher utilisé dans la comparaison des moyennes des paramètres correspondant aux trois qualités des eaux (EC, EUEB et EUEPC) a permis de classer les moyennes non différentes statistiquement en groupes homogènes.

Ainsi, les eaux usées EUEB et EUEPC ont donné des longueurs des gousses et nombres de graines par gousse statistiquement identiques avec des valeurs plus élevées que celles relatives à l'eau EC, tandis que l'analyse a montré des différences significatives entre les moyennes des autres paramètres constituant des groupes distincts a, b et c.

En définitive, à l'issue des analyses d'évaluation sur les paramètres liés au sol et à la plante suite à une irrigation par les eaux usées épurées en comparaison avec des eaux conventionnelles, nous avons pu relever que, dans l'ensemble, les eaux usées épurées à l'aide des deux procédés différents ont permis des augmentations sensibles de quasi tous les paramètres mesurés utiles dans les caractérisations des sols et des plantes.

De plus, les analyses n'ont pas montré de différences importantes entre les deux procédés d'épurations des eaux pour pratiquement tous les paramètres du sol et de la plante, avec cependant une légère amélioration causée par le procédé physico-chimique.

Conclusion générale

L'objectif de notre travail s'articule autour du développement de nouveaux biomatériaux peu coûteux et efficaces pour l'élimination des composés organiques dans les eaux usées. Ainsi, quatre (04) sous-produits agricoles (Ecorces de gland, noix de cyprès, raquettes de figuier de barbarie et les écorces d'eucalyptus) ont été utilisés pour la préparation des biosorbants, et ont été activés chimiquement par l'acide sulfurique puis calcinés dans un four à moufle. Des essais d'adsorption ont été réalisés pour dégager le biosorbant présentant la meilleure affinité avec l'adsorbat, et dont les résultats ont permis d'opter pour les écorces de gland choisi pour la continuité de cette étude.

Dans un premier lieu, nous avons étudié l'élimination de trois composés organiques (phénol, acide gallique et les substances humiques) par deux procédés de traitement : l'adsorption sur les écorces de gland activées, et la coagulation par le sulfate d'aluminium. Les résultats ont montré que les molécules à structure simple sont les mieux adsorbées alors que celles présentant une structure complexe sont les mieux éliminées par coagulation. Contrairement au phénol, le mieux adsorbé, et les substances humiques les mieux éliminées par la coagulation, il apparaît que l'acide gallique présente une situation intermédiaire et fera donc l'objet d'un procédé hybride qui consiste à tester une combinaison utilisant les écorces de gland comme aide-coagulant avec le sulfate d'aluminium. Les résultats obtenus ont montré que le système hybride a permis une augmentation d'environ 50 % du rendement d'élimination de l'acide gallique par rapport au procédé classique de coagulation - floculation.

Afin d'optimiser le pourcentage d'élimination de l'acide gallique par le système hybride, et quantifier l'effet de trois variables, la concentration de l'acide gallique, la dose de coagulant et la masse d'adsorbant, nous avons utilisé un plan factoriel complet à deux niveaux. Les résultats ont montré que le modèle est fortement influencé par les trois variables ainsi que par l'interaction entre la dose de coagulant et la masse d'adsorbant, avec cependant un effet plus significatif pour la masse d'adsorbant ayant influencé positivement le rendement d'élimination. Il est apparu que la meilleure combinaison de facteurs pour une réponse optimale de 92,482% est représentée par une concentration d'acide gallique de 20 mg/L, une dose de sulfate d'aluminium de 50 mg/L et une masse des écorces de glands activées de 1,5g.

Le même plan factoriel a été ensuite appliqué à un mélange de trois composés organiques, phénol, acide gallique et substances humique, pour optimiser le processus de traitement par le système hybride, a montré que les conditions de dose de coagulant et masse de l'adsorbant pour un rendement optimal restaient identiques que lors de l'élimination de l'acide gallique. Ces conditions sont ensuite appliquées dans le traitement des eaux usées urbaines dont les échantillons analysés proviennent de la station d'épuration « STEP Boumerdes ».

C'est ainsi que les résultats ont donné lieu à des pourcentages d'élimination de la matière organique de 72,41% et des réductions de 84,37% et 89,45% respectivement pour la DBO₅ et la DCO, et ont confirmé l'opportunité d'utiliser les écorces de glands en tant qu'aide coagulant dans le système hybride pour l'élimination de la matière organique des eaux usées. De plus, en comparant ces valeurs avec les résultats du traitement biologique réalisé au sein de la station d'épuration, nous avons constaté que le traitement par combinaison coagulation/adsorption peut constituer une solution alternative dans l'élimination de la matière organique.

Les eaux usées épurées par le traitement physico-chimique (système hybride) ont été ensuite utilisées dans l'irrigation d'une culture de haricot vert (*phaseolus vulgaris L.*) selon un dispositif permettant de réaliser une comparaison avec les eaux usées épurées à la STEP de Boumerdes par un traitement biologique ainsi que les eaux issues d'un forage à l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie.

L'analyse des résultats de mesure effectuées sur les paramètres physico chimiques du sol (pH, CE, CaCo₃, MO, NT, CEC), réalisée à l'aide de l'analyse statistique de variance, a montré des probabilités du test de Fisher inférieures au seuil habituel de 5% traduisant ainsi un effet statistiquement significatif de la qualité de l'eau excepté pour l'azote total.

La même analyse effectuée sur les mesures liées à la plante (hauteur, largeur et longueur des feuilles, longueur des gousses, nombre de graines par gousse, azote) a donné des probabilités inférieures au seuil de 5% traduisant un effet statistiquement significatif de la qualité de l'eau excepté pour les nombres de graines par gousse.

En définitive, ces analyses d'évaluation nous ont permis de relever que, dans l'ensemble, les eaux usées épurées à l'aide des deux procédés différents permettent des augmentations sensibles de quasi tous les paramètres mesurés utiles dans les caractérisations des sols et des plantes, quoique les différences des valeurs des deux procédés d'épuration ne soient pas trop importantes avec cependant une légère amélioration causée par le procédé physico-chimique.

A l'issue de cette étude, il convient cependant d'ouvrir un certain nombre de perspectives de recherche concernant la mise en œuvre des biomatériaux applicables au traitement des eaux, qui pourraient constituer une continuité et une complémentarité des aspects engagés ici et permettant, à terme, de valider d'avantage les résultats obtenus. Les axes de recherche que nous pouvons suggérer peuvent être résumés par ce qui suit :

- L'application de traitement développé dans cette étude sur des eaux usées industrielles ou à la potabilisation des eaux ;
- L'utilisation d'autres déchets agricoles ;
- Le test d'autres méthodes d'activation des biomatériaux ;
- L'étude de devenir des biosorbants chargés en polluants ;
- L'étude de l'application des biomatériaux au niveau des stations.

De plus, en complément du test de l'eau épurée à travers un essai d'irrigation réalisé sur culture de haricot sous serre, il convient de valider encore plus les résultats par des dispositifs expérimentaux à une échelle plus importante (sous abris plastiques et en plein champs) en multipliant les niveaux des facteurs d'étude afin de rechercher une meilleure pratique agricole.

Références bibliographiques

- Adamson, A. W. and A. P. Gast (1967). Physical chemistry of surfaces, Interscience publishers New York.
- AE, R. (2023). Eaux usées : 16 stations d'épuration en cours de réalisation.
- Annadurai, G., R.-S. Juang, et al. (2002). "Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate." Advances in Environmental Research **6**(2): 191-198.
- Araújo, C. S., I. L. Almeida, et al. (2018). "Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb (II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms." Microchemical Journal **137**: 348-354.
- Arnould, P. (1990). "Cours de chimie organique. 15^{ème} édition." Dunod éditeur.
- Atkins, P. and J. De Paula (2006). Physical chemistry, Macmillan.
- Aussel, H. and G. Dornier (2004). Le traitement des eaux usées (Institut national de recherche et de sécurité), Paris.
- Baudin, I., J. Rodrigues, et al. (2005). "Optimisation du procédé de clarification Utilisation des Polymères Cationiques." Etude financée par l'Agence de l'Eau Seine Normandie.
- Bechac, J.-P., P. Boutin, et al. (1987). Traitements des eaux usées, Eyrolles Paris, France.
- Bedbabis, S. and G. Ferrara (2018). "Effects of long term irrigation with treated wastewater on leaf mineral element contents and oil quality in Olive cv. Chemlali." The Journal of Horticultural Science and Biotechnology **93**(2): 216-223.
- Benaziza, A., S.-A. Snoussi, et al. (2023). "CONTRIBUTION Á L'ANALYSE DE LA PROBLÉMATIQUE DE RÉUTILISATION DES EAUX USÉES TRAITÉES PAR LES STATIONS DE TRAITEMENT (STEP) DANS LA WILAYA DE TIPAZA."
- Bergmann, C. P. and F. M. Machado (2015). Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications, Springer.
- Bisson, M., R. Diderich, et al. (2005). "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques." Zinc et ses dérivés **69**.
- Briefert, C. and R. Perraud (2007). Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets, De Boeck Supérieur.
- BOEGLIN, J.-C. (2002). Traitements physico-chimiques de la pollution soluble, Ed. Techniques Ingénieur.
- Boeglin, J. (1997). "Analysis of residue waters. Measurement of pollution; Analyse des eaux résiduaires. Mesure de la pollution."
- Bonilla-Petriciolet, A., D. I. Mendoza-Castillo, et al. (2017). Adsorption processes for water treatment and purification, Springer.
- Bouchareb, S., D. Hank, et al. (2019). "Adsorption of phenol onto alginate-adsorbent beads prepared from pine cone: equilibrium and factorial design methodology." DESALINATION AND WATER TREATMENT **137**: 143-153.
- Bouras, H. D., A. R. Yeddou, et al. (2017). "Biosorption of Congo red dye by *Aspergillus carbonarius* M333 and *Penicillium glabrum* Pg1: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies." Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers **80**: 915-923.
- Braatz, S. and A. Kandiah (1996). "Recyclage des eaux usées urbaines pour l'irrigation des forêts et des arbres."
- Cathalifaud, G., J. Ayele, et al. (1997). "Etude de la complexation des ions aluminium par des molécules organiques: Constantes et stoechiométrie des complexes. Application au traitement de potabilisation des eaux." Water research **31**(4): 689-698.
- Cauchi, H., S. Nakache, et al. (1996). "Dossier: la réutilisation des eaux usées après épuration. Techniques." Sciences et méthodes **2**: 81-118.
- Cheng, W. P., W. Gao, et al. (2016). "Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite." Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers **62**: 192-198.

- Christou, A., E. Eliadou, et al. (2014). "Assessment of long-term wastewater irrigation impacts on the soil geochemical properties and the bioaccumulation of heavy metals to the agricultural products." Environmental monitoring and assessment **186**(8): 4857-4870.
- Corda, N. C. and M. S. Kini (2018). A review on adsorption of cationic dyes using activated carbon. MATEC Web of Conferences, EDP Sciences.
- Crini, G. and E. Lichtfouse (2019). "Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment." Environmental Chemistry Letters **17**: 145-155.
- Dagnelie, P. (2000). "La planification des expériences: choix des traitements et dispositif expérimental." Journal de la Société française de statistique **141**(1-2): 5-29.
- Deng, Y., C. Peng, et al. (2020). "Recent development of super-wettable materials and their applications in oil-water separation." Journal of Cleaner Production **266**: 121624.
- Deniz, F. and S. D. Saygideger (2011). "Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf." Desalination **268**(1-3): 6-11.
- Dentel, S. K. (1991). "Coagulant control in water treatment." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **21**(1): 41-135.
- Desjardins, R. (1997). Le traitement des eaux, Presses inter Polytechnique.
- Ding, Y., J. Zhao, et al. (2019). "Effects of mixing conditions on floc properties in magnesium hydroxide continuous coagulation process." Applied Sciences **9**(5): 973.
- Divet, L. and P. Schulhof (1980). Le traitement des eaux, FeniXX.
- Dotto, J., M. R. Fagundes-Klen, et al. (2019). "Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater." Journal of Cleaner Production **208**: 656-665.
- Du, N., S. Cao, et al. (2011). "Research on the adsorption property of supported ionic liquids for ferulic acid, caffeic acid and salicylic acid." Journal of Chromatography B **879**(19): 1697-1703.
- Duan, J. and J. Gregory (2003). "Coagulation by hydrolysing metal salts." Advances in colloid and interface science **100**: 475-502.
- Duong, D. D. (1998). "Adsorption analysis: equilibria and kinetics." (No Title).
- Ecosse, D. (2001). La réutilisation des eaux usées, Disponible sur Internet: <http://www.upicardie.fr/beauchamp/duue/ecosse>
- Edeline, F. (1998). L'épuration physico-chimique des eaux: théorie & technologie, Cebedoc Editeur.
- Ehtash, M. (2011). Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants, INSA de Rouen.
- Ehtash, M., M.-C. Fournier-Salaün, et al. (2014). "Phenol removal from aqueous media by pertraction using vegetable oil as a liquid membrane." Chemical Engineering Journal **250**: 42-47.
- Etchebarne, F., P. Aveni, et al. (2019). Reuse of treated wastewater in viticulture: Can it be an alternative source of nutrient-rich water? BIO Web of Conferences, EDP Sciences.
- Exall, K. (2004). "A review of water reuse and recycling, with reference to Canadian practice and potential: 2. Applications." Water Quality Research Journal **39**(1): 13-28.
- Farhadkhani, M., M. Nikaeen, et al. (2018). "Effects of irrigation with secondary treated wastewater on physicochemical and microbial properties of soil and produce safety in a semi-arid area." Water research **144**: 356-364.
- Faust, S. D. and O. M. Aly (2013). Adsorption processes for water treatment, Elsevier.
- Finley, S., S. Barrington, et al. (2009). "Reuse of domestic greywater for the irrigation of food crops." Water, Air, and Soil Pollution **199**(1): 235-245.
- Franceschi, M., A. Girou, et al. (2002). "Optimisation of the coagulation–flocculation process of raw water by optimal design method." Water research **36**(14): 3561-3572.
- Galavi, M., A. Jalali, et al. (2010). "Effects of treated municipal wastewater on soil chemical properties and heavy metal uptake by sorghum (*Sorghum bicolor* L.)." Journal of Agricultural Science **2**(3): 235.

- Gatta, G., A. Libutti, et al. (2016). "Reuse of treated municipal wastewater for globe artichoke irrigation: Assessment of effects on morpho-quantitative parameters and microbial safety of yield." Scientia horticultrae **213**: 55-65.
- Gharaibeh, M., N. Eltaif, et al. (2007). "Impact of field application of treated wastewater on hydraulic properties of vertisols." Water, Air, and Soil Pollution **184**(1): 347-353.
- Gharaibeh, M. A., T. A. Ghezzehei, et al. (2016). "Alteration of physical and chemical characteristics of clayey soils by irrigation with treated waste water." Geoderma **276**: 33-40.
- Ghodbane, I., L. Nouri, et al. (2008). "Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark." Journal of hazardous materials **152**(1): 148-158.
- Gori, R., F. Ferrini, et al. (2000). "Effect of reclaimed wastewater on the growth and nutrient content of three landscape shrubs." Journal of Environmental Horticulture **18**(2): 108-114.
- Goupy, J. (2006). Plans d'expériences, Ed. Techniques Ingénieur.
- Grosclaude, G. (1999). L'eau: Tome 1. Milieu naturel et maîtrise, Quae.
- Grosclaude, G. (1999). L'eau: Tome 2: Usages et polluants, Quae.
- Harfouchi, H., D. Hank, et al. (2016). "Response surface methodology for the elimination of humic substances from water by coagulation using powdered Saddled sea bream scale as coagulant-aid." Process Safety and Environmental Protection **99**: 216-226.
- Hayes, A., C. F. Mancino, et al. (1990). "Irrigation of turfgrass with secondary sewage effluent: I. Soil and leachate water quality." Agronomy Journal **82**(5): 939-943.
- Hecini, L. and S. Achour (2014). "Coagulation-floculation au sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et effet de sels de calcium et de magnésium." Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science **27**(3): 271-280.
- Huong, P.-T., B.-K. Lee, et al. (2016). "Acid activation pine cone waste at differences temperature and selective removal of Pb²⁺ ions in water." Process Safety and Environmental Protection **100**: 80-90.
- Hussein, T. K. and N. A. Jasim (2021). "A comparison study between chemical coagulation and electro-coagulation processes for the treatment of wastewater containing reactive blue dye." Materials Today: Proceedings.
- Iqbal, S., H. I. Tak, et al. (2015). "Comparative effect of wastewater and groundwater irrigation along with nitrogenous fertilizer on growth, photosynthesis and productivity of chilli (*Capsicum annum* L.)." Journal of Plant Nutrition **38**(7): 1006-1021.
- Jaafarzadeh, N., N. Mengelizadeh, et al. (2014). "Efficiency evaluation of Zinc and Nickel removal through coagulation and flocculation process using chitosan." Jentashapir J. Health Res.
- Jean, B. (2009). Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales (4e éd.), Lavoisier.
- Johnson, A. W. (2002). Invitation à la chimie organique, De Boeck Supérieur.
- Julien, F., B. Gueroux, et al. (1994). "Comparison of organic compounds removal by coagulation-flocculation and by adsorption onto preformed hydroxide flocs." Water research **28**(12): 2567-2574.
- Kakoi, B., J. W. Kaluli, et al. (2017). "Optimization of Maerua Decumbent bio-coagulant in paint industry wastewater treatment with response surface methodology." Journal of Cleaner Production **164**: 1124-1134.
- Karim, A., B. Mounir, et al. (2010). "Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi." Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science **23**(4): 375-388.
- Kettab, A. (2017). Traitement des eaux usées urbaines et leurs réutilisations en Agriculture: Etat de l'art, Éditions universitaires européennes.
- Kettab, A., M. Nakib, et al. (2021). EPURATION DES EAUX USEES, Generis Publishing.
- Khaled, A., A. El Nemr, et al. (2009). "Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: adsorption isotherm and kinetic studies." Journal of hazardous materials **165**(1-3): 100-110.

- Kim, I. H., J.-H. Choi, et al. (2015). "Development of a microbe-zeolite carrier for the effective elimination of heavy metals from seawater." Journal of microbiology and biotechnology **25**(9): 1542-1546.
- Koller, E. (2004). Traitement des pollutions industrielles: eau, air, déchets, sols, boues, Dunod Paris, France.
- Kordkandi, S. A. and M. Forouzesh (2014). "Application of full factorial design for methylene blue dye removal using heat-activated persulfate oxidation." Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers **45**(5): 2597-2604.
- Kumar, A. and A. Awasthi (2009). Bioseparation engineering, IK International Pvt Ltd.
- Kumar, P. S., K. Ramakrishnan, et al. (2010). "Removal of nickel (II) from aqueous solutions by ceralite IR 120 cationic exchange resins." Journal of Engineering Science and Technology **5**(2): 232-243.
- Kurniawan, T. A., W. Lo, et al. (2010). "Biological processes for treatment of landfill leachate." Journal of Environmental Monitoring **12**(11): 2032-2047.
- Lau, Y. (1994). "Temperature effect on settling velocity and deposition of cohesive sediments." Journal of Hydraulic Research **32**(1): 41-51.
- Lefort, P. and S. Valette (2009). "Cinétique des réactions du solide à températures élevées-Notions de base et processus élémentaires."
- Loganathan, P., M. Gradzielski, et al. (2020). "Progress, challenges, and opportunities in enhancing NOM flocculation using chemically modified chitosan: a review towards future development." Environmental Science: Water Research & Technology **6**(1): 45-61.
- Lopes, C. d. C. A., P. H. J. O. Limirio, et al. (2018). "Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) application chemical characterization of enamel, dentin and bone." Applied Spectroscopy Reviews **53**(9): 747-769.
- Macheix, J.-J., A. Fleuriot, et al. (2005). Les composés phénoliques des végétaux: un exemple de métabolites secondaires d'importance économique, PPUR presses polytechniques.
- Mahmoodi, N. M., B. Hayati, et al. (2011). "Adsorption of textile dyes on pine cone from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies." Desalination **268**(1-3): 117-125.
- Maldhure, A. V. and J. Ekhe (2011). "Preparation and characterizations of microwave assisted activated carbons from industrial waste lignin for Cu (II) sorption." Chemical Engineering Journal **168**(3): 1103-1111.
- Martín, M., I. González, et al. (2011). "Optimization of coagulation–flocculation process for wastewater derived from sauce manufacturing using factorial design of experiments." Chemical Engineering Journal **172**(2-3): 771-782.
- Mathew, B. B. and N. Krishnamurthy (2014). "Water: its constituents and treatment methods." Journal of Renewable and Sustainable Energy **1**(2): 21-28.
- Méndez-Díaz, J. D., J. Rivera-Utrilla, et al. (2012). "Adsorption/bioadsorption of phthalic acid, an organic micropollutant present in landfill leachates, on activated carbons." Journal of colloid and interface science **369**(1): 358-365.
- Mohammad, M. J. and N. Mazahreh (2003). "Changes in soil fertility parameters in response to irrigation of forage crops with secondary treated wastewater." Communications in soil science and plant analysis **34**(9-10): 1281-1294.
- Monod, J. (1989). "Mémento technique de l'eau."
- Mourabet, M., A. El Rhilassi, et al. (2012). "Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on Apatitic tricalcium phosphate using Box–Behnken design and desirability function." Applied Surface Science **258**(10): 4402-4410.
- Mutin, G. (1977). "La Mitidja, decolonisation et espace géographique.-607 S." CNRS, Paris.
- Ofomaja, A. and E. Naidoo (2011). "Biosorption of copper from aqueous solution by chemically activated pine cone: a kinetic study." Chemical Engineering Journal **175**: 260-270.
- Olivier, A. (2015). Chimie et pollutions des eaux souterraines, Lavoisier.

- Orlofsky, E., N. Bernstein, et al. (2016). "Comparable levels of microbial contamination in soil and on tomato crops after drip irrigation with treated wastewater or potable water." Agriculture, ecosystems & environment **215**: 140-150.
- Owodunni, A. A. and S. Ismail (2021). "Revolutionary technique for sustainable plant-based green coagulants in industrial wastewater treatment—A review." Journal of Water Process Engineering **42**: 102096.
- Paranychianakis, N. V., S. Aggelides, et al. (2004). "Influence of rootstock, irrigation level and recycled water on growth and yield of Soultanina grapevines." Agricultural water management **69**(1): 13-27.
- Pascual, I., I. Azcona, et al. (2009). "Growth, yield and physiology of Verticillium-inoculated pepper plants treated with ATAD and composted sewage sludge." Plant and soil **319**(1): 291-306.
- Pathak, P. D. and S. A. Mandavgane (2015). "Preparation and characterization of raw and carbon from banana peel by microwave activation: application in citric acid adsorption." Journal of Environmental Chemical Engineering **3**(4): 2435-2447.
- Patwardhan, A. (2017). Industrial wastewater treatment, PHI Learning Pvt. Ltd.
- Pedrazzani, R., G. Bertanza, et al. (2019). "Opinion paper about organic trace pollutants in wastewater: Toxicity assessment in a European perspective." Science of The Total Environment **651**: 3202-3221.
- Post, G., T. Atherholt, et al. (2011). "Water quality and treatment: a handbook on drinking water." Health and aesthetic aspects of drinking water, 6th edn. McGraw-Hill, New York: 2.1-2.100.
- Prakash, N., V. Sockan, et al. (2014). "Waste water treatment by coagulation and flocculation." International Journal of Engineering Science and Innovative Technology **3**(2): 479-484.
- Rao, D. G., R. Senthilkumar, et al. (2012). Wastewater treatment: advanced processes and technologies, CRC Press.
- Renault, F., B. Sancey, et al. (2009). "Chitosan for coagulation/flocculation processes—an eco-friendly approach." European Polymer Journal **45**(5): 1337-1348.
- Repšytė, J. and R. Simutis (2004). "Process simulator for wastewater treatment plant." Information Technology and Control **32**(3).
- Rezeg, A. and S. Achour (2005). "Elimination d'acides organiques aromatiques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium." LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782(4).
- Rezeg, A. and S. Achour (2017). "REMOVAL OF HUMIC ACID BY THE COMBINATION ALUMINIUM SULPHATE/ACTIVATED BENTONITE." LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782(30): 333-347.
- Rodier, J., B. Legube, et al. (2016). L'analyse de l'eau-10e éd, Dunod.
- Rodrigues, A. (2015). Simulated moving bed technology: principles, design and process applications, Butterworth-Heinemann.
- Rudi, N. N., M. S. Muhamad, et al. (2020). "Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents." Heliyon **6**(9): e05049.
- Rusan, M. J. M., S. Hinnawi, et al. (2007). "Long term effect of wastewater irrigation of forage crops on soil and plant quality parameters." Desalination **215**(1-3): 143-152.
- Salghi, R. (2005). "Analyses physicochimiques des denrées alimentaires." Ecole Nationale des Sciences Appliqués, Agadir.
- Schipper, L. A., J. Williamson, et al. (1996). Impact of land-applied tertiary-treated effluent on soil biochemical properties, Wiley Online Library.
- Schröder, P., B. Helmreich, et al. (2016). "Status of hormones and painkillers in wastewater effluents across several European states—considerations for the EU watch list concerning estradiols and diclofenac." Environmental Science and Pollution Research **23**(13): 12835-12866.
- Šćiban, M., M. Klačnja, et al. (2009). "Removal of water turbidity by natural coagulants obtained from chestnut and acorn." Bioresource technology **100**(24): 6639-6643.

- Škrbić, B., V. Marinković, et al. (2018). "Profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke from combustion and thermal decomposition of poplar wood pellets and sawdust." Microchemical Journal **139**: 9-17.
- Srihari, V. and A. Das (2008). "Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agro-based carbons: equilibrium and isotherm studies." Ecotoxicology and environmental safety **71**(1): 274-283.
- Srivastava, V. C., M. M. Swamy, et al. (2006). "Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics." Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects **272**(1-2): 89-104.
- Tian, C. and Y.-X. Zhao (2021). "Dosage and pH dependence of coagulation with polytitanium salts for the treatment of *Microcystis aeruginosa*-laden and *Microcystis wesenbergii*-laden surface water: The influence of basicity." Journal of Water Process Engineering **39**: 101726.
- Tombacz, E., A. Dobos, et al. (2000). "Effect of pH and ionic strength on the interaction of humic acid with aluminium oxide." Colloid and Polymer Science **278**(4): 337-345.
- Toze, S. (2006). "Reuse of effluent water—benefits and risks." Agricultural water management **80**(1-3): 147-159.
- Vaillant, J. R. (1974). Perfectionnements et nouveautes pour l'épuration des eaux résiduaires: eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles, par JR Vaillant, Editions Eyrolles.
- Vazquez-Montiel, O., N. J. Horan, et al. (1996). "Management of domestic wastewater for reuse in irrigation." Water Science and Technology **33**(10-11): 355-362.
- Veolia (2006). Le recyclage de l'eau, une solution locale quand l'eau se fait rare. Veolia Environnement: 8.
- Verma, A. K., R. R. Dash, et al. (2012). "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters." Journal of environmental management **93**(1): 154-168.
- Vogeler, I. (2009). "Effect of long-term wastewater application on physical soil properties." Water, Air, and Soil Pollution **196**(1): 385-392.
- Wang, J. and X. Guo (2020). "Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods." Journal of hazardous materials **390**: 122156.
- Xiao, S., J. Peng, et al. (2013). "Degradation of biologically treated landfill leachate by using electrochemical process combined with UV irradiation." Separation and Purification Technology **117**: 24-29.
- Xu, W., B. Gao, et al. (2010). "Effect of shear force and solution pH on flocs breakage and re-growth formed by nano-Al₁₃ polymer." Water research **44**(6): 1893-1899.
- Yadav, R., B. Goyal, et al. (2002). "Post-irrigation impact of domestic sewage effluent on composition of soils, crops and ground water—a case study." Environment international **28**(6): 481-486.
- Yim, K. H. (2013). Comparaison de procédés d'extraction appliqués au domaine des biotechnologies blanches, Ecole Centrale Paris.
- Yin, C.-Y. (2010). "Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment." Process Biochemistry **45**(9): 1437-1444.
- Zhao, C., J. Zhou, et al. (2021). "Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review." Science of The Total Environment **765**: 142795.
- Zhao, S., B. Gao, et al. (2013). "Influence of a new coagulant aid-Enteromorpha extract on coagulation performance and floc characteristics of aluminum sulfate coagulant in kaolin-humic acid solution treatment." Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects **417**: 161-169.
- Zhao, X., T. Yang, et al. (2016). "Effect of aluminum speciation on silica removal during coagulation of heavy-oil wastewater using polyaluminum chloride." DESALINATION AND WATER TREATMENT **57**(25): 11789-11799.

- Zhao, Y., Y. Wang, et al. (2012). "Coagulation performance evaluation of sodium alginate used as coagulant aid with aluminum sulfate, iron chloride and titanium tetrachloride." Desalination **299**: 79-88.
- Zhou, D., L. Zhang, et al. (2005). "Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads." Water research **39**(16): 3755-3762.
- Zhou, Z., Y. Yang, et al. (2012). "Coagulation efficiency and flocs characteristics of recycling sludge during treatment of low temperature and micro-polluted water." Journal of Environmental Sciences **24**(6): 1014-1020.
- Zhu, B., T. Fan, et al. (2008). "Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw." Journal of hazardous materials **153**(1-2): 300-308.

Annexes

Annexe 1 : Courbes d'étalonnage

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance et la concentration d'une solution sont des grandeurs proportionnelles. Le graphique représentant l'absorbance en fonction de la concentration, appelé droite (ou courbe) d'étalonnage, permet de prévoir la concentration dans un échantillon inconnu.

➤ Phénol

Pour le dosage du phénol nous avons utilisé les réactifs suivants :

1. Solution tampon :

Dissoudre 100g de tartre et 17g de Chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans de l'eau distillée, bien agiter puis ajouter 7,5ml d'Ammoniac NH_3 pour avoir un pH de 9,5. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 500ml.

2. Solution de 4-amino-antipyrine :

Dissoudre 2g de 4-amino-antipyrine dans 100ml d'eau distillée, et conserver la solution dans un flacon teinté.

3. Solution de Ferricyanure de potassium :

Dissoudre 2g de Ferricyanure de potassium dans 100ml d'eau distillée, et conserver la solution dans un flacon teinté.

Pour la lecture sur spectrophotomètre :

- Faire une dilution du volume prélevé qu'on veut doser de façon à avoir une solution de 100 ml à une concentration comprise entre 0 et 5 mg/l ;
- Verser la solution dans un bécher et ajouter 5.0 ml de la solution tampon pH = 9,5 ;
- Ajouter 1.0 ml de la solution de 4-amino antipyrine, agiter immédiatement ;
- Ajouter 2.0 ml de solution de ferricyanure de potassium puis agiter ;
- Laisser la coloration se développer à température ambiante pendant 5 min ;
- Lire la densité optique à 510 nm.

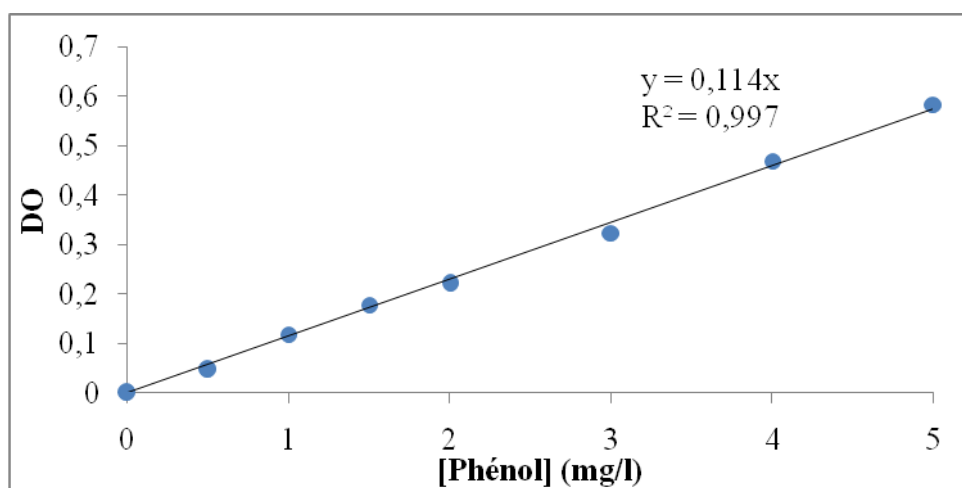


Figure 44. Courbe d'étalonnage du phénol

➤ Acide gallique

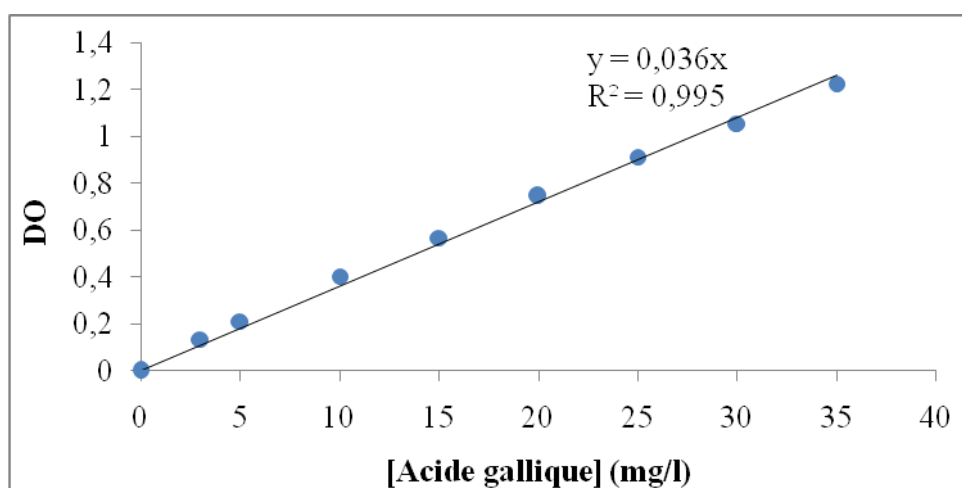


Figure 45. Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

➤ Substances humiques

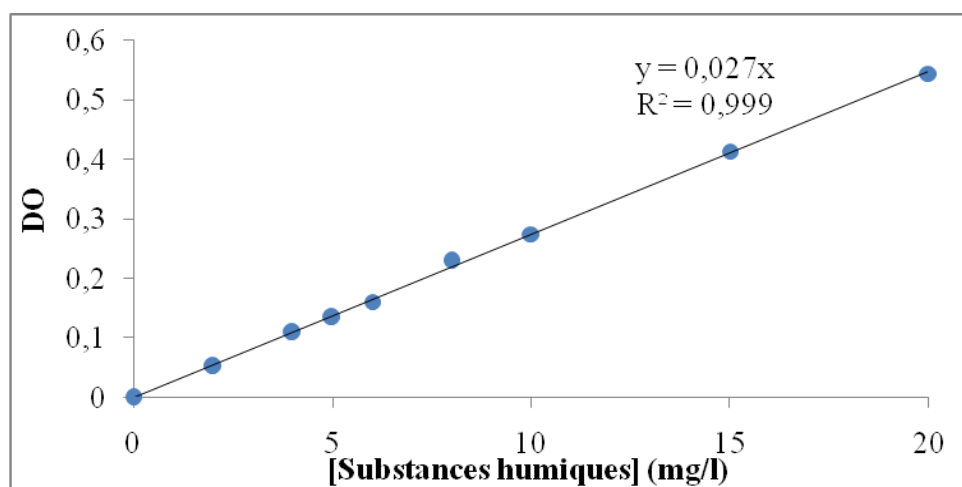


Figure 46. Courbe d'étalonnage des substances humiques

**Annexe 2 : Liste des cultures pouvant être irriguées avec des eaux usées
épurées (JORA, 2012)**

Groupes de cultures pouvant être irriguées avec des eaux usées épurées	Liste des cultures
Arbres fruitiers (1)	Dattiers, vigne, pomme, pêche, poire, abricot, nêfle, cerise, prune, nectarine, grenade, figue, rhubarbe, arachides, noix, olive.
Agrumes	Pamplemousse, citron, orange, mandarine, tangerine, lime, clémentine.
Cultures fourragères (2)	Bersim, maïs, sorgho fourragers, vesce et luzerne.
Culture industrielles	Tomate industrielle, haricot à rames, petit pois à rames, betterave sucrière, coton, tabac, lin.
Cultures céréalières	Blé, orge, triticales et avoine.
Cultures de production de semences	Pomme de terre, haricot et petit pois.
Arbustes fourragers	Acacia et atriplex.
Plantes florales à sécher ou à usage industriel	Rosier, iris, jasmin, marjolaine et romarin.

Annexe 3 : Recommandations microbiologiques pour les eaux usées traitées destinées à l'irrigation (OMS, 2006)

Catégorie	Condition de réutilisation	Groupe exposé	Nématodes intestinaux (œufs/l)	Coliformes fécaux (CFU/100ml)	Traitement susceptible d'assurer la qualité microbiologique voulue
A	Irrigation de cultures destinées à être consommées crues, des terrains de sports, des jardins publics	Ouvriers agricoles, consommateurs, public	<1	<1000	Une série de bassins de stabilisation conçus de manière à obtenir la qualité microbiologique voulue ou tout autre procédé de traitement équivalent
B	Irrigation de cultures céréalières, industrielles et fourragères, pâturage et des plantations d'arbre	Ouvriers agricoles	<1	Aucune norme n'est recommandée	Rétention en bassins de stabilisation pendant 8 à 10 jours ou tout autre procédé de l'élimination des helminthes et des coliformes intestinaux
C	Irrigation localisée des cultures de la catégorie B, si les ouvriers agricoles et le public ne sont pas exposés	Néant	sans objet	sans objet	Traitement préalable en fonction de la technique d'irrigation, mais au moins sédimentation primaire

Annexe 4 : Spécifications des eaux usées épurées utilisées à des fins d'irrigation en Algérie (JORA, 2012)

1. Paramètres microbiologiques

GROUPES DE CULTURES	PARAMETRES MICROBIOLOGIQUES	
	Coliformes fécaux (CFU/100ml) (moyenne géométrique)	Nématodes intestinaux (œufs/l) (moyenne arithmétique)
Irrigation non restrictive. Culture de produits pouvant être consommés crus.	<100	Absence
Légumes qui ne sont consommés que cuits. Légumes destinés à la conserverie ou à la transformation non alimentaire.	<250	<0,1
Arbres fruitiers (1). Cultures et arbustes fourragers (2). Cultures céréalières. Cultures industrielles (3). Arbres forestiers. Plantes florales et ornementales (4).	Seuil recommandé <1000	<1
Cultures du groupe précédent (CFU/100ml) utilisant l'irrigation localisée (5) (6).	pas de norme recommandée	pas de norme recommandée
<p>(1) L'irrigation doit s'arrêter deux semaines avant la cueillette. Aucun fruit tombé ne doit être ramassé sur le sol. L'irrigation par aspersion est à éviter.</p> <p>(2) Le pâturage direct est interdit et il est recommandé de cesser l'irrigation au moins une semaine avant la coupe.</p> <p>(3) Pour les cultures industrielles et arbres forestiers, des paramètres plus permissifs peuvent être adoptés.</p> <p>(4) Une directive plus stricte (<200 coliformes fécaux par 100 ml) est justifiée pour l'irrigation des parcs et des espaces verts avec lesquels le public peut avoir un contact direct, comme les pelouses d'hôtels.</p> <p>(5) Exige une technique d'irrigation limitant le mouillage des fruits et légumes.</p> <p>(6) A condition que les ouvriers agricoles et la population alentour maîtrisent la gestion de l'irrigation localisée et respectent les règles d'hygiène exigées. Aucune population alentour.</p>		

1. Paramètres physico-chimiques

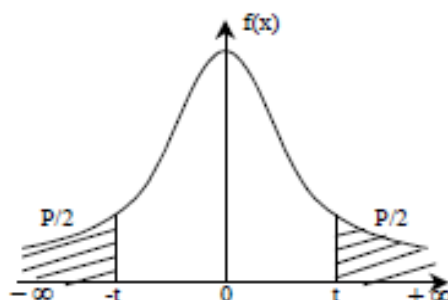
PARAMETRES		UNITÉ	CONCENTRATION MAXIMALE ADMISSIBLE
Physiques	pH	—	$6.5 \leq \text{pH} \leq 8.5$
	MES	mg/l	30
	CE	ds/m	3
	Infiltration le SAR = 0 - 3 CE	ds/m	0.2
	3 - 6		0.3
	6 - 12		0.5
12 - 20	1.3		
20 - 40	3		
Chimiques	DBO5	mg/l	30
	DCO	mg/l	90
	CHLORURE (Cl)	meq/l	10
	AZOTE (NO ₃ - N)	mg/l	30
	Bicarbonate (HCO ₃)	meq/l	8.5
Eléments toxiques (*)	Aluminium	mg/l	20.0
	Arsenic	mg/l	2.0
	Béryllium	mg/l	0.5
	Bore	mg/l	2.0
	Cadmium	mg/l	0.05
	Chrome	mg/l	1.0
	Cobalt	mg/l	5.0
	Cuivre	mg/l	5.0
	Cyanures	mg/l	0.5
	Fluor	mg/l	15.0
	Fer	mg/l	20.0
	Phénols	mg/l	0.002
	Plomb	mg/l	10.0
	Lithium	mg/l	2.5
	Manganèse	mg/l	10.0
	Mercur	mg/l	0.01
	Molybdène	mg/l	0.05
	Nickel	mg/l	2.0
	Sélénium	mg/l	0.02
Vanadium	mg/l	1.0	
Zinc	mg/l	10.0	

Annexe 5 : Tables des lois statistiques

➤ Loi de STUDENT

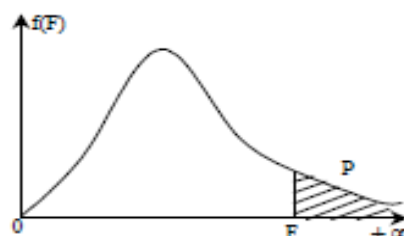
Loi de Student

Valeurs de t ayant la probabilité P d'être dépassées en valeur absolue.



α	0,90	0,50	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
ddl									
1	0,158	1,000	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,656	636,578
2	0,142	0,816	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,600
3	0,137	0,765	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,924
4	0,134	0,741	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,132	0,727	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
6	0,131	0,718	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	0,130	0,711	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	0,130	0,706	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,129	0,703	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,129	0,700	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	0,129	0,697	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,128	0,695	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,128	0,694	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,128	0,692	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	0,128	0,691	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,128	0,690	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,128	0,689	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	0,127	0,688	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,127	0,688	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,127	0,687	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,127	0,686	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,127	0,686	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,127	0,685	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,768
24	0,127	0,685	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,127	0,684	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	0,127	0,684	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,127	0,684	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,689
28	0,127	0,683	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,127	0,683	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,660
30	0,127	0,683	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	0,126	0,681	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
80	0,126	0,678	1,043	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	3,416
120	0,126	0,677	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373
∞	0,126	0,675	1,037	1,282	1,645	1,960	2,327	2,577	3,293

➤ Loi de FISHER-SNEDECOR

Loi de Fisher-Snedecor

Valeurs de F avant 5% de chances d'être dépassées.

num	den 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161.4476	18.5128	10.1280	7.7086	6.6079	5.9874	5.5914	5.3177	5.1174	4.9646
2	199.5000	19.0000	9.5521	6.9443	5.7861	5.1433	4.7374	4.4590	4.2565	4.1028
3	215.7073	19.1643	9.2766	6.5914	5.4095	4.7571	4.3468	4.0662	3.8625	3.7083
4	224.5832	19.2468	9.1172	6.3882	5.1922	4.5337	4.1203	3.8379	3.6331	3.4780
5	230.1619	19.2964	9.0135	6.2561	5.0503	4.3874	3.9715	3.6875	3.4817	3.3258
6	233.9860	19.3295	8.9406	6.1631	4.9503	4.2839	3.8660	3.5806	3.3738	3.2172
7	236.7684	19.3532	8.8867	6.0942	4.8759	4.2067	3.7870	3.5005	3.2927	3.1355
8	238.8827	19.3710	8.8452	6.0410	4.8183	4.1468	3.7257	3.4381	3.2296	3.0717
9	240.5433	19.3848	8.8123	5.9988	4.7725	4.0990	3.6767	3.3881	3.1789	3.0204
10	241.8817	19.3959	8.7855	5.9644	4.7351	4.0600	3.6365	3.3472	3.1373	2.9782
11	242.9835	19.4050	8.7633	5.9358	4.7040	4.0274	3.6030	3.3130	3.1025	2.9430
12	243.9060	19.4125	8.7446	5.9117	4.6777	3.9999	3.5747	3.2839	3.0729	2.9130
13	244.6898	19.4189	8.7287	5.8911	4.6552	3.9764	3.5503	3.2590	3.0475	2.8872
14	245.3640	19.4244	8.7149	5.8733	4.6358	3.9559	3.5292	3.2374	3.0255	2.8647
15	245.9499	19.4291	8.7029	5.8578	4.6188	3.9381	3.5107	3.2184	3.0061	2.8450
16	246.4639	19.4333	8.6923	5.8441	4.6038	3.9223	3.4944	3.2016	2.9890	2.8276
17	246.9184	19.4370	8.6829	5.8320	4.5904	3.9083	3.4799	3.1867	2.9737	2.8120
18	247.3232	19.4402	8.6745	5.8211	4.5785	3.8957	3.4669	3.1733	2.9600	2.7980
19	247.6861	19.4431	8.6670	5.8114	4.5678	3.8844	3.4551	3.1613	2.9477	2.7854
20	248.0131	19.4458	8.6602	5.8025	4.5581	3.8742	3.4445	3.1503	2.9365	2.7740
21	248.3094	19.4481	8.6540	5.7945	4.5493	3.8649	3.4349	3.1404	2.9263	2.7636
22	248.5791	19.4503	8.6484	5.7872	4.5413	3.8564	3.4260	3.1313	2.9169	2.7541
23	248.8256	19.4523	8.6432	5.7805	4.5339	3.8486	3.4179	3.1229	2.9084	2.7453
24	249.0518	19.4541	8.6385	5.7744	4.5272	3.8415	3.4105	3.1152	2.9005	2.7372
25	249.2601	19.4558	8.6341	5.7687	4.5209	3.8348	3.4036	3.1081	2.8932	2.7298
26	249.4525	19.4573	8.6301	5.7635	4.5151	3.8287	3.3972	3.1015	2.8864	2.7229
27	249.6309	19.4587	8.6263	5.7586	4.5097	3.8230	3.3913	3.0954	2.8801	2.7164
28	249.7966	19.4600	8.6229	5.7541	4.5047	3.8177	3.3858	3.0897	2.8743	2.7104
29	249.9510	19.4613	8.6196	5.7498	4.5001	3.8128	3.3806	3.0844	2.8688	2.7048
30	250.0951	19.4624	8.6166	5.7459	4.4957	3.8082	3.3758	3.0794	2.8637	2.6996

Résumé:

L'objectif de notre travail s'articule autour du développement de nouveaux biomatériaux peu coûteux et efficaces pour l'élimination des composés organiques dans les eaux usées. Nous avons d'abord étudié l'élimination de trois composés organiques (phénol, acide gallique et les substances humiques) par deux procédés de traitement : l'adsorption sur les écorces de gland activées, et la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium. Le système hybride a été ensuite étudié et les conditions optimales de fonctionnement ont été déterminées par la méthodologie de plan factoriel. L'application de ces conditions sur des eaux usées urbaines pour l'élimination de la matière organique a montré la performance de ce système hybride.

Les eaux usées épurées par le traitement physico-chimique (système hybride) ont été ensuite utilisées dans l'irrigation d'une culture de haricot vert (*phaseolus vulgaris L.*) selon un dispositif permettant de réaliser une comparaison avec les eaux usées épurées à la STEP par un traitement biologique ainsi que les eaux issues d'un forage.

Mots clés : Adsorption, coagulation-floculation, biomatériau, matière organique, système hybride, plan factoriel, eau usée urbaine.

Abstract:

The aim of our work is the development of a new low-cost and effective biomaterials for the removal of organic compounds from wastewater. We first studied the removal of three organic compounds (phenol, gallic acid and humic substances) by two treatment processes: the adsorption on activated acorn barks, and coagulation-flocculation by aluminum sulfate. The hybrid system was then studied and the optimum operating conditions were determined using factorial design methodology. The application of these conditions to urban wastewater for the removal of organic matter has shown the performance of this hybrid system. Wastewater treated by physico-chemical treatment (hybrid system) was then used to irrigate a green bean (*phaseolus vulgaris L.*) in comparison with wastewater treated at the waste water treatment plant by biological treatment and borehole water.

Key words: Adsorption, coagulation-flocculation, biomaterial, organic matter, hybrid system, factorial design, urban wastewater.

ملخص:

الهدف من عملنا هو تطوير مواد بيولوجية جديدة غير مكلفة وفعالة للتخلص من المركبات العضوية في مياه الصرف الصحي. قمنا أولاً بدراسة إزالة ثلاثة مركبات عضوية (الفينول وحمض الغاليك والمواد الدبالية) من خلال عمليتين: الامتزاز على قشور البلوط، والتخثر والتلبد بواسطة سولفات الألومنيوم. بعد ذلك تمت دراسة النظام الهجين وتم تحديد الشروط المثلى من خلال المنهجية التجريبية. أظهر تطبيق هذه الشروط على مياه الصرف الصحي للتخلص من المواد العضوية فعالية هذا النظام الهجين. تم بعد ذلك استخدام مياه الصرف الصحي التي تمت تنقيتها بهذا النظام الهجين في ري الفاصوليا الخضراء (*phaseolus vulgaris L.*) وفق بروتوكول يسمح بالمقارنة مع مياه الصرف الصحي التي تم تنقيتها في محطة تصفية المياه وكذلك مياه البئر.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، التخثر، التلبد، المادة البيولوجية، المادة العضوية، النظام الهجين، المنهجية التجريبية، مياه الصرف الصحي.