



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued

Faculté de la Technologie

Département de génie des procédés et pétrochimie

Spécialité: Génie chimique

MÉMOIRE FIN D'ETUDE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Intitulé:

**Modification d'un matériau naturel local pour
améliorer son efficacité dans le traitement des
eaux usées et leur réutilisation en irrigation.**

Présenté par:

- ❖ HOUAMDI Hocine
- ❖ Hammadi Salah Eddine

Devant le jury composé de:

Dr: Rouahna Noureedine

Président

Dr: Hachani Salah Eddine

Examineur

Dr: KHEZAZNA Amina

Encadreur

Année universitaire : 2025/2026

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à mon enseignante encadrante, Dr. KHEZAZNA Amina, pour son encadrement précieux, ses conseils scientifiques avisés, ainsi que pour sa patience et son soutien indéfectible tout au long de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Raja, directrice du laboratoire du département de Génie des Procédés et Pétrochimie, ainsi qu'à Monsieur Ibrahim, ingénieur de laboratoire au sein du même département, pour leur accueil chaleureux et leur aide technique.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame Khaoula, chef de laboratoire à la station d'épuration (STEP 1) de Kouinine, pour sa précieuse collaboration et son appui constant.

Mes remerciements vont aussi aux institutions qui ont contribué à la réalisation de mes analyses expérimentales :

La Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, pour m'avoir permis d'effectuer les analyses FTIR.

L'unité de recherche URER-PV (Unité de Recherche Appliquée en Énergies Renouvelables en Milieu Saharien) à El Oued, pour la réalisation des analyses DRX.

L'ADE (Algérienne des Eaux), pour leur coopération et leur aide logistique.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de cette œuvre, en priant Dieu de rendre ce travail utile et bénéfique

DÉDICACE

Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très
Miséricordieux.

Louange à Allah qui m'a guidé et permis de mener à
bien ce modeste travail.

Je dédie le fruit de ce labeur :

À l'âme de mon cher père, que Dieu lui fasse
miséricorde et l'accueille dans Son vaste paradis. Il fut un
modèle de générosité et de persévérance, et son
souvenir restera à jamais un flambeau qui éclaire mon
chemin.

À ma tendre mère, symbole de tendresse et de patience,
qui, par ses prières et son soutien indéfectible, a été
mon meilleur pilier. Que Dieu la préserve et lui accorde
santé et longue vie.

À mes chers frères et sœurs, qui ont été à mes côtés et
m'ont encouragé tout au long de mon parcours,
constituant ainsi une source de force et de réconfort.

À ma noble famille, qui m'a entouré de son affection et
de ses encouragements, et à qui je dois le mérite d'avoir
surmonté de nombreuses difficultés.

À mes deux chers enfants, mon fils Ahmed et ma fille
Yakout, qui font mon bonheur et ma fierté. J'espère que

ce travail sera pour eux une source de motivation pour
s'engager sur la voie du savoir et de la réussite.

HOUAMDI HOCINE

DÉDICACE

Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux. Louange à Allah qui m'a permis d'achever ce modeste travail

Je dédie ce travail à mes chers parents, qui ont été et restent mon plus grand soutien tout au long de mon parcours, grâce à leur amour, leur patience et leurs encouragements. À mes frères, pour leur soutien et leur présence à mes côtés dans les différentes étapes de ma vie. À mes professeurs, pour leur savoir, leurs conseils et leur accompagnement durant mes années d'études. Enfin, à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, je dédie ce travail, en espérant qu'il soit utile et bénéfique

HAMMADI SALAH EDDINE

Résumé

ملخص الدراسة:

تناول هذا البحث تقييم كفاءة مادة طبيعية محلية جرى تعديلها وتنشيطها ميكانيكياً وحرارياً (عبر عمليات الطحن، الغرلة، والتكليس)، وذلك بغرض استخدامها كمادة مازة مستدامة لإزالة الملوثات المستعصية من مياه الصرف الصحي الحقيقية. وقد جُلبت عينات المياه المستخدمة في التجارب مباشرة من محطة معالجة مياه الصرف الصحي (STEP 1) الواقعة ببلدية كوينين (ولاية الوادي)، وذلك بعد خضوعها للمعالجة الميكانيكية.

تم توصيف الخصائص البنيوية والسطحية للمادة باستخدام تقنيات حيود الأشعة السينية (XRD) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)؛ لتحديد تركيبها المعدني ومجموعاتها الوظيفية السطحية المسؤولة عن عملية الامتزاز.

وأظهرت النتائج التجريبية كفاءة ملحوظة للمادة في خفض مؤشرات التلوث العام؛ حُدِّدت الجرعة المثلى للمادة المازة بـ 40 ملغ، مع زمن اتصال فعال يبدأ من الـ 30 دقيقة الأولى. وسجلت الدراسة انخفاضاً حاداً في الطلب الكيميائي على الأكسجين (DCO)؛ إذ تراجعت قيمته عند الجرعة المثلى لتصل إلى 95.4 ملغ/لتر (بنسبة إزالة بلغت 72.76%)، ثم استقرت عند نهاية المتابعة الحركية (180 دقيقة) عند 64 ملغ/لتر (بمعدل إزالة إجمالي قدره 84.68%). كما أثبتت المادة قدرة عالية على احتجاز المغذيات والشوارد المعدنية المختلفة بالرغم من التنافس الأيوني في الوسط المائي الحقيقي.

ومن المنظور التطبيقي والبيئي، جرى تقييم الصلاحية الزراعية للمياه المعالجة عبر اختبار السمية النباتية (Phytotoxicity)، والذي ركّز على إنبات ونمو نبات على مدار 15 يوماً. وأظهرت النتائج نمواً طبيعياً للنباتات المسقية بالمياه المعالجة بالامتزاز (إذ بلغ طول الساق 7.0 سم وطول الجذور 5.9 سم)، وهي نتائج متقاربة جداً مع العينات المرجعية المسقية بماء الحنفية. وتؤكد هذه الدراسة إمكانية تثمين الموارد الطبيعية المحلية كحل بيئي واقتصادي مستدامة لإعادة استخدام مياه الصرف في الري الزراعي والحد من التلوث البيئي.

الكلمات المفتاحية: مادة طبيعية محلية، التكليس، الامتزاز، مياه الصرف الصحي، الطلب الكيميائي على الأكسجين (DCO) الري الزراعي.

Abstract:

This research investigated the efficiency of a locally produced natural material that underwent mechanical and thermal modification and activation (through grinding, screening, and calcination processes) for use as a sustainable adsorbent to remove stubborn pollutants from real wastewater. The water samples used in the experiments were collected directly from the wastewater treatment plant (STEP 1) located in the municipality of Kouinine (El Oued Province) after undergoing mechanical treatment.

The structural and surface properties of the material were characterized using X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) techniques to determine its mineral composition and the surface functional groups responsible for the adsorption process.

The experimental results demonstrated the remarkable efficiency of the material in reducing overall pollution indicators. The optimal adsorbent dosage was determined to be 40 mg, with an effective contact time starting within the first 30 minutes. The study also recorded a significant decrease in the chemical oxygen demand (COD). Its concentration decreased at the optimal dose to 95.4 mg/L (with a removal rate of 72.76%), then stabilized at 64 mg/L (with a total removal rate of 84.68%) at the end of the kinetic monitoring period (180 minutes). The substance also demonstrated a high capacity for retaining various nutrients and mineral ions despite the ionic competition in the real aqueous environment.

From an applied and environmental perspective, the agricultural suitability of the treated water was assessed through a phytotoxicity test, which focused on plant germination and growth over 15 days. The results showed normal growth in plants irrigated with the adsorption-treated water (stem length 7.0 cm and root length 5.9 cm), results very similar to those of the control samples irrigated with tap water. This study confirms the potential for utilizing local natural resources as a sustainable environmental and economic solution for reusing wastewater in agricultural irrigation and reducing environmental pollution.

Keywords: Local natural material, calcination, adsorption, wastewater, chemical oxygen demand (COD), agricultural irrigation.

Résumé :

Cette recherche a étudié l'efficacité d'un matériau naturel local, modifié et activé mécaniquement et thermiquement (par broyage, tamisage et calcination), en tant qu'adsorbant durable pour l'élimination de polluants tenaces présents dans des eaux usées réelles. Les échantillons d'eau utilisés lors des expériences ont été prélevés directement à la station d'épuration (STEP 1) de la commune de Kouinine (province d'El Oued) après traitement mécanique.

Les propriétés structurales et de surface du matériau ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) afin de déterminer sa composition minérale et les groupements fonctionnels de surface responsables de l'adsorption.

Les résultats expérimentaux ont démontré l'efficacité remarquable du matériau pour la réduction des indicateurs de pollution. La dose optimale d'adsorbant a été déterminée à 40 mg, avec un temps de contact efficace dès les 30 premières minutes. L'étude a également mis en évidence une diminution significative de la demande chimique en oxygène (DCO). Sa concentration a diminué à la dose optimale jusqu'à 95,4 mg/L (soit un taux d'élimination de 72,76 %), puis s'est stabilisée à 64 mg/L (soit un taux d'élimination total de 84,68 %) à la fin de la période de suivi cinétique (180 minutes). La substance a également démontré une forte capacité de rétention de divers nutriments et ions minéraux malgré la compétition ionique présente dans le milieu aqueux réel.

D'un point de vue appliqué et environnemental, l'aptitude agricole de l'eau traitée a été évaluée par un test de phytotoxicité, portant sur la germination et la croissance des plantes pendant 15 jours. Les résultats ont montré une croissance normale des plantes irriguées avec l'eau traitée par adsorption (longueur de la tige : 7,0 cm ; longueur des racines : 5,9 cm), des résultats très similaires à ceux des échantillons témoins irrigués à l'eau du robinet. Cette étude confirme le potentiel d'utilisation des ressources naturelles locales comme solution durable, à la fois environnementale et économique, pour la réutilisation des eaux usées en irrigation agricole et la réduction de la pollution environnementale.

Mots-clés : Matériau naturel local, calcination, adsorption, eaux usées, demande chimique en oxygène (DCO), irrigation agricole.

Table des matières

Remerciements	
Dédicace	
Dédicace	
Résumé	
Introduction Générale	1
Chapitre I:	4
Synthèse bibliographique	4
Introduction	5
I.1 Généralités sur les eaux usées	5
I.1.1 Définition des eaux usées	5
I.1.2 Classification des eaux usées	5
I.1.3 Caractéristiques des eaux usées	6
I.1.4 Impacts environnementaux et sanitaires	9
I.2 Traitement des eaux usées	10
I.2.1 Objectifs du traitement	10
I.2.2 Procédés de traitement	10
I.2.3 Limites des procédés conventionnels	12
I.3 L'adsorption comme technique de traitement	12
I.3.1 Définition de l'adsorption	13
I.3.2 Types d'adsorption	13
I.3.3 Facteurs influençant l'adsorption	14
I.4 Matériaux naturels utilisés dans le traitement des eaux	15
I.4.1 Généralités	15
I.4.2 Types de matériaux naturels	16
I.4.3 Limites des matériaux bruts	17
I.5 Modification des matériaux naturels	18
I.5.1 Objectifs de la modification	18
I.5.2 Méthodes de modification	19
I.5.3 Effets de la modification	20
I.6 Modélisation de l'adsorption	20
I.6.1 Isothermes d'adsorption	20

Table des matières

1.6.2 Modèles cinétiques	21
1.7 Réutilisation des eaux usées traitées en irrigation	22
1.7.1 Importance de la réutilisation	22
1.7.2 Avantages de la réutilisation	23
1.7.3 Risques associés à la réutilisation	23
1.7.4 Normes de qualité des eaux d'irrigation	24
Conclusion	25
Chapitre II:	26
Matériels et méthodes	26
Introduction :	27
II.1 Présentation du matériau naturel	27
II.1.1 Origine et localisation	27
II.1.2 Propriétés initiales	27
II.1.3 Prétraitement	27
II.2 Modification du matériau	28
II.2.1 Présentation du matériau naturel	28
II.2.2 Procédure de calcination (activation thermique)	28
II.3 Caractérisation du matériau	29
II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)	29
II.3.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR):	30
II.4 Eaux usées étudiée:	30
II.4.1 Origine des eaux usées	30
II.4.2 Méthodes d'échantillonnage :	31
II.4.3 Conservation des échantillons :	31
II.4.4.Présentation de la station d'épuration (STEP1) :	31
II.4.5.Procédé de traitement de la station:	32
II.5 Expérimentation	35
II.5.1 Conditions opératoires	35
I.5.2 Étude des paramètres influençant l'adsorption	35
II.6 Méthodes d'analyse	37
Chapitre III:	39

Table des matières

Résultats et discussion	39
III.1 Caractérisation du matériau	40
III.1.1 Analyse FTIR avant et après calcination:	40
III.1.2 Discussion XRD avant et après calcination:	41
III. 3. Effet des paramètres opératoires	43
III.3.1. Influence de la dose de l'adsorbant :	43
III. 3.2. Influence du temps de contact (Cinétique d'adsorption)	46
III.4.Performances du matériau	48
III. 4.2. Capacité d'adsorption	50
Chapitre IV:	54
Réutilisation en irrigation	54
IV.1.Qualité des eaux traitées	55
IV.2. Potentiel de réutilisation agricole des eaux traitées :	57
IV.3. Limites et précautions	57
IV.4. Recommandations :	58
Conclusion :	58
Conclusion générale	59
Perspectives futures	61
Références	62
Annexe	62

Listes des figures

Figure(II.1): Étapes de préparation de la matière naturelle	29
Figure(II.2) : Dégrillage.	32
Figure(II.3) : Dessablage.	33
Figure(II.4) : Répartiteur vers les bassins d'aération.	33
Figure(II.5) : Lagune aérée.	34
Figure(II.6) : Aérateur	34
Figure(II.7) : Lagune de finition.	35
Figure (II.8) : Schéma des étapes de traitement des eaux usées	36
Figure(II.9): Échantillons d'effluents après traitement d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant (Effet de la dose).	36
Figure(II.10): Échantillons d'effluents après traitement d'adsorption en fonction du temps de contact (Cinétique d'adsorption).	37
Figure(III.1): Spectres FTIR du matériau naturel avant et après calcination	41
Figure (III.2) : Diffractogrammes de DRX du matériau naturel avant et après calcination.	43
Figure(III.3) : Courbe graphique représentant (DCO/ DBO ₅) en fonction de la masse de l'échantillon brut.	44
Figure(III.4) : Courbe graphique représentant la concentration des sels dans l'eau traitée	45
Figure(III.5) : Courbe graphique représentant la concentration de chlore dans l'eau traitée.	45
Figure(III.6) : Courbe graphique représentant (DCO/ DBO ₅) en fonction du temps.	46
Figure(III.7) : Courbe graphique représentant la concentration des sels dans l'eau traitée	47
Figure(III.8) : Courbe graphique représentant la concentration de chlore dans l'eau traitée	47

Listes des tableaux

Tableau(III.1): Évolution des concentrations de la DCO et DBO ₅ en fonction de la masse du matériau naturel.	43
Tableau(III.2): Évolution des concentrations des éléments métalliques et des anions en fonction de la masse du matériau naturel.	44
Tableau(III.3): Évolution des concentrations de la DCO et DBO ₅ en fonction du temps.	46
Tableau(III.4): Évolution des concentrations des éléments métalliques et des anions en fonction du temps.	47
Tableau(III.5): Évolution des rendements d'élimination (R%) des polluants en fonction de la masse.	49
Tableau(III.6): Évolution des rendements d'élimination (R%) des polluants en fonction du temps.	49
Tableau(III.7): Évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e mg/g) en fonction de la masse.	51
Tableau(III.8): Évolution de la capacité d'adsorption cinétique (q_t , mg/g) en fonction du temps.	51
Tableau(IV.1): Confrontation des résultats de l'eau traitée aux directives de l'OMS et de la FAO	55
Tableau(IV.2): Évolution de la croissance végétale sous irrigation par l'eau de robinet	56
Tableau(IV.3): Évolution de la croissance végétale sous irrigation par l'eau traitée	57

Liste d'abréviation

Symbole	Signification
DCO	Demande Chimique en Oxygène .
COD	Chemical Oxygen Demand (Anglais) .
DBO ₅	Demande Biochimique en Oxygène .
COT	Carbone Organique Total .
DRX / XRD	Diffraction des Rayons X
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .
pH	Potentiel d'Hydrogène .
pHpzc	Point de Charge Nulle .
CE / EC	Conductivité Électrique .
MES	Matières en Suspension .
TDS / MDS	Solides Dissous Totaux (SDT) ou Matières Dissoutes Totales (MDT)
SAR	Rapport d'Adsorption du Sodium ou Indice d'Adsorption du Sodium
STEP	Station d'Épuration des Eaux Usées .
REUT	Réutilisation des Eaux Usées Traitées .
GIRE	Gestion Intégrée des Ressources en Eau .
OMS	Organisation Mondiale de la Santé .
FAO	Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture.
UASB	Réacteur Anaérobie à Flux Ascendant .
MBR	Bioréacteurs à Membranes
EDCs / CECs	Perturbateurs Endocriniens / Contaminants Émergents
ARGs	Gènes de Résistance aux Antibiotiques .
PhACs	Résidus Pharmaceutiques .
DALYs	Années de vie ajustées sur l'incapacité (AVAI).
Fe ₂ O ₃	Hématite (Oxyde de Fer III) .
Fe ₃ O ₄	Magnétite .
FeCO ₃	Sidérite (Carbonate de Fer) .
H ₂ S	Sulfure d'Hydrogène .
FeS	Sulfure de Fer .
K ₂ Cr ₂ O ₇	Dichromate de Potassium .
CO ₂	Dioxyde de Carbone .
H ₂ O	Molécule d'Eau / Vapeur d'eau .
NH ₄ ⁺	Ammonium .
NO ₃ ⁻	Nitrate .
PO ₄ ³⁻	Phosphate .
Ca ²⁺	Calcium .
Mg ²⁺	Magnésium .
Na ⁺	Sodium .
K ⁺	Potassium .

Liste d'abréviation

Cl^- / Cl	Chlorures .
SO_4^{2-}	Sulfate .
HCO_3^-	Bicarbonate .
CN	Cyanure .
S	Soufre .
Cu	Cuivre .
Zn / Zi	Zinc .
Cr	Chrome .
Ni	Nickel .
Pb	Plomb .
Cd	Cadmium .
H_3PO_4	Acide Phosphorique .
ZnCl_2	Chlorure de Zinc .
KOH	Hydroxyde de Potassium .
-OH	Groupe Hydroxyle .
C_0	Concentration Initiale .
Ct	Concentration Résiduelle au temps t .
Ce	Concentration à l'Équilibre .
qt	Capacité d'Adsorption Cinétique .
qe	Capacité d'Adsorption à l'Équilibre .
qm	Capacité d'Adsorption Maximale .
R%	Rendement d'Élimination .
V	Volume de la Solution .
m	Masse de l'Adsorbant .
dp	Diamètre des Particules .

Introduction Générale

Introduction Générale

Les sociétés contemporaines connaissent une croissance démographique accélérée ainsi qu'un développement industriel et urbain majeur, entraînant une consommation excessive des ressources hydriques et la génération de volumes massifs d'eaux usées non traitées. Face aux défis climatiques actuels et à la raréfaction des réserves d'eau douce, la préservation de l'environnement aquatique et la recherche de sources alternatives et durables sont devenues une nécessité impérieuse. C'est ainsi qu'une tendance mondiale s'est émergée, visant à valoriser les eaux usées via des technologies d'épuration avancées, permettant leur réutilisation sécurisée dans divers domaines, en particulier dans le secteur agricole et l'irrigation.

Parmi les différentes méthodes appliquées au traitement des eaux polluées, la technologie d'adsorption s'impose comme l'une des techniques les plus performantes et efficaces, en raison de sa flexibilité opérationnelle et de sa haute capacité à retenir les polluants récalcitrants et les ions métalliques. Malgré son efficacité, le coût élevé des adsorbants commerciaux (tels que le charbon actif) demeure un obstacle à sa large application. Cela a motivé la recherche scientifique à explorer et développer des matériaux naturels locaux, à la fois disponibles et économiques, en les soumettant à des modifications physiques et chimiques (telles que le broyage et l'activation thermique) afin d'accroître leur capacité d'accueil et l'efficacité de leur surface en matière d'échange ionique et de décontamination.

L'importance de cette recherche réside dans la proposition d'une solution environnementale et économique durable, en parfaite adéquation avec les spécificités de la région (Wilaya d'El Oued). D'une part, ce travail contribue à la valorisation des ressources et matériaux naturels locaux, en les transformant en matériaux à haute valeur ajoutée dans le domaine du génie chimique. D'autre part, il ouvre des perspectives prometteuses pour l'exploitation des eaux épurées de la station d'épuration (STEP de Kouinine) et leur réorientation afin de stimuler la production agricole en toute sécurité, sans nuire au sol ni à la plante.

Sur la base de ce qui précède, la problématique principale de ce mémoire s'articule autour de la question centrale suivante : **Comment peut-on optimiser et modifier les propriétés de surface et structurales d'un matériau naturel local afin d'améliorer son efficacité dans l'élimination de la pollution récalcitrante des eaux usées réelles ? Et dans quelle mesure l'eau traitée par cette méthode est-elle conforme aux normes de sécurité environnementale et d'aptitude à l'irrigation agricole ?**

Afin de répondre à cette problématique, ce travail vise à atteindre les objectifs clés suivants:

1. **Premièrement** : Modifier un matériau naturel local par des opérations de broyage, de tamisage et d'activation thermique (calcination), puis procéder à sa caractérisation en laboratoire par les techniques DRX et FTIR.
2. **Deuxièmement** : Étudier et évaluer l'efficacité du matériau modifié dans la réduction des indicateurs de pollution (notamment la Demande Chimique en Oxygène, DCO) et optimiser les paramètres opérationnels (dose optimale et temps de contact).

3. **Troisièmement** : Évaluer l'impact environnemental et la phytotoxicité de l'eau produite sur la germination et la croissance de la luzerne (*Medicago sativa*) afin de juger de son aptitude à l'irrigation agricole.

Pour cerner tous les aspects de ce sujet, ce travail a été structuré en quatre chapitres principaux, organisés comme suit :

- ✓ **Chapitre I** : Synthèse bibliographique
- ✓ **Chapitre II** : Matériels et méthodes
- ✓ **Chapitre III** : Résultats et discussion
- ✓ **Chapitre IV** : Réutilisation en irrigation

Ce mémoire se clôture par une conclusion générale qui synthétise les principaux résultats obtenus, suivie de perspectives et de recommandations pour des études futures.

Chapitre I:

Synthèse bibliographique

Introduction

La sauvegarde des ressources en eau est une thématique « brûlante » face à la forte demande en eau et à la détérioration progressive de sa qualité. Les eaux usées constituent à la fois une source de pollution lorsqu'elles sont rejetées telles quelles dans l'environnement, et une ressource potentielle à valoriser après traitement, notamment en agronomie pour l'irrigation agricole.

D'où la nécessité de développer des procédés de traitement peu coûteux et respectueux de l'environnement. Parmi ces solutions – à ce jour étudiées – figure l'utilisation comme adsorbants de matériaux naturels dont l'accessibilité, le coût faible et les propriétés de rétention des polluants, deviennent de jour en jour plus intéressantes. Cependant, les performances des adsorbants en l'état brut sont limitées, d'où la nécessité de passer par différentes techniques de modification.

Ce chapitre synopse l'état des connaissances concernant les eaux usées, leur caractérisation et leur traitement, le phénomène d'adsorption, les matériaux naturels utilisés pour l'épuration des eaux, leur modification et enfin les possibilités de réutilisation des eaux usées traitées en irrigation.

I.1 Généralités sur les eaux usées

I.1.1 Définition des eaux usées

Les eaux usées se définissent comme des effluents liquides dont les caractéristiques physico-chimiques et biologiques initiales ont été altérées suite à des usages anthropiques, incluant les activités domestiques, industrielles, commerciales et agricoles[1]. Parmi ces flux, les eaux usées municipales (domestiques) constituent la matrice la plus stable et la plus prévisible pour la récupération d'eau et le recyclage des nutriments[2]. Ces effluents bruts transportent une charge complexe de polluants organiques, de composés chimiques de synthèse et d'agents pathogènes viables. Sans une gestion rigoureuse et des procédés de traitement adéquats, leur rejection directe induit des risques d'écotoxicité majeurs pour les écosystèmes récepteurs et de crise sanitaire pour les populations humaines[3]. Les variations qualitatives et quantitatives de ces eaux dépendent étroitement de la densité démographique, de la typologie des activités industrielles connectées, de la configuration structurelle des réseaux de collecte ainsi que des conditions hydrodynamiques locales.

I.1.2 Classification des eaux usées

La catégorification des eaux usées s'effectue principalement en fonction de leur origine génératrice et de la nature des polluants prédominants:

- a) **Eaux usées domestiques:** Ce groupe englobe les effluents générés par les habitations, les établissements scolaires et les infrastructures commerciales. La fraction organique y est prépondérante, constituée de protéines (40-60%), de glucides (25-50%) et de lipides/huiles (8-12%)[4]. On distingue classiquement les "eaux grises", issues des douches et lavabos, et les "eaux noires", provenant des chasses d'eau des toilettes,

caractérisées par une forte charge en matières organiques solubles et en micro-organismes pathogènes d'origine fécale [5]

- b) **Eaux usées industrielles:** Issues des procédés manufacturiers de transformation chimique. Les centrales thermoélectriques et nucléaires représentent les plus grands consommateurs de ressources hydriques à des fins de refroidissement[6]. Ces effluents se caractérisent par la présence de micropolluants spécifiques à haute toxicité : métaux lourds (plomb, cadmium, chrome), sels minéraux à forte conductivité, hydrocarbures et colorants récalcitrants, dont les propriétés varient selon le secteur industriel
- c) **Eaux usées agricoles:** Elles intègrent les eaux de drainage des périmètres irrigués (lessivage des sols) et les effluents des exploitations d'élevage [7]. Ces eaux se distinguent par des concentrations élevées en sels dissous, en nutriments macroscopiques (azote et phosphore), en sédiments fins en suspension et en résidus de produits phytosanitaires. En zones arides, ces effluents représentent une ressource hydrique et fertilisante précieuse pour l'irrigation, malgré les contraintes d'accumulation saline dans les sols

I.1.3 Caractéristiques des eaux usées

a) Paramètres physiques:

- **Température:** Généralement supérieure à celle de l'eau potable. Elle régule la cinétique des réactions chimiques, la solubilité de l'oxygène dissous et l'activité métabolique des micro-organismes dans les réacteurs biologiques [8]
- **Turbidité et Matières en Suspension (MES):** Les MES représentent l'ensemble des particules solides organiques et minérales non dissoutes. Une forte concentration en MES peut agir comme un bouclier protecteur pour les bactéries et les virus contre les agents de désinfection comme le chlore ou le rayonnement ultraviolet (UV) [9]
- **Couleur :** La couleur des eaux usées constitue un indicateur visuel fondamental permettant d'évaluer leur âge, leur état de décomposition ainsi que la nature de leur charge polluante[8]. Dans le cas des eaux usées domestiques, on distingue principalement deux stades évolutifs :
 - **Les eaux usées fraîches :** Elles présentent généralement une coloration gris clair, reflétant la présence de matières organiques et colloïdales en suspension qui n'ont pas encore subi de dégradation majeure, en raison d'une persistance relative de l'oxygène dissous [8, 10]
 - **Les eaux usées septiques :** Avec le temps et suite à l'épuisement complet de l'oxygène, les processus de décomposition anaérobie s'amorcent. Les bactéries sulfato-réductrices produisent des sulfates qui réagissent avec les métaux présents (notamment le fer) pour former des sulfures métalliques précipités (comme le FeS). Ce phénomène vire progressivement la teinte de l'eau vers le gris foncé, puis le noir intense [8, 11]

Cette variation chromatique est intimement liée à la concentration en Matières en Suspension (MES), qui altèrent les propriétés esthétiques des milieux récepteurs et réduisent la pénétration de la lumière, limitant ainsi l'activité photosynthétique aquatique[10]. Par ailleurs, les eaux usées industrielles peuvent acquérir des colorations spécifiques et complexes (rouges, bleues,

brunes) induites par la nature des procédés chimiques et des substances utilisées, telles que les colorants synthétiques industriels (textile) ou les dérivés métalliques (tannerie) [12]

- **Odeur** : Les caractéristiques olfactives des eaux usées évoluent en fonction de leur degré de fraîcheur ou de septicité, reflétant fidèlement la dynamique de l'activité biologique sous-jacente [8, 13]
 - **Les eaux usées fraîches**: Elles dégagent une odeur caractéristique, souvent qualifiée de "savonneuse" ou de "graisseuse". Bien que désagréable, cette odeur reste modérée et supportable tant que le milieu demeure aérobie [8].
 - **Les eaux usées septiques (ou anaérobies)**: En l'absence d'oxygène, la biodégradation anaérobie de la matière organique (en particulier les protéines et les composés soufrés) par les micro-organismes libère des gaz hautement malodorants. Le principal responsable est le sulfure d'hydrogène (H_2S), reconnaissable à son odeur d'œuf pourri, accompagné d'autres sous-produits volatils tels que les mercaptans (thiols), l'indole et le skatole [8, 13]

Ce dégagement gazeux est particulièrement accentué au sein des couches de boues déposées au fond des collecteurs ou des bassins, où les conditions anaérobies sont optimales [11]. De plus, certains composés organiques réfractaires à la biodégradation rapide, tels que les phénols, contribuent à la persistance d'odeurs chimiques distinctives [10]. Enfin, les effluents industriels se caractérisent par des odeurs propres et intenses, dictées par la nature de l'activité industrielle émettrice (solvants, hydrocarbures, ammoniac) [12].

b) Paramètres chimiques:

- **Matières organiques**: Évaluées globalement par la Demande Biochimique en Oxygène (DBO_5), qui mesure la fraction biodégradable, la Demande Chimique en Oxygène (DCO), représentative de la totalité des matières oxydables par voie chimique, et le Carbone Organique Total (COT) [14]. Le rapport DCO/ DBO_5 indique l'indice de biodégradabilité de l'effluent. [15]
- **Matières inorganiques et nutriments**: Comprennent les Solides Dissous Totaux (MDS), indicateurs de la salinité, ainsi que les formes azotées (ammonium NH_4^+ , nitrates NO_3^-) et phosphorées (orthophosphates PO_4^{3-}), agents limitants majeurs de la productivité biologique [16]
- **Contaminants émergents**: Composés de résidus pharmaceutiques (PhACs) et de perturbateurs endocriniens. Bien que présents à l'état de traces ($\mu g/L$ à ng/L), ils posent des défis majeurs en raison de leur persistance.
- **Potentiel d'hydrogène (pH)** : Le pH représente un indicateur biochimique vital qui définit l'état d'acidité ou d'alcalinité des eaux usées. Sa valeur pour les effluents domestiques bruts oscille généralement dans une plage neutre à légèrement alcaline comprise entre 6,5 et 8,5 [8]. L'importance opérationnelle du pH réside dans son influence directe sur l'activité des enzymes cellulaires des micro-organismes épurateurs présents dans les bassins d'aération ; toute variation brusque ou extrême peut inhiber la croissance bactérienne et provoquer la lyse des boues [17]. De plus, les processus d'oxydation biologique, notamment la nitrification, consomment l'alcalinité naturelle

de l'eau et libèrent des ions hydrogène (H^+), ce qui tend à abaisser progressivement le pH au sein des réacteurs en l'absence d'une capacité tampon suffisante[8, 18]. Le maintien d'un pH stable est également crucial pour prévenir le développement des bactéries filamenteuses, responsables des phénomènes de foisonnement des boues (sludge bulking)[17].

- **Conductivité électrique (CE) :** La conductivité électrique mesure la capacité d'une solution à conduire le courant électrique. Elle constitue un paramètre physico-chimique indirect mais très précis pour évaluer la concentration des Solides Dissous Totaux (TDS) et de la salinité globale de l'effluent[10]. Ce paramètre revêt une importance capitale lors de la réutilisation des eaux usées traitées à des fins agricoles (irrigation). Une salinité élevée augmente la pression osmotique dans la zone racinaire, entravant ainsi l'absorption de l'eau et des nutriments par la plante, ce qui provoque la nécrose des feuilles et la baisse des rendements[19]. En outre, l'accumulation excessive des ions sodium (Na^+) par rapport aux ions calcium et magnésium caractérisée par le taux d'adsorption du sodium (SAR) induit la dispersion des argiles, détruisant la structure physique du sol et réduisant sa perméabilité à long terme [19, 20]
- **Demande Chimique en Oxygène (DCO) :** La DCO est définie comme la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement les matières organiques carbonées en dioxyde de carbone et en eau, en utilisant un oxydant chimique puissant (généralement le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$) en milieu acide concentré et à haute température[8]. Ce paramètre se distingue par sa globalité, car il permet d'oxyder simultanément la fraction organique biodégradable et la fraction chimiquement réfractaire (inerte) que les micro-organismes sont incapables de dégrader[18]. Sur le plan opérationnel, le test de la DCO est largement privilégié pour le contrôle rapide et quotidien des stations d'épuration, puisque les résultats sont obtenus en seulement deux à trois heures, permettant ainsi aux exploitants de réagir promptement face aux variations de charges organiques [8, 10]
- **Demande Biochimique en Oxygène (DBO₅) :** La DBO₅ correspond à la quantité d'oxygène moléculaire dissous consommée par les micro-organismes aérobies (essentiellement les bactéries) pour assurer la stabilisation et la biodégradation des matières organiques carbonées, sous des conditions standardisées d'incubation pendant 5 jours à une température constante de 20°C[8, 21]. Ce paramètre demeure le critère universel pour quantifier la charge polluante organique biodégradable des eaux usées. Il permet d'évaluer rigoureusement l'efficacité des procédés de traitement biologique (boues activées, lits bactériens) afin de garantir que l'effluent rejeté ne provoquera pas l'asphyxie par désoxygénation du milieu récepteur naturel[18, 21].
- **Nitrates et phosphates :** Les composés azotés et phosphorés sont classés parmi les macronutriments essentiels requis pour la synthèse cellulaire et le métabolisme des micro-organismes et de la flore aquatique[8]. Cependant, leur présence à des teneurs excessives engendre de graves risques environnementaux :
 - **Les nitrates (NO_3^-) :** Représentant la forme d'azote la plus oxydée et la plus stable, ils sont le produit final de la nitrification biologique (oxydation de l'ammonium). Pratiquement absents ou à l'état de traces dans les eaux usées brutes anoxiques, ils

apparaissent de manière significative dans les effluents ayant subi un traitement aérobie poussé [10, 18]

- **Les phosphates (PO_4^{3-})** : Le phosphore est présent sous des formes organiques et inorganiques (orthophosphates). Les détergents et les produits de blanchiment ménagers constituent une source majeure, représentant entre 30% et 50% du phosphore total affluant vers les stations d'épuration [8, 21]
- **Impact environnemental (L'eutrophisation)** : Le rejet de ces nutriments dans des milieux aquatiques récepteurs stagnants ou semi-stagnants (lacs, retenues de barrages) déclenche un déséquilibre hydrobiologique sévère appelé "eutrophisation". Ce phénomène se manifeste par une prolifération anarchique et explosive des algues superficielles (algal bloom), bloquant la pénétration de la lumière. Lors de leur sénescence, la décomposition de ces algues par les bactéries anaérobies consomme la totalité de l'oxygène dissous, conduisant à l'anoxie du milieu, à la mortalité massive des poissons et à la dégradation globale de l'écosystème aquatique [10, 22]

c) Paramètres biologiques:

Les eaux usées brutes hébergent une grande diversité de communautés biologiques structurées en quatre groupes pathogènes majeurs:

- **Bactéries:** Agents pathogènes prédominants tels que *Salmonella* spp., *Shigella* spp., et les souches d' *Escherichia coli* (E. coli O157:H7).
- **Protozoaires:** Principalement sous forme de kystes comme *Giardia lamblia* et *Cryptosporidium parvum*, manifestant une résistance extrême aux barrières de désinfection chimique conventionnelles telles que la chloration.[23]
- **Virus entériques:** Notamment les Rotavirus et Norovirus, agents à très fort pouvoir infectieux.
- **Helminthes (Vers parasites):** Représentés par les œufs d' *Ascaris lumbricoides*. Leur prévalence est particulièrement élevée dans les effluents des pays en voie de développement.[24]

I.1.4 Impacts environnementaux et sanitaires

Impacts sanitaires:

- **Transmission hydrique** : S'opère par cycle fécal-oral suite à l'ingestion d'eau contaminée ou à la consommation de produits maraîchers irrigués avec des effluents bruts.[25]
- **Dose infectieuse (ID_{50})**: Représente le nombre de particules virales ou de cellules bactériennes requis pour induire une infection chez 50% des sujets exposés.
- **Résistance aux antimicrobiens (RAM)**: Les stations de traitement non optimisées agissent comme des incubateurs environnementaux, favorisant le transfert horizontal de gènes de résistance aux antibiotiques

Impacts environnementaux:

- **Eutrophisation:** L'apport excessif de nutriments (N et P) dans les corps d'eau récepteurs induit une prolifération algale massive. La décomposition de cette biomasse consomme l'oxygène dissous, provoquant des conditions d'anoxie sévère, la mortalité de la faune aquatique et l'effondrement de la biodiversité [26, 27]
- **Dégradation des sols et des nappes phréatiques:** L'irrigation non contrôlée provoque la salinisation des sols par accumulation d'ions toxiques (Na^+ , Cl^-) et altère la structure physique de la terre [28]. Parallèlement, le lessivage des ions nitrates (NO_3^-) contamine les aquifères souterrains.
- **Perturbation des écosystèmes:** Les micropolluants organiques induisent des anomalies physiologiques chez les espèces aquatiques, notamment des phénomènes de féminisation des poissons.

I.2 Traitement des eaux usées

Le traitement des eaux usées (ou recyclage de l'eau) est un processus technologique et d'ingénierie intégré visant à éliminer les polluants physiques, chimiques et biologiques des eaux d'origines domestique et industrielle. L'objectif moderne dépasse l'élimination sûre pour la santé publique ; il vise à "boucler le cycle hydrologique" localement en transformant les eaux usées d'un fardeau environnemental en une ressource économique stratégique, appelée "eau recyclée", réutilisable dans l'agriculture, l'industrie et la recharge des nappes phréatiques [29, 30]

I.2.1 Objectifs du traitement

Les objectifs fondamentaux du traitement sont les suivants :

- **Protection de la santé publique :** Limiter la propagation des micro-organismes pathogènes (bactéries comme *E. coli*, virus, parasites) responsables d'infestations et d'épidémies (choléra, typhoïde) [11]
- **Protection de l'environnement :** Prévenir l'eutrophisation des milieux aquatiques récepteurs induite par le rejet d'azote et de phosphore, entraînant une prolifération algale excessive et une baisse critique de l'oxygène dissous [2, 11]
- **Sécurité hydrique circulaire :** Fournir une source d'eau durable, indépendante des aléas climatiques, pour l'irrigation agricole, le refroidissement industriel, et réduire la pression sur les aquifères d'eau douce [29]

I.2.2 Procédés de traitement

Les méthodes de traitement sont classées en opérations unitaires physiques et en procédés unitaires chimiques et biologiques :

a) Traitements physiques

Ces opérations reposent sur des forces physiques pour éliminer les polluants sans modifier leur nature chimique :

- **Dégrillage** : Étape défensive primaire utilisant des grilles mécaniques (grossières et fines) pour intercepter les solides volumineux, les chiffons et les plastiques afin d'éviter le blocage des équipements aval[8].
- **Dessablage** : Basé sur l'hydrodynamique dans des bassins gravitaires ; la vitesse horizontale est réglée à environ 0.3 m/s, permettant la sédimentation des matières inorganiques lourdes (sable et gravier) tout en maintenant les matières organiques légères en suspension[8, 31]
- **Décantation** : Étape essentielle basée sur la loi de Stokes pour sédimenter les particules par gravité dans des bassins de décantation, séparant les "boues primaires" au fond et raclant les huiles et graisses en surface [8]
- **Filtration** : Processus en profondeur à travers des milieux granulaires (sable ou charbon actif) pour retenir les micro-particules ayant échappé à la décantation, essentielle pour protéger et optimiser les unités de désinfection ultérieures [31]

b) Traitements chimiques

Ils utilisent des réactions chimiques pour atteindre des objectifs spécifiques :

- **Coagulation/Floculation** : Ajout de produits chimiques (comme l'alun ou le chlorure ferrique) pour déstabiliser les charges des particules colloïdales négatives, suivi d'une agitation lente (floculation) pour former des "flocs" volumineux facilement décantables [32, 33]
- **Ajustement du pH**: Régulation du pH par l'ajout d'acides ou de bases pour garantir la stabilité des processus biologiques ultérieurs ou respecter les normes de rejet final (généralement entre 6.5 et 8.5) [33]
- **Oxydation chimique** : Injection d'agents puissants (comme le chlore ou l'ozone) pour détruire les micro-organismes (désinfection) ou dégrader des polluants organiques réfractaires spécifiques [33]

c) Traitements biologiques

Ils utilisent des micro-organismes pour convertir la matière organique en biomasse et en gaz :

- **Boues activées** : Système à culture libre aérobie reposant sur des bassins d'aération garantissant le contact entre les bactéries, l'oxygène et la matière organique (mesurée par la DBO₅), ce qui oxyde le carbone organique en biomasse et en CO₂ [34, 35]
- **Traitement anaérobie** : Processus en absence d'oxygène utilisé pour dégrader les charges organiques lourdes (via l'hydrolyse, l'acidogenèse et la méthanogenèse). Les réacteurs UASB en sont un exemple, produisant du biométhane exploitable [34]

- **Filtres biologiques** : Systèmes à culture fixée où l'eau est pulvérisée sur un support fixe (pierres ou plastique) recouvert d'un film biologique (Biofilm) qui absorbe les polluants avec une grande efficacité énergétique [35]
- **lagunage** ; Ce procédé biologique naturel (dit extensif) repose sur la rétention des eaux usées dans une succession de bassins artificiels de faible profondeur, exploitant les phénomènes d'auto-épuration à travers une relation symbiotique étroite entre les micro-algues et les bactéries hétérotrophes[36]. Ces dernières dégradent la matière organique (DBO₅) en libérant du CO₂ et des nutriments, tandis que les algues utilisent ces sous-produits via la photosynthèse pour générer l'oxygène indispensable au métabolisme bactérien [36, 37] La filière est séquentiellement segmentée en trois types de bassins : les lagunes anaérobies (profondes de 3 à 5 m) pour la sédimentation et la digestion méthanogène des fortes charges organiques[8, 37]; les lagunes facultatives (1 à 1,5 m) combinant une zone superficielle aérobie et une zone de fond anaérobie pour poursuivre l'oxydation carbonée[37, 38]; et enfin, les lagunes de maturation (≤ 1 m) fonctionnant en aérobie stricte, où le rayonnement ultraviolet (UV) solaire et l'élévation du pH jouent un rôle létal décisif pour l'élimination des germes pathogènes[8, 39]. Bien que ce système se distingue par sa simplicité de gestion, ses faibles coûts opérationnels et sa haute performance de désinfection, il présente des contraintes majeures liées à une emprise au sol extrêmement importante et une sensibilité aux fluctuations climatiques saisonnières [36, 38]

I.2.3 Limites des procédés conventionnels

Malgré leur utilisation généralisée, les filières conventionnelles font face à des limites majeures:

- **Coûts économiques élevés** : Exigence de lourds investissements en infrastructures et en foncier, ainsi que des coûts opérationnels (OPEX) continus liés aux réactifs et à la gestion des boues en excès [40]
- **Consommation énergétique intensive** : Les processus d'aération des boues activées consomment d'importantes quantités d'électricité, représentant souvent 50% à 60% de l'énergie totale de la station [40]
- **Inefficacité face aux polluants émergents** : Incapacité des systèmes conventionnels à éliminer complètement les résidus pharmaceutiques, les gènes de résistance aux antibiotiques et les perturbateurs endocriniens (EDCs), nécessitant des technologies avancées comme les bioréacteurs à membranes (MBR) [41]

I.3 L'adsorption comme technique de traitement

L'adsorption est classée parmi les opérations de transfert de masse (Mass Transfer). Elle est le plus souvent utilisée comme étape finale et tertiaire (Polishing process) pour le traitement des eaux contaminées et des eaux usées ayant déjà subi un traitement primaire physique ou biologique. Cette technique avancée vise à éliminer les polluants organiques réfractaires à la

biodégradation (Refractory organic pollutants), les métaux lourds toxiques, les odeurs, les couleurs ainsi que les composés hydrocarbonés [33]

Le procédé d'adsorption est considéré comme l'une des méthodes les plus efficaces et les plus économiques en ingénierie du traitement de l'eau en raison de sa flexibilité opérationnelle et de la possibilité d'utiliser des adsorbants à faible coût et respectueux de l'environnement (Low-cost adsorbents), tels que le biochar (Biochar), les minéraux argileux (Clay minerals) et les sous-produits agricoles modifiés [42]

I.3.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est définie comme un phénomène de surface (Surface phenomenon) qui consiste en l'accumulation et la rétention de substances présentes à l'état liquide ou gazeux (appelées le soluté adsorbé ou l'adsorbat) sur la surface d'un solide poreux (appelé l'adsorbant)[43]. L'adsorption se distingue nettement de l'absorption ; la première se limite à la concentration des molécules uniquement à l'interface, sans pénétration à l'intérieur de la structure matricielle profonde du solide.

Ce processus cinétique se déroule en quatre étapes successives de transfert de masse[44]:

1. **Transfert de matière au sein de la solution (Bulk transport):** Déplacement des molécules de polluant depuis le cœur de la solution aqueuse vers la périphérie externe de l'adsorbant.
2. **Diffusion à travers la couche limite ou diffusion de film (Film diffusion):** Diffusion du polluant à travers le mince film d'eau stationnaire entourant les grains d'adsorbant.
3. **Diffusion interne ou intraparticulaire (Intra-particle diffusion) :** Migration et déplacement des molécules à l'intérieur du réseau de pores (micropores et mésopores) de l'adsorbant.
4. **Adsorption proprement dite ou réaction de fixation (Adsorption step) :** Liaison des molécules de polluant aux sites actifs (Active sites) répartis sur les surfaces interne et externe du solide.

I.3.2 Types d'adsorption

On distingue deux types principaux d'adsorption selon la nature des forces d'attraction et le type de liaisons formées entre la surface et les molécules adsorbées[45]:

a) Adsorption physique

Ce type résulte de forces physiques réversibles et faibles, comprenant les forces de "van der Waals", les forces électrostatiques d'attraction de charges et les forces électrodynamiques. Il se caractérise par les propriétés suivantes[45, 46]:

- **Réversibilité du processus** : Les molécules adsorbées peuvent être facilement séparées de la surface (désorption) par lavage ou par élévation de la température, ce qui facilite la régénération de l'adsorbant.
- **Non-spécificité** : La surface peut adsorber différents types de molécules sans distinction chimique stricte.
- **Formation de couches multimoléculaires** : Les molécules se déposent les unes sur les autres à la surface.
- **Faible chaleur d'adsorption** : L'énergie d'adsorption y varie généralement entre 20 et 40 kJ/mol.

b) Adsorption chimique

Ce type se produit à la suite d'une véritable réaction chimique et de la formation de liaisons chimiques fortes (liaisons covalentes ou ioniques) avec échange d'électrons entre les sites actifs de la surface de l'adsorbant et les molécules de polluants [46]. Il se caractérise par[47]:

- **Irréversibilité** : Il est très difficile de désorber les molécules liées chimiquement sans détruire la surface ou consommer une énergie thermique très élevée.
- **Haute spécificité** : La réaction n'a lieu que s'il existe une affinité chimique spécifique entre le polluant et la surface.
- **Adsorption monocouche** : L'adsorption s'arrête dès que tous les sites actifs sont occupés directement par une liaison chimique.
- **Forte chaleur d'adsorption** : L'énergie d'adsorption y varie entre 80 et 400 kJ/mol.

I.3.3 Facteurs influençant l'adsorption

L'efficacité et la capacité de rétention dans un système d'adsorption sont influencées par plusieurs facteurs cinétiques et thermodynamiques intrinsèques, définis par les conditions expérimentales et la nature du polluant[48]:

a) Le potentiel hydrogène (pH)

Le pH de la solution est un facteur critique et majeur en ingénierie de l'adsorption ; il détermine la charge de surface de l'adsorbant en contrôlant le point de charge nulle (Point of Zero Charge - pH_{pzc}), et régit également l'état chimique des polluants (ionisation ou protonation), en particulier pour les micropolluants organiques tels que les produits pharmaceutiques, les pesticides et les solvants [48, 49]

- Exemple : À des valeurs de pH inférieures au pH_{pzc}, la surface de l'adsorbant devient chargée positivement, ce qui favorise l'élimination des polluants anioniques (négatifs) par attraction électrostatique. Inversement, la capacité d'adsorption des composés acides faibles augmente à de faibles valeurs de pH en raison de leur présence sous forme moléculaire non ionisée, facilitant ainsi leur interaction avec les surfaces carbonées ou argileuses [49]

b) Temps de contact

Le processus d'adsorption requiert une période de temps suffisante pour assurer le contact entre les molécules de polluant et la surface, ainsi que leur diffusion à l'intérieur de la porosité. La quantité de polluant adsorbée (q_t) augmente progressivement avec le temps de contact jusqu'à ce que la courbe se stabilise en atteignant "l'état d'équilibre" (Equilibrium). Il s'agit de l'état thermodynamique où la vitesse d'adsorption égale la vitesse de désorption, rendant les sites actifs expérimentalement saturés [50]

c) Dose d'adsorbant

La masse d'adsorbant utilisée (exprimée en grammes de charbon actif ou d'argile) est directement proportionnelle au taux d'élimination en pourcentage (R%). En effet, l'augmentation de la dose fournit une surface spécifique (Surface area) plus grande et accroît directement le nombre de sites actifs disponibles pour accueillir les polluants. Cependant, la capacité spécifique d'adsorption à l'équilibre (q_e en mg/g) peut diminuer à des doses très élevées en raison du phénomène d'agglomération et d'écrantage des sites (Aggregation/Screening effect), causé par le regroupement des particules d'adsorbant [51]

d) Concentration initiale

La concentration initiale du polluant (C_0) joue le rôle de force motrice principale (Driving force) pour surmonter la résistance au transfert de masse entre la solution liquide et la surface solide ; une concentration plus élevée augmente la fréquence des collisions entre les molécules et la surface. La relation mathématique et graphique entre la concentration résiduelle en solution à l'équilibre (C_e) et la quantité adsorbée (q_e) définit ce que l'on appelle les "isothermes d'adsorption" (Adsorption Isotherms). Les modèles de "Langmuir" (Langmuir Isotherm), basé sur l'hypothèse d'une monocouche homogène, et de "Freundlich" (Freundlich Isotherm), basé sur une adsorption multicouche sur des surfaces hétérogènes, sont les modèles mathématiques les plus éminents pour décrire ce phénomène [52]

1.4 Matériaux naturels utilisés dans le traitement des eaux

La recherche d'alternatives économiques, durables et efficaces au charbon actif commercial (Commercial Activated Carbon - CAC) constitue actuellement l'un des axes de recherche les plus prometteurs et stratégiques en ingénierie du traitement des eaux. Cette démarche est dictée par les coûts financiers et énergétiques exorbitants liés à la production, à l'activation thermique et à la régénération du charbon commercial, incitant ainsi la communauté scientifique à exploiter des précurseurs locaux et renouvelables [53]

1.4.1 Généralités

Les matériaux naturels sont rigoureusement classés comme des adsorbants non conventionnels à faible coût (Non-conventional low-cost adsorbents) lorsqu'ils remplissent des critères précis:

ils doivent nécessiter un prétraitement minimal, être abondants dans la nature, ou provenir directement de sous-produits et de déchets d'activités industrielles ou agricoles (valeurs économiques négatives ou nulles) [54]

L'intérêt scientifique majeur de ces éco-matériaux réside dans leur remarquable capacité de rétention vis-à-vis d'une large gamme de micropolluants, en particulier ceux qui affichent une forte persistance et une résistance aux traitements biologiques conventionnels, tels que les colorants synthétiques (azoïques, cationiques) et les ions métalliques lourds toxiques (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Cu^{2+}) [55]. De surcroît, les procédés d'adsorption basés sur ces matrices naturelles sont largement plébiscités à l'échelle industrielle en raison de leur flexibilité opérationnelle, de la simplicité conceptuelle des installations (systèmes à batch ou colonnes à lit fixe) et de leur haute performance pour la production d'effluents d'une qualité physico-chimique supérieure [54, 55]

I.4.2 Types de matériaux naturels

Les sources naturelles exploitées en tant qu'adsorbants se diversifient considérablement selon leur origine géologique ou biologique, ce qui induit des variations directes dans leur composition chimique et leur topographie de surface :

a) Les argiles

Les minéraux argileux, à l'instar de la bentonite (Bentonite), de la kaolinite (Kaolinite) et de la montmorillonite (Montmorillonite), se distinguent par une structure cristalline hautement organisée en feuillets ou en couches [56]. Cette organisation structurale unique leur confère une surface spécifique intrinsèque élevée et une porosité naturelle remarquable.

Ces minéraux agissent comme de puissants échangeurs d'ions naturels (Natural Ion Exchangers) [57]. En effet, en raison des substitutions isomorphes au sein de leurs réseaux cristallins (comme le remplacement de l'ion Al^{3+} par du Mg^{2+}), les surfaces et les espaces interfoliaires de l'argile acquièrent une charge nette négative permanente. Cette propriété leur permet d'attirer et d'échanger sélectivement les cations polluants présents dans l'effluent (tels que l'ammonium NH_4^+ ou les métaux lourds) avec des contre-ions (Counter ions) initialement liés de manière électrostatique, comme les ions sodium Na^+ ou calcium Ca^{2+} [56, 57]

b) Les biomatériaux

Cette catégorie englobe un large spectre de résidus agricoles lignocellulosiques et de matrices organiques renouvelables, valorisés dans le cadre de l'économie circulaire :

- **Les résidus agricoles** : Ce groupe englobe les sous-produits agricoles d'origine végétale tels que la balle de riz, les rafles de maïs, les coques de noix de coco, les noyaux de dattes, et la coque de cacahuète [58]. À l'état brut, ces matrices biopolymériques sont riches en cellulose, hémicellulose et lignine, et possèdent une multitude de groupements fonctionnels oxygénés (hydroxyles, carboxyles, carbonyles)

capables de chélater les polluants en solution [59]. Sous leur forme modifiée par traitement thermique (comme le broyage suivi d'une calcination ou pyrolyse ménagée), ces précurseurs se transforment en biochars أو carbonisats. Ce processus thermique élimine les matières volatiles, augmente considérablement la surface spécifique et développe un réseau de porosité interne complexe. La surface carbonisée ainsi obtenue, optimisée par la redistribution de ses sites actifs, affiche des performances exceptionnelles pour la rétention et l'extraction des micropolluants organiques réfractaires et des métaux lourds [58, 60]

- **Les biosorbants (Biosorbents) :** à l'instar du chitosane (Chitosan), un biopolymère aminé biosynthétisé à partir de la désacétylation de la chitine extraite des carapaces de crustacés[61]. Le chitosane possède des propriétés d'adsorption exceptionnelles en génie environnemental grâce à l'abondance de groupements amine ($-NH_2$) et hydroxyle ($-OH$) hautement réactifs. On y inclut également la tourbe (Peat) et les biomasses microbiennes (algues, bactéries, champignons inactivés)[61, 62]. Ces matériaux sont biodégradables, écocompatibles et permettent de transformer des déchets environnementaux encombrants en de puissantes ressources épuratrices.

c) Les matériaux calcinés / traités thermiquement

Il s'agit de précurseurs naturels solides (tels que les noyaux de fruits, les coques de biomasse ou les bois denses) qui subissent des transformations thermochimiques rigoureuses[63]. Ce processus commence par une pyrolyse (Pyrolysis) ou carbonisation ménagée à des températures élevées (généralement entre 400 °C et 800 °C) sous une atmosphère inerte (absence totale d'oxygène). Cette étape est fréquemment suivie d'une activation physique (soumission à un flux de vapeur d'eau H_2O ou de dioxyde de carbone CO_2) ou chimique (imprégnation par des agents déshydratants comme H_3PO_4 , $ZnCl_2$ ou KOH) [63, 64]

L'objectif fondamental de ce traitement thermique est d'éliminer les matières volatiles encombrantes afin de maximiser la capacité d'adsorption. Cela se traduit par le développement d'un réseau poreux tridimensionnel complexe, harmonieusement distribué entre micropores (diamètre < 2 nm), mésopores (2–50 nm) et macropores (> 50 nm), ce qui engendre une augmentation drastique de la surface spécifique interne (pouvant dépasser 1000 m²/g) et multiplie les sites actifs de fixation[64].

I.4.3 Limites des matériaux bruts

Malgré leurs avantages économiques indéniables, les adsorbants naturels à l'état brut (sans modification) se heurtent à plusieurs verrous technologiques et limites opérationnelles :

- **Limitation des propriétés physiques :** À l'état natif, ces matériaux présentent souvent une surface spécifique restreinte et une porosité rudimentaire par rapport aux charbons activés industriels [65]. Cette configuration structurale se traduit par une capacité d'adsorption initiale (q_e) modeste et une saturation cinétique rapide.

- **Sensibilité accrue aux paramètres opératoires :** L'efficacité épuratoire des matériaux bruts est extrêmement dépendante des conditions du milieu, notamment le potentiel hydrogène (pH) de la solution (qui modifie la spéciation du polluant et la charge de surface), la température, la force ionique et surtout la présence de molécules compétitrices (Co-ions ou matières organiques naturelles) qui s'affrontent pour occuper les mêmes sites actifs [48, 65]
- **Problématiques de durabilité et de régénération :** Après saturation, la désorption (Desorption) et la régénération (Regeneration) de ces matrices brutes s'avèrent souvent complexes, inefficaces ou coûteuses[66]. Ce manque de recyclabilité génère un volume considérable de boues et de résidus solides saturés. Si ces derniers sont chargés de métaux lourds ou de molécules toxiques, ils sont alors qualifiés de "déchets dangereux", déplaçant ainsi la pollution de la phase liquide vers la phase solide (écotoxicité induite).
- **Instabilité mécanique et structurelle :** De nombreux matériaux naturels bruts (particulièrement les biomasses agricoles pulvérisées) souffrent d'une faible résistance mécanique, d'une propension à l'attrition ou d'un gonflement excessif en milieu aqueux[66]. Ces faiblesses structurelles provoquent des pertes de charge massives, des colmatages sévères et l'effritement des particules, interdisant leur exploitation à long terme au sein des colonnes d'adsorption industrielles à flux continu.

I.5 Modification des matériaux naturels

La modification ou l'activation des matériaux naturels constitue une étape technologique fondamentale et indispensable pour transmuter des matrices brutes rudimentaires en adsorbants à haute performance, capables de rivaliser directement avec le charbon actif commercial (Commercial Activated Carbon). En effet, l'efficacité globale et la capacité maximale de rétention d'un système d'adsorption dépendent intrinsèquement de la configuration topographique de la surface (porosité, surface spécifique) ainsi que de la nature et de la densité des groupements chimiques fonctionnels qui y sont greffés[53].

I.5.1 Objectifs de la modification

(La modification des matériaux naturels vise principalement à optimiser leur efficacité épuratoire lors de l'élimination des polluants et à accroître substantiellement leur capacité d'adsorption). Cette ingénierie de surface permet de pallier les insuffisances structurelles majeures des matériaux natifs, telles que l'exiguïté de leur surface spécifique ou la rareté de leurs sites actifs initiaux

En outre, la modification cherche à maximiser l'affinité chimique (Affinity) ainsi que les interactions spécifiques entre l'interface solide de l'adsorbant et les molécules de polluants cibles, qu'il s'agisse de macromolécules organiques (comme les colorants industriels) ou d'ions inorganiques toxiques (comme les métaux lourds). Ce gain d'affinité thermodynamique garantit une diminution drastique des concentrations résiduelles en solution, permettant ainsi la production d'une eau traitée d'une qualité physico-chimique supérieure, conforme aux normes environnementales les plus strictes [53, 54]

I.5.2 Méthodes de modification

Les stratégies physico-chimiques employées pour restructurer la morphologie et la chimie de surface des adsorbants naturels sont diverses. Elles se déclinent en trois grandes catégories méthodologiques :

a) Modification thermique

(La calcination permet l'élimination de l'humidité résiduelle et des fractions organiques volatiles, tout en optimisant la porosité et en augmentant l'activité superficielle du matériau). Ce procédé thermochimique repose généralement sur la pyrolyse (Pyrolysis), opérée à des températures élevées (allant de 400 °C à 800 °C) au sein d'une atmosphère rigoureusement inerte et exempte d'oxygène[63].

Cette dégradation thermique ménagée provoque la volatilisation des composés carbonés de faible masse moléculaire et le débouchage des pores initialement obstrués dans la matrice brute. Ce traitement est crucial pour générer un squelette carboné stable et hautement poreux, caractérisé par une surface spécifique interne gigantesque pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme (m^2/g), ce qui multiplie les zones d'accueil pour l'adsorbat [63, 64]

b) Modification chimique

(Elle repose sur le traitement de la matrice solide par des solutions acides ou basiques afin de générer de nouveaux sites actifs de fixation). Cette approche consiste à imprégner le matériau avec des agents chimiques ciblés tels que des acides organiques ou minéraux (ex. l'acide citrique, l'acide phosphorique) ou des agents alcalins et des sels (ex. l'hydroxyde de sodium, le chlorure de calcium) [67]

Ces réactifs altèrent profondément la nature et la distribution des groupements fonctionnels (hydroxyles, carboxyles) à la surface. La modification chimique s'avère particulièrement puissante pour moduler la charge nette de surface de l'adsorbant (par rapport à son point de charge nulle pH_{pzc}), augmentant ainsi sa propension à capturer les ions polluants par attraction électrostatique mutuelle, par échange ionique ou par complexation de surface [58, 67]

c) Modification physique

(Elle englobe le broyage, le tamisage ainsi que d'autres opérations mécaniques similaires). L'objectif premier de cette méthode est la réduction de la taille des particules (Particle size reduction). En génie des procédés, il est établi que le taux de transfert de masse intraparticulaire ainsi que la vitesse d'échange ionique sont inversement proportionnels au carré du diamètre de la particule (dp^2) [44]

Par conséquent, une diminution granulométrique fine accroît géométriquement la surface géométrique externe directement exposée au contact de la phase liquide. Cela réduit

drastiquement les limitations liées à la diffusion interne et accélère de manière significative la cinétique globale du processus d'adsorption (Adsorption kinetics), réduisant ainsi le temps de contact requis pour atteindre l'équilibre thermodynamique [44]

1.5.3 Effets de la modification

(Le processus de modification induit des transformations structurelles et textuelles profondes, qui se traduisent par) :

- L'augmentation de la surface spécifique : Offrant une extension spatiale majeure pour l'accumulation et la condensation des molécules de polluants à l'interface solide-liquide[64]
- L'optimisation de la porosité : Favorisant le développement d'un réseau tridimensionnel interconnecté de micropores (Micropores, < 2 nm) et de mésopores (Mesopores, $2 < 50$ nm). Ce réseau tridimensionnel agit comme des canaux de transport permettant aux polluants de diffuser sans encombre jusqu'au cœur de la particule [55, 63]
- L'accroissement du nombre de sites actifs : Générant de nouveaux points d'ancrage chimiques et physiques de haute énergie, ce qui renforce l'intensité des liaisons de physisorption ou de chimisorption entre l'adsorbat et la surface [65]
- L'amélioration de la capacité d'adsorption : Élevant de façon substantielle la quantité maximale de polluant adsorbée par unité de masse (q_m , exprimée en mg/g) avant l'atteinte complète de l'état de saturation ou de l'équilibre isotherme [53, 54]

1.6 Modélisation de l'adsorption

La modélisation mathématique des données d'adsorption constitue un outil théorique et pratique fondamental en génie des procédés environnementaux. Elle vise à établir des expressions mathématiques rigoureuses qui décrivent les interactions à l'interface solide-liquide entre le soluté (Adsorbate) et la matrice poreuse (Adsorbent).

Cette approche permet de délucider les mécanismes physico-chimiques sous-jacents, de prédire le comportement dynamique du système sous diverses conditions opératoires, et de fournir les paramètres thermodynamiques et cinétiques indispensables au dimensionnement et à l'optimisation des installations industrielles de traitement des eaux [33, 43]

1.6.1 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent mathématiquement la relation d'équilibre, à température constante, entre la concentration résiduelle du polluant dans la phase liquide (C_e , en mg/L) et la quantité correspondante retenue à la surface de l'adsorbant (q_e , en mg/g)[68]. Ces modèles macroscopiques apportent des informations cruciales sur la capacité maximale de rétention et révèlent comment les molécules d'adsorbat se distribuent entre la phase fluide et la phase solide lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint [68, 69]

a) Modèle de Langmuir

Ce modèle repose sur des considérations théoriques strictes supposant que la surface de l'adsorbant possède un nombre fini de sites actifs fixes, énergétiquement équivalents et uniformes[52]. Chaque site ne peut héberger qu'une seule et unique molécule de polluant ; par conséquent, une fois que tous les sites sont occupés, aucune adsorption supplémentaire ne peut avoir lieu, conduisant à la formation d'une couche monomoléculaire (Monolayer adsorption)[52, 70]

D'un point de vue thermodynamique, ce comportement émerge lorsque l'énergie de surface est principalement gouvernée par l'entropie configurationnelle (Configurational entropy), sans interactions latérales entre les molécules adsorbées. Ce modèle est particulièrement robuste et largement validé pour décrire l'adsorption de micropolluants spécifiques comme les pesticides, les composés phénoliques et les résidus pharmaceutiques [69, 70]

b) Modèle de Freundlich

Contrairement au modèle précédent, cette équation d'origine empirique (développée initialement en 1906) admet l'existence d'une hétérogénéité énergétique des sites actifs répartis sur la surface de l'adsorbant[71]. Le modèle de Freundlich stipule que l'adsorption commence préférentiellement sur les sites de haute énergie, puis s'étend vers les sites d'énergies inférieures au fur et à mesure de l'occupation de la surface, ouvrant la voie à une adsorption multimoléculaire (Multilayer adsorption) sur des surfaces irrégulières [45, 71]

Le comportement du système est fortement influencé par les interactions coopératives des molécules à l'interface. On observe ainsi une corrélation directe entre la capacité d'adsorption et les propriétés structurales de l'adsorbat, telles que son aptitude à former des liaisons hydrogène ou à générer des forces de dispersion de van der Waals. Ce modèle est le plus utilisé en ingénierie pour décrire l'épuration d'effluents réels complexes et l'adsorption sur charbon actif commercial [45, 68]

1.6.2 Modèles cinétiques

Les modèles cinétiques sont indispensables pour étudier l'évolution temporelle du transfert de masse et déterminer la vitesse de rétention des polluants[44]. Ils permettent de cartographier le cheminement du polluant depuis la solution jusqu'aux sites de fixation, ce qui aide à définir le temps de contact optimal requis pour atteindre l'état d'équilibre, un paramètre clé pour la conception des réacteurs à flux continu [44, 72]

a) Modèle du pseudo-premier ordre

Historiquement connu sous le nom d'équation de Lagergren (introduite en 1898), ce modèle postule que la vitesse globale d'adsorption est directement proportionnelle au nombre de sites actifs encore vacants à la surface du solide[73]. Mathématiquement, la diminution de la

concentration du polluant au cours du temps est corrélée à la différence entre la capacité à l'équilibre (q_e) et la capacité à un instant donné (q_t).

Le qualificatif "pseudo" est introduit pour différencier les équations cinétiques basées sur la capacité d'adsorption en phase solide de celles classiquement basées sur les concentrations de solutés en phase liquide [72, 74]. En pratique, ce modèle décrit de manière optimale les systèmes où les résistances diffusionnelles physiques, telles que le transport de matière ou la diffusion externe à travers la couche limite (Film diffusion), constituent l'étape limitante (la plus lente) contrôlant la vitesse globale de la réaction [44, 74]

b) Modèle du pseudo-second ordre

Ce modèle, popularisé et développé par Ho et McKay (1995/1999), repose sur l'hypothèse fondamentale que l'étape limitante qui régit la vitesse globale du processus est l'adsorption chimique ou chimisorption[50]. La cinétique est ici proportionnelle au carré du nombre de sites d'adsorption non occupés.

Ce mécanisme implique la mise en jeu de forces de valence via un partage ou un échange d'électrons entre les groupements fonctionnels de l'adsorbant et les molécules de polluants, englobant des phénomènes tels que la complexation de surface, l'échange cationique et la précipitation chimique de surface[50, 75]. Ce modèle mathématique affiche une précision statistique remarquable pour décrire la dynamique d'élimination des colorants synthétiques et des ions métalliques lourds toxiques, là où s'établissent des liaisons chimiques stables et de haute énergie [73, 75]

1.7 Réutilisation des eaux usées traitées en irrigation

La réutilisation des eaux usées traitées (REUT) en irrigation agricole s'impose désormais comme une stratégie incontournable et un pilier fondamental de la gestion intégrée des ressources en eau (GIRE). Cette pratique d'ingénierie environnementale intervient dans un contexte mondial alarmant, marqué par l'accentuation du stress hydrique, l'écart grandissant entre l'offre et la demande en eau douce, les fluctuations climatiques extrêmes et une croissance démographique exponentielle [76]

1.7.1 Importance de la réutilisation

(La réutilisation constitue une solution fondamentale dans les régions souffrant de pénurie d'eau, car elle garantit la disponibilité d'une ressource hydrique régulière et stable pour l'agriculture, non affectée par les fluctuations saisonnières).

Dans les régions arides et semi-arides, la REUT représente une ressource en eau non conventionnelle hautement stratégique. Contrairement aux eaux de surface ou souterraines dépendantes du régime des précipitations, les eaux usées traitées se caractérisent par un débit continu et régulier tout au long de l'année, ce qui protège le secteur agricole des sécheresses et

des variabilités saisonnières[76, 77]. En outre, cette pratique fournit une solution hydrologique cruciale pour répondre aux besoins croissants des mégapoles (Megacities) qui surexploitent leurs réseaux d'eaux souterraines et de surface, atténuant ainsi les conflits d'usage entre les secteurs urbain et agricole [77]

1.7.2 Avantages de la réutilisation

Les bénéfices économiques et environnementaux de la mise en œuvre de cette approche s'inscrivent directement dans le cadre de l'économie circulaire (Circular Economy) :

- **L'économie des ressources en eau** : Étant donné que l'activité agricole consomme à elle seule environ 70% des ressources mondiales en eau douce, la substitution des eaux conventionnelles par des eaux usées traitées réduit de manière directe et drastique la pression anthropique exercée sur les écosystèmes aquatiques de surface et les nappes phréatiques vulnérables, permettant ainsi de préserver ces dernières pour les usages prioritaires (eau potable) [78]
- **La valorisation des éléments nutritifs** : Ces eaux constituent un engrais liquide naturellement riche en macronutriments essentiels pour la croissance végétale tels que l'azote, le phosphore et le potassium (N, P, K), ainsi qu'en micronutriments et oligo-éléments (comme le fer et le zinc). Cette richesse nutritionnelle améliore la fertilité des sols et la productivité des cultures, tout en réduisant de manière significative la dépendance des agriculteurs vis-à-vis des engrais chimiques de synthèse, ce qui engendre une réduction notable des coûts de production
- **La réduction de la pollution environnementale** : Au lieu de rejeter les effluents usés directement dans les oueds ou les milieux récepteurs marins, leur orientation vers l'irrigation après traitement protège les écosystèmes aquatiques contre le phénomène d'eutrophisation (Eutrophication) induit par les flux d'azote et de phosphore. Cela préserve la biodiversité aquatique et prévient la dégradation de la qualité des masses d'eau de surface [2]

1.7.3 Risques associés à la réutilisation

Malgré les avantages manifestes, l'irrigation des cultures avec des eaux non conformes aux normes physico-chimiques et biologiques rigoureuses présente des risques environnementaux et sanitaires majeurs :

- **La dégradation et la salinisation des sols** : L'irrigation continue avec ces effluents peut modifier le potentiel hydrogène (pH) du sol, affectant ainsi la mobilité et la biodisponibilité des nutriments pour la plante. De plus, l'accumulation de sels dissous augmente la salinité et la sodicité du sol (évaluée par le taux d'adsorption du sodium, SAR), ce qui provoque la dispersion des argiles, la déstructuration physique de la matrice poreuse et la réduction de sa perméabilité hydraulique[79].
- **L'accumulation des métaux lourds** : En l'absence de traitements tertiaires avancés, certains éléments traces métalliques persistants et toxiques (tels que le cadmium Cd, le

plomb Pb et le nickel Ni) s'accumulent dans les horizons superficiels du sol. Ces éléments peuvent être absorbés par les plantes (Bioaccumulation), entraînant des effets de phytotoxicité (Phytotoxicity), ou être transférés directement vers l'homme et l'animal le long de la chaîne trophique [80]

- **Les risques sanitaires et les polluants émergents :** La persistance d'agents pathogènes (bactéries entériques telles qu'*E. coli*, virus, protozoaires et œufs d'helminthes) constitue un risque microbiologique direct pour la santé des agriculteurs et des consommateurs, en particulier pour les cultures consommées crues [81]. Par ailleurs, les contaminants émergents (Contaminants of Emerging Concern - CECs), tels que les résidus pharmaceutiques, les perturbateurs endocriniens et les antibiotiques, suscitent de graves inquiétudes scientifiques malgré leurs faibles concentrations, en raison de leur potentiel à induire et propager des gènes de résistance aux antibiotiques (ARGs) au sein de la biosphère agricole [81]

1.7.4 Normes de qualité des eaux d'irrigation

Afin de garantir une gestion sécurisée et de pallier les impacts délétères, les instances internationales ont établi des cadres réglementaires stricts :

- **L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) :** L'OMS est passée d'une approche traditionnelle axée uniquement sur le contrôle de la qualité de l'effluent final (End-of-pipe) à l'adoption, dans ses directives modernes (depuis 2006), d'une approche à "barrières multiples" (Multiple Barriers Approach). Ce concept dynamique vise à formaliser des plans de sécurité sanitaire des eaux en intégrant des mesures de protection à chaque étape : de l'efficacité de la station d'épuration au choix des techniques d'irrigation (ex. irrigation goutte-à-goutte enterrée), jusqu'à la sélection des cultures et aux pratiques de lavage ou de cuisson des aliments, afin de maintenir le risque sanitaire en deçà du seuil acceptable (DALYs) [81, 82]
- **L'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO) :** Les lignes directrices de la FAO (notamment le document d'irrigation et de drainage n°29) se concentrent principalement sur les critères de qualité physico-chimique. Elles corréleront précisément la salinité de l'eau (conductivité électrique, ECw), le risque de sodicité (SAR) et la tolérance des cultures, l'objectif étant de préserver les propriétés hydro-structurales des sols et de prévenir les toxicités ioniques spécifiques chez les végétaux [19]
- **Les réglementations nationales :** Les législations nationales de la plupart des pays (y compris les réglementations algériennes et arabes) s'articulent autour de ces directives internationales (FAO/OMS) pour édicter des limites légales contraignantes. Celles-ci régissent rigoureusement les concentrations maximales en métaux lourds et les indicateurs microbiologiques (tels que les coliformes thermo-tolérants) afin de concilier durablement rendement agricole, préservation des écosystèmes et protection de la santé publique [19]

Conclusion

Cette synthèse bibliographique a permis de mettre en lumière l'importance d'un bon traitement des eaux usées pour la préservation des ressources et de l'environnement. Les méthodes de traitement traditionnelles sont diverses et ont des efficacités d'enlèvement différentes en fonction de la nature des polluants à gérer. L'adsorption apparaît cependant comme l'une des techniques les plus simples, les plus efficaces et les plus compétitives économiquement.

Aussi les matériaux naturels sont-ils des pistes intéressantes à explorer afin de trouver des solutions alternatives aux adsorbants classiques, car ils peuvent coupler une accessibilité et un coût faible. À leur tour ayant des propriétés qui peuvent être optimisées grâce aux différentes modifications en traitement thermique, chimique, ou physique, permettant ainsi d'accroître leur capacité d'adsorption.

Enfin, la réutilisation des eaux usées traitées pourrait représenter une solution pertinente face à l'aspect de raréfaction des ressources en eau, et ce, dans la mesure où leur qualité est jugée suffisante. Les éléments présentés au sein de ce chapitre viennent établir les bases théoriques à la compréhension de la démarche expérimentale adoptée dans ce travail. Le chapitre suivant sera consacré à la présentation du matériel utilisé ainsi qu'aux méthodes expérimentales mises en œuvre.

Chapitre II:

Matériels et méthodes

Introduction :

Après avoir exposé les aspects théoriques portant sur les eaux usées, sur les techniques de traitement, et sur les matériaux naturels utilisés en adsorption, il reste à décrire la stratégie expérimentale retenue dans la présente étude. Dans ce chapitre, nous aborderons le matériau naturel étudié, ses modalités de modification et les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre. Il précise également la source des eaux usées analysées, les modalités d'échantillonnage et les conditions expérimentales mises en œuvre pour évaluer les performances du matériau dans le traitement des eaux usées. De même, les méthodes analytiques appliquées au suivi des paramètres physico-chimiques, sont précisées.

II.1 Présentation du matériau naturel

II.1.1 Origine et localisation

Le matériau naturel sélectionné est un minerai de fer issu de formations géologiques anciennes connues pour son mode de formation par l'intermédiaire de sédimentations et altérations respectivement de roches riches en fer. Il est considéré comme une roche naturelle riche en ferrières que l'on trouve principalement sous forme d'oxydes et de carbonates de fer et sert de matière première pour produire de la fonte et de l'acier dans le secteur sidérurgique. Dans le cadre de cette étude, il a été choisi comme matière locale susceptible d'être utilisée ensuite pour traiter les effluents après avoir subi une modification physico-chimique.

II.1.2 Propriétés initiales

Le minerai de fer a des propriétés physiques et chimiques variées qui dépendent de sa nature minéralogique. Les minéraux principaux qui le composent sont l'hématite (Fe_2O_3), la magnétite (Fe_3O_4), la limonite et la sidérite (FeCO_3).

L'hématite est un minerai rouge très répandu qui peut contenir jusqu'à 70 % de sa masse en fer.

La magnétite est un minerai noir naturellement magnétique et le plus riche en fer avec jusqu'à 72 % de sa masse en fer.

La sidérite est un carbonate de fer dont la teneur en fer est d'environ de 48 %.

De manière générale, ce matériau est caractérisé par une forte densité, une bonne résistance mécanique, des propriétés magnétiques très variables selon la phase minéralogique dominante, et une grande capacité à la réduction métallurgique.

II.1.3 Prétraitement

Avant d'être utilisé, le minerai de fer brut doit faire l'objet de diverses opérations de prétraitement, visant à améliorer sa qualité et à augmenter sa teneur en fer. Ces

opérations consistent essentiellement en un concassage et un broyage permettant de réduire la taille des blocs de minerai afin de mieux les modifier lors des étapes suivantes d'adsorption. Dans le cadre de cette étude, ce prétraitement mécanique est effectué ici sur le matériau avant sa modification chimique ou thermique.

II.2 Modification du matériau

II.2.1 Présentation du matériau naturel

Dans cette recherche, le matériau naturel employé a été prélevé sous sa forme brute. Au départ, il se caractérisait par une composition hétérogène contenant des particules de tailles variées et différentes impuretés pouvant affecter ses propriétés d'adsorption. Dans le but d'obtenir un matériau uniforme et approprié aux tests expérimentaux, plusieurs interventions de prétraitement physique ont été effectuées

Initialement, le matériau a été broyé et pilé avec un mortier de laboratoire dans le but de minimiser la dimension des agglomérats et d'obtenir des particules plus fines. Le produit résultant a par la suite été filtré avec un tamis de laboratoire de maille 200 μm , ce qui a permis de choisir une fraction granulométrique uniforme.

Puis, la poudre filtrée a été nettoyée à l'eau distillée pour enlever les impuretés de surface et les particules en suspension. Suite à la décantation, la phase liquide a été distinguée de la phase solide, et le matériau a été collecté pour les futures étapes de traitement.

II.2.2 Procédure de calcination (activation thermique)

Suite au lavage et à la séparation de la phase solide, le matériau a été distribué dans des conteneurs en verre appropriés pour les traitements thermiques. Par la suite, il a été soumis à une phase de séchage dans une étuve pendant deux heures dans le but d'éliminer l'humidité résiduelle.

Après séchage, le matériau a été activé thermiquement par calcination 400° dans un four à moufle. Le but de cette opération est de changer les caractéristiques physico-chimiques du matériau, en particulier sa structure poreuse, sa surface spécifique et le nombre de points actifs disponibles pour l'adsorption.

Suite au processus de traitement thermique, on a permis au matériau de se refroidir à température ambiante avant de le mouliner à nouveau pour obtenir une poudre uniforme, prête à être employée en tant qu'adsorbant lors des tests expérimentaux.



Figure(II.1): Étapes de préparation de la matière naturelle

II.3 Caractérisation du matériau

Pour déterminer les caractéristiques physicochimiques et structurales du matériau adsorbant avant et après traitement thermique, diverses méthodes de caractérisation ont été mises en œuvre. Ces études permettent d'identifier la composition minérale du matériau, ainsi que les groupes fonctionnels majeurs présents sur sa surface.

II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse couramment employée pour déterminer les phases cristallines présentes dans les substances solides[83]. Ce procédé s'appuie sur l'interaction entre les rayons X et les plans cristallins du matériau, générant un diagramme spécifique à sa structure minéralogique.

Une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée pour identifier la composition minérale du matériau examiné et pour évaluer les modifications structurales possibles causées par la chaleur. Les diffractogrammes obtenus facilitent l'identification des diverses phases cristallines présentes et le suivi de leur progression après calcination.

Il s'agit de la diffraction des rayons X par les cristaux, ce qui produit des effets d'interférence (c'est-à-dire des faisceaux diffractés) à des angles spécifiques. La géométrie de cette diffraction est décrite par la loi de Bragg[84].

La condition d'obtention d'un maximum d'intensité s'écrit donc:

$$2 \times d \times \sin \theta = n \times \lambda$$

que l'on appelle condition de diffraction de Bragg avec :

- d : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- n : ordre de diffraction (nombre entier) ;
- λ : longueur d'onde des rayons X.

II.3.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR):

La technique de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet de déterminer les groupements fonctionnels présents à la surface d'un matériau. Sa base repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge par les groupes chimiques, chaque groupe affichant des bandes d'absorption distinctives.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été employée pour identifier les fonctions chimiques contenues dans le matériau absorbant, comme les groupes hydroxyles, carbonates, silicates et autres substances qui pourraient jouer un rôle dans les processus d'adsorption. L'évaluation des changements chimiques induits par la calcination peut également être réalisée en comparant les spectres pré et post-activation thermique.

travers la matière, ces groupements absorbent les fréquences correspondant à leurs vibrations. Cette absorption est captée puis convertie mathématiquement en un "spectre" qui illustre clairement les types de liaisons et de groupements présents dans la molécule[85].

L'alliance de la diffraction des rayons X et de la FTIR offre une caractérisation exhaustive du matériau analysé, tant sur le plan de sa structure que de sa composition chimique[86].

II.4 Eaux usées étudiée:

II.4.1 Origine des eaux usées

Les eaux usées étudiées dans ce travail proviennent de la station d'épuration STEP1 située à Kouinine, où sont remis les effluents domestiques des agglomérations d'El-Oued, Robbah, Bayadha et Kouinine.

Cette STEP1, de type lagunage aéré, est située au nord-est de Kouinine, le long de la route nationale N°48, s'étend sur une surface d'environ 100 hectares et dessert actuellement une population estimée à presque 486 170 habitants. Le site est de forme rectangulaire orientée du sud au nord et à une altitude moyenne de 97 m d'altitude.

Les échantillons analysés dans cette étude ont été prélevés à la station en aval de l'étape du traitement mécanique (prétraitement) afin d'obtenir des eaux représentatives des caractéristiques réelles des effluents avant les traitements biologiques avancés.

II.4.2 Méthodes d'échantillonnage :

Le choix des échantillons est une étape fondamentale pour assurer la fiabilité et la représentativité des analyses réalisées. Les prélèvements doivent être effectués dans des conditions permettant d'obtenir des échantillons homogènes, conforme à la situation de l'étude.

Les échantillons d'eaux usées ont été prélevés directement à la STEP1 après prétraitement mécanique. Les prélèvements ont été réalisés dans des contenants propres et lavés afin d'éviter toute contamination pouvant avoir des impacts sur les résultats .

Avant prélèvements, les récipients ont été rincés plusieurs fois avec l'eau à analyser afin d'assurer une meilleure représentativité de l'échantillon et de limiter ainsi les risques d'interaction avec les parois des contenants.

II.4.3 Conservation des échantillons :

Sans délai après le prélèvement, les échantillons sont conditionnés dans des flacons hermétiquement fermés et à l'abri de l'air ambiant afin de préserver leurs caractéristiques initiales et ainsi éviter toute modification physico-chimique ou biologique susceptible de les affecter.

Les échantillons ont ensuite été conservés dans des conditions adéquates .

II.4.4.Présentation de la station d'épuration (STEP1) :

L'installation de traitement des eaux usées STEP1 est une station de lagunage aéré dédié au traitement des eaux usées urbaines. Elle permet de traiter les eaux usées des plusieurs villes de la région, à savoir El-Oued, Robbah, Bayadha et Kouinine, pour une population représentée d'environ 486 170 habitants.

Située au nord-est de la ville de Kouinine, la station s'étale sur plus 100 hectares. Sa forme est rectangulaire (comprise du sud vers le nord), d'une largeur comprise entre 500 et 800 m pour 500 à 1400 m de longueur. Altitude moyenne est de 97 m au-dessus du niveau de mer.ues et de divers bâtiments et équipements destinés à son fonctionnement.

La STEP1 se compose d'un ouvrage de prétraitement, de six lagunes aérées par deux niveaux de traitement biologique, de trois lagunes de finition pour l'affinage des eaux traitées, de quatorze lits de séchage des boLes principaux objectifs assignés à cette station sont les suivants:

- la diminution de la pollution des eaux usées avant leur rejet dans le milieu récepteur ;
- la protection des ressources en eau et de l'environnement ;
- la limitation des risques sanitaires liés aux eaux usées ;
- la prise en charge d'une éventuelle remontée de la nappe phréatique ;

l'ouverture à des possibilités de réutilisation des eaux traitées pour différentes finalités.

II.4.5.Procédé de traitement de la station:

La technique de traitement des eaux usées de la station d'épuration (STEP) repose sur un système de lagunage aéré organisé en plusieurs étapes successives : le prétraitement, le traitement biologique et enfin le traitement des boues.

II.4.5.1 Prétraitement:

Le prétraitement fait partie intégrante du processus de traitement des eaux usées, puisqu'il s'agit de la première étape. Son objectif est d'éliminer les matières grasses et minérales susceptibles de perturber le fonctionnement des ouvrages de traitement suivants.

- **Dégrillage:**

Dans le cadre de cette opération, les eaux usées traversent des grilles dont l'espacement (entre barreaux) est de l'ordre de 15 mm. Les déchets volumineux (plastiques, chiffons, matières flottantes...) sont alors retenus puis évacués automatiquement par un système motorisé (raclage).



Figure(II.2) : Dégrillage.

- **Dessablage:**

Après dégrillage, les eaux vont vers les ouvrages de dessablage où la vitesse d'écoulement est réduite pour favoriser la décantation des particules lourdes : le sable et les graviers qui seront extraits mécaniquement et acheminés vers des dispositifs de déshydratation.



Figure(II.3) : Dessablage.

- **Ouvrage de répartition:**

Les eaux prétraitées sont ensuite réparties uniformément dans les bassins de traitement biologique grâce à un dispositif de répartition munie de plusieurs seuils déversants permettant au besoin d'isoler une lagune de maintenance.



Figure(II.4) : Répartiteur vers les bassins d'aération.

II.4.5.2.Traitement biologique

La responsabilité du traitement biologique incombe à un système de lagunage aéré constitué de deux étages successifs.

A. Premier étage de l'aération

Il se compose de trois lagunes aérées opérant en parallèle. Le besoin en oxygène des micro-organismes est couvert par des aérateurs mécaniques. Les bactéries consomment cet oxygène pour dégrader la matière organique des eaux usées, permettant de réduire considérablement la pollution organique.



Figure(II.5) :Lagune aérée.

A. Deuxième étage de l'aération

Les eaux partiellement traitées sont ensuite dirigées vers trois autres lagunes aérées où se poursuit la dégradation de la charge polluante résiduelle. Ce dernier étage améliore la qualité des effluents avant leur traitement final.



Figure(II.6) : Aérateur

II.4.5.3. Lagunes de finition :

Les lagunes d'achèvement figurent à la fin du processus de traitement des eaux usées. Elles apportent une meilleure qualité physico-chimique et microbiologique des effluents via un temps de séjour élevé rendant possible la décantation des matières en suspension et la réduction des micro-organismes pathogènes. Finalement, les eaux clarifiées sont rejetées dans le milieu récepteur.



Figure(II.7) :Lagune de finition.

II.5 Expérimentation

II.5.1 Conditions opératoires

Des essais d'adsorption ont été effectués en laboratoire pour juger de la performance du matériau adsorbant préparé. Des expériences ont été exécutées dans des conditions maîtrisées, en modifiant quelques paramètres opérationnels pouvant affecter le processus d'adsorption[87].

L'expérimentation a impliqué l'association d'une quantité spécifique du matériau adsorbant avec l'effluent à traiter, suivie de l'évaluation de la variation de la rétention des contaminants selon les conditions opératoires mises en place.

I.5.2 Étude des paramètres influençant l'adsorption

a) Effet de la dose de l'adsorbant

L'impact de la quantité d'adsorbant sur l'efficacité du traitement a été examiné en ajustant la quantité du matériau de 5 mg à 50 mg[88]. Cette variation autorise l'examen de l'impact de la quantité d'adsorbant disponible sur la capacité de rétention des ions polluants dans la solution.

Généralement, l'accroissement de la quantité d'adsorbant entraîne une hausse du nombre de sites actifs disponibles[89]. Cela peut optimiser l'efficacité d'élimination des polluants jusqu'à l'obtention de l'équilibre d'adsorption.

Pour appliquer ce paramètre théorique à notre étude, le protocole pratique suivant a été réalisé

- Dans une série de 7 béchers, un volume fixe de 25mL d'eau usée brute de la station de Kouinine STEP 1) a été introduit.
- Le premier bécher a été maintenu sans adsorbant (Brute) comme échantillon témoin. Dans les autres béchers, les masses précises suivantes ont été ajoutées : (5, 20, 35, 40, 45, 50)mg.

- Les suspensions ont été agitées continuellement à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 30 minutes à température ambiante.
- Après agitation, les solutions ont été centrifugées puis filtrées afin de séparer la phase solide du filtrat liquide destiné aux analyses.

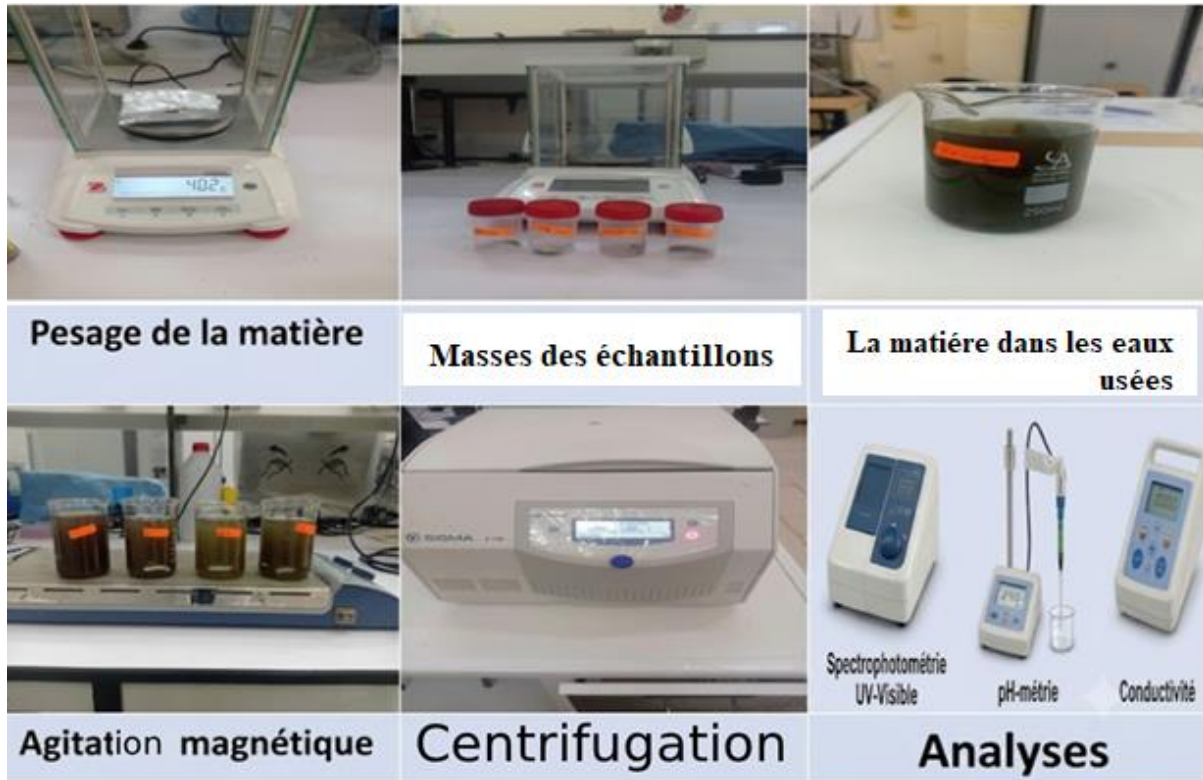
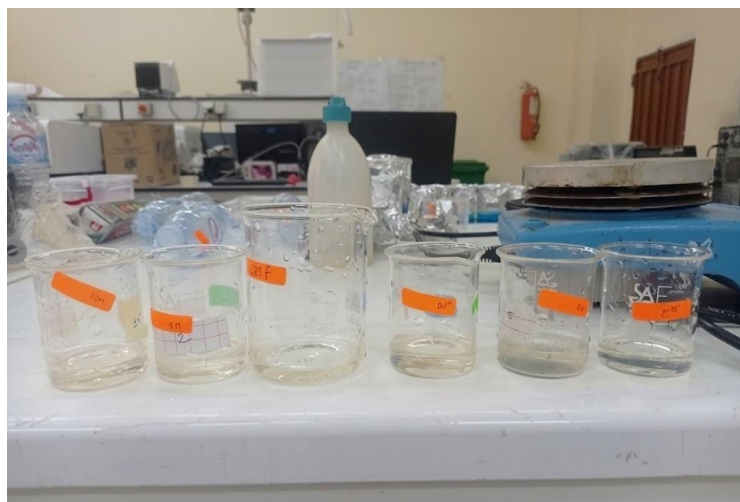


Figure (II.8) : Schéma des étapes de traitement des eaux usées



Figure(II.9): Échantillons d'effluents après traitement d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant (Effet de la dose).

b) Impact de la durée du contact

Pour analyser l'effet de la durée de contact sur le processus d'adsorption, les expérimentations ont été menées après avoir fixé la dose optimale à 40mg lors de la première phase, l'effet du temps a été évalué selon des temps de contact croissants : 30, 90, 120, 180 minutes.

Pour appliquer ce paramètre théorique à notre étude, le protocole pratique suivant a été réalisé

- Dans une série de 4 béchers, un volume fixe de 25mL d'eau usée brute de la station de Kouinine STEP 1) a été introduit.
- Le premier bécher a été maintenu sans adsorbant (Brute) comme échantillon témoin. Dans les autres béchers, les masses précises suivantes ont été ajoutées la dose optimale à 40mg a été évalué selon des temps de contact croissants : 30, 90, 120, 180 minutes.
- Les suspensions ont été agitées continuellement à l'aide d'un agitateur magnétique à température ambiante.
- Après agitation, les solutions ont été centrifugées puis filtrées afin de séparer la phase solide du filtrat liquide destiné aux analyses.



Figure(II.10): Échantillons d'effluents après traitement d'adsorption en fonction du temps de contact (Cinétique d'adsorption).

II.6 Méthodes d'analyse

Campagnes d'échantillonnage, analyses de laboratoire et de data :

Le matériau étudié a été caractérisé à l'aide de techniques analytiques spécialisées. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée à la Faculté des sciences naturelles et de la vie afin d'identifier les groupes fonctionnels et les liaisons chimiques caractéristiques du matériau. Des analyses par diffraction des rayons X (DRX/XRD) ont été menées à l'Unité de recherche sur les énergies renouvelables du Sahara (URER-PV) à El Oued pour étudier la structure cristalline et identifier précisément les phases minérales qui le composent.

La campagne d'échantillonnage constitue une étape fondamentale dans l'analyse des caractéristiques physico-chimiques de l'eau. Elle vise à obtenir des informations précises sur la composition chimique et les propriétés physiques des échantillons d'eaux usées, ce qui permettra de mieux comprendre sa qualité globale et son état initial.

Les analyses physico-chimiques des échantillons d'eau ont été effectuées au sein des laboratoires de l'Office National de l'Assainissement (ONA) et de l'Algérienne Des Eaux (ADE) à El Oued. L'évaluation de la qualité des effluents s'est concentrée sur le suivi des paramètres majeurs suivants :

- **Paramètres physiques et globaux :** Le potentiel d'hydrogène (pH) et la conductivité électrique (EC).
- **Charge organique :** La Demande Chimique en Oxygène (DCO) et la Demande Biochimique en Oxygène (DBO₅)
- **Cations majeurs :** Le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le sodium (Na^{+}) et le potassium (K^{+}).
- **Éléments traces métalliques :** Le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le chrome (Cr) et le nickel (Ni).
- **Anions majeurs :** Les chlorures (Cl^{-}), les sulfates (SO_4^{2-}), les bicarbonates (HCO_3^{-}) et les nitrates (NO_3^{-})

Chapitre III:

Résultats et discussion

III.1 Caractérisation du matériau

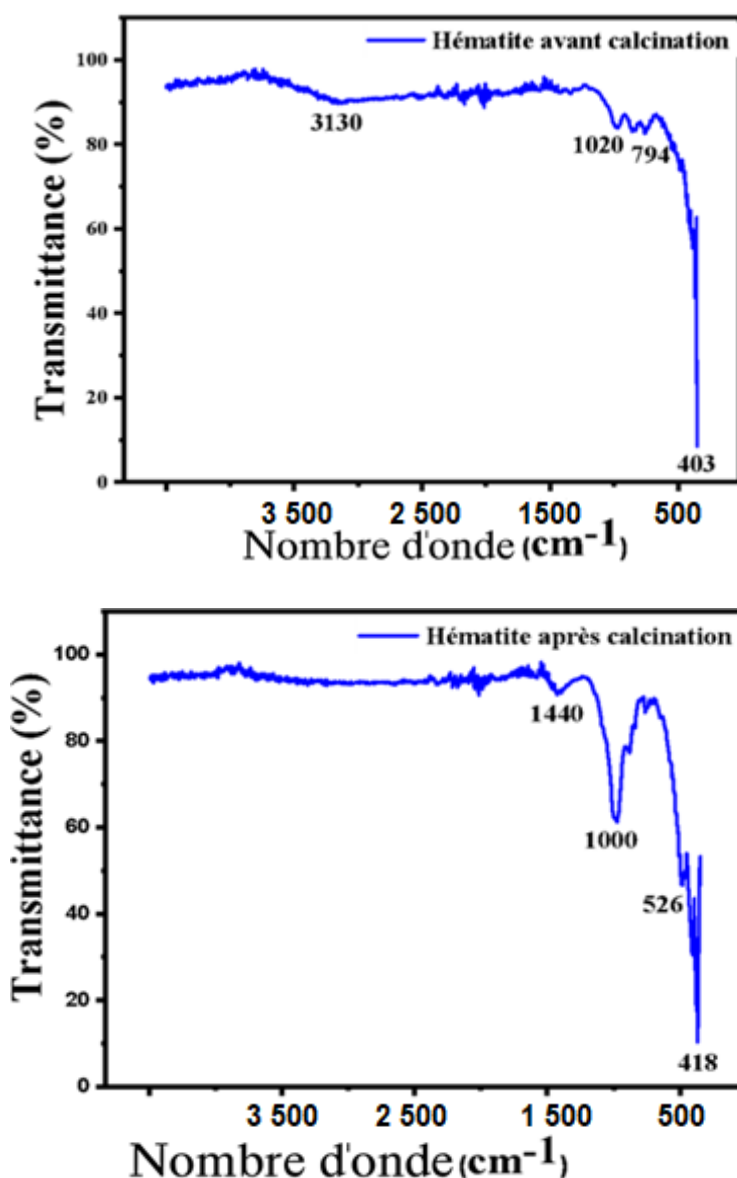
III.1.1 Analyse FTIR avant et après calcination:

Les spectres FTIR de l'hématite en phase de calcination et non calcinés ont été examinés afin d'apprécier les changements structuraux et chimiques provoqués par le traitement thermique. Les modifications observées des positions et des intensités dites des pics d'absorption illustrent la transformation des groupes fonctionnels à la surface et l'amélioration de la forme cristalline après calcination. Concernant l'échantillon d'hématite avant calcination, une large bande à 3130 cm^{-1} , traitée à la, correspond aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles ($-\text{OH}$) et des molécules d'eau physiquement adsorbées à la surface du matériau. La présence d'une telle bande est le signe de la présence d'eau physiquement adsorbée. Les bandes à 1020 cm^{-1} peuvent correspondre aux vibrations de déformation des groupes hydroxyles ou à celle de résidus d'impuretés minérales. Le pic à 794 cm^{-1} est généralement attribué aux vibrations de déformation de liaisons $\text{Fe}-\text{O}-\text{H}$ ou à certaines vibrations généralement liées aux structures intermédiaires d'oxydes de fer partiellement ordonnés. La bande à 403 cm^{-1} correspond aux vibrations caractéristiques de liaisons $\text{Fe}-\text{O}$, témoignant de la présence de la structure d'oxyde de fer du matériau.

Après le traitement par calcination, le spectre FTIR affiche des variations notables. On note tout d'abord la disparition de la bande située à 3130 cm^{-1} qui caractérise l'eau adsorbée en surface et les groupes hydroxyles liés à la déshydroxylation au cours du traitement thermique. Cette perte des groupes hydroxyles est le signe de la génération de species volatiles et d'une augmentation de la pureté du matériau. La bande à 1440 cm^{-1} pourrait être attribuée à des vibrations de phase asymétrique des groupes carbonates à la surface associés au CO_2 de l'air ambiant ou à la formation de species de surface après traitement thermique. Le pic à 1000 cm^{-1} quant à lui est relié à des vibrations de liaisons impliquant les groupes oxygénés finalement présents à la surface du matériau ou à des déplacements structuraux dus à la réorganisation thermique.

Les pics à 526 cm^{-1} et 418 cm^{-1} attestent des vibrations spécifiques des liaisons $\text{Fe}-\text{O}$ de la phase hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). L'augmentation de leurs intensités après calcination indiquent une organisation structurale plus avancée et un degré de cristallinité avéré. Ces bandes sont caractéristique des vibrations du réseau cristallin de l'hématite et témoignent de l'apparition d'une phase nouvelle plus stable après traitement thermique.

Dans l'ensemble, la méthode de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier indique que la calcination produit un changement radical portant sur la surface et la structure du matériau. Le traitement thermique favorise la désorption des groupes hydroxyles et des espèces adsorbées et resserre les bandes associées aux liaisons $\text{Fe}-\text{O}$. Ce qui au final peut indiquer une amélioration de la cristallinité, et une stabilisation de la phase hématite jusqu'à obtenir un matériau plus pur et mieux organisé structurellement. Nos résultats semblent en effet conformes à ceux que l'on obtient généralement envers la calcination des oxydes de fer lorsqu'il y a réduction des impuretés, amélioration d'ordre cristallin engendrait alors une meilleure organisation structurelle.



Figure(III.1): Spectres FTIR du matériau naturel avant et après calcination

III.1.2 Discussion XRD avant et après calcination:

Les diffractogrammes par diffraction des rayons X d'un échantillon d'hématite, avant mais plus encore après calcination, affichent plusieurs pics de diffraction bien définis, témoignant ainsi du caractère cristallin du matériau. Avant calcination, l'essentiel des pics correspondant à des plans cristallins représentatifs de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s'inscrivent à des positions angulaires bien identifiées sur l'ensemble du spectre où se trouvent déjà des pics vers $24,82^\circ$, $33,10^\circ$, $35,67^\circ$, $40,88^\circ$, $49,48^\circ$, $53,93^\circ$, $62,48^\circ$ et $64,01^\circ$. L'indexation à partir de la base de données atteste que l'échantillon correspond pour l'essentiel à un oxyde de fer Fe_2O_3 de structure rhomboédrique, ce qui déjà, indique que l'échantillon brut contient déjà une phase hématite bien formée.

Après calcination, la position des pics de diffraction s'avère plutôt stable autour de celles des pics de l'hématite, vers $24,13^\circ$, $26,60^\circ$, $33,16^\circ$, $35,77^\circ$, $40,85^\circ$, $49,52^\circ$, $54,06^\circ$, $62,52^\circ$ et $64,13^\circ$.

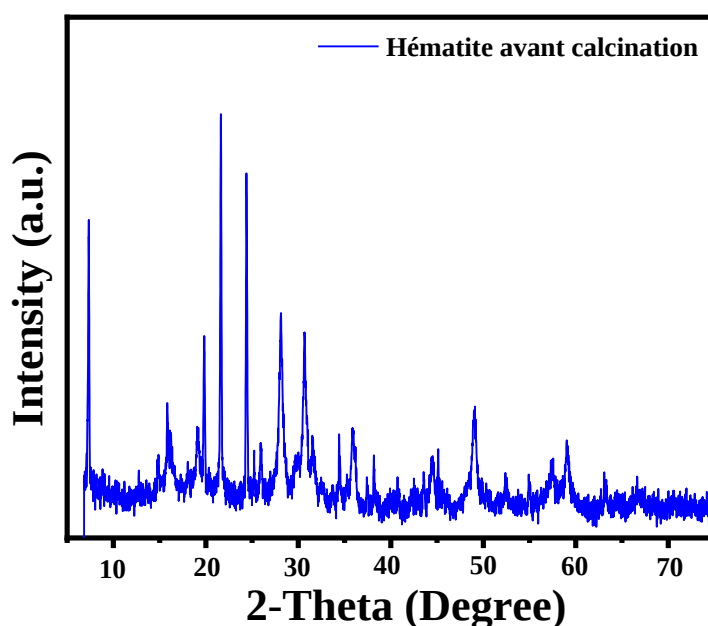
Les pics XRD retrouvés sont également attribués à la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ce qui traduit à l'immédiat que le traitement thermique ne détruit pas l'oxyde de fer, dont la structure cristalline, après calcination, est par analogue reconstituée en phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plus stable et mieux organisée. L'échantillon calciné est indexé avec la phase hématite Fe_2O_3 de structure rhomboédrique R-3c confirmant la formation d'une phase optimisée après calcination de la phase hématite plus ou moins désordonnée.

La mise en regard des deux diffractogrammes indique progressivement une amélioration notable de la cristallinité après calcination dans la mesure où les pics sont plus globaux et plus aigus, ce qui est sinon indicatif d'une diminution de la fraction amorphe et donc d'une meilleure organisation du réseau cristallin. Cette amélioration

est mise au compte de l'élimination des molécules d'eau, des groupes hydroxyles et des impuretés résiduelles par le chauffage. Cet aspect, mis en synergie avec le processus de calcination, favorise la croissance des cristallites et la diminution des défauts structuraux, ce qui contribue au grossissement et à l'aiguïssement (meilleure définition) des pics XRD.

On s'aperçoit également d'une diminution de certains pics secondaires observés avant calcination, ce qui indique une purification de la phase hématite et une diminution de la contribution d'espèces intermédiaires ou d'impuretés minérales que permet le traitement thermique. La fois après calcination, la présence prépondérante des pics caractéristiques Fe_2O_3 valide l'hypothèse que l'hématite est la phase principale formée

L'analyse du XRD confirme que la calcination permet d'améliorer la structure cristalline de l'hématite sans être à l'origine de changement de phase significatif. A la suite du traitement thermique, apparaît une phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plus pure, plus stable, mieux cristallisée ; ce qui est en accord avec les résultats FTIR montrant la disparition des groupes hydroxyles et le renforcement des vibrations Fe-O après calcination.



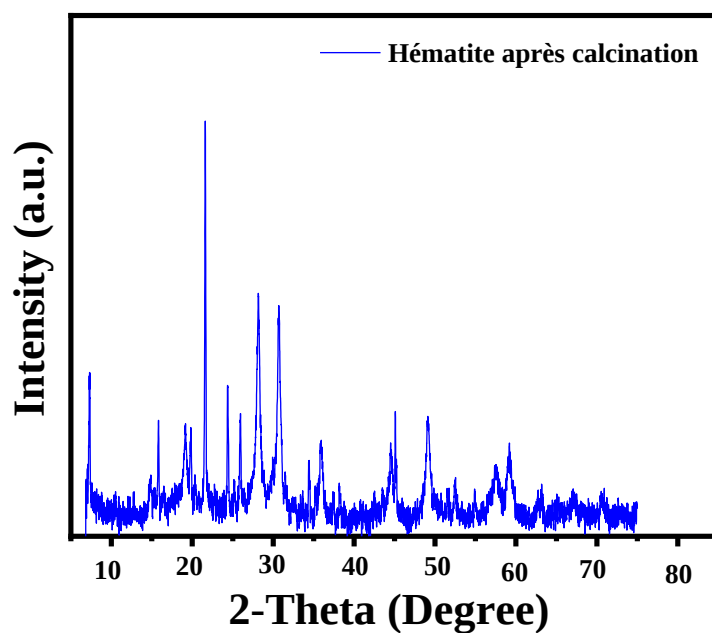


Figure (III.2) : Diffractogrammes de DRX du matériau naturel avant et après calcination.

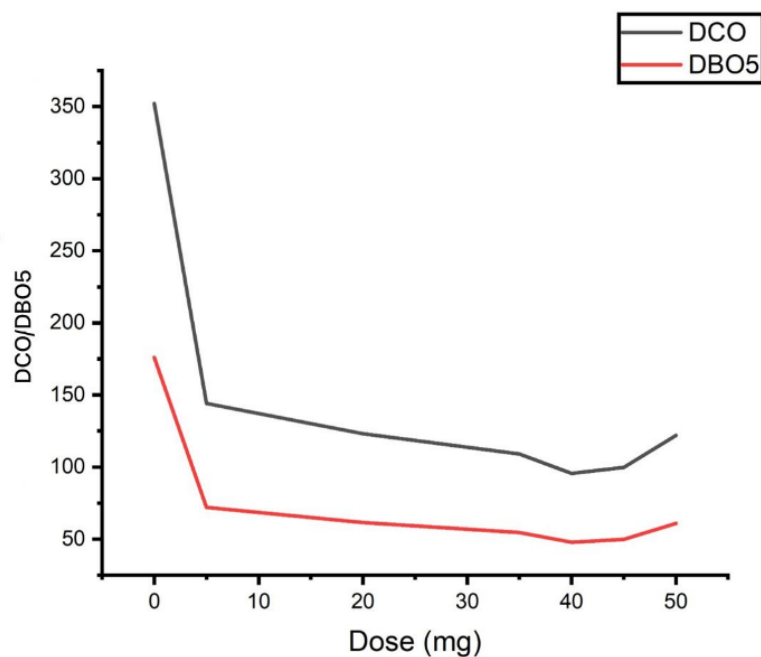
III. 3. Effet des paramètres opératoires

III.3.1. Influence de la dose de l'adsorbant :

Le profil d'évolution des concentrations résiduelles de la charge organique (DCO et DBO₅) ainsi que des éléments métalliques (notamment Cu, Zi, Cr, Ni ,S,Cl,CN) en fonction de la dose de l'adsorbant est illustré par les figures ci-dessous :

Tableau(III.1): Évolution des concentrations de la DCO et DBO₅ en fonction de la masse du matériau naturel.

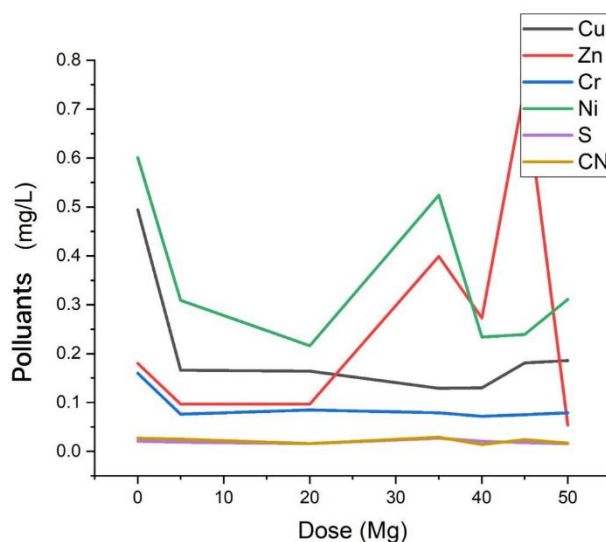
Masse (mg)	Brut	5	20	35	40	45	50
DCO	352	144	123	109	95.9	99.8	122
DBO ₅	176	72	61.5	54.5	47.95	49.9	61



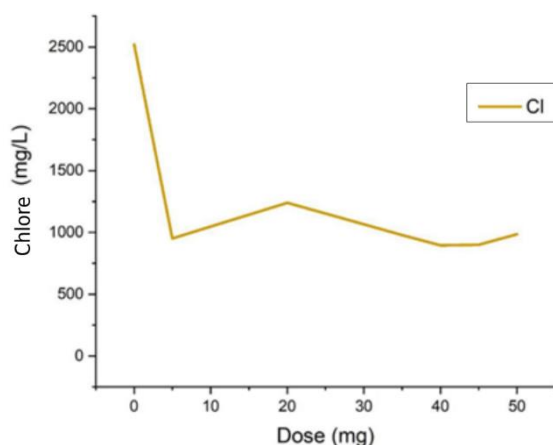
Figure(III.3) : Courbe représentant (DCO/ DBO₅) en fonction de la masse de l'échantillon brut.

Tableau(III.2): Évolution des concentrations des éléments métalliques et des anions en fonction de la masse du matériau naturel.

Masse (mg)	0	5	20	35	40	45	50
Cu	0.494	0.166	0.164	0.129	0.130	0.181	0.186
Zi	0.180	0.097	0.097	0.399	0.273	0.743	0.054
Cr	0.160	0.076	0.085	0.079	0.072	0.075	0.079
Ni	0.601	0.309	0.216	0.524	0.234	0.239	0.311
S	0.021	0.019	0.016	0.027	0.021	0.018	0.016
CN	0.027	0.025	0.016	0.029	0.014	0.024	0.017
CL	2520	950	1240	978	895	899	984



Figure(III.4) : Courbe représentant la concentration des sels dans l'eau traitée.



Figure(III.5) : Courbe représentant la concentration de chlore dans l'eau traitée

D'après le profil des courbes, on observe une chute remarquable et abrupte des valeurs de la DCO (ligne grise) et de la DBO₅ (ligne rouge) dès l'introduction des premières doses de l'adsorbant (de 0 à 5 mg). En augmentant progressivement la masse, la concentration de la DCO décroît de sa valeur initiale de 351 mg/L pour atteindre son minimum absolu (point optimal) de 95.4 mg/L à une dose de 40 mg. Le même comportement est enregistré de manière synchrone pour la DBO₅, qui atteint sa valeur la plus basse (environ 48 mg/L) à cette même dose optimale de 40 mg.

En parallèle, la figure montre que les concentrations des éléments métalliques subissent également une diminution initiale significative. Pour la majorité des cations, notamment les éléments (Cu, Zn, Cr, Ni, S, Cl, CN), la concentration résiduelle minimale et stable est obtenue autour de la zone optimale de 40 mg.

Explication physico-chimique : Cette tendance positive et la décroissance rapide des charges organiques et métalliques directement liées à l'augmentation de la surface spécifique globale disponible pour le transfert de masse et à l'abondance des sites actifs libres au début du processus. Plus la masse de l'adsorbant augmente, plus le nombre de sites de coordination actifs (tels que les groupements fonctionnels de surface) exposés est élevé, ce qui permet de capturer, complexer et immobiliser une plus grande quantité de polluants organiques et de cations métalliques libres.

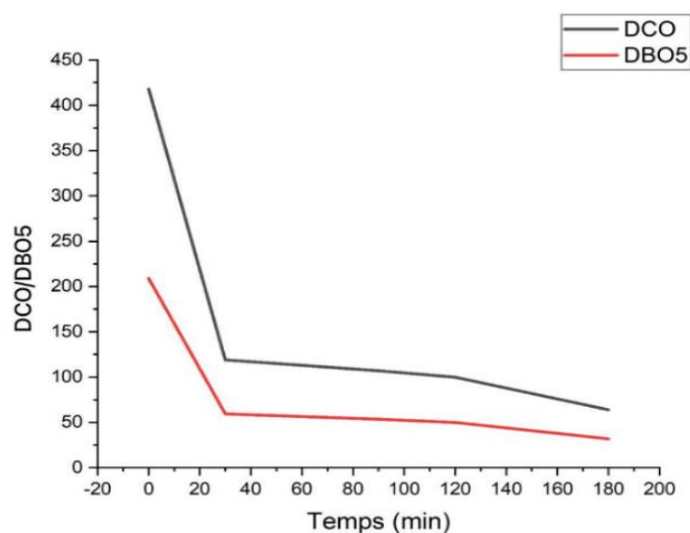
Cependant, au-delà de cette zone optimale (à 45 mg et 50 mg), le profil des courbes montre une légère remontée ou une instabilité des concentrations résiduelles (particulièrement visible pour le zinc Zi et le nickel Ni sur la figure). Ce phénomène s'explique par l'effet d'agglomération, de regroupement et de superposition des particules de l'adsorbant en solution. Ce regroupement induit un encombrement stérique important, masquant ainsi une partie des sites actifs et réduisant la surface d'échange totale disponible pour le transfert de masse.

III. 3.2. Influence du temps de contact (Cinétique d'adsorption)

Le profil d'évolution des concentrations résiduelles de la charge organique (DCO et DBO₅) ainsi que des différents éléments métalliques et minéraux en fonction du temps de contact est illustré par les figures ci-dessous :

Tableau(III.3): Évolution des concentrations de la DCO et DBO₅ en fonction du temps.

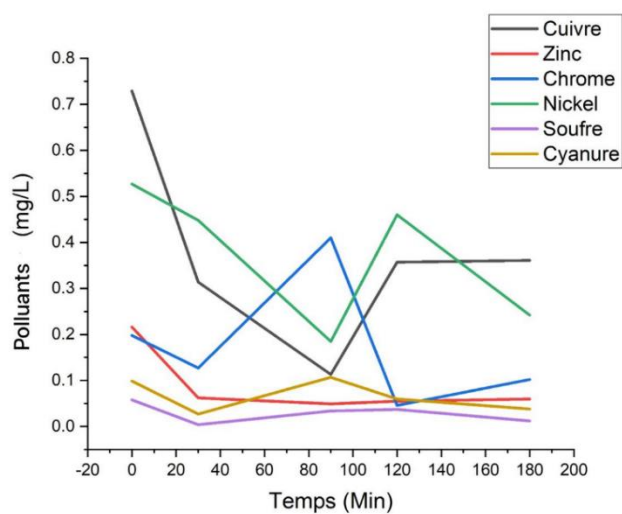
Temps (minutes)	0	30	90	120	180
DCO	418	119	107	100	64
DBO ₅	209	59.5	53.5	50	32



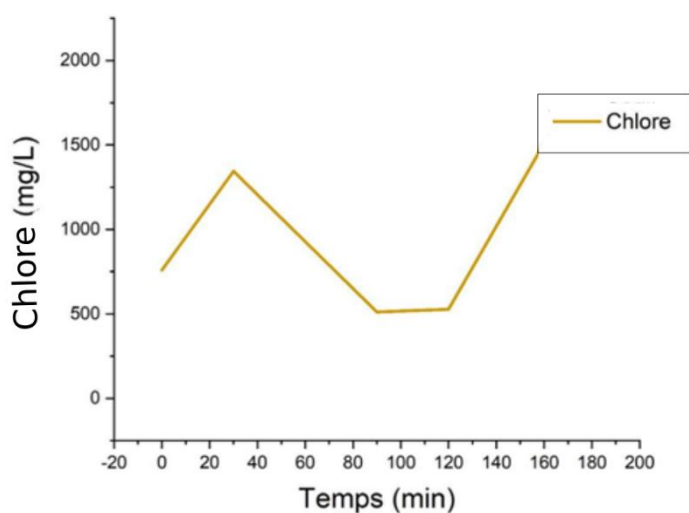
Figure(III.6) : Courbe représentant (DCO/ DBO₅) en fonction du temps.

Tableau(III.4): Évolution des concentrations des éléments métalliques et des anions en fonction du temps.

Temps (min)	0	30	90	120	180
Cu	0,729	0.314	0.113	0.357	0.361
Zi	0.216	0.062	0.049	0.055	0.060
Cr	0.198	0.127	0.41	0.046	0.102
Ni	0.527	0.448	0.185	0.460	0.242
S	0.058	0.004	0.034	0.037	0.012
CN	0.099	0.027	0.107	0.060	0.038
CL	759	1345	512	527	2000



Figure(III.7) : Courbe représentant la concentration des sels dans l'eau traitée



Figure(III.8) : Courbe représentant la concentration de chlore dans l'eau traitée

Le suivi de ces teneurs résiduelles permet de déterminer la vitesse de rétention et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre hydrodynamique du système. Nos profils cinétiques révèlent un mécanisme borphasique distinct pour l'ensemble des polluants étudiés :

•**Première phase (Rapide)** : Durant les 30 premières minutes, le processus est extrêmement véloce, pour la DCO, dont la concentration chute de 418 mg/L à 119 mg/L. Un comportement synchrone et similaire est observé pour la DBO5 ainsi que pour l'ensemble des cations métalliques présents dans la solution, qui subissent une baisse drastique et immédiate de leurs concentrations initiales dès la trentième minute. Cela s'explique par la forte disponibilité initiale de sites superficiels vacants et l'absence totale de résistance au transfert de masse.

Seconde phase (Lente et de saturation) : Entre 90 et 180 minutes, la vitesse d'adsorption ralentit progressivement pour atteindre un plateau d'équilibre. À 180 min, la concentration résiduelle de la DCO se stabilise à sa valeur minimale de 64 mg/L. Pour les éléments métalliques, le point d'inflexion optimal et la stabilisation des courbes apparaissent globalement à partir de 90 min, avant de montrer une phase stationnaire ou de légères fluctuations dues aux dynamiques de réarrangement de surface. Ce ralentissement global est dû à la saturation progressive des sites de surface, obligeant les polluants restants à diffuser lentement vers les pores internes (diffusion intra-particulaire) tout en surmontant les forces de répulsion électrostatique entre les molécules déjà adsorbées.

III.4. Performances du matériau

III.4.1. Rendement d'élimination

Le rendement d'élimination représente le pourcentage d'efficacité globale du matériau modifié à base de magnésium pour purifier l'effluent brut de la STEP de Kouinine. Ce paramètre permet d'évaluer le taux de rétention de la charge polluante (organique et métallique) après le processus d'adsorption. Il est calculé mathématiquement selon la formule suivante[90] :

$$R\% = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100$$

Où :

C_0 : La concentration initiale du polluant dans la solution brute (mg/L).

C_t : La concentration résiduelle du polluant à un instant t après traitement (mg/L).

A. En fonction de la dose (Masse de l'adsorbant)

L'étude de l'influence de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'épuration a été menée en faisant varier les doses du matériau. Les résultats correspondants sont regroupés dans le tableau ci-dessous

Tableau(III.5): Évolution des rendements d'élimination (R%) des polluants en fonction de la masse.

Paramètres / Métaux	5 mg	20 mg	35 mg	40 mg	45 mg	50 mg
DCO	59.09%	65.06%	69.03%	72.76%	71.65%	65.34%
DBO ₅	59.09%	65.06%	69.03%	72.76%	71.65%	65.34%
Cu	66.40%	66.80%	73.89%	73.68%	63.36%	62.35%
Zinc (Zn)	46.11%	46.11%	0.00%	0.00%	0.00%	70.00%
Chrome (Cr)	52.50%	46.88%	50.62%	55.00%	53.12%	50.62%
Nickel (Ni)	48.59%	64.06%	12.81%	61.06%	60.23%	48.25%
Soufre (S)	9.52%	23.81%	0.00%	0.00%	14.29%	23.81%
Cyanure (CN)	7.41%	40.74%	0.00%	48.15%	11.11%	37.04%
CL	62.30%	50.79	61.19%	64.48%	64.33%	60.95%

B. En fonction du temps de contact

Pour suivre l'évolution de la vitesse de rétention des polluants, le rendement d'épuration a été déterminé à différents intervalles de temps sous une dose fixe. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau(III.6): Évolution des rendements d'élimination (R%) des polluants en fonction du temps.

Paramètres / Métaux	30 min	90 min	120 min	180 min
DCO	71.53%	74.40%	76.08%	84.68%
DBO ₅	71.53%	74.40%	76.08%	84.68%
Cu	56.93%	84.50%	51.03%	50.48%
Zinc (Zn)	71.30%	77.31%	74.54%	72.22%
Chrome (Cr)	35.86%	0.00%	76.77%	48.48%
Nickel (Ni)	15.00%	64.89%	12.71%	54.08%
Soufre (S)	93.10%	41.38%	36.21%	79.31%
Cyanure (CN)	72.73%	0.00%	39.39%	61.62%
CL	0%	32.54%	30.57%	0%

●Élimination de la matière organique (DCO et DBO₅)

L'évaluation de la charge organique montre une diminution remarquable après traitement. En fonction de la dose, le rendement d'élimination de la DCO et de la DBO₅ passe de 59.09% pour une masse de 5 mg pour atteindre un maximum de 72.76% à une dose de 40 mg. Au-delà de cette masse (45 mg et 50 mg), on observe une légère baisse du rendement à 71.65% puis 65.34%, ce qui confirme que 40 mg est la dose optimale pour l'abattement organique. Sur le plan cinétique, le processus est extrêmement rapide, enregistrant un abattement de 71.53% dès les 30 premières minutes pour culminer à 84.68% après 180 minutes de contact. Cette

performance s'explique par la grande disponibilité des sites actifs de surface et l'affinité du matériau modifié pour les molécules organiques.

● Élimination des Phosphates et nutriments (Soufre et Cyanure)

Pour les anions et nutriments minéraux, les résultats cinétiques révèlent une élimination très efficace au début du processus. Le soufre (S) enregistre son rendement maximal de 93.10% dès 30 minutes de contact avant de fluctuer, tandis que le cyanure (CN) atteint 72.73% durant le même intervalle. En fonction de la masse, les rendements restent modérés (maximum de 23.81% pour le soufre à 50 mg et 48.15% pour le cyanure à 40 mg). Cela indique que le temps de contact initial joue un rôle plus déterminant que la masse pour la fixation de ces anions spécifiques.

● Élimination des Métaux Lourds (Cu, Zn, Cr, Ni)

L'affinité de notre matériau vis-à-vis des métaux lourds varie d'un ion à un autre en raison de la complexité de la matrice de l'eau usée brute de Kouinine :

- **Le Zinc (Zn) :** Présente un rendement maximal de 70.00% à une dose de 50 mg, et une élimination cinétique stable oscillant entre 71% et 77%.
- **Le Chrome (Cr) :** Atteint un rendement d'élimination maximal de 76.77% après 120 minutes de contact.
- **Le Nickel (Ni) :** Montre une élimination maximale de 64.06% pour une dose de 20 mg et 64.89% à 90 minutes de temps de contact.
- **Le (Cu) :** Enregistre une diminution maximale de 84.50% à 90 minutes.

Remarque importante (Explication scientifique): Les rendements nuls (0.00%) ou les fluctuations observés pour certains métaux à des doses ou temps spécifiques s'expliquent par le phénomène de compétition inter-ionique. L'effluent réel contenant simultanément plusieurs types de cations et d'anions, ces derniers entrent en compétition directe pour occuper les mêmes sites actifs disponibles sur le matériau naturel, ce qui provoque des sélectivités d'adsorption en fonction du rayon ionique et de la charge de chaque élément. [89].

III. 4.2. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption (q exprimée en mg/g) est un paramètre fondamental qui quantifie la masse exacte de polluants fixée par unité de masse de l'adsorbant modifié. Elle reflète la performance et l'affinité physico-chimique des sites actifs présents à la surface du matériau. Elle est déterminée par la formule mathématique suivante[89] :

$$q = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) \times V$$

Où :

C_0 : La concentration initiale du polluant (mg/L).

C_t : La concentration du polluant à l'équilibre ou à un instant t (mg/L).

V : Le volume de la solution d'effluent utilisé ($V = 25\text{mL} = 0.025\text{L}$).

m : La masse de l'adsorbant introduite dans le système (g).

A. En fonction de la dose (Masse de l'adsorbant)

Les valeurs de la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) calculées pour chaque dose de matériau testée sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau(III.7): Évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e mg/g) en fonction de la masse.

Paramètres / Métaux	5 mg	20 mg	35 mg	40 mg	45 mg	50 mg
DCO	104.00	28.63	17.36	16.01	13.99	155.00
DBO ₅	52.00	14.31	8.68	8.00	6.99	57.50
Cu	1.640	0.000	0.261	0.228	0.174	0.154
Zinc (Zn)	0.415	0.104	0.000	0.000	0.000	0.063
Chrome (Cr)	0.420	0.094	0.058	0.055	0.048	0.041
Nickel (Ni)	1.460	0.481	0.055	0.230	0.201	0.145
Soufre (S)	0.010	0.006	0.000	0.000	0.002	0.003
Cyanure (CN)	0.010	0.014	0.000	0.008	0.002	0.005
Cl	785.0	160.0	110.1	101.6	90.1	76.8

B. En fonction du temps de contact (Cinétique)

L'évolution de la capacité d'adsorption cinétique (q_t) mesurée au cours du temps afin d'analyser la dynamique de transfert de masse est présentée dans le tableau suivant

Tableau(III.8):Évolution de la capacité d'adsorption cinétique (q_t , mg/g) en fonction du temps.

Paramètres / Métaux	30 min	90 min	120 min	180 min
DCO	186.88	194.38	198.75	221.25
DBO ₅	93.44	97.19	99.38	110.63
Cu	0.259	0.385	0.233	0.230
Zinc (Zn)	0.096	0.104	0.101	0.098
Chrome (Cr)	0.044	0.000	0.095	0.060
Nickel (Ni)	0.049	0.214	0.042	0.178
Soufre (S)	0.034	0.015	0.013	0.029
Cyanure (CN)	0.045	0.000	0.024	0.038
Cl	0.259	0.385	0.233	0.230

Analyse des résultats à la lumière de la définition de la capacité d'adsorption

En règle générale, lorsqu'augmente la masse de l'adsorbant, la quantité de matières adsorbées semble diminuer, parce qu'une même quantité de polluants se répartie sur une masse plus grande donc qu'il y a moins d'adsorbant par gramme. Néanmoins, voici les résultats que nous fournit le tableau :

- **DCO₅ et DBO₅** : diminution progressive de 5 à 45mg puis brusque remontée à 50mg jusqu'à 155,00 (valeur supérieure à celle obtenue à 5mg) : comportement physiquement

illogique, ne peut provenir que d'une erreur expérimentale ou d'enregistrement (peut-être 15,50 et non 155,00).

- **Cl** : diminution régulière (785 $\rightarrow$ 76,8) avec l'augmentation de la masse, conforme à la théorie.
- **Cu** : 1,64 à 5mg $\rightarrow$ 0 à 20mg $\rightarrow$ puis retour à de faibles valeurs de l'ordre de 0,15–0,26. La valeur 0 à 20mg traduit une concentration C_t égale à C_0 (adsorption nette nulle) ce qui est inhabituelle, cela doit être une erreur de mesure ou un phénomène dû à une libération complète.
- **Zn** : 0,415 (5) $\rightarrow$ 0,104 (20) $\rightarrow$ puis 0,000 (35, 40, 45) $\rightarrow$ 0,063 (50). Valeur nulle pour trois masses consécutives, soit absence d'adsorption, statistiquement impossible.
- **Cr** : Diminution progressive et logique (0,42 $\rightarrow$ 0,041).
- **Ni** : 1,46(5) $\rightarrow$ 0,481(20) $\rightarrow$ 0,055(35) $\rightarrow$ 0,23(40) $\rightarrow$ 0,201(45) $\rightarrow$ 0,145(50). L'augmentation inattendue à 40 mg par rapport à 35 mg pourrait correspondre, dans ce cas, à une erreur expérimentale.
- **S et CN** : Les valeurs nulles répétées témoignent d'un manque de sensibilité de la méthode de mesure ou d'une absence d'adsorption.

1. Performance d'adsorption vis-à-vis des polluants organiques (DCO et DBO5)

- La capacité d'adsorption est très importante (186-221 mg/g pour le DCO et 93-110 mg/g pour le DBO5), et semble s'accroître avec le temps.
- Ceci atteste d'une forte affinité chimique entre la surface de l'adsorbant modifié et les molécules organiques, mais aussi d'une multitude de sites actifs pour fixer ces polluants même après 180 mn.
- Indiscutablement, l'adsorbant est excellent pour éliminer les polluants organiques oxydables.

2. Performance de l'adsorbant vis-à-vis des métaux lourds

- **Cuivre (Cu)** : La capacité d'adsorption 0,385 mg/g à 90 mn puis décroît. Ceci témoigne de la saturation rapide des sites actifs du cuivre, elle est renouvelée partiellement (probablement par compétition ionique ou par effet du pH), la capacité finale (0,23 mg/g) est la masse réelle de cuivre qui se fixe à un niveau proche de l'équilibre.
- **Zinc (Zn)** : Le zinc est peu retenu (environ 0,1 mg/g). Cela traduit pour une des raisons à notre conjecture, soit l'adsorbant a peu d'affinité avec le zinc, soit que la plupart des ions zinc étaient encore en solution avant adsorption parce que les sites d'adsorption étaient occupés préférentiellement par d'autres polluants.
- **Chrome (Cr)** : Les variations irrégulières (même nul à 90 minutes) conduisent à dire que l'adsorbant n'est pas fiable pour fixer le chrome, et qu'il peut y avoir une erreur dans les mesures de concentration des solutions. La faible répétabilité dénote une performance instable de l'adsorbant avec le chrome.
- **Nickel (Ni)** : La mesure varie beaucoup entre 0,04 et 0,21 mg/g. C'est un signe que l'adsorption du nickel par l'adsorbant peut être moyenne, mais sensible aux conditions expérimentales (par exemple la cinétique d'adsorption)

3. Autres contaminants (S, CN) :

Ainsi la capacité d'adsorption très faible ($< 0,05$ mg/g) signifie que l'adsorbant modifié est inefficace dans l'élimination du soufre et du cyanure dans les conditions expérimentales testées. Un prétraitement chimique ou une modification de surface de l'adsorbant s'avérerait nécessaire pour donner possibilité à l'adsorbant d'être plus affinitif.

Chapitre IV:

Réutilisation en irrigation

IV.1. Qualité des eaux traitées

L'évaluation de la qualité de l'effluent après le processus d'adsorption sur notre matériau modifié montre un abattement drastique des indicateurs de pollution. La charge organique résiduelle a atteint des seuils minimaux, avec une baisse de la DCO à 95.4 mg/L (pour l'étude massique optimale à 40 mg) et à 64 mg/L (au terme du suivi cinétique à 180 min). De même, les concentrations en métaux lourds (Zinc, Chrome, Nickel) et en cyanure ont été stabilisées à des valeurs très faibles grâce aux mécanismes couplés d'échange ionique et de précipitation superficielle induits par la surface active.

A. Comparaison aux normes :

Pour valider l'aptitude de l'effluent traité à une valorisation agricole, les résultats expérimentaux finaux ont été confrontés aux directives de l'OMS (2002) et aux barèmes de qualité de la FAO[91]:

Tableau(IV.1): Confrontation des résultats de l'eau traitée aux directives de l'OMS et de la FAO

Guide pour la qualité de l'eau (FAO)[19]	Valeurs indicatives (OMS 2002)[81]	Valeur mesurée par l'appareil	Paramètre de l'eau
Problèmes graves < : 3000	3000 équivalent à 3 (dS/m)	5270	CE ($\mu\text{S} / \text{cm}$)
Problèmes croissants : 7 – 8	8.5 - 6	8	pH
--	35	22.9	T
--	400	300.6	Ca^{+2} (mg/l)
--	75 - 60	162.844	Mg^{+2} (mg/l)
--	610	140.3	HCO_3^- (mg/l)
--	10	0.522	NO_3^- (mg/l)
--	5	0.435	NH_4^+ (mg/l)
--	2	5.349	PO_4^{-3} (mg/l)
--	1065	730.332	Cl^- (mg/l)

Pour évaluer le potentiel de réutilisation de l'eau traitée à des fins agricoles, il a été procédé à une comparaison entre les résultats analytiques obtenus et les préconisations relatives à une eau d'irrigation formulées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 2002) et la FAO. Les résultats montrent que le pH est de 8, valeur dans la fourchette préconisée par l'OMS (6,0 à 8,5) et procède donc d'un caractère légèrement alcalin compatible avec de l'usage agricole. La conductivité électrique (CE) est de 5270 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (environ 5,27 dS/m), valeur supérieure au maximum de 3 dS/m préconisé par la FAO. Cette salinité trop élevée peut être contraignante pour certaines cultures sensibles au sel et nécessite d'être prise en compte pour son usage en irrigation. Le calcium (Ca^{2+}) est à 300,6 mg/L, valeur en dessous de la valeur indicative de 400 mg/L, et de ce fait acceptable car ne présentant pas de risque majeur pour l'usage agricole.

La concentration en magnésium (Mg^{2+}) est de 162,84 mg/L, valeur élevée par rapport à l'intervalle de référence courant (60–75 mg/L) qui pourrait accentuer la salinité et modifier les propriétés physiques du sol sur le long terme. Les bicarbonates (HCO_3^-) dont la concentration est de 140,3 mg/L est largement inférieure à la valeur de référence de 610 mg/L indiquant une faible alcalinité résiduelle, et n'induit pas de risque majeur pour l'irrigation. Les concentrations en nitrates (NO_3^-) et ammonium (NH_4^+) de 0,522 mg/L et 0,435 mg/L respectivement sont très en dessous des seuils de sécurité recommandés de 10 mg/L et 5 mg/L, et indiquent une bonne qualité de l'eau en ce qui concerne la pollution par les nitrates. La concentration en phosphates

(PO_4^{3-}) est mesurée à 5,349 mg/L, soit supérieure à la valeur de référence de 2 mg/L au risque de favoriser les phénomènes d'eutrophisation lors du rejet dans le milieu naturel, mais pouvant constituer une ressource nutritive pour les cultures irriguées. La concentration en chlorures (Cl^-) est de 730,33 mg/L reste inférieure à la valeur limite de 1065 mg/L. Elle peut donc rester compatible avec la réutilisation agricole.

B. Potentiel de réutilisation agricole:

Le potentiel agronomique de l'eau épurée a été validé par un test biologique de phytotoxicité axé sur la cinétique de croissance de la Luzerne (*Medicago sativa*) pendant 15 jours[92]. Les résultats comparatifs indiquent un développement sain et normal de la plante. Au terme du 15^{ème} jour, la longueur de la tige sous irrigation par l'eau traitée a atteint 7.0 cm (contre 8.5 cm pour le témoin à l'eau de robinet), tandis que la longueur racinaire s'est établie à 5.9 cm (contre 6.1 cm pour le témoin)[93]. Cette évolution progressive confirme l'absence d'effets phytotoxiques majeurs et prouve que le milieu traité peut agir de manière sûre pour le métabolisme végétal dans les sols sableux d'El-Oued.

Par la suite, un test biologique de phytotoxicité (essai de germination) a été réalisé afin d'évaluer l'aptitude et la viabilité de réutilisation de ces eaux usées traitées dans le domaine agricole.

Pour ce faire, le protocole expérimental suivant a été mis en œuvre[94]:

- Deux pots de culture ont été préparés dans les mêmes conditions environnementales pour la plantation de graines de Luzerne (*Medicago sativa*).
- **Le premier pot (Pot témoin) :** a été irrigué périodiquement et régulièrement avec de l'eau de robinet pure.
- **Le deuxième pot (Pot d'essai) :** a été irrigué sous les mêmes conditions avec l'eau épurée issue du processus d'adsorption (obtenue sous les conditions opératoires optimales).

Afin de suivre rigoureusement le développement de la plante et de détecter l'influence de la qualité de l'eau sur la croissance végétale, des mesures morphologiques précises de la longueur de la tige et de la longueur de la racine ont été effectuées de manière cyclique tous les 3 jours pour les deux pots, comme illustré et détaillé dans le tableau suivant :

Tableau(IV.2):Évolution de la croissance végétale sous irrigation par l'eau de robinet

Eau de robinet

Paramètre (cm) \ Jours	3	6	9	12	15
Longueur de la tige	1.2	2.8	5	6.5	8.5
Longueur de la racine	1.1	2	4.2	5.3	6.1
La plante					

Tableau(IV.3):: Évolution de la croissance végétale sous irrigation par l'eau traitée

Eau traitée

Paramètre (cm) \ Jours	3	6	9	12	15
Longueur de la tige	1.1	2.4	4.2	6.1	7
Longueur de la racine	0.9	1.7	4	4.9	5.9
La plante					

IV.2. Potentiel de réutilisation agricole des eaux traitées :

Les résultats de l'eau traitée affichent de nombreux atouts pour une réutilisation agricole des eaux traitées. En effet, les valeurs de pH sont dans les limites recommandées pour l'irrigation, tandis que les teneurs en nitrates (NO_3^-), ammonium (NH_4^+), calcium (Ca^{2+}), bicarbonates (HCO_3^-) et chlorures (Cl^-) se situent pour l'essentiel dans les limites de référence de l'OMS et de la FAO.

Aussi, la présence de certains éléments nutritifs, tels que l'azote et le phosphore, peut participer à l'enrichissement du sol, réduisant le besoin en engrais minéraux. La réutilisation de ces eaux permet en outre de préserver la ressource en eau conventionnelle, particulièrement dans les zones où le stress hydrique est manifeste.

IV.3. Limites et précautions

Les caractéristiques mentionnées plus haut offrent indirectement des avantages à l'agriculture, mais leur pouvoir d'optimisation de la qualité spécifique de l'eau ne garantit pas que celle-ci soit directement utilisable en irrigation. En effet, la salinité élevée mentionnée précédemment en fait une eau potentiellement nuisible pour les cultures halensensibles et source de sodicité potentielle du sol de façon progressive.

Les concentrations élevées de magnésium et phosphates peuvent aussi modifier à terme significativement des propriétés physico-chimiques spécifiques de sol et de minéralisme et conduites à des déséquilibres, de sorte que l'observation régulière est nécessaire de la qualité de l'eau, et donc l'évaluation de la qualité du sol sera également essentielle pour éviter les nuisances potentielles soit sur culture soit sur l'environnement.

IV.4. Recommandations :

Au regard des résultats des essais, la réutilisation agricole de l'eau traitée peut être envisagée, sous réserve de dispositions à prendre :

- ✓ privilégier l'irrigation des cultures plus tolérantes ou tolérantes à la salinité ;
- ✓ assurer un suivi régulier de la salinité du sol et de la qualité de l'eau ;
- ✓ adopter des techniques d'irrigation à faible consommation en eau, tel que l'irrigation localisée ou goutte-à-goutte ;
- ✓ pratiquer des lessivages périodiques des sols pour éviter l'accumulation de sels ;
- ✓ poursuivre les traitements nécessaires à l'amélioration de la qualité des eaux réutilisées

En somme, les eaux traitées offrent une possibilité potentiellement intéressante pour leur réutilisation agricole, mais à condition de les gérer de manière à maintenir la durabilité des sols et la sécurité des cultures.

Conclusion :

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux, des équipements et des méthodes expérimentales en usage dans le cadre de cette étude. Avec un matériau naturel choisi, des opérations de préparation telles que le concassage, le tamisage, le lavage et l'activation thermique par calcination sont réalisées en vue d'en améliorer les propriétés adsorbantes et d'augmenter le nombre des sites actifs disponibles à sa surface.

Le matériau est caractérisé par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour obtenir des informations clés sur sa composition minéralogique et ses groupements fonctionnels, éléments obligatoires pour cerner les mécanismes d'adsorption susceptibles d'intervenir durant le traitement des eaux usées.

Les eaux usées utilisées dans la présente étude sont prélevées, au niveau de la station d'épuration STEP1 après l'étape de prétraitement, à partir d'un protocole garantissant la représentativité et la fiabilité des échantillons. Les essais d'adsorption sont ensuite réalisés dans des conditions opératoires contrôlées pour évaluer l'influence de la dose de l'adsorbant et du temps de contact sur l'efficacité du procédé.

Cette multiplicité de méthodes s'est révélée précieuse pour fournir un protocole expérimental rigoureux et adaptable au contexte de recherche.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'évaluation des performances d'épuration d'un matériau local modifié pour le traitement par adsorption des eaux usées brutes réelles issues de la station d'épuration (STEP 1) de Kouinine (El-Oued), ainsi qu'à l'étude de la viabilité de leur réutilisation en irrigation agricole.

Les résultats expérimentaux ont mis en évidence une efficacité remarquable du matériau pour l'élimination de la pollution globale. L'optimisation des paramètres opératoires a permis de fixer la dose optimale à 40 mg et un temps de contact performant dès les 30 premières minutes. L'abattement de la charge or

ganique a été drastique ; au niveau de la dose optimale, la concentration résiduelle de la DCO atteint 95.4 mg/L (soit un rendement d'élimination de 72.76%), pour se stabiliser au terme du suivi cinétique à 180 min à 64 mg/L (soit un rendement global de 84.68%). De même, le processus a révélé d'importantes capacités de rétention vis-à-vis des nutriments ainsi que des différents éléments métalliques présents, malgré les phénomènes de compétition inter-ionique inhérents à la complexité de la matrice réelle.

Enfin, l'évaluation agronomique par un test biologique de phytotoxicité sur la germination et la croissance de la Luzerne (*Medicago sativa*) pendant 15 jours a validé le potentiel de réutilisation de ces eaux[95]. Les plantes irriguées avec l'eau traitée ont montré un développement sain et normal, avec une longueur de tige de 7.0 cm et une longueur racinaire de 5.9 cm, des valeurs très proches de celles obtenues avec le témoin irrigué à l'eau de robinet.

Sur le plan scientifique, cette étude apporte une contribution significative dans le domaine du traitement des effluents par des procédés éco-compatibles :

Valorisation des ressources locales : Validation de l'utilisation d'un matériau local accessible et modifié de manière simple (physico-chimique et thermique) comme adsorbant efficace.

Compréhension des mécanismes de surface : Mise en évidence du rôle clé du pH alcalin (fixé à 8) et de la température (22.9C°) dans la réduction de la compétition protonique et la promotion de la précipitation de surface sous forme d'hydroxydes stables.

Validation de l'effet biostimulant : Démonstration que l'apport modéré en éléments minéraux issus de la matrice de l'adsorbant peut agir positivement sur le métabolisme végétal, en particulier dans les sols sableux de la région d'El-Oued.

Perspectives futures

Pour donner une suite logique et approfondir les perspectives ouvertes par ce travail de recherche, plusieurs axes de développement futur sont envisagés :

- Couplage de procédés (Dessalement) : Associer le procédé d'adsorption développé à une étape de déminéralisation ou de filtration membranaire légère (nanofiltration ou osmose inverse) afin d'abaisser la conductivité électrique (CE) sous la barre des 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et éliminer la salinité résiduelle.
- Essais de dilution hydro-agricole : Expérimenter différentes proportions de mélange (dilution) entre l'eau usée épurée par adsorption et des eaux souterraines ou de robinet douces afin de proposer une formulation d'eau d'irrigation optimale et sécurisée pour les agriculteurs de la région d'El-Oued[96].
- Étude de régénération de l'adsorbant : Évaluer les cycles de désorption et de réutilisation (régénération chimique ou thermique) du matériau modifié afin de minimiser les coûts opérationnels et de s'inscrire dans une démarche d'économie circulaire .
- Élargissement des tests de phytotoxicité : Étendre l'étude biologique à d'autres cultures locales hautement tolérantes au sel et spécifiques aux zones arides, telles que le palmier dattier des plantes halophytes utilisées comme ceintures vertes contre la désertification[97]
- Suivi de l'impact sur le sol : Réaliser des essais d'irrigation sur colonne de sol sableux à long terme pour évaluer la dynamique d'accumulation des sels et le comportement de la porosité du sol face à cet effluent traité[98]

Références

Références

- [1] T. Sato, M. Qadir, S. Yamamoto, T. Endo, and A. Zahoor, "Global, regional, and country level need for data on wastewater generation, treatment, and use," *Agricultural Water Management*, vol. 130, pp. 1-13, 2013.
- [2] E. Corcoran, *Sick water?: the central role of wastewater management in sustainable development: a rapid response assessment*. Unep/Earthprint, 2010.
- [3] K. Andersson, *Sanitation, wastewater management and sustainability: from waste disposal to resource recovery*. UN Environmental Programme Global Programme of Action for the protection of ..., 2016.
- [4] P. Lens, G. Zeeman, and G. Lettinga, *Decentralised sanitation and reuse*. IWA publishing, 2001.
- [5] S. Mula, "Optimization and design of laundry greywater treatment process with multiple electrodes electrocoagulation," Cape Peninsula University of Technology, 2023.
- [6] T. A. Kurniawan, G. Y. Chan, W.-H. Lo, and S. Babel, "Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals," *Chemical engineering journal*, vol. 118, no. 1-2, pp. 83-98, 2006.
- [7] J. Mateo-Sagasta, S. M. Zadeh, and H. Turrall, "More people, more food, worse water?: a global review of water pollution from agriculture," 2018.
- [8] Metcalf and A. Eddy, *Wastewater engineering treatment and resource recovery*. McGraw-Hill Education., 2014.
- [9] W. Bourgeois, J. E. Burgess, and R. M. Stuetz, "On-line monitoring of wastewater quality: a review," ed: Wiley Online Library, 2001.
- [10] J. Rodier, B. Legube, and N. Merlet, "L'analyse de l'eau, Ed," *Dunod: Paris, French*, pp. 3-1511, 2009.
- [11] M. Von Sperling, *Wastewater characteristics, treatment and disposal*. IWA publishing, 2007.
- [12] F. Edeline, *L'épuration biologique des eaux résiduaires: théorie et technologie*. Cebedoc, 1979.
- [13] P. Gostelow, S. Parsons, and R. Stuetz, "Odour measurements for sewage treatment works," *Water research*, vol. 35, no. 3, pp. 579-597, 2001.
- [14] G. Tchobanoglous, F. L. Burton, and H. D. Stensel, "Wastewater engineering: treatment and reuse, Metcalf & Eddy Inc," *McGraw-Hill, Inc., New York. doi*, vol. 10, p. 0070418780, 2003.
- [15] A. D. Borgaonkar, "Magnetic seeding aggregation to enhance the removal efficiency of TiO₂ nanoparticles from water," 2011.
- [16] M. Von Sperling, *Basic principles of wastewater treatment*. IWA publishing, 2007.
- [17] C. Shi *et al.*, "Comparing and Understanding the Impact of pH Regulation to Sewage Sludge Anaerobic Treatment Through Fermentation Performance, Microbiology Structure and Sludge Behaviour Investigations," *Microbiology Structure and Sludge Behaviour Investigations*.
- [18] M. Henze, M. C. van Loosdrecht, G. A. Ekama, and D. Brdjanovic, *Biological wastewater treatment*. IWA publishing, 2008.

- [19] R. S. Ayers and D. W. Westcot, *Water quality for agriculture*. Food and agriculture organization of the United Nations Rome, 1985.
- [20] D. Suarez, "Relation between pHc and sodium adsorption ratio (SAR) and an alternative method of estimating SAR of soil or drainage waters," *Soil Science Society of America Journal*, vol. 45, no. 3, pp. 469-475, 1981.
- [21] M. Romeyssa and B. BOUHALI, "Efficacité de traitement de la station d'épuration des eaux usées de Ferdjioua Ain Beida ahariech–Mila," university center of abdalhafid boussouf-MILA, 2021.
- [22] R. G. Wetzel, *Limnology: lake and river ecosystems*. gulf professional publishing, 2001.
- [23] S. Toze, "PCR and the detection of microbial pathogens in water and wastewater," *Water Research*, vol. 33, no. 17, pp. 3545-3556, 1999.
- [24] G. Dable-Tupas, R. Karunakaran, P. P. C. Lim, and M. C. B. Otero, *Human Microbiome Drug Targets: Modern Approaches in Disease Management*. Elsevier, 2024.
- [25] J. W. Santo Domingo and J. Hansel, "Waterborne diseases and microbial quality monitoring for recreational water bodies using regulatory methods," *Oceans and Human Health: Risks and Remedies from the Sea*, pp. 337-357, 2008.
- [26] D. W. Schindler, "Recent advances in the understanding and management of eutrophication," *Limnology and oceanography*, vol. 51, no. 1part2, pp. 356-363, 2006.
- [27] D. J. Conley *et al.*, "Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus," vol. 323, ed: American Association for the Advancement of Science, 2009, pp. 1014-1015.
- [28] D. L. Corwin and K. Yemoto, "Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids," *Soil science society of America journal*, vol. 84, no. 5, pp. 1442-1461, 2020.
- [29] A. N. Angelakis, T. Asano, A. Bahri, B. E. Jimenez, and G. Tchobanoglous, "Water reuse: from ancient to modern times and the future," *Frontiers in Environmental Science*, vol. 6, p. 26, 2018.
- [30] M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Mariñas, and A. M. Mayes, "Science and technology for water purification in the coming decades," *Nature*, vol. 452, no. 7185, pp. 301-310, 2008.
- [31] R. L. Droste and R. L. Gehr, *Theory and practice of water and wastewater treatment*. John Wiley & Sons, 2018.
- [32] J. Bratby, *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*. IWA publishing, 2016.
- [33] J. C. Crittenden, R. R. Trussell, D. W. Hand, K. J. Howe, and G. Tchobanoglous, *MWH's water treatment: principles and design*. John Wiley & Sons, 2012.
- [34] B. E. Rittmann and P. L. McCarty, *Environmental biotechnology: principles and applications*. McGraw-Hill New York, 2001.
- [35] A. v. Haandel and J. v. d. Lubbe, *Handbook of biological wastewater treatment: Design and optimisation of activated sludge systems* (no. Ed. 2). 2011.
- [36] Y. Racault and C. Boutin, "Le lagunage naturel en France: état de l'art et tendances récentes," *Sciences Eaux & Territoires*, no. Spécial Ingénieries-EAT-20, pp. 77-86, 2004.
- [37] P. Mambanzulua Ngoma, S. Hiligsmann, E. Zola, M. Ongena, and P. Thonart, "Ngoma P, Hiligsmann S, Zola E, Ongena M & Thonart P (2015) Potential disposal of green waste (*Mangifera indica* and *Manihot utilissima* leaves) by anaerobic digestion in

- Kinshasa (DRC)," *VertigO: la Revue Electronique en Sciences de l'Environnement*, 2015.
- [38] E. F. Gloyna and W. H. Organization, *Bassins de stabilisation des eaux usées*. Organisation mondiale de la Santé, 1972.
- [39] D. Mara, *Domestic wastewater treatment in developing countries*. Routledge, 2013.
- [40] C. Grandclément *et al.*, "From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: a review," *Water research*, vol. 111, pp. 297-317, 2017.
- [41] R. P. Schwarzenbach *et al.*, "The challenge of micropollutants in aquatic systems," *Science*, vol. 313, no. 5790, pp. 1072-1077, 2006.
- [42] G. Z. Kyzas and K. A. Matis, "Flotation in water and wastewater treatment," *Processes*, vol. 6, no. 8, p. 116, 2018.
- [43] D. M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, 1984.
- [44] W. J. Weber Jr and J. C. Morris, "Kinetics of adsorption on carbon from solution," *Journal of the sanitary engineering division*, vol. 89, no. 2, pp. 31-59, 1963.
- [45] A. Dąbrowski, "Adsorption—from theory to practice," *Advances in colloid and interface science*, vol. 93, no. 1-3, pp. 135-224, 2001.
- [46] P. W. Atkins, J. De Paula, and J. Keeler, *Atkins' physical chemistry*. Oxford university press, 2023.
- [47] J. M. Thomas and W. J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. John Wiley & Sons, 2014.
- [48] Z. Aksu, "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review," *Process biochemistry*, vol. 40, no. 3-4, pp. 997-1026, 2005.
- [49] C. Moreno-Castilla, "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials," *Carbon*, vol. 42, no. 1, pp. 83-94, 2004.
- [50] Y.-S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process biochemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 451-465, 1999.
- [51] U. K. Garg, M. Kaur, V. Garg, and D. Sud, "Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass," *Journal of Hazardous materials*, vol. 140, no. 1-2, pp. 60-68, 2007.
- [52] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *Journal of the American Chemical society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361-1403, 1918.
- [53] I. Ali, M. Asim, and T. A. Khan, "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater," *Journal of environmental management*, vol. 113, pp. 170-183, 2012.
- [54] G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review," *Bioresource technology*, vol. 97, no. 9, pp. 1061-1085, 2006.
- [55] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review," *Journal of hazardous materials*, vol. 177, no. 1-3, pp. 70-80, 2010.
- [56] M. K. Uddin, "A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade," *Chemical Engineering Journal*, vol. 308, pp. 438-462, 2017.

- [57] S. Babel and T. A. Kurniawan, "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review," *Journal of hazardous materials*, vol. 97, no. 1-3, pp. 219-243, 2003.
- [58] J. H. G. F. Nogueira, "Carbon-Based Nanomaterials from Renewable Sources for Water Treatment Applications," Universidade de Aveiro (Portugal), 2024.
- [59] D. Sud, G. Mahajan, and M. Kaur, "Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review," *Bioresource technology*, vol. 99, no. 14, pp. 6017-6027, 2008.
- [60] X. Tan *et al.*, "Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions," *Chemosphere*, vol. 125, pp. 70-85, 2015.
- [61] M. Vakili *et al.*, "Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review," *Carbohydrate polymers*, vol. 113, pp. 115-130, 2014.
- [62] F. Veglio and F. Beolchini, "Removal of metals by biosorption: a review," *Hydrometallurgy*, vol. 44, no. 3, pp. 301-316, 1997.
- [63] M. Ahmad *et al.*, "Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review," *Chemosphere*, vol. 99, pp. 19-33, 2014.
- [64] M. A. Yahya, Z. Al-Qodah, and C. Z. Ngah, "Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 46, pp. 218-235, 2015.
- [65] V. K. Gupta, "Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review," *Journal of environmental management*, vol. 90, no. 8, pp. 2313-2342, 2009.
- [66] S. Lata, P. Singh, and S. Samadder, "Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review," *International journal of environmental science and technology*, vol. 12, no. 4, pp. 1461-1478, 2015.
- [67] S. Alhuthali, S. M. Pauzi, and C. Kontoravdi, "Host cell protein impurities in therapeutic proteins: overview of advances in detection, nonconventional removal technologies and immunogenicity assessment," *Journal of Biological Engineering*, 2026.
- [68] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, and M. Krimissa, "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement," *Applied geochemistry*, vol. 22, no. 2, pp. 249-275, 2007.
- [69] M. A. Al-Ghouti and D. A. Da'ana, "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review," *Journal of hazardous materials*, vol. 393, p. 122383, 2020.
- [70] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical engineering journal*, vol. 156, no. 1, pp. 2-10, 2010.
- [71] L. Lu, "Physical Basis and Molecular Insight of Freundlich Isotherm," 2024.
- [72] H. Qiu, L. Lv, B.-c. Pan, Q.-j. Zhang, W.-m. Zhang, and Q.-x. Zhang, "Critical review in adsorption kinetic models," *Journal of Zhejiang University-Science A*, vol. 10, no. 5, pp. 716-724, 2009.
- [73] S. Lagergren, "About the theory of so-called adsorption of soluble substances," 1898.

- [74] W. Plazinski, W. Rudzinski, and A. Plazinska, "Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review," *Advances in colloid and interface science*, vol. 152, no. 1-2, pp. 2-13, 2009.
- [75] K. L. Tan and B. Hameed, "Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 74, pp. 25-48, 2017.
- [76] D. Bixio *et al.*, "Wastewater reuse in Europe," *Desalination*, vol. 187, no. 1-3, pp. 89-101, 2006.
- [77] S. B. Grant *et al.*, "Taking the "waste" out of "wastewater" for human water security and ecosystem sustainability," *science*, vol. 337, no. 6095, pp. 681-686, 2012.
- [78] S. Naz *et al.*, "Innovative approaches in wastewater management: a comprehensive review," *Int J Curr Microbiol App Sci*, vol. 14, no. 3, pp. 140-164, 2025.
- [79] M. Lado and M. Ben-Hur, "Treated domestic sewage irrigation effects on soil hydraulic properties in arid and semiarid zones: A review," *Soil and Tillage Research*, vol. 106, no. 1, pp. 152-163, 2009.
- [80] M. Sabeen *et al.*, "Health risk assessment consequent to wastewater irrigation in Pakistan," *Soil & Environment*, vol. 39, no. 1, 2020.
- [81] W. H. Organization, *Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater*. World Health Organization, 2006.
- [82] M. Pan and L. Chu, "Fate of antibiotics in soil and their uptake by edible crops," *Science of the Total Environment*, vol. 599, pp. 500-512, 2017.
- [83] F. Belhocine, "Analyse structurale des matériaux par deux approches: La diffraction des rayons X et la modélisation moléculaire," 2023.
- [84] M. BOURENNANE, "Les techniques de la DRX utilisées dans la caractérisation des structures cristallines."
- [85] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press, 2011.
- [86] S. Berlioz, "Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites," Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.
- [87] N. Sharma *et al.*, "Biomass-based adsorbents for wastewater remediation: A systematic review on removal of emerging contaminants," vol. 207, p. 111880, 2024.
- [88] S. BENAOUNE, "Étude expérimentale et modélisation de l'élimination des polluants organiques dans les effluents liquides industriels," Faculté des Sciences et de la technologie, 2025.
- [89] W. J. Weber and F. A. J. DiGiano, "Process dynamics in environmental systems," 1996.
- [90] J. Wang, S. J. C. R. i. E. S. Zhuang, and Technology, "Removal of various pollutants from water and wastewater by modified chitosan adsorbents," vol. 47, no. 23, pp. 2331-2386, 2017.
- [91] E. EMMANUEL, "La restructuration du secteur de l'eau en Haïti."
- [92] S. Benamara and H. Boulouak, "Effets des eaux usées traitées sur le développement et la croissance de la luzerne (*Medicago sativa* L.)," Université Mouloud Mammeri, 2016.
- [93] E. J. U. M. M. d. T.-O. Mustapha, "Mémoire de fin d'études."

- [94] S. Saud, S. Fahad, and D. Wang, *Beneficial Elements for Remediation of Heavy Metals in Polluted Soil*. Elsevier, 2025.
- [95] A. BEN AISSA, "Valorisation des eaux usées épurées dans l'irrigation."
- [96] K. Yakoubi and L. Sami, "Valorisation des eaux usées épurées de la STEP de boukhalfa en agriculture: impact sur le rendement de quatre espèces céréalières.-Approche Expérimentale," Université Mouloud Mammeri, 2016.
- [97] O. SESSIONS, "CONTENT/SOMMAIRE CONTENT/SOMMAIRE."
- [98] S. Mzahma, "Impact sur des sols agricoles et des plantes de l'irrigation par des effluents textiles traités," Université de Strasbourg; Faculté des sciences de Bizerte (Tunisie), 2024.

Annexe

Annexe

1. Laboratoire:

1.1. Les équipements :



Thermo-réacteur



spectrophotomètre
électrique



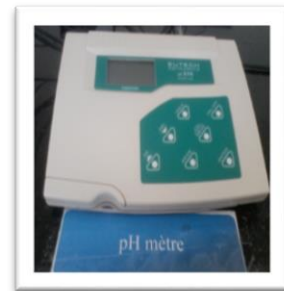
Balance



Dessiccateur



conductivité mètre



pHmètre



Oxy-mètre



les sondes



DBO mètre (oxitop)



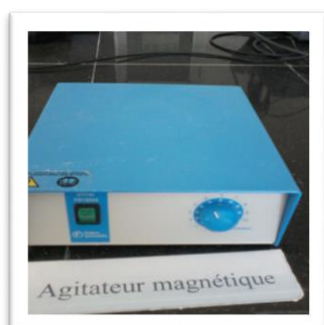
DBO mètre (WTW)



étuve universel
(105c°)



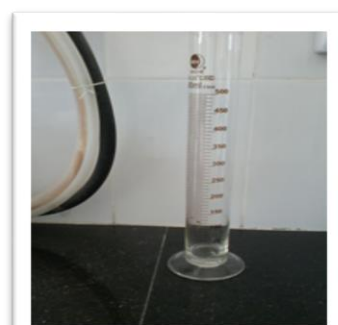
ensemble filtration



Agitateur magnétique



distillateur



Prouvait 500 ml



Sensor DBO(WTW)



oxitop



cawitchaux(Noah)



Bouteille DBO(WTW)



Bouteille DBO (oxitop)



Bécher



Micropipet 5000µl



µl1000Micropipet



préleveur des chantillion

Annexe

Méthode de travail

1. Détermination des pH et Température

Mode opératoire

- Pendre environ = 100 ml d'eau à analyser ;
- Allumer le pH mètre ;
- Rincer l'électrode avec de l'eau distillée ;
- Tremper l'électrode de pile dans la solution tampon pH=7 ;
- Laisser stabiliser un moment jusqu'à affichage du standard ;
- Enlever l'électrode et la rincer abondamment avec l'eau distillée.
- Etalonner dans la même manière avec les solutions tampon pH=10 ou pH=4.

2. Détermination de l'oxygène dissous

Mode opératoire

- Allumer l'oxymétrie ;
- Rincer l'électrode avec de l'eau distillée ;
- Prendre environ 100 ml d'eau à analyser ;
- Tremper l'électrode dans le bécher ;
- Laisser stabiliser un moment ;
- Lire la concentration de l'oxygène dissous ;
- Rincer bien l'électrode après chaque usage avec l'eau distillée.

3. Détermination de la conductivité électrique, salinité

Mode opératoire

- Vérifier le calibrage de l'appareil ,
- Plonger l'électrode dans la solution a analysé ;
- Lire la conductivité et la salinité et la température lorsqu'il stabilise .
- Bien rincer l'électrode après chaque usage et conserver l'électrode toujours dans l'eau déminéralisée.

4. Détermination de la demande chimique en oxygène DCO

Mode opération:

- Agiter le tube à essai pour amener le résidu en suspension ;
- Ajouter 2 ml d'échantillon en tube de réactif DCO ;
- Boucher hermétiquement le tube avec le bouchon fileté :
- Mélanger énergiquement le contenu de tube. Toujours saisir le tube par son bouchon ;
- Chauffer le tube pendant 120 minutes à 148°C dans le thermo réacteur portoir ;
- Retirer le tube brulant du thermo réacteur et le laisser refroidir dans un portoir ;
- Au but de 10 minutes, agiter le tube et le remettre dans le portoir jusqu'à refroidissement à température ambiante (temps de refroidissement au moins 30 minutes). Ne pas refroidir à l'eau froide ;
- Mesurer l'échantillon dans le photomètre (la valeur mesuré est longtemps stable).

5. Détermination des matières en suspension (MES)

Mode opératoire

- Mouiller le filtre avec de l'eau distillée ;
- Mettre le filtre pendant quelque minute dans l'étuve chauffée à 105°C préalablement ;
- Laisser refroidir les filtres dans dessiccateur quelque minute après l'étape précédente
- Peser le filtre sur la balance (soit P0 en mg ; (
- Placer le filtre (la partie lisse en bas) dans la rampe de filtration et la connecter à pompe à vide ;

- Filtre un volume (V ml) de l'échantillon, puis rincer l'éprouvette graduée avec environ 20 ml d'eau distillée, et rincer les parois internes de l'entonnoir avec un autre volume de 20 ml d'eau distillée;
- Retirer avec précaution de filtre de l'entonnoir à l'aide de pinces à extrémités plates. si nécessaire. Le filtre peut être pilé ;
- Placer le filtre dans l'étuve à (105 ± 2) °C pendant 2 heures;
- Laisser s'équilibrer à température ambiante dans le dessiccateur sans le contaminer et le peser comme précédemment (soit P_i en mg).

6. Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO5)

Mode opératoire

- Mettre le Barrou-magnétique dans la bouteille de DBO;
- Mettre le volume (V) dans la bouteille de DBO;
- Mettre le support d'alcalin (caoutchoute) sur la bouteille;
- Ajouté 3 ou 4 pastilles de KOH sur le support d'alcalin en évitant la chute d'une masse de KOH dans l'eau a analysée;
- Fermé bien la bouteille par DBO sensor.
- Régler la DBO sensor à partir de la gamme;
- Appuyer sur le bouton (A) et (B) au même temps pour changer le programme
- Appuyer sur le bouton (A) pour réglé la gamme ;

Appuyer sur bouton (B) pour enregistrer la valeur chaque jour pendant l'incubation

7. Détermination de le nitrite (NO₂-)

Mode opératoire

- Ouvrez le couvercle du couvercle du tube de réactif;
- Ouvrez le couvercle du de réactif;
- Ajouter 2 ml de l'échantillon;
- Tournez le couvercle et fermer le tube de réactif;
- Bien mélanger le tube de réactif;
- Laisser reposer pendant 10 minutes;
- En mettez tube de réactif dans le Spectrophotomètre HACK et lire le résultat.

8. Détermination de l'ammonium (NH₄⁺)

Mode opératoire

- Ouvrez le couvercle du tube de réactif;
- Ouvrez le couvercle du tube de réactif;
- Ajouter 2ml de l'échantillon;
- Tournez le couvercle et fermer le tube de réactif;
- Bien mélanger le tube à essai;
- Laisser reposer pendant 15 minutes;
- En mettez tube de réactif dans le Spectrophotomètre HACK et lire le résultat.

9. Détermination du nitrate (NO_3^+)

Mode opératoire

- Ouvrez le couvercle du tube de réactif;
- Ajouter 1 ml de l'échantillon;
- Ajouter 0,2 de la solution A;
- Fermer le tube de réactif;
- Bien mélanger le tube de réactif;
- Laisser reposer pendant 15 minutes;
- En mettez tube de réactif à essai dans le Spectrophotomètre HACK et lire le résultat

10. Détermination de l' azote total NT

Mode opératoire

- Dans un tube à essai mis 0.2 ml d'échantillon avec 2.3 ml de solution A et une capsule de B;
- Laisser reposer pendant 15 min, puis le mettre dans le thermo-réacteur à 100°C pendant 1 heure;
- En sortez le tube à essai de la machine, puis le laisser refroidir le tube à la température ambiante dans le support d'éprouvettes et puis en ajoute 1 capsule C dans le tube d'essai;
- Bien mélanger le tube à essai;
- Prenez 0.5 ml de la mélange et de les mettre dans le tube de réactif;
- Ajouter 0.2 ml de la solution D;
- Bien mélanger le tube de réactif;
- Laisser reposer pendant 15 minutes;
- En mettez tube à essai dans le Spectrophotomètre HACK et lire le résultat.

- Expression des résultants
- Les résultats sont donnés directement en mg/l.

11. Détermination du phosphate PO₄⁺

Mode opératoire (pour les faibles concentrations)

- Ouvrez le couvercle du tube de réactif;
- Ouvrez le couvercle du tube de réactif;
- Ajouter 0.5ml de l'échantillon;
- Tournez le couvercle et fermer le tube de réactif;
- Bien mélanger le tube de réactif;
- Laisser reposer pendant 15 min, puis le mettre dans le thermo-réacteur à 100°C pendant 1 heure;
- En sortez le tube à essai de la machine, puis le laisser refroidir
- Bien mélanger le tube de réactif;
- En ajoute 0.2 ml de solution B dans le tube de réactif;
- Ajoute 1 capsule C dans le tube de réactif;
- Bien mélanger le tube de réactif;
- Laisser reposer pendant 10 minutes;
- En mettez tube à essai dans le Spectrophotomètre HACK et lire le résultat.

Mode opératoire (pour les fortes concentrations)

- Ouvrez le couvercle du tube de réactif;
- Ouvrez le couvercle du tube de réactif;
- Ajouter 0.4ml de l'échantillon;
- Tournez le couvercle et fermer le tube de réactif;
- Bien mélanger le tube de réactif;
- Laisser reposer pendant 15 min, puis le mettre dans le thermo-réacteur à 100°C pendant 1 heure;
- En sortez le tube à essai de la machine, puis le laisser refroidir
- Bien mélanger le tube de réactif;
- En ajoute 0.5 ml de solution B dans le tube de réactif;
- Ajoute 1 capsule C dans le tube de réactif;
- Bien mélanger le tube de réactif;
- Laisser reposer pendant 10 minutes;

- En mettez tube à essai dans le Spectrophotomètre HACK et lire le résultat.

12. Détermination de la phosphate total PT

Mode opératoire (pour les faibles concentrations)

- Ouvrez le couvercle du tube de réactif;
- Ajouter 0.5ml de l'échantillon;
- En ajoute 0.2 ml de solution B dans le tube de réactif;
- Ajoute 1 capsule C dans le tube de réactif;
- Bien mélanger le tube de réactif;
- Laisser reposer pendant 10 minutes;
- En mettez tube à essai dans le Spectrophotomètre HACK et lire le résultat.

Mode opératoire (pour les fortes concentrations)

- Ouvrez le couvercle du tube de réactif;
- Ajouter 0.4ml de l'échantillon;
- En ajoute 0.5 ml de solution B dans le tube de réactif;
- Ajoute 1 capsule C dans le tube de réactif;
- Bien mélanger le tube de réactif;
- Laisser reposer pendant 10 minutes;
- En mettez tube à essai dans le Spectrophotomètre HACK et lire le résultat.

Annexe**Tableau N° 05:** Normes physico-chimiques de rejets de l'OMS, appliquées en Algérie.

Paramètres	Normes
T°	30°C
PH	5.5-8.5
O ₂ dissous	5 mg/l
Conductivité	/
Salinité	/
DCO	125 mg/l
DBO ₅	40 mg/l
MES	40 mg/l
NO ₃ ⁻	10 mg/l
NO ₂ ⁻	10 mg/l
Pt	10 mg/l
P-PO ₄ ⁻³	2 mg/l
N-NH ₄	40 mg/l
Nt	50 mg/l