

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre :56/D3C/2021

Série :08/CH/2021

## **THESE**

Présentée pour obtenir le diplôme de

### **DOCTORAT LMD**

Option : Chimie analytique instrumentale appliquée

**ÉVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX  
SOUTERRAINES DE CONSTANTINE ET ETUDE DU  
POTENTIEL D'UTILISATION D'UN MATERIAU NATUREL  
ENROBÉ PAR UN POLYMERE POUR LE TRAITEMENT  
DES EAUX**

Présentée Par

**M<sup>lle</sup> DALI Awatef**

Devant le jury :

<b>Président</b>	<b>A. BOULKAMH</b>	Prof.	Université des Frères Mentouri Constantine 1
<b>Rapporteur</b>	<b>C. MOUATS</b>	Prof.	Université des Frères Mentouri Constantine 1
<b>Examineur</b>	<b>K. BELMOKRE</b>	Prof.	Université 20 août 1955-Skikda
<b>Examineur</b>	<b>L. BENMEKHBI</b>	MCA	Université Salah Boubnider de Constantine 3
<b>Examineur</b>	<b>F. LOUAFI</b>	Prof.	Université des Frères Mentouri Constantine 1

**Soutenue le : 17 /06 / 2021**

## Remerciements

Premièrement, je voudrais remercier Dieu qui m'a donné la force, le courage, la volonté et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Le travail qui a fait l'objet de cette thèse a été réalisé à l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale (*URCHEMS*) de l'université des frères Mentouri-Constantine, mes sincères gratitudee sont adressées au directeur de l'*URCHEMS* pour sa contribution à la réussite de ce travail. Je saisis cette occasion pour adresser tous mes remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur *Chabane MOUATS* qui a initié et dirigé mes travaux de recherche depuis mon mémoire de master avec beaucoup de patience, sa disponibilité tout au long de ce travail ses conseils et ses encouragements m'ont beaucoup aidé dans mes travaux de recherche.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur *Abdelaziz BOULKAMH*, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, d'abord pour m'avoir transmis son savoir scientifique, sa permanente disponibilité et ses conseils, je suis extrêmement fière d'avoir travaillé avec lui. Je tiens également à le remercier de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. Je remercie aussi monsieur le professeur *Kamal BELMOKRE* de l'université de Skikda d'avoir accepté de faire partie du jury. J'adresse, de même, mes sincères remerciements à monsieur *Lotfi BENMEKHBI*, Maître de Conférences à l'Université Salah Boubnider de Constantine 3, d'avoir accepté d'examiner cette thèse et de faire partie de ce jury. Je remercie aussi madame *Fadila LOUAFI*, professeur à l'Université Mentouri de Constantine d'avoir accepté de faire partie du jury.

J'adresse mes remerciements au ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique de l'Algérie qui m'a accordé une bourse *PNE* de 10 mois, ce qui m'a permis d'enrichir mes connaissances en chimie analytique, de développer et de découvrir des méthodes analytiques puissantes qui serviront la recherche dans le futur.

Je ne saurai oublier toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de prêt pour la réalisation de ce travail.

Enfin et surtout, mes vifs remerciements à toute ma famille ; mes parents, mes chers frères, mes belles-sœurs, mes tantes et mon fiancé, pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements, sans oublier mes amies.

# Liste des figures

## PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

### Chapitre I

Figure I.1: Répartition de l'eau sur Terre.....	7
Figure I.2: Les principales sources de pollution des cours d'eaux par les métaux lourds. ....	14

### Chapitre II

Figure II.1: Arrangement des couches d'adsorbat. ....	22
Figure II.2: Les quatre principaux types d'isothermes .....	23
Figure II.3: structure générale de la polyaniline. ....	31
Figure II.4: Diverses formes d'oxydation de la polyaniline. ....	31
Figure II.5: mécanisme de dopage de la polyaniline.....	32
Figure II.6: mécanisme de polymérisation de monomère d'aniline.....	33
Figure II.7: nombre total de publications pour les applications adsorptives de la PANI et de ses dérivés. [68].....	35

### Chapitre III

Figure III.1: situation géographique de la wilaya de Constantine.....	46
Figure III.2: Carte géographique des zones étudiées (Google Earth). ....	46
Figure III.3: Carte géographique représentant les points de prélèvements de la zone d'Ain Smara (Google Earth).....	47
Figure III.4: Carte géographique représentant les points de prélèvements de la zone d'Ibn Badis (Google Earth).....	47
Figure III.5: Les instruments utilisés pour l'analyse physicochimique. ....	49
Figure III.6: Schéma illustrant le processus de polymérisation de l'aniline sur luffa cylindrica. ....	52
Figure III.7: photo de luffa cylindrica ; a) avant l'enrobage et b) après l'enrobage. ....	52
Figure III.8: MEB-EDX "JEOL JSM 7100 F EDS EBSD Oxford" .....	54
Figure III.9: Mode opératoire d'élimination des ions Cr (VI) par adsorption. ....	55

### Chapitre IV

Figure IV.1: variation temporelle de la température ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis. ....	58
Figure IV.2: variation temporelle du pH ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis. ....	59
Figure IV.3: variation temporelle de la conductivité (Ain Smara).....	60
Figure IV.4: variation temporelle de la dureté ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis. ....	61
Figure IV.5: variation temporelle de TAC ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis. ....	62
Figure IV.6: variation temporelle des chlorures ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis. ....	62
Figure IV.7: variation temporelle des sulfates ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis. ....	63
Figure IV.8: variation temporelle des nitrates ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis.....	64
Figure IV.9: variation temporelle des nitrites ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis. ....	65
Figure IV.10: variation temporelle d'ammonium ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis. ....	66
Figure IV.11: variation temporelle des phosphates ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis.....	66
Figure IV.12: variation temporelle des métaux lourds ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis.....	67
Figure IV.13: Résultats des analyses des paramètres physiques des eaux souterraines.....	77
Figure IV.14: Résultats des analyses des paramètres chimiques des eaux souterraines. ....	78
Figure IV.15: Résultats des analyses des paramètres indésirables des eaux souterraines. ....	80
Figure IV.16: Les résultats des analyses des paramètres toxiques des eaux souterraines.....	81
Figure IV.17: résultats de dénombrement des CT et CF.....	82
Figure IV.18: résultats de dénombrements des E. coli et SF. ....	83

## Chapitre V

Figure V.1: Variations du pH de la solution induites par le PANI/LC en fonction du pH initial de la solution. ....	90
Figure V.2: Spectre IRTF de fibres luffa cylindrica (LC). ....	91
Figure V.3: Spectre IRTF de fibres luffa cylindrica enrobée par polyaniline. ....	92
Figure V.4: Spectre IRTF luffa cylindrica enrobée par polyaniline après adsorption. ....	94
Figure V.5: Spectre Raman de luffa cylindrica avant et après l'enrobage par La PANI. ....	95
Figure V.6: Image MEB de luffa cylindrica brute ; a) $\times 108$ et b) $\times 10000$ . ....	96
Figure V.7: Image MEB de luffa cylindrica enrobée par polyaniline ; a) $\times 741$ et b) $\times 1000$ . ....	96
Figure V.8: Image MEB de luffa cylindrica enrobée par polyaniline après adsorption. ....	97
Figure V.9: Spectre EDX de (a) PANI/LC ; (b) PANI/LC/Cr. ....	98
Figure V.10: Spectre DRX de LC ; PANI/LC et PANI/LC/Cr. ....	99
Figure V.11: Courbe d'étalonnage du Chrome (VI). ....	100
Figure V.12: (a) Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cr (VI) sur le PANI/LC et (b) Efficacité de l'adsorption en pourcentage. ....	101
Figure V.13: Le modèle du pseudo premier ordre. ....	103
Figure V.14: Le modèle de pseudo deuxième ordre. ....	104
Figure V.15: le modèle de diffusion intraparticulaire. ....	105
Figure V.16: a) Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Cr (VI) sur le PANI/LC et (b) Efficacité de l'adsorption en pourcentage. ....	107
Figure V.17: a) Effet du pH sur l'adsorption du Cr (VI) sur le PANI/LC et (b) Efficacité de l'adsorption en pourcentage. ....	108
Figure V.18: a) Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Cr (VI) sur le PANI/LC et (b) Efficacité de l'adsorption en pourcentage. ....	110
Figure V.19: Isotherme d'adsorption pour l'adsorption des ions Cr (VI) sur le diagramme de dispersion PANI/LC. (a) ; (b) : lissage. ....	111
Figure V.20: Modélisation mathématique d'adsorption;(a) Temkin, (b) Elovich, (c) Langmuir et (d) Freundlich. ....	114
Figure V.21: L'ajustement non linéaire de Freundlich des données expérimentales. ....	114
Figure V.22: a) Effet de la température sur l'adsorption du Cr (VI) sur le PANI/LC et (b) Efficacité de l'adsorption en pourcentage. ....	116
Figure V.23: Variations de $\ln(Q_e/C_e)$ par rapport à $1/T$ . ....	117

# **Liste des tableaux**

## **PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **Chapitre I**

Tableau I.1: La relation entre la minéralisation et la conductivité [21].	10
Tableau I.2: Qualité de l'eau en fonction de la conductivité électrique [22].	10
Tableau I.3: Classification de l'eau selon la dureté totale [24].	11

### **Chapitre II**

Tableau II.1: isothermes d'adsorption des métaux lourds par divers adsorbants.	25
Tableau II.2: Les différents modèles cinétiques.	26
Tableau II.3: Études cinétiques de l'adsorption des métaux lourds par différents adsorbants.	27
Tableau II.4: propriétés physicochimiques de l'aniline.	30

### **Chapitre III**

Tableau III.1: Caractéristiques générales des sites d'eaux étudiés.	47
Tableau III.2: Méthodes utilisées dans les analyses physicochimiques des eaux souterraines de la wilaya de Constantine.	49
Tableau III.3: Matériaux et produits chimiques utilisés.	50

### **Chapitre IV**

Tableau IV.1: Analyse statistique des paramètres physicochimiques des eaux souterraines.	68
Tableau IV. 2: matrice de corrélation entre les paramètres physicochimiques dans le point 1	71
Tableau IV.3: matrice de corrélation entre les paramètres physicochimiques dans le point 2.	72
Tableau IV.4: matrice de corrélation entre les paramètres physicochimiques dans le point 3.	73
Tableau IV.5: matrice de corrélation entre les paramètres physicochimiques dans le point 4.	74
Tableau IV.6: matrice de corrélation entre les paramètres physicochimiques dans le point ..	75
Tableau IV.7: analyse physicochimique du lixiviat de CET.	84
Tableau IV.8: analyse des métaux lourds de lixiviat de CET.	85

### **Chapitre V**

Tableau V.1: Bandes d'adsorption de luffa cylindrica.	91
Tableau V.2: Bandes d'adsorption de PANI.	93
Tableau V.3: Bandes d'adsorption de PANI/LC/Cr.	94
Tableau V.4: Diffraction des rayons X des fibres de luffa cylindrica (LC), PANI/LC et PANI/LC/Cr.	99
Tableau V.5: Paramètres du modèle du pseudo premier ordre de Lagergren.	103
Tableau V.6: Paramètres du modèle du pseudo deuxième ordre.	104
Tableau V.7: Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire.	106
Tableau V.8: Constates des isothermes d'adsorption du chrome (VI).	115
Tableau V.9: Paramètres thermodynamiques.	117

## Table des matières

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	4

### Partie Bibliographique

#### Chapitre I: Qualité des eaux et pollution par les métaux lourds

I.1. Introduction.....	6
I.2. Les ressources en eaux sur terre.....	6
I.2.1. Eaux de surface .....	6
I.2.2. Eaux souterraines .....	7
I.2.3. Eaux des mers et océans.....	7
I.3. Normes et paramètres de contrôle de qualité de l'eau .....	7
I.3.1. Normes .....	7
I.3.2. Paramètres de qualité des eaux.....	8
I.3.2.1. Paramètres bactériologiques .....	8
I.3.2.2. Paramètres organoleptiques .....	9
I.3.2.3. Paramètres physicochimiques.....	9
I.3.2.4. Paramètres indésirables .....	12
I.3.2.5. Paramètres toxiques (Les métaux lourds).....	13
I.4. Pollution des eaux par les métaux lourds.....	13
I.5. Origine des métaux lourds et leurs effets toxiques .....	13
I.6. La dépollution des eaux chargées en métaux toxiques .....	14
I.6.1. Procédés membranaires.....	15
I.6.2. Procédés biologiques.....	15
I.6.3. Procédés physicochimiques.....	15
I.6.3.1. Coagulation-floculation .....	15
I.6.3.2. Échange d'ions .....	16
I.6.3.3. Méthodes électrochimiques .....	16
I.6.3.4. Adsorption .....	17
Références bibliographiques .....	17

#### Chapitre II: Généralités sur l'adsorption et les adsorbants à base du polyaniline

II.1. Introduction .....	21
II.2. Principe de l'adsorption.....	21
II.3. Les différents types d'adsorption .....	21
II.3.1. Adsorption physique (physisorption).....	22

II.3.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	22
II.4. Isothermes d'adsorption .....	22
II.4.1. Classification des isothermes d'adsorption .....	23
II.4.1.1. L'isotherme "C" .....	23
II.4.1.2. L'isotherme "L" .....	24
II.4.1.3 L'isotherme "H" .....	24
II.4.1.4. L'isotherme "S" .....	24
II.4.2. Modèles des isothermes .....	24
II.4.2.1. Isotherme de Langmuir .....	25
II.4.2.2. Isotherme de Freundlich.....	25
II.4.2.3. Isotherme de Temkin.....	25
II.5. Cinétique d'adsorption .....	26
II.6. Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	27
II.6.1. Effet de la température.....	27
II.6.2. Effet du pH.....	28
II.6.3. Nature de l'adsorbat.....	28
II.6.4. La durée de contact .....	28
II.6.5. Nature de l'adsorbant .....	29
II.7. Principaux adsorbants pour l'élimination des métaux lourds.....	29
II.8. Généralité sur la polyaniline.....	30
II.8.1. La polyaniline .....	30
II.8.2. Formule chimique du monomère et structure du polymère .....	30
II.8.2.1. Le monomère « Aniline ».....	30
II.8.2.2. Structure de la polyaniline et diverses formes d'oxydation.....	31
II.8.3. Dopage de la polyaniline .....	31
II.8.4. Synthèse de la polyaniline .....	32
II.8.5. Mécanisme de polymérisation de monomère d'aniline .....	33
II.9. Application de polyaniline pour l'élimination des métaux lourds .....	34
II.10. Enrobage des bioadsorbants par la polyaniline .....	35
II.10.1. Polyaniline/ chitosane .....	35
II.10.2. Nanofibres polyaniline/ alginate de sodium .....	36
II.10.3. Composite polyaniline/sciure de bois .....	36
II.10.4. Polyaniline/ matériaux à base de cellulose .....	36
II.10.5. Polyaniline/ luffa cylindrica.....	37
II.11. Conclusion .....	37

Références bibliographiques .....	38
-----------------------------------	----

## **Partie Expérimentale**

### **Chapitre III: Procédures expérimentales**

III.1. Introduction .....	45
III.2. Données générales sur le site d'étude .....	45
III.3. Prélèvements des échantillons.....	46
III.4. Les analyses de l'eau.....	48
III.4.1. Analyses physicochimiques.....	48
III.4.2.2. Analyses bactériologiques .....	50
III.5. Matériaux et produits chimiques .....	50
III.6. Procédures expérimentales .....	50
III.6.1. Préparation des solutions de Cr (VI) .....	50
III.6.2. L'enrobage de support solide (luffa cylindrica) par la polyaniline .....	51
III.6.3. Caractérisation de l'adsorbant .....	52
III.6.3.1. Le pH de dédopage.....	52
III.6.3.2. Diffraction des rayons X.....	53
III.6.3.3. Les méthodes spectroscopiques (IRTF et Raman).....	53
III.6.3.4. Analyse MEB et EDX.....	53
III.7. Expériences d'adsorption par lots .....	54
III.7.1. Elimination des ions de chrome (VI) par adsorption.....	54
III.7.2. Etude de l'effet de différents paramètres.....	55
III.7.2.1. Effet de la concentration initiale de chrome (VI) .....	55
III.7.2.2. L'effet du pH.....	56
III.7.2.3. L'effet du temps de contact.....	56
III.7.2.4. Effet de la dose d'adsorbant .....	56
III.7.2.5. Effet de la température .....	56
Références bibliographiques .....	57

### **Chapitre IV: Estimation de la qualité des eaux souterraines de Constantine**

IV.1. Introduction .....	58
IV.2. Analyses physicochimiques .....	58
IV.2.1. Variation temporelle des principaux éléments des eaux étudiées .....	58
IV.2.1.1. La température .....	58
IV.2.1.2. Le pH .....	59
IV.2.1.3. La conductivité électrique.....	60
IV.2.1.4. La dureté totale .....	60

IV.2.1.5. Le titre alcalimétrie complet (TAC) .....	61
IV.2.1.6. Les chlorures.....	62
IV.2.1.7. Les sulfates .....	63
IV.2.1.8. Les nitrates.....	63
IV.2.1.9. Les nitrites .....	64
IV.2.1.10. L'ammonium .....	65
IV.2.1.11. Les phosphates.....	66
IV.2.1.12. Les métaux lourds.....	67
IV.2.2. Analyse statistique des données d'analyse.....	68
IV.2.3. Association entre les paramètres physicochimiques (Matrice de corrélation).....	71
IV.2.3.1. La région d'Ain Smara .....	71
IV.2.3.2. La région d'Ibn Badis .....	74
IV.2.4. Discussion de la potabilité des eaux étudiées.....	75
IV.2.4.1. Paramètres physiques et chimiques.....	76
IV.2.4.2. Les substances de pollution indésirables .....	79
IV.2.4.3. Les métaux lourds.....	80
IV.3. Analyses bactériologiques.....	81
IV.3.1. Recherche et dénombrement des coliformes totaux et fécaux .....	81
IV.3.2. Recherche et dénombrement d'Escherichia coli et les streptocoques fécaux .....	82
IV.3.3. Les Clostridium sulfito-réducteurs.....	83
IV.4. Caractérisation physicochimique des lixiviats du CET .....	84
IV.5. Discussion de l'effet du lixiviat sur les eaux souterraines .....	85
IV.6. Conclusion .....	86
Références bibliographiques .....	88

## **Chapitre V: Synthèse, caractérisation et application d'un adsorbant original**

V.1. Introduction .....	90
V.2. Caractérisation de l'adsorbant PANI/LC .....	90
V.2.1. Le pH du dopage/dédopage PANI/LC.....	90
V.2.2. Analyse spectroscopique Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF.....	91
V.2.2.1. Luffa cylindrica brute (LC).....	91
V.2.2.2. Luffa cylindrica enrobée de polyaniline (PANI/LC) .....	92
V.2.2.3. PANI/LC après l'adsorption des ions Cr (VI) .....	93
V.2.3. Analyse spectroscopique Raman .....	95
V.2.4. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	96
V.2.4.1. Morphologie et microstructure.....	96

V.2.4.2. Compositions élémentaires .....	97
V.2.5. Résultats d'analyse par DRX.....	98
V.3. Etude de l'adsorption des ions chrome (VI).....	100
V.3.1. Courbes d'étalonnage de chrome (VI).....	100
V.3.2. Etude cinétique .....	101
V.3.2.1. L'effet du temps de contact.....	101
V.3.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	102
V.3.3. Effet de la dose d'adsorbant .....	106
V.3.4. Effet du pH de la solution sur l'adsorption .....	107
V.3.4.1. Observation expérimentale.....	107
V.3.4.2. Interprétation .....	108
V.3.5. Effet de la concentration initiale de Cr (VI) .....	109
V.3.6. Isotherme d'adsorption.....	110
V.3.6.1. Processus d'adsorption .....	111
V.3.6.2. Modélisation mathématique d'adsorption.....	113
V.3.7. Effet de la température.....	115
V.3.8. Paramètres thermodynamiques .....	116
V.3.8.1. Observation .....	117
V.3.8.2. Commentaires .....	118
V.4. Conclusion.....	119
Références bibliographiques .....	120

### **Conclusion Générale**

Conclusion générale .....	122
Recommandations et Perceptives.....	125

### **Annexes**

## Liste des abréviations

**PANI** : Polyaniline

**EB** : L'émeraldine Base

**ES** : L'émeraldine Sel

**PANI/LC** : Polyaniline/ Luffa Cylindrica

**PANI/LC/Cr** : Polyaniline/ Luffa Cylindrica/ Chrome

**CET** : Centre D'enfouissement Technique

**SEACO** : Société de l'Eau et de l'Assainissement de Constantine

**CRBt** : Centre De Recherche En Biotechnologie

**IRTF** : Spectrophotomètre Infrarouge A Transformée De Fourier

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage

**EDX** : Energie Dispersive De Rayons X

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**P1** : Point 1, **P2** : Point 2, **P3** : Point 3, **P4** : Point 4, **P5** : Point 5

**r** : Coefficient De Corrélation

**R<sup>2</sup>** : Coefficient De Corrélation ajusté

**OMS** : l'Organisation Mondiale De La Santé

**JORA** : Journal Officiel De La République Algérienne

**CT** : Coliformes Totaux

**CF** : Coliformes Fécaux

**E. coli** : Escherichia coli

**SF** : Streptocoques Fécaux

**DIP** : Diffusion Intraparticulaire

**BET** : Brunauer, Emmett et Teller

$\Delta H^\circ$  : L'enthalpie Standard

$\Delta S^\circ$  : L'entropie Standard

$\Delta G^\circ$  : L'énergie Libre De Gibbs

**Les unités :**

$^\circ\text{C}$  : Degré Celsius

$\mu\text{s}$  : Micro Semence

$^\circ\text{F}$  : Degrés Français

**ha** : Hectare

**UFC** : Unité Formant Colonie

**mg /L** : milligramme par litre

**tr/min** : tours par minute

# *Introduction générale*

### **Introduction générale**

Aujourd'hui, l'eau est devenue un élément indispensable à la vie, elle est importante pour d'innombrables activités humaines [1]. Cependant, l'approvisionnement en eau et la qualité qui y est associée, sont fortement exposés à l'altération et sérieusement menacés par des facteurs naturels tels que la quantité de précipitations, l'effet d'altération, les contraintes géologiques [1], et aussi par les différents facteurs humains : l'expansion urbaine et le manque de sensibilisation des populations dans l'accompagnement des rejets urbains non contrôlés, l'industrialisation intensive, l'utilisation des engrais chimiques et de fertilisants dans l'agriculture ainsi que de son exploitation désordonnée [2]. Ces dernières activités génèrent divers polluants qui entraînent la perturbation de l'intégrité des écosystèmes et l'affectation de la qualité physicochimique et biologique des eaux et les rendent une cause importante de maladies et de mortalités pour les consommateurs [2].

Depuis quelques années, la surveillance et la protection des milieux aquatiques sont devenues une préoccupation majeure et l'un des objectifs principaux des programmes de développement [3]. La surveillance et la connaissance de la qualité des eaux est importante avant leur utilisation pour minimiser les problèmes hydriques et de trouver des sources d'eau hygiéniques et appropriées. De plus, elles sont un outil fondamental nécessaire à la gestion de l'eau douce des principales sources d'eau potable dans les zones rurales et certaines zones urbaines [4]. Toutefois, la surveillance de la qualité de ces ressources ne suffit pas à elle seule pour protéger la santé du consommateur, il est également important de délimiter les origines de leurs contaminations et de formuler des mesures visant à minimiser la détérioration de leurs qualités. Des études récentes ont montré que la contamination des systèmes aquatiques par des polluants toxiques tels que les colorants, les produits pharmaceutiques et les métaux lourds est l'un des plus graves problèmes lorsque ces derniers sont rejetés dans l'environnement sans traitement adéquat [2, 5].

Différentes méthodes ont été décrites pour l'élimination de ces polluants toxiques dans les eaux, en particulier les métaux lourds, notamment la précipitation chimique [6], la séparation par membrane [7], les technologies électrochimiques [8], l'échange d'ions [9] et l'adsorption [10, 11]. Cependant, la plupart de ces techniques présentent des inconvénients importants [12].

La technique d'adsorption pour l'élimination des métaux lourds toxiques s'avère être très efficace et son attrait est encore renforcé par sa simplicité et son faible coût [13]. L'efficacité et la qualité de l'adsorption dépendent principalement de la nature du support utilisé comme adsorbant, tels que sa disponibilité, son coût et sa régénération. Parmi les adsorbants à faible

coût qui ont été testés pour l'élimination de métaux lourds, nous citons les résidus de produits agricoles [14], les résidus de traitement des eaux souterraines [15], les résines [16], les nanocomposites et les nanoparticules [17], les charbons actifs [18] et les polymères [19].

Dans les dernières années, différents travaux de recherche ont été orientés vers la modification de la surface des solides pour améliorer leurs capacités d'adsorption. La modification des surfaces des supports solides par des polymères conducteurs a fait l'objet de plusieurs études pour le développement d'un bon adsorbant à faible coût et efficace pour la rétention des métaux toxiques. *Zhang et al. (2020)* [20] ont utilisé le chitosane modifié par des polymères cationiques pour une adsorption efficace des métaux lourds et des colorants. *Tabakci et al. (2007)* [21] ont préparé un adsorbant à partir de cellulose greffée avec des polymères et ils ont étudié les propriétés d'adsorption des ions métalliques. *Khalkhali et al. (2005)* [22] ont réussi à éliminer un métal toxique d'une solution aqueuse en utilisant de la polyaniline enrobée sur la sciure.

Ce manuscrit s'inscrit justement dans ces problématiques. L'objectif de cette thèse d'une part, est la surveillance de la qualité des eaux souterraines dans deux régions de la wilaya de Constantine et la discussion de son adéquation à la consommation humaine basée sur des normes de qualité de l'eau. Le choix de ces points de prélèvement dépend également de leur utilisation quotidienne ainsi, en raison de la présence de sources de pollution à proximité qui peuvent dégrader leurs propriétés au fil du temps. D'autre part, nous avons essayé d'étudier la possibilité de modifier les propriétés de surface d'un matériau solide pour améliorer sa capacité de traitement des eaux polluées. L'enrobage de ce matériau avec un polymère conducteur à savoir la polyaniline est le moyen utilisé pour atteindre cet objectif, afin d'obtenir un nouvel adsorbant pouvant être très efficace pour l'élimination d'un ion métallique, qui est le chrome hexavalent.

Le manuscrit présentant ce travail est divisé en deux parties :

**La première partie** est consacrée pour la synthèse bibliographique, qui est composée de deux chapitres.

- **Le premier chapitre** présente une revue bibliographique sur les ressources en eaux, les normes de potabilité, les paramètres de qualité à savoir : les paramètres bactériologiques, organoleptiques, physicochimiques, indésirables et toxiques ainsi un rappel sur la pollution par les métaux lourds, leurs origines, leurs effets toxiques sur la santé et les différentes méthodes utilisées pour leurs traitements.
- **Le deuxième chapitre** aborde la technique de l'adsorption : les isothermes d'adsorption, les modèles cinétiques, les facteurs influençant l'adsorption et les différents adsorbants utilisés pour l'élimination des ions métalliques dans une solution aqueuse, d'une part. D'autre part, un

bref historique sur la nature du polymère conducteur utilisé dans ce travail, qui est la polyaniline ; nous avons présenté ses propriétés, sa synthèse, son dopage et les différents mécanismes mis en jeu. La modification des surfaces des supports solides par ce polymère est aussi discutée.

**La deuxième partie** est la partie expérimentale avec trois chapitres.

- **Le troisième chapitre** décrit les procédures expérimentales concernant d'abord la présentation des caractéristiques générales de la région d'étude, les sites d'échantillonnage et les démarches pour analyser la qualité de différents échantillons d'eau.

Les procédures de l'enrobage du matériau solide qui est le luffa cylindrica par la polyaniline sont représentées et suivies par l'élimination des ions chrome hexavalent en solution aqueuse. Les méthodes de caractérisation de la surface de notre adsorbant original avant l'enrobage, après l'enrobage et après adsorption sont aussi données dans ce chapitre.

- **Le quatrième chapitre** sera consacré à la présentation des résultats obtenus sur l'analyse et la surveillance de la qualité des quelques points d'eau souterraine de la wilaya de Constantine ainsi que leur discussion.
- **Le cinquième chapitre** présente tous les résultats obtenus sur notre adsorbant original à savoir : les résultats de la caractérisation de sa surface et les résultats d'élimination des ions chrome hexavalent.

Une **conclusion générale** clôturera ce travail où sont récapitulés les principaux résultats au cours de ce travail, ainsi que nous proposerons quelques recommandations et perspectives pour une éventuelle amélioration.

### Références bibliographiques

1. Touhari, F., *Etude de la Qualité des Eaux de la vallée du Haut Cheliff*, 2015, Thèse de Doctorat Es-Science. Ecole nationale Supérieure Hydraulique. 204p.
2. Guemmaz, F., S. Neffar, and H. Chenchouni, *Physicochemical and bacteriological quality of surface water resources receiving common wastewater effluents in drylands of Algeria*, in *Water Resources in Algeria-Part II* 2019, Springer. p. 117-148.
3. Anissa, Z., et al., *The assessment of the physicochemical quality of water intended for irrigation of Oued Méskiana (Oum El Bouaghi) Algeria*. *Acta Scientifica Naturalis*, 2019. **6**(2): p. 110-122.
4. Adesakin, T.A., et al., *Assessment of bacteriological quality and physico-chemical parameters of domestic water sources in Samaru community, Zaria, Northwest Nigeria*. *Heliyon*, 2020. **6**(8): p. e04773.
5. Colin, N., et al., *Ecological impact and recovery of a Mediterranean river after receiving the effluent from a textile dyeing industry*. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2016. **132**: p. 295-303.
6. BrbootI, M.M., B.A. AbiD, and N.M. Al-ShuwaikI, *Removal of heavy metals using chemicals precipitation*. *Eng. Technol. J*, 2011. **29**(3): p. 595-612.
7. Onac, C., et al., *The removal of Cr (VI) through polymeric supported liquid membrane by using calix [4] arene as a carrier*. *Chinese journal of chemical engineering*, 2019. **27**(1): p. 85-91.
8. Zhao, Y., et al., *Removal of Chromium Using Electrochemical Approaches: A*. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2018. **13**: p. 1250-1259.
9. Bashir, A., et al., *Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods*. *Environmental Chemistry Letters*, 2019. **17**(2): p. 729-754.
10. Cherdchoo, W., S. Nithetham, and J. Charoenpanich, *Removal of Cr (VI) from synthetic wastewater by adsorption onto coffee ground and mixed waste tea*. *Chemosphere*, 2019. **221**: p. 758-767.
11. Rosales, E., et al., *Sustainable removal of Cr (VI) by lime peel and pineapple core wastes*. *Applied Sciences*, 2019. **9**(10): p. 1967.
12. Ahmed, S.M. and S.G. Mohammad, *Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by Egyptian peach stones activated carbon*. *Mycopath*, 2014. **12**(2): p. 87-93.
13. Ad, C., et al., *Adsorptive removal of cadmium from aqueous solution by Luffa Cylindrica: Equilibrium, dynamic and thermodynamic*. *Der Pharma Chemica Journal*, 2015. **7**: p. 388-397.
14. Modrogan, C., C. Costache, and D. Orbulat. *Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on peach kernel and nutshell*. in *Proceedings of the 1st International Proficiency Testing Conference*. 2007.
15. Kan, C.-C., et al., *Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorbents synthesized from groundwater treatment residuals*. *Sustainable Environment Research*, 2017. **27**(4): p. 163-171.
16. Shi, T., et al., *Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins*. *Journal of hazardous materials*, 2009. **161**(2-3): p. 900-906.
17. Feng, Y., et al., *Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with tunable sizes for the removal of Cr (VI) from aqueous solution*. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2018. **15**(5): p. 1145-1155.
18. Valentín-Reyes, J., et al., *Adsorption mechanisms of hexavalent chromium from aqueous solutions on modified activated carbons*. *Journal of environmental management*, 2019. **236**: p. 815-822.

19. Shi, Y., et al., *Polyethylene imine modified hydrochar adsorption for chromium (VI) and nickel (II) removal from aqueous solution*. *Bioresource technology*, 2018. **247**: p. 370-379.
20. Zhang, M., et al., *Novel cationic polymer modified magnetic chitosan beads for efficient adsorption of heavy metals and dyes over a wide pH range*. *International journal of biological macromolecules*, 2020. **156**: p. 289-301.
21. Tabakci, M., S. Erdemir, and M. Yilmaz, *Preparation, characterization of cellulose-grafted with calix [4] arene polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions*. *Journal of hazardous materials*, 2007. **148**(1-2): p. 428-435.
22. Khalkhali, R.A., A. Aliakbar, and M. Masoudi, *Chromium (VI) removal from aqueous solutions using polyaniline coated on sawdust*. *Journal of Polymer Materials*, 2005. **22**(1): p. 75.

# **Partie**

# **Bibliographique**

# *Chapitre I*

## *Qualité des eaux et pollution par les métaux lourds*

## **I.1. Introduction**

L'eau est une partie essentielle de la vie et des écosystèmes sur terre ; c'est l'élément clé pour la santé humaine, l'agriculture et l'industrie. Cependant, elle peut aussi être une cause de maladies. Cinq millions d'enfants et de bébés meurent chaque année de maladies diarrhéiques causées par des aliments ou de l'eau potable contaminés [1]. En effet, l'eau doit avoir une excellente qualité physicochimique et microbiologique pour la consommation humaine. Donc, la connaissance des différentes exigences et critères de potabilité et de qualité est très importante afin de prévenir les maladies et les mortalités.

En outre, en raison des activités humaines telles que l'augmentation du niveau de vie, la concurrence croissante pour l'approvisionnement en eau, l'urbanisation, la pollution et le changement climatique, les besoins en eau douce augmentent plus que par le passé [2]. Aujourd'hui, la connaissance et le développement des méthodes de traitement sont devenus plus importants afin de minimiser le problème de rareté des eaux douces. Dans ce chapitre nous allons présenter dans un premier temps les différents types des eaux sur terre, les normes et les paramètres de contrôle de qualité de l'eau. En deuxième temps, nous présentons les secteurs responsables de la pollution par les métaux lourds qui modifient la qualité des eaux ainsi que les différents types de procédés du traitement.

## **I.2. Les ressources en eaux sur terre**

Les trois réserves disponibles des eaux sont constituées des eaux de surface courantes et stagnantes (rivières, canaux, lacs, retenues de barrages, étangs...), des eaux souterraines (infiltration, nappes) et des eaux des mers et des océans.

### **I.2.1. Eaux de surface**

Les eaux de surface sont des eaux qui circulent ou qui sont stockées à la surface des continents. Elles proviennent soit des nappes profondes dont l'émergence constitue une source de ruisseaux, de rivières, soit des rassemblements des eaux de ruissellement. Leur composition chimique dépend de la nature des terrains traversés par l'eau durant son parcours dans l'ensemble des bassins versants. Au cours de son cheminement, l'eau dissout les différents éléments constitutifs des terrains, elle est donc généralement riche en gaz dissous, en matières en suspension et en matières organiques ainsi qu'en plancton. Les eaux de surface sont moins stables et très sensibles à la pollution minérale et organique [3], par conséquent elles ne

peuvent pas être utilisées sans traitement. Les eaux superficielles doivent subir un traitement en plusieurs étapes pour être utilisées pour la boisson et les usages domestiques.

### I.2.2. Eaux souterraines

Les eaux souterraines sont contenues dans des aquifères de natures très variées, définies par la porosité et la structure du terrain. Ces paramètres déterminent le type de nappe et le mode de circulation de l'eau [4]. Leur origine est représentée par l'accumulation des infiltrations dans le sol qui varient en fonction de la porosité et de la structure géologique du sol. Les eaux souterraines sont habituellement à l'abri des sources de pollution, elles sont donc d'excellente qualité physicochimique et microbiologique, elles sont appelées aussi des eaux propres car elles répondent en général aux normes de potabilité. Jusqu'à présent, elles restent les meilleurs ressources en eau potable [5].

### I.2.3. Eaux des mers et océans

Les mers et les océans constituent d'énormes réservoirs d'eau, elles recouvrent les deux-tiers de la surface du globe terrestre, et elles représentent près de 97.5% du volume d'eau existant actuellement à la surface de la terre [6] (*Figure I.1*). Ces eaux sont caractérisées par une salinité importante et dénommées aussi « eaux saumâtres », le coût très élevé pour leur traitement rend leur utilisation difficile.

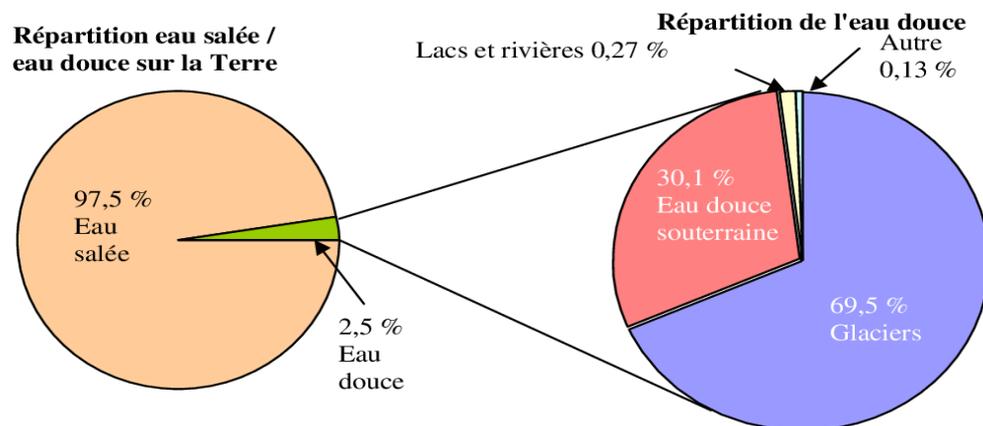


Figure I.1: Répartition de l'eau sur Terre. [6]

## I.3. Normes et paramètres de contrôle de qualité de l'eau

### I.3.1. Normes

L'eau de consommation humaine doit être agréable à boire, elle ne doit pas contenir des composés chimiques ou des germes nuisibles à la santé. L'Algérie a fixé ses propres normes, on peut dire qu'elles sont un mélange de différentes normes qui existent au niveau international

(*Tableau I.1 en Annexes 2*) [7]. Les normes suivant l'Organisation Mondiale de la Santé et les normes Européennes sont aussi représentées dans le *tableau I.1 en Annexes 2* [8, 9].

### **I.3.2. Paramètres de qualité des eaux**

#### **I.3.2.1. Paramètres bactériologiques**

Les paramètres bactériologiques sont les paramètres les plus importants de la qualité de l'eau potable ; une eau potable ne doit pas contenir d'organismes indicateurs de pollution tels que les bactéries, les virus, les protozoaires, ou des champignons. La présence de ces germes pathogènes dans une eau de consommation peut engendrer des épidémies ou des maladies d'origine hydrique.

##### ***I.3.2.1.a. Les coliformes totaux***

Les coliformes totaux sont des entérobactéries en forme de bâtonnets, aérobies ou anaérobies facultatifs. Ils ne sont pas nécessairement des bactéries originaires du système intestinal, mais aussi présentes dans l'environnement en général (sols, végétation et eau). Ce groupe bactérien est utilisé comme indicateur de la qualité microbienne de l'eau parce qu'il contient notamment des bactéries d'origine fécale, comme *Escherichia coli* (*E. coli*) [10].

##### ***I.3.2.1.b. Les Coliformes fécaux***

Les coliformes fécaux ou coliformes thermotolérants, sont un sous-groupe des coliformes totaux qui poussent à des températures plus élevées soit à partir de 44,5°C. L'espèce la plus habituellement associée à ce groupe bactérien est l'*Escherichia coli* (*E. coli*) [11]. *Escherichia coli* représente, sans doute, une contamination d'origine fécale animale ou humaine. Elle peut donc représenter une menace ou l'indication d'une éventuelle dégradation de la qualité microbiologique de l'eau, due à la présence d'une contamination fécale [12]. Selon son origine, elle comporte des risques plus ou moins importants d'infection à caractère entérique.

##### ***I.3.2.1.c. Les streptocoques fécaux***

Les entérocoques sont des hôtes normaux présents dans la flore intestinale des animaux et des humains; certains streptocoques fécaux sont très apparentés aux entérocoques. Leur recherche associée à celle des coliformes fécaux constitue un bon indice de contamination fécale. Des études menées aux États-Unis ayant démontré l'utilité des entérocoques pour mettre en évidence une contamination fécale de l'eau souterraine [13]. Cet intérêt s'expliquerait par le fait que, comparativement aux coliformes (incluant *Escherichia coli*), ils sont plus résistants à des conditions environnementales difficiles et persistent plus longtemps dans l'eau [14]; de

telles conditions sont typiques des eaux souterraines où la température est généralement plus froide et qui sont pauvres en éléments nutritifs. Donc, Ils représentent un témoin d'une contamination d'origine fécale ancienne tandis que les coliformes fécaux témoignent d'une contamination d'origine fécale récente.

#### *1.3.2.1.d. Clostridium sulfito-réducteurs*

Parmi les paramètres retenus pour déterminer la qualité microbiologique d'une eau d'alimentation, les spores de micro-organismes anaérobies sulfito-réducteurs sont prises en compte. Elles sont présentes dans les matières fécales humaines et animales, ainsi que dans les eaux usées et le sol. Les spores survivent dans l'eau pendant longtemps, car leur résistance est plus élevée dans l'eau que les formes végétatives à l'action des facteurs chimiques et physiques [15]. Elles peuvent même être résistantes à la chloration dans les proportions habituellement utilisées pour le traitement des eaux, et sont donc ainsi utiles pour les besoins des contrôles [16].

#### **1.3.2.2. Paramètres organoleptiques**

Il s'agit de la couleur, de la saveur, de l'odeur et de la transparence de l'eau. La couleur de l'eau est due à la présence des matières organiques et de sels de fer et de manganèse, par contre l'odeur et la saveur sont dues à la présence de matières organiques en décomposition [17]. En général, Ils n'ont pas de signification sanitaire mais la dégradation de l'une de ces caractéristiques peut signaler une pollution ou un mauvais fonctionnement des installations.

#### **1.3.2.3. Paramètres physicochimiques**

##### *1.3.2.3.a. Température*

Il est important de connaître la température de l'eau et ses variations saisonnières avec une bonne précision. Pratiquement, la température d'eau n'a pas d'incidence directe sur la santé humaine, mais elle joue un rôle important dans la solubilité des gaz, dans la dissociation des sels dissous et donc sur la conductibilité électrique et le pH. Cependant, la diminution de la température entraîne une modification du comportement des traitements qui lui sont appliqués. Par contre, l'augmentation de la température favorise le développement des microorganismes dans les canalisations en même temps qu'elle peut intensifier les odeurs et les saveurs [18].

##### *1.3.2.3.b. Le potentiel d'hydrogène (pH)*

Le pH est le paramètre le plus important de la qualité de l'eau, il doit être surveillé au cours de toute opération de traitement. Le pH d'une eau est une indication de sa tendance à être acide ou

alcaline, c'est-à-dire il correspond à la concentration en ions d'hydrogène ( $H^+$ ). Il intervient avec d'autres paramètres comme l'alcalinité, la température, la dureté et la conductivité... [19].

#### *I.3.2.3.c. Conductivité électrique (CE)*

La conductivité électrique traduit la capacité de conduction de courant électrique d'une solution aqueuse. Elle permet d'apprécier la teneur globale des sels minéraux dissous dans l'eau (chlorures, sulfates, calcium, sodium, magnésium...). Cette dernière peut être obtenue par la multiplication de la valeur de la conductivité par un facteur empirique dépendant de la nature des sels dissous et de la température de l'eau (*Tableau I.1*). La conductivité d'une eau est comprise entre 50 et 1500  $\mu S/cm$ . Les mesures de conductivité et de solides dissous totaux sont importantes pour leur effet sur la corrosion de l'eau. En général, plus ces facteurs sont élevés, plus l'eau est corrosive (*Tableau I.2*) [20].

**Tableau I.1: La relation entre la minéralisation et la conductivité [21].**

Conductivité en $\mu S/cm$	Minéralisation en mg/L
<b>Conductivité &lt; 50</b>	Minéralisation= Conductivité $\times 1,365079$
<b>50 &lt; Conductivité &lt; 166</b>	Minéralisation= Conductivité $\times 0,947658$
<b>166 &lt; Conductivité &lt; 333</b>	Minéralisation= Conductivité $\times 0,769574$
<b>333 &lt; Conductivité &lt; 833</b>	Minéralisation= Conductivité $\times 0,715920$
<b>833 &lt; Conductivité &lt; 1000</b>	Minéralisation= Conductivité $\times 0,758544$
<b>Conductivité &gt; 1000</b>	Minéralisation= Conductivité $\times 0,850432$

**Tableau I.2: Qualité de l'eau en fonction de la conductivité électrique [22].**

Conductivité électrique (exprimée en $\mu S/cm$ )	Qualité de l'eau
<b>50 à 400</b>	Excellente
<b>400 à 750</b>	Bonne qualité
<b>750 à 1500</b>	Médiocre mais eau utilisable
<b>&gt; à 1500</b>	Minéralisation excessive

#### *I.3.2.3.d. Dureté totale ou titre hydrotimétrique (TH)*

Le titre hydrotimétrique ou dureté de l'eau est la somme des concentrations en cations minéraux, à l'exclusion de celles des métaux alcalins. Il correspond souvent à sa minéralisation en calcium et magnésium résultant de la dissolution de roches calcaires ou dolomitiques [18]. Il s'exprime

en degrés Français et aussi très souvent donné en milliéquivalents de concentration en  $\text{CaCO}_3$  [23]. Une eau trop dure peut former des dépôts sur les parois des tuyaux et réduire les propriétés détergentes des savons. L'eau très douce attaque les parois des conduites d'eau et provoque la dissolution des métaux lourds, ce qui à son tour dégrade la qualité de l'eau. L'eau peut être classée en fonction de sa dureté totale selon les indicateurs donnés dans le **tableau I.3**.

**Tableau I.3: Classification de l'eau selon la dureté totale [24].**

TH en degrés français (°F)	Spécificité de l'eau
0 à 6	Eau très douce
6 à 15	Eau douce
15 à 30	Eau moyennement dure
30 à plus	Eau très dure

#### ***I.3.2.3.e. Titre Alcalimétrique (TA) et Titre Alcalimétrique complet (TAC)***

Le titre alcalimétrique et le titre alcalimétrique complet traduisent l'alcalinité d'une eau. Ils sont essentiels pour l'étude de l'agressivité d'une eau puisqu'ils dépendent de l'équilibre calco-carbonique. Le titre alcalimétrique mesure les concentrations des ions hydroxydes « OH<sup>-</sup> » et les ions de carbonates, alors que le titre alcalimétrique complet mesure l'ensemble des anions  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  [25].

#### ***I.3.2.3.f. Les chlorures (Cl)***

Les chlorures sont présents dans la nature sous forme de sels de potassium (KCl), de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) et de sodium (NaCl) [26]. Ils existent dans la quasi-totalité des eaux mais en proportions très variables selon la nature des terrains traversés. Une eau contenant des concentrations excessives de chlorure présente des inconvénients, tels que le goût désagréable [27], de telles concentrations provoquent l'augmentation de taux de corrosion dans les canalisations et les réservoirs, ce qui peut entraîner une augmentation des concentrations de métaux dans les systèmes d'approvisionnement en eau potable [28].

#### ***I.3.2.3.g. Les sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ )***

Les ions sulfates sont toujours présents dans les eaux mais en des proportions variables selon le terrain traversé, ils peuvent résulter de l'oxydation des sulfures (pyrites), la légère dissolution des sulfates de calcium (gypse) ou de la matière organique d'origine animale. Des doses

excessives de sulfates dans l'eau peuvent provoquer des troubles gastro-intestinaux, en particulier chez les enfants [26].

#### **I.3.2.4. Paramètres indésirables**

##### ***I.3.2.4.a. Ions nitrates ( $NO_3^-$ ) et nitrites ( $NO_2^-$ )***

Les nitrates et nitrites se trouvant naturellement dans l'environnement, leur présence dans l'eau est fortement liée à la quantité de matières organiques présentes dans le sol constituant le bassin versant et aux conditions du milieu. Ils sont le résultat des processus d'oxydation de l'ion ammonium, également appelés «nitrification» [29]. L'azote organique présent dans les rejets azotés (protéines, acides aminés, urée...) se transforme en ammonium ( $NH_4^+$ ), puis s'oxyde en nitrite puis en nitrate sous l'influence des bactéries nitrifiantes [30, 31]. L'excès des nitrates n'a pas d'effet toxique direct (sauf à doses très élevées), alors que leur réduction en nitrite peut provoquer une toxicité provoquant une cyanose chez les nourrissons en raison de la formation de méthémoglobine (incapacité du sang à transporter de l'oxygène) [29].

##### ***I.3.2.4.b. Azote ammoniacal ( $NH_4^+$ )***

L'azote ammoniacal se retrouve sous deux formes; l'ion ammonium ( $NH_4^+$ ) et l'ammoniac ( $NH_3$ ) [29]. Il provient de la matière organique animale et végétale des cours d'eau. La forme ammoniacale ionisée n'est pas nuisible mais celle non ionisée est toxique pour la vie aquatique en fonction du pH et de la température [32].

##### ***I.3.2.4.c. Les phosphates ( $PO_4^{3-}$ )***

Les phosphates peuvent être d'origine naturelle à partir de la décomposition des cellules mortes qui sont minéralisées par les micro-organismes ou par le lessivage de minéraux, mais leur présence dans l'eau peut aussi être d'origine artificielle (industrie chimique, engrais, eaux traités aux phosphates, ...) [33]. Une eau chargée en ions phosphates accélère les phénomènes de l'eutrophisation dès que l'eau est exposée à la lumière. Sa présence dans l'eau n'est pas toxique, mais à des teneurs élevées, peut provoquer des troubles digestifs, goût, coloration et prolifération des germes [27, 34].

##### ***I.3.2.4.d. Le fer (Fe)***

Dans la croûte terrestre, le fer est l'un des minéraux les plus courants. On le trouve sous trois formes dans l'eau: le fer complexé, le fer ferreux  $Fe^{2+}$  et le fer ferrique  $Fe^{3+}$ , ce dernier précipite par oxydation avec l'air sous forme d'hydroxyde de fer :  $Fe(OH)_3$  [35].

Le fer ne présente aucun inconvénient pour l'être humain, il fait partie intégrante de l'alimentation humaine que l'on trouve dans l'eau potable [36]. Cependant, son excès dans l'eau peut causer des nuisances de consommation (goût particulier), et conduire à la corrosion des tuyaux et à la coloration brune/rouille des dalles de forage [35].

#### ***1.3.2.4.e. Le Zinc ( $Zn^{2+}$ )***

Le zinc est considéré comme un oligo-élément important dans la nutrition humaine et animale et est présent sous forme de sels ou de complexes organiques dans le régime alimentaire et dans l'eau potable. Des concentrations de zinc supérieures à 5,0 mg/L donnent à l'eau un goût désagréable et peuvent former une couche grasseuse après ébullition [37].

#### **1.3.2.5. Paramètres toxiques (Les métaux lourds)**

La contamination industrielle ou agricole d'une source d'approvisionnement en eau, ou la modification des réseaux de distribution par des substances toxiques (cadmium, cyanure, arsenic, plomb, chrome, nickel...) peut facilement entraîner une menace grave pour la santé en cas de consommation régulière. Les niveaux tolérés sont extrêmement faibles [38].

### **1.4. Pollution des eaux par les métaux lourds**

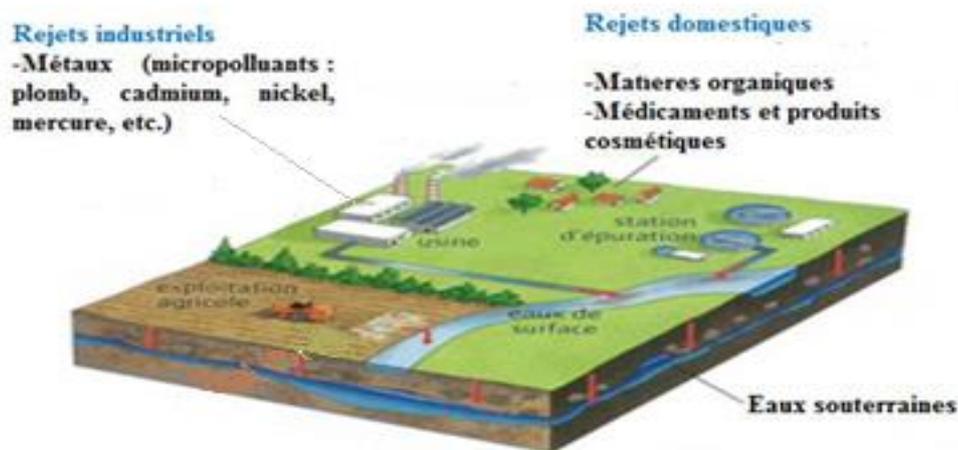
Les métaux lourds sont des éléments naturels qui sont introduits dans les masses d'eau par des processus naturels ou anthropiques [39]. Les métaux lourds sont l'un des contaminants les plus dangereux et hautement toxiques, ce sont des éléments résistants et non dégradables et se trouvant dans divers états d'oxydation pour une longue période dans l'environnement [40]. Même à très faible concentration, ils provoquent de graves maladies non désirées grâce à leur accumulation dans les organismes vivants et le corps humain [41].

### **1.5. Origine des métaux lourds et leurs effets toxiques**

La plupart des métaux lourds pénètrent dans l'écosystème aquatique à partir de différentes sources, qu'elles soient naturelles ou anthropiques. L'altération des roches, les dépôts atmosphériques, l'érosion, l'activité volcanique et la lixiviation sont les sources naturelles des métaux lourds et qui sont généralement de faible importance compte tenu de l'intense activité humaine [41, 42]. Les sources anthropiques les plus importantes des métaux lourds sont les diverses industries, l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles et les eaux usées domestiques ; le rejet des déchets des industries et les eaux usées domestiques non traitées dans l'environnement entraîne une augmentation de la concentration de métaux lourds dans les cours d'eau (*Figure 1.2*). Les industries les plus importantes sont généralement les industries

métallurgiques, les revêtements, les tanneries, les textiles, la fabrication de batteries, les produits chimiques et la galvanoplastie, les usines de traitement du papier, les plastiques, l'électronique et la microélectronique, les pigments, les peintures, les engrais, les pesticides contenant des métaux lourds...[39, 43] (*Tableau I.2 en Annexes 3*).

La présence des métaux lourds dans l'environnement provoque la perturbation de nombreux processus biologiques, biochimiques, des troubles du métabolisme et la synthèse d'hormones en raison de leur capacité de bioamplification et de bioaccumulation dans le corps de l'animal et de l'homme [44]. Ce dernier est exposé aux métaux lourds par absorption, inhalation et ingestion [39]. Des études ont signalé que l'exposition aiguë de l'homme à des niveaux élevés de métaux lourds peut entraîner des maladies dangereuses et mortelles telles que les cancers, les problèmes cardiovasculaires, la maladie d'Alzheimer, l'anémie et des lésions du système gastro-intestinal... (*Tableau I.2 en Annexes 3*).



**Figure I.2: Les principales sources de pollution des cours d'eau par les métaux lourds. [45]**

## **I.6. La dépollution des eaux chargées en métaux toxiques**

L'objectif de l'élimination et la réduction au maximum de la concentration en métaux lourds dissous dans les eaux est devenu possible grâce à diverses techniques et méthodes. Compte tenu que le choix d'une technique de dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces techniques de traitement visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients. Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement : les procédés de transfert membranaire, les procédés biologiques et les procédés physicochimiques.

### **I.6.1. Procédés membranaires**

Le principe consiste à faire circuler l'eau polluée à travers une membrane. Ces techniques mettent en œuvre un transfert liquide-liquide, en piégeant certaines molécules et en laissant passer d'autres. La technologie de filtration membranaire comprend cinq grands procédés de traitement: la nanofiltration (NF), la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), l'osmose inverse (RO) et l'électrodialyse (ED). Toutefois, des problèmes ont été identifiés comme des inconvénients majeurs pour la mise en œuvre des procédés membranaires: l'encrassement et le colmatage des membranes entraîne une courte durée de vie des membranes et diminue la productivité des procédés [46], ainsi qu'une anomalie environnementale représentée dans la génération d'un grand volume de concentré.

### **I.6.2. Procédés biologiques**

Les méthodes biologiques sont des techniques stables, économiques et extrêmement efficaces pour le traitement des effluents industriels sans utilisation de réactifs chimiques [47]. La dégradation directe ou indirecte et de l'immobilisation des polluants minéraux, ainsi que de la fixation et l'accumulation des molécules toxiques ou indésirables sont assurées par certains mécanismes de résistance développés par les microorganismes (bactéries, algues, champignons et levures) [48]. Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays [48]. Toutefois, cette technique connaît diverses limites telle que la production de quantités importantes de boues souvent très difficiles à traiter ou à stocker et peuvent conserver une toxicité résiduelle [49].

### **I.6.3. Procédés physicochimiques**

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles ou à les retenir sur une matrice solide.

#### **I.6.3.1. Coagulation-floculation**

La coagulation-floculation suivie de la sédimentation et de la filtration sont des procédés de traitement physicochimique également utilisés pour le traitement des eaux potables et usées [50]. La coagulation est la déstabilisation des colloïdales ou des particules qui forment entre elles avec l'eau un système très stable grâce à des forces attractives et répulsives en équilibre. Cette déstabilisation est possible par l'addition d'un coagulant, substance chimique qui permet la neutralisation de ces forces rendant le système instable [51]. Les coagulants généralement

utilisés sont des sels métalliques de fer ou d'aluminium [40]. Au cours du phénomène de la floculation, les micelles et les colloïdes forment des flocons, s'agrègent en des flocs qui sont ensuite éliminés par sédimentation, filtration, et flottation ou tamisage. Les nombreux types de flocculants tels que l'alumine activée ou certaines argiles sont utilisés dans le traitement des eaux ainsi que les polymères organiques, poly-ioniques ou neutres sont aussi utilisés comme flocculant [52]. Ces flocculants ne peuvent pas être utilisés directement pour éliminer la pollution métallique. Le coagulant ajouté a pour rôle de transformer les métaux lourds dissout en un composé insoluble et le flocculant déstabilise les particules en micro flocs et ensuite en flocs plus volumineux qui précipiteront plus facilement [53]. Bien qu'elle présente des avantages, la coagulation-floculation a des restrictions, par exemple, le procédé génère des quantités importantes de boues toxiques, qu'il faudra traiter par la suite et des coûts opérationnels élevés en raison d'une utilisation importante de produits chimiques.

### **I.6.3.2. Échange d'ions**

Le procédé d'échange d'ions a été largement utilisé pour éliminer les métaux lourds en raison de leurs nombreux avantages, tels qu'un taux d'élimination excellent, de sa grande efficacité de traitement et de sa cinétique rapide [54]. Dans ce procédé, les ions (cations ou anions) de la solution sont remplacés par le même type d'ions (cations ou anions) sur une substance insoluble appelée résine échangeuse d'ions. Les résines échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice polymérique, sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels qui définissent le caractère de la résine (fortement ou faiblement acide ou basique) et son affinité pour tel ou tel ion [55]. La résine échangeuse d'ions peut être naturelle ou synthétique. Plusieurs études ont constaté que les résines synthétiques sont généralement préférées car efficaces pour éliminer presque totalement les métaux lourds de la solution [56, 57]. Ces résines sont utilisées comme des procédés finisseurs situés en aval d'opération de dégrossissement tel que la précipitation [58]. Bien qu'elle présente des avantages, la méthode de l'échange d'ions a des restrictions, par exemple, les produits chimiques utilisés pour régénérer les résines échangeuses d'ions produisent de graves polluants secondaires et le procédé d'échange d'ions est coûteux car il nécessite une grande quantité de résine pour traiter un grand volume des eaux.

### **I.6.3.3. Méthodes électrochimiques**

Les méthodes électrochimiques sont connues pour être extrêmement efficaces dans le traitement des eaux, en particulier pour l'élimination des ions de métaux lourds des eaux usées industrielles. Cette méthode implique la récupération des métaux lourds à l'état de métal élémentaire en utilisant les réactions anodiques et cathodiques dans la cellule électrochimique

[59]. Les technologies électrochimiques ont pris de l'importance dans le monde entier, et ont attiré de nombreux scientifiques et chercheurs à travailler dans ce champ de recherche en raison des règles et réglementations environnementales strictes pour le rejet des eaux usées dans l'environnement [60]. Certaines des méthodes électrochimiques comprennent l'électrocoagulation, d'électroflottation et l'électrodéposition et ont été utilisées dans l'élimination des ions de métaux lourds. Cependant, ces méthodes impliquent des investissements relativement importants et une alimentation électrique coûteuse, c'est pourquoi elles n'ont pas été largement appliquées.

#### **I.6.3.4. Adsorption**

L'adsorption est reconnue comme un procédé de séparation simple, très efficace et économique pour le traitement des eaux chargées en métaux lourds. L'élimination des métaux lourds dans les solutions aqueuses par adsorption a fait l'objet d'un grand nombre de travaux [61]. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, tels que des industries pétrochimiques, pétrolières et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [62, 63]. Celle-ci est basée sur la propriété de certains matériaux adsorbants naturels aussi bien synthétiques, dont les plus souvent utilisés sont les charbons actifs et les zéolithes, de fixer des différents constituants gazeux ou liquides à ses surfaces grâce à des interactions préférentielles. La rétention est assurée par différents mécanismes selon la nature du matériau : échange ionique, complexations, ou encore précipitation à la surface [64]. Un des avantages de l'adsorption réside dans son fonctionnement qui est parfois réversible, après une phase d'adsorption. Les adsorbants peuvent être régénérés par le procédé de désorption partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation [65]. Cependant, elle possède certains inconvénients. Le principal inconvénient réside dans le coût élevé de l'adsorbant. *Cette technique de traitement est choisie dans cette étude et sera détaillée dans le prochain chapitre.*

### **Références bibliographiques**

1. Organization, W.H., *Directives de qualité pour l'eau de boisson, vol 1, recommandations, réimpression autorisée. 1995.*
2. Loudière, D. and P. Gourbesville, *Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2020-L'eau et les changements climatiques, 2020, EDP Sciences.*
3. Ministère de développement, e.e.p., *Critères de qualité de l'eau de surface. 2013.*

4. Fellah, H.S., *La cartographie de vulnérabilité et du risque de pollution des eaux souterraines dans le groupement urbain de Tlemcen*, 2011.
5. Margat, J., *L'eau dans le bassin méditerranéen: situation et prospective 1992: UNEP-MAP/BP-RAC*.
6. Morel, J., *Les ressources en eau sur Terre: origine, utilisation et perspectives dans le contexte du changement climatique—un tour d'horizon de la littérature*. 2007.
7. J.O.D.L.R.A.N., *Paramètres de qualité de l'eau de consommation humaine 7 Jumada El Oula 1435*, 9 mars 2014.
8. (OMS), *Normes de l'OMS sur l'eau potable*. 2006.
9. Européenne, U., *Normes de l'UE sur l'eau potable*. 1998.
10. CEAEQ, *Recherche et dénombrement simultané des coliformes fécaux et d'Escherichia coli dans l'eau potable avec le milieu de culture MI; méthode par filtration sur membrane*. 2015.
11. Elmund, G.K., M.J. Allen, and E.W. Rice, *Comparison of Escherichia coli, total coliform, and fecal coliform populations as indicators of wastewater treatment efficiency*. *Water Environment Research*, 1999. **71**(3): p. 332-339.
12. CEAEQ, *Recherche et dénombrement des coliformes fécaux; méthode par filtration sur membrane*. 2000.
13. USEPA, *National primary drinking water regulations: Ground water rule; final rule*. *Federal Register*, 2006. **71**(216): p. 65574-65660.
14. Gleeson, C. and N. Gray, *The coliform index and waterborne disease: problems of microbial drinking water assessment 1996: CRC Press*.
15. Bourgeois, C.M., J. Mesclé, and J. Zucca, *Microbiologie alimentaire: tome 1-Aspect microbiologique de la sécurité et de la qualité des aliments. tome 2-Aliments fermentés et fermentations alimentaires 1996: Tec & Doc Lavoisier*.
16. ISO, I., *6461-1, Water Quality—Detection and Enumeration of the Spores of Sulfite-Reducing Anaerobes (Clostridia)—Part 1: Method by Enrichment in a Liquid Medium*. *International Organization for Standardization*, 1986.
17. Rodier, J., B. Legube, and N. Merlet, *Analyse de l'eau*. 8e édition Dunod, 1966, Paris.
18. Tardat-Henry, M. and J. Beaudry, *Chimie des eaux*, Edition le Griffon d'Argile. INC, Canada, 1984.
19. Rodier, J., B. Legube, and N. Merlet, *L'analyse de l'eau*. 7eme édition. Paris, France, 1984.
20. Montgomery, J.M., *Water treatment: principles and design 1985: John Wiley & Sons*.
21. Allam, Z., *Développement d'un micro-capteur pour le suivi des contaminants de l'eau*.
22. NALCO, *Manuel de l'eau. TEC- DOC – Lavoisier*, 1983.
23. Rodier, J. and B. Legube, *L'analyse de l'eau 2009: Dunod*.
24. Berné, F., *Traitement des eaux 1991: Editions OPHRYS*.
25. Patrick, S., *Guide des analyses de la qualité de l'eau. Edition technique, Chapitre Fluorures*, 2003: p. 100-101.
26. Ayad, W. and M. Kahoul, *Evaluation de la qualité physicochimique et bactériologique des eaux de puits dans la région d'El-Harrouch (NE-Algérie)[Assessment of physico-chemical and bacteriological quality of Well water in the region of El-Harrouch (NE-Algeria)]*. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2016. **7**: p. 1288-1297.
27. Rodier, J., *L'analyse de l'eau naturelle*. Dunod, Paris, 2005: p. 535-540.
28. Organization, W.H., *Rapport sur la santé dans le monde: 2004: changer le cours de l'histoire: résumé*. 2004.
29. Gaujous, D., *La pollution des milieux aquatiques: aide-mémoire 1995: Technique et documentation Lavoisier*.

30. Juliette, D., S. Marianne, and Y. Catherine, *Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface: cadre général*. Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement. Observatoire des Données de l'Environnement. **16**.
31. Merabet, S., *Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux brutes et distribuées du barrage réservoir de Beni Haroun*. 2010.
32. Rodier, J., J. Bazin, and P. Chambon, *L'analyse de l'eau 1996*: Dunod.
33. Brémond, R. and R. Vuichard, *Paramètres de la qualité des eaux 1973*: Ministère de la protection de la nature et de l'environnement, Secrétariat ....
34. SAMAKE, H., *'analyse physico-chimique et bactériologique au LNS des eaux de consommation de la ville de Bamako durant la période 2000 et 2001*. Mémoire de thèse de la faculté de Médecine, de Pharmacie et d'Odonto-Stomatologie de l'Université de Bamako, Mali, 2002.
35. Bouziani, M., *L'eau de la pénurie aux maladies*. 2000.
36. de la Santé, O.M., *Rapport sur la santé dans le monde 2003: façonner l'avenir*, in *Rapport sur la santé dans le monde 2003: façonner l'avenir 2003*. p. xvi, 203-xvi, 203.
37. Canada, S., *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : document technique – le zinc*. (1979).
38. Behloul, S., *Evaluation de la matière organique dans l'eau du Barrage de Timgad*. Mémoire de magister en chimie de l'eau/dessalement et environnement, Université El Hadj Lakhdar Batna, 2009.
39. Goher, M.E., M.H. Ali, and S.M. El-Sayed, *Heavy metals contents in Nasser Lake and the Nile River, Egypt: An overview*. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 2019.
40. Fu, F. and Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review*. *Journal of environmental management*, 2011. **92**(3): p. 407-418.
41. Paul, D., *Research on heavy metal pollution of river Ganga: A review*. *Annals of Agrarian Science*, 2017. **15**(2): p. 278-286.
42. Dixit, R., et al., *Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes*. *Sustainability*, 2015. **7**(2): p. 2189-2212.
43. Tchounwou, P.B., et al., *Heavy metal toxicity and the environment*, in *Molecular, clinical and environmental toxicology 2012*, Springer. p. 133-164.
44. Ali, H. and E. Khan, *Trophic transfer, bioaccumulation, and biomagnification of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in food chains/webs—Concepts and implications for wildlife and human health*. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2019. **25**(6): p. 1353-1376.
45. *La qualité des eaux et des sols 2012*; Available from: <https://lewebpedagogique.com/svt3ic/eaux-et-sols/la-qualite-des-eaux-et-des-sols/>
46. Thekkedath, A., et al., *Macroscopic and microscopic characterizations of a cellulosic ultrafiltration (UF) membrane fouled by a humic acid cake deposit: First step for intensification of reverse osmosis (RO) pre-treatments*. *Comptes Rendus Chimie*, 2007. **10**(9): p. 803-812.
47. Bouaziz Karime, I., *Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique*, 2014, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
48. SEDIRA, N., *Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes*, 2013, University of Souk Ahras.
49. Loehr, R., *Pollution control for agriculture 2012*: Elsevier.

50. Karthik, M., et al., *Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment. Journal of hazardous materials*, 2008. **154**(1-3): p. 721-730.
51. Temmar, A. and N.-E. Djelali, *Synthèse d'un support polypyrrole intercalé dans la bentonite. Applications à l'élimination des métaux lourds (Cr<sup>6+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>)*, 2016.
52. Roussy, J., et al., *Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. Water research*, 2005. **39**(14): p. 3247-3258.
53. Montiel, A., *Traitement de potabilisation des eaux: garantie de teneurs minimales en micropolluants minéraux. Revue Française des Laboratoires*, 2004. **2004**(364): p. 45-49.
54. Kang, S.-Y., et al., *Competitive adsorption characteristics of Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cr<sup>3+</sup> by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. Chemosphere*, 2004. **56**(2): p. 141-147.
55. MONDAL, B.C. and A.K. DAS, *Functionalized chelating resins for selective sorption of metal ions: an overview. Journal of the Indian Chemical Society*, 2004. **81**(2): p. 95-110.
56. Alyüz, B. and S. Veli, *Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. Journal of hazardous materials*, 2009. **167**(1-3): p. 482-488.
57. Ali, S.A., I.W. Kazi, and N. Ullah, *New chelating ion-exchange resin synthesized via the cyclopolymerization protocol and its uptake performance for metal ion removal. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015. **54**(40): p. 9689-9698.
58. Lin, S.H., S.L. Lai, and H.G. Leu, *Removal of heavy metals from aqueous solution by chelating resin in a multistage adsorption process. Journal of hazardous materials*, 2000. **76**(1): p. 139-153.
59. Vardhan, K.H., P.S. Kumar, and R.C. Panda, *A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. Journal of Molecular Liquids*, 2019: p. 111197.
60. Wang, L.K., Y.-T. Hung, and N.K. Shamma, *Advanced physicochemical treatment technologies 2007: Springer*.
61. Walker, G. and L. Weatherley, *Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds. Water research*, 1997. **31**(8): p. 2093-2101.
62. Crisafulli, R., et al., *Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. Bioresource technology*, 2008. **99**(10): p. 4515-4519.
63. Anirudhan, T., S. Sreekumari, and C. Bringle, *Removal of phenols from water and petroleum industry refinery effluents by activated carbon obtained from coconut coir pith. Adsorption*, 2009. **15**(5-6): p. 439.
64. Wingenfelder, U., et al., *Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites. Environmental Science & Technology*, 2005. **39**(12): p. 4606-4613.
65. Lata, S., P. Singh, and S. Samadder, *Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review. International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015. **12**(4): p. 1461-1478.



*Généralités sur l'adsorption et les  
adsorbants à base de polyaniline*

## II.1. Introduction

Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est l'une des technologies les plus utilisées dans des domaines très variés, allant des industries pharmaceutiques, des industries chimiques et pétrochimiques et aux applications environnementales [1]. Il a montré de grandes capacités de traitement des systèmes aquatiques pollués par les métaux lourds, car il présente de nombreux avantages: un fonctionnement simple et sûr, un faible coût, une maintenance aisée, une grande efficacité et respect de l'environnement [2].

Toutefois, la qualité et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépendent principalement de la nature du support utilisé comme adsorbant, notamment de sa disponibilité, de son coût, de sa régénération. De nombreuses études sur la modification et l'amélioration de la surface des matériaux solides ont été réalisées, pour synthétiser de nouveaux supports solides pouvant être très efficaces comme adsorbants [3]. Ce chapitre s'inscrit justement dans ce but, le moyen adopté pour atteindre cette perspective est la modification de la surface d'une matrice solide par l'enrobage d'un polymère conducteur. Différents matériaux sont disponibles, les fibres de luffa ont été choisies dans cette étude de par son abondance, son faible coût et la facilité de la modification de sa surface.

## II.2. Principe de l'adsorption

L'adsorption est un processus de surface qui conduit au transfert des substances dissoutes (molécules organiques, gaz, ions métalliques...) à une surface de certains matériaux selon divers processus plus ou moins intenses. Généralement, les molécules qui s'adsorbent sont appelées « adsorbat », et le solide sur lequel s'adsorbe les molécules est appelé « adsorbant ». L'adsorbat peut être lié directement par des forces physiques ou par des liaisons chimiques à la surface de l'adsorbant [4], ou par des interactions entre les couches successives des molécules adsorbées. La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption dans lequel les molécules se détachent de la surface de l'adsorbant.

## II.3. Les différents types d'adsorption

On distingue deux types de processus d'adsorption selon la nature des interactions entre l'adsorbat et la surface du solide : une adsorption physique et une adsorption chimique.

### II.3.1. Adsorption physique (physisorption)

La physisorption est due à de faibles interactions électrostatiques, notamment les forces dipôle-dipôle, les forces de Londres et les interactions de Van der Waals entre l'adsorbat et l'adsorbant [5, 6], où les liaisons peuvent être rapidement rompues en raison des faibles interactions. Elle se produit avec la formation de plusieurs couches d'adsorbat sur l'adsorbant (**Figure II.1**). La physisorption a une faible enthalpie et se produit à basse température, et elle est réversible [6].

### II.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption se produit quand une véritable liaison chimique (partage ou transfert des électrons) se forme entre les molécules adsorbées et le substrat [6]. Dans la chimisorption, une monocouche d'adsorbat se forme sur l'adsorbant (**Figure II.1**). La chimisorption a une enthalpie élevée et se produit à toutes les températures, elle est irréversible [5].

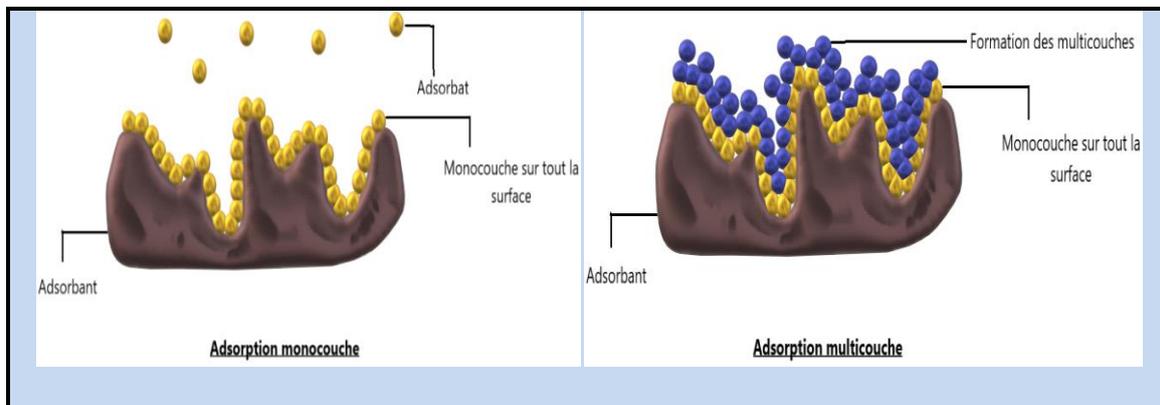


Figure II.1: Arrangement des couches d'adsorbat.

## II.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent la relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration de l'adsorbat restant en solution, dans un solvant donné à une température constante [7]. Généralement, la solution contenant l'adsorbat à la concentration souhaitée est ajoutée à la quantité connue d'adsorbant. Après avoir laissé un temps suffisant pour atteindre l'équilibre, la concentration de l'adsorbat pourrait être corrélée à la quantité d'adsorbat adsorbé [7]. Ainsi, la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  (exprimée en mg/g d'adsorbant) pourrait être tirée par rapport à la concentration d'équilibre  $C_e$  (exprimée en mg/L) à l'aide de l'équation suivante (**II.1**) :

$$Q_e = (C_0 - C_e) * \frac{V}{m} \quad \text{II.1}$$

Où :  $C_0$  : concentration initiale en (mg/L) ;  $C_e$  : concentration à l'équilibre en (mg/L) ;  $m$  : masse de l'adsorbant ;  $Q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g) et  $V$  : volume de la solution (L).

Dans cette étape, le phénomène d'adsorption qui régit le système peut être bien décrit à l'aide d'une classification et d'un modèle d'isotherme approprié.

#### II.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

La classification des isothermes d'adsorption définit un système et suggère comment sa forme peut être utilisée pour diagnostiquer le processus d'adsorption afin d'obtenir des informations sur la structure physique et la surface spécifique de l'adsorbant [8]. Une modélisation générale des isothermes d'adsorption a été introduite par *Giles et al.(1974)* [9], dans laquelle 4 cas de base sont utilisés comme les 4 formes isothermes primaires fréquemment observées (*Figure II.2*).

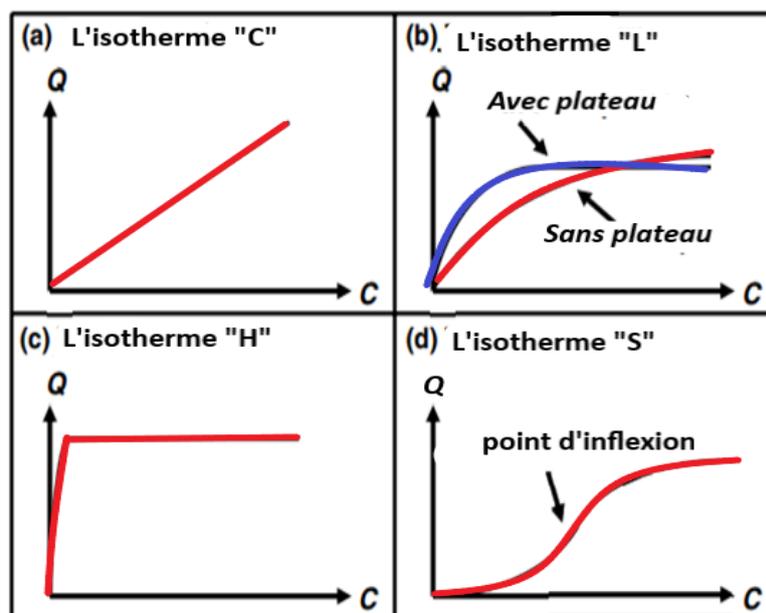


Figure II.2: Les quatre principaux types d'isothermes. [10]

##### II.4.1.1. L'isotherme "C"

Les isothermes de type (C) sont caractérisées par une ligne d'origine zéro (*Figure II.2.a*) [8]. Le rapport entre la concentration de l'adsorbant restant en solution et celle adsorbée qui est généralement appelé "coefficient de distribution  $K_d$ " reste le même quelle que soit la concentration. Ce type d'isotherme est souvent utilisé pour les très faibles concentrations à l'état de traces ou pour une gamme étroite de concentrations, il est donc utilisé comme une approximation facile à utiliser plutôt que comme une description précise [11].

#### II.4.1.2. L'isotherme "L"

Les isothermes de Langmuir (L) sont les plus répandues dans l'adsorption de nombreuses espèces en solution aqueuse. Elles ont une région initiale concave par rapport à l'axe de concentration (*Figure II.2.b*). Cette forme de la courbe suit le principe de base selon lequel plus la concentration du soluté est élevée, plus la capacité d'adsorption est importante jusqu'à ce que le nombre de sites d'adsorption soit réduit, ce qui entraîne une compétition pour les sites disponibles entre les molécules du soluté[8]. On distingue généralement deux sous-groupes : (i) la courbe atteint un plateau asymptotique strict (l'adsorbant a une capacité de sorption limitée) et (ii) la courbe n'atteint aucun plateau (l'adsorbant ne présente pas clairement une capacité de sorption limitée) [11].

#### II.4.1.3 L'isotherme "H"

L'isotherme de haute affinité (H) est juste un cas particulier de l'isotherme "L" où le début de la courbe d'équilibre est différent, avec une pente initiale très élevée (*Figure II.2.c*). Ce cas se différencie des autres car l'adsorbat présente souvent une telle affinité pour l'adsorbant que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini [11]. D'après Toth [12], cela n'a pas de sens d'un point de vue thermodynamique. Ce type d'isotherme indique la chimisorption irréversible et l'adsorption par des forces électrostatiques [8].

#### II.4.1.4. L'isotherme "S"

Les isothermes sigmoïdale (S) ont une forme concave suivie d'un point d'inflexion (*Figure II.2.d*) [11]. Au départ, en raison de la concurrence entre les molécules du soluté, il est possible que l'adsorbat trouve un site disponible qu'il peut occuper avec l'augmentation de sa concentration, ensuite la capacité d'adsorption atteint un plateau [8]. Dans les isothermes de type S, l'orientation verticale des molécules des solutés en plus forte concentration mène à l'augmentation des sites disponibles pour l'adsorption et par conséquent provoque l'augmentation de la pente de la courbe [8].

### II.4.2. Modèles des isothermes

Les modèles d'isothermes d'adsorption sont utilisés pour fournir des informations sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et la capacité d'adsorption [13]. Plusieurs modèles d'isothermes ont été appliqués pour décrire les phénomènes d'adsorption des métaux lourds (*Tableau II .1*), nous les détaillerons dans les paragraphes suivants.

### II.4.2.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle empirique qui suppose que l'adsorption des ions métalliques se fait par monocouche [5, 14], les sites sont énergétiquement équivalents et chaque site ne peut contenir qu'une seule molécule d'adsorbat [15], l'adsorption se produit sur une surface homogène [13]. L'équation linéaire de Langmuir peut être exprimée comme suit (II.2):

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L C_e} \quad \text{II.2}$$

Où  $C_e$  est la concentration d'équilibre,  $Q_e$  et  $Q_m$  sont la quantité adsorbée à l'équilibre/quantité spécifique d'adsorbant et la capacité d'adsorption maximale respectivement,  $K_L$  représente la constante de Langmuir (L/mg).

### II.4.2.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est appliquée pour représenter le phénomène d'adsorption non linéaire [16]. Contrairement au modèle isotherme de Langmuir, la quantité adsorbée augmente infiniment avec l'augmentation de la concentration [17], dans laquelle la formation des multicouches sur des surfaces hétérogènes est possible [16, 18]. Cette isotherme donne une expression qui définit l'hétérogénéité de la surface et la répartition exponentielle des sites actifs et de leurs énergies [14]. La forme linéaire de l'équation peut s'écrire comme suit (II.3):

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n_f} \log C_e \quad \text{II.3}$$

Où  $K_f$  (mg/g) et  $n_f$  sont des constantes isothermes de Freundlich.

### II.4.2.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que l'adsorption est un processus à plusieurs couches [19], [16]. Il prend en compte les effets des interactions de l'adsorbat/adsorbat indirect sur le processus d'adsorption [14]. Ce modèle suppose que la chaleur d'adsorption en fonction de la température de toutes les molécules existant dans la couche diminue de façon linéaire en raison de l'augmentation de la couverture de surface [18]. il n'est valable que pour une gamme de concentration intermédiaire [20]. L'équation linéaire de l'isotherme de Temkin est déterminée par l'équation suivante (II.4) :

$$Q_e = B \ln A + B \ln C_e, \quad B = \frac{RT}{b} \quad \text{II.4}$$

Où  $A$  (L/g) est la constante isotherme de Temkin,  $b$  (J/mol) est une constante identifiée avec la chaleur de sorption,  $R$  est la constante des gaz (J/mol. K) et  $T$  la température (K).

**Tableau II.1: isothermes d'adsorption des métaux lourds par divers adsorbants.**

Adsorbants	Métaux lourds	Modèle isotherme	Références
Sciure modifiée	Cr (VI)	Isotherme de Freundlich	[21]
Nanoparticules de coquille d'œuf	Hg (II)	Isotherme de Freundlich	[22]
Charbon actif en coque de noisette	Cr (VI)	L'isotherme de Langmuir	[23]
Plumes de poulet	Cu (II), Zn (II)	Isotherme de Freundlich	[24]
Nanoparticules de magnétite	Cd (II)	Isotherme de Langmuir	[25]
Déchets de pâte à papier	Zn (II)	Isotherme de Temkin et Langmuir	[26]
Les déchets lignocellulosiques	Ni (II), Cd (II)	Isotherme de Freundlich et Temkin	[27]

## II.5. Cinétique d'adsorption

Afin de fournir des informations sur le mécanisme possible d'adsorption et ses étapes potentielles de contrôle de la vitesse, des modèles cinétiques ont été exploités pour tester les données expérimentales [28]. En général, les réactions d'adsorption se déroulent rapidement au début et ralentissent progressivement pour atteindre l'état d'équilibre [15]. Des études cinétiques ont montré que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre varie en fonction des adsorbants, de la concentration initiale, des adsorbats et de l'état de la solution [7,29, 30]. De nombreux modèles cinétiques ont été appliqués pour adapter le processus d'adsorption, les modèles cinétiques fréquemment utilisés sont énumérés dans le *tableau II.2*. L'équation de Lagergren du premier ordre et du pseudo deuxième ordre sont les modèles les plus utilisés pour décrire l'étude cinétique de l'adsorption. Souvent, ces deux modèles sont les plus commodes dans l'adsorption des métaux lourds, le *tableau II.3* donne quelques exemples des études pour l'élimination des ions métalliques sur différents matériaux adsorbants.

**Tableau II.2: Les différents modèles cinétiques.**

Modèle cinétique	L'équation linéaire	Références
<b>Modèles Pseudo-premier ordre (Lagergren)</b>	$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$	[31]
<b>Modèle de Pseudo-deuxième ordre</b>	$\frac{t}{Q_e} = \frac{1}{k \times Q_{max}} + \frac{t}{Q_{max}}$	[32]
<b>Modèle d'Elovich</b>	$Q_e = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	[33]
<b>Modèle de diffusion intra particulaire</b>	$Q_e = K_w \times t^{0.5} + C$	[34]

**Tableau II.3: Études cinétiques de l'adsorption des métaux lourds par différents adsorbants.**

Adsorbants	Métaux lourds	Mode cinétique	Référence
<b>Déchets de thé noir</b>	Cd (II), Co (II), Zn (II)	Pseudo-premier ordre	[35]
<b>Paille de riz modifiée</b>	Hg (II)	Pseudo-deuxième ordre	[36]
<b>Écorce d'orange modifiée</b>	Cu (II)	Pseudo-deuxième ordre	[37]
<b>Charbon actif modifié par Fe</b>	Cr (VI)	Pseudo-deuxième ordre	[38]
<b>Lignite Nigeriane</b>	Fe (II)	Pseudo-premier ordre	[39]
<b>zeolite clinoptilolite</b>	Cu (II), Cr (VI)	Pseudo-premier ordre	[40]
<b>Particules de coquille de crabe</b>	Cu (II), Co (II)	Pseudo-deuxième ordre	[41]

## II.6. Principaux facteurs influençant l'adsorption

De nombreux paramètres et propriétés influent sur l'adsorption des métaux lourds sur les différents supports, parmi les plus importants : la température, la nature de l'adsorbat, le pH du milieu, la durée du contact et la nature de l'adsorbant.

### II.6.1. Effet de la température

La température est un facteur physicochimique important dans le processus de l'adsorption, elle modifie la capacité d'adsorption de l'adsorbant [42]. On dit qu'une adsorption est endothermique lorsque la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la température, alors que la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est un processus exothermique. Dans cette optique, de nombreuses études sur l'effet de la température sur le mécanisme d'adsorption des métaux lourds ont été

réalisées. *Arshadi et al.(2014)* [43] ont rapporté qu'une absorption significative des métaux lourds tel que: Ni(II), Cd(II), Cu(II) et Co(II) sur les cendres de paille d'orge était observée lorsque la température a été augmentée. D'autre part, *Adewuyi et al.(2017)* [44], *Nouacer et al.(2017)* [45] ont réussi à éliminer les métaux lourds d'une solution aqueuse dans de faibles températures.

### II.6.2. Effet du pH

Le pH est l'un des facteurs les plus importants qui affecte la capacité d'adsorption des différents adsorbants. Un changement du pH entraîne une variation du degré de protonation des adsorbats et la variation des propriétés de surface des adsorbants (charge et groupes fonctionnels)...[28, 42]. De nombreux auteurs affirment que le pH influe sur l'adsorption des ions métalliques sur divers supports. *Khalkhaliet al.(2005)* [46] et *Khosravi et al.(2018)* [47] ont également décrit une élimination efficace du chrome dans des pH acides et la capacité d'adsorption est diminuée avec l'augmentation du pH. *Adewuyiet al.(2017)* [44] ont démontré que la capacité d'adsorption du Pb (II) a augmenté avec l'augmentation du pH de 1,5 à 6. Alors que l'augmentation du pH au-dessus de 6 a entraîné la précipitation des ions Pb (II) de la solution. A cet effet, *Adewuyi et al* ont fixé le pH 6 comme le pH optimal pour l'adsorption du Pb (II).

### II.6.3. Nature de l'adsorbat

Tous les adsorbats ne sont pas adsorbables de la même façon, la capacité de rétention des ions métalliques est fonction de la concentration de l'adsorbat, de son énergie de liaison, de sa structure et la taille des molécules [48]. De plus, il faut qu'il y'ait une affinité entre le solide et le soluté, l'adsorbant polaire aura une plus grande affinité avec les adsorbants polaires [48].

### II.6.4. La durée de contact

La période de contact détermine la quantité d'élément adsorbé, le long temps de contact favorise l'adsorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant [48]. Cependant, les rendements d'adsorption maximaux sont généralement atteints après un temps de contact assez court pour les métaux lourds. De nombreuses études affirment cette rapidité, *Saupeprasearsit et al.(2010)* [49] et *Ahmed et al.(2014)* [50] ont réussi d'éliminer le Pb (II) d'une solution aqueuse en 30 min et 100 min respectivement, *Ad et al.(2015)* [51] ont montré que l'équilibre était atteint en 60 min pour l'élimination maximale du Cd (II).

### II.6.5. Nature de l'adsorbant

Le bon choix des adsorbants a un effet significatif sur la performance globale du processus d'adsorption des ions métalliques, la capacité d'adsorption dépend fortement des propriétés géométriques de l'adsorbant utilisé. La surface spécifique et la taille des pores des adsorbants sont deux des facteurs les plus importants et les plus significatifs du processus de l'adsorption [7], la forme des particules de plus petite taille permet un meilleur processus d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant [7]. Ainsi, la nature physicochimique de la surface telle que la présence de groupes ionisés et de groupes fonctionnels actifs conditionnera la nature des liaisons adsorbat/adsorbants [48]. Dans ce but, plusieurs études ont été concentrées sur le choix d'un meilleur adsorbant avec un bon rendement pour l'élimination des ions métalliques.

### II.7. Principaux adsorbants pour l'élimination des métaux lourds

Différents matériaux solides ont été appliqués comme adsorbants dans l'élimination des métaux lourds. Les adsorbants utilisés sont à la fois commerciaux tels que le charbon actif, l'alumine, le gel de silice ..., ou bioadsorbants naturels. L'élimination des métaux lourds toxiques a été largement étudiée sur les charbons actifs et les résines échangeuses d'ions. *Jusoh et al.(2007)* [52], *Kongsuwan et al.(2009)* [53], *Guo et al.(2010)* [54] et d'autres chercheurs ont révélé que les adsorbants à base de charbon actif possédaient une affinité et une capacité d'adsorption des métaux lourds plus élevées. *Kang et al.(2004)* [55], *YafengRen et al.(2020)* [56], *Chen et al.(2020)* [57] et un grand nombre de chercheurs étudient l'utilisation des résines pour éliminer les métaux lourds ; les résultats ont montré que ces résines pouvaient atteindre une capacité d'adsorption des ions métalliques élevée. D'autres études d'adsorption des ions métalliques ont porté sur des déchets végétaux tels que les feuilles de maïs [58], granulés de coques d'arachides [59], écorces d'orange [60], déchets de tiges de raisin [61], etc. Selon *Bailey et al.(1999)* [62] ces déchets ont été qualifiés de faible coût car ils n'ont pas ou très peu de valeur économique, abondante et peuvent être facilement collectés auprès de la production industrielle, agricole ou agroalimentaire. De nombreux chercheurs s'orientent vers la modification chimique des surfaces des adsorbants [63-65]. Un autre type des adsorbants qui a attiré l'attention de nombreux chercheurs, c'est les adsorbants à base de polymères conducteurs. La parfaite résistance du squelette, les groupes fonctionnels modifiables en surface, la régénération possible, l'innocuité pour l'environnement et les propriétés dégradables en font des adsorbants potentiels [66]. La polyaniline est parmi les polymères les plus utilisés comme matériau échangeur des ions pour la protection de

l'environnement dans le domaine de la technologie de traitement de l'eau [67, 68] grâce à ses propriétés électriques ou électrochimiques uniques.

## II.8. Généralité sur la polyaniline

### II.8.1. La polyaniline

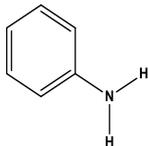
Parmi tous les polymères conducteurs électriques, la polyaniline (PANI) a fait l'objet de recherches approfondies en raison de ses états d'oxydation variables, sa conductivité électrique exceptionnelle, sa facilité de synthèse et sa stabilité dans l'environnement [69]. De plus, le PANI a également été la plus étudiée pour le développement d'adsorbants, il présente une bonne efficacité dans la réduction des polluants toxiques grâce à sa propriété d'échange d'ions et sa grande affinité pour les ions métalliques [70]. Le PANI a été connu pour la première fois en 1835 sous le nom de noir d'aniline, ce terme a été utilisé généralement pour tous les produits obtenus par oxydation de l'aniline [68, 71]

### II.8.2. Formule chimique du monomère et structure du polymère

#### II.8.2.1. Le monomère « Aniline »

L'aniline est une amine primaire aromatique, connue également comme aminobenzène ou phénylamine. C'est une base faible, elle est sous la forme d'un liquide huileux jaunâtre avec une odeur très désagréable. Elle peut s'oxyder lentement et former une résine de couleur rouge-brune sous l'action de l'air et de la lumière. Ses propriétés physicochimiques sont décrites dans le **tableau II.4**. L'aniline est un produit assez toxique pour l'homme, que ce soit par injection ou par contact avec la peau. Pour cela, leur utilisation nécessite une grande prise de conscience [72].

**Tableau II.4: propriétés physicochimiques de l'aniline.**

Synonymes	Structure	Formule moléculaire e	Masse molair e	Densit é	Masse volumique	T Fusio n	T Ebullitio n
<b>Aniline</b> Phénylamine Aminobenzèn e		C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	93,13 g/mol	1,174	1,024 g/cm <sup>3</sup>	-6,0°C	184,1 °C

### II.8.2.2. Structure de la polyaniline et diverses formes d'oxydation

La polyaniline est un polymère conducteur composé de benzoïdes et de quinoïdes, reliés par l'azote. Il peut être exprimé par une formule générale  $[(-B-NH-B-NH-) n (-B-N=Q=N-) m] x$ , où "B" désigne un benzoïde et "Q" un quinoïde (*Figure II.3*). En 1997, *MacDiarmid* [73] a proposé trois types différents de PANI selon son état d'oxydation, à savoir l'état complètement réduit (connu sous le nom de Leucoemeraldine, L) avec  $n = 1, m = 0$ , l'état complètement oxydé (connu sous le nom de Pernigraniline, P) avec  $n = 0, m = 1$  et l'état semi-oxydé/semi réduit (connu sous le nom d'émeraldine base, EB) avec  $n = m = 0,5$  (*Figure II.4*) [31]. En pratique, l'EB est la forme la plus utile en raison de sa grande stabilité thermique, de sa conductivité électrique élevée et de sa facilité de conversion en matériau semi-conducteur par dopage [74].

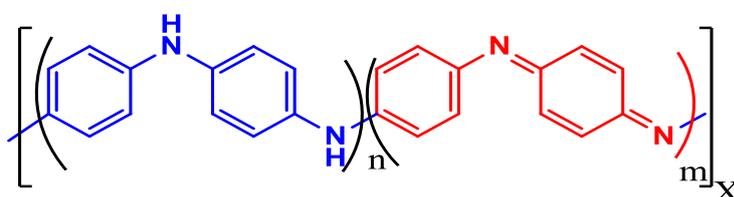


Figure II.3: structure générale de la polyaniline.

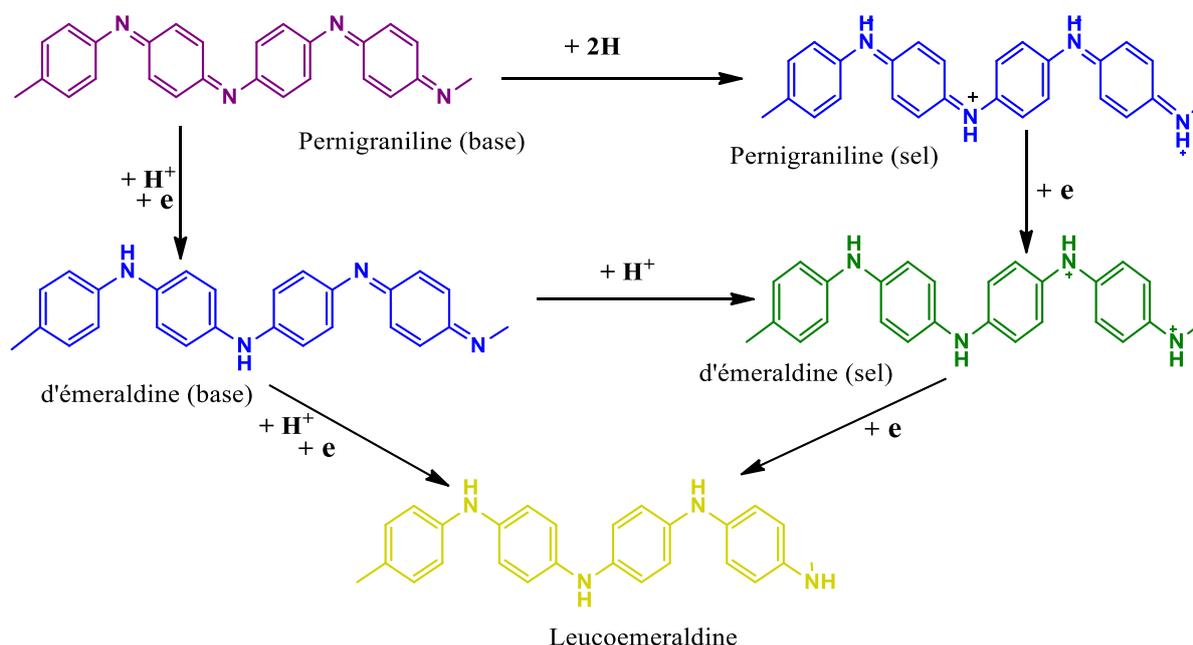


Figure II.4: Diverses formes d'oxydation de la polyaniline.[75]

### II.8.3. Dopage de la polyaniline

Le PANI sous la forme d'émeraldine base peut être transformé en matériaux conducteurs par des techniques de dopage. L'EB contient en alternance des unités amine et imine qui sont caractérisées par deux valeurs de  $pK_a$  égaux à 2,5 et 5,5 respectivement [76]. Lorsque l'EB est

traitée avec un acide fort, la protonation se produit sur les sites d'azote imine le long de la chaîne; beaucoup des études montrent que la protonation s'effectue prioritairement sur les sites imines ( $-N=$ ) de la structure [76-78]. De plus, un réarrangement interne s'effectue pour ne laisser place qu'à des cycles équivalents de types benzéniques et le contre-ion de l'acide assure l'électroneutralité du système. A ce stade la base d'émeraldine (EB) se transforme en sel d'émeraldine (ES), qui est composé de polycations (**Figure II.5**) [79]. Ces derniers développent une forte capacité de rétention des ions métalliques, grâce à la formation de liaisons ioniques. Un grand nombre d'acides peut être utilisé comme dopant tels que l'acide perchlorique ( $HClO_4$ ), l'acide hydrofluorique (HF), l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) et l'acide chlorhydrique (HCl), HCl a été le plus fréquemment utilisé pour les études de protonation [80].

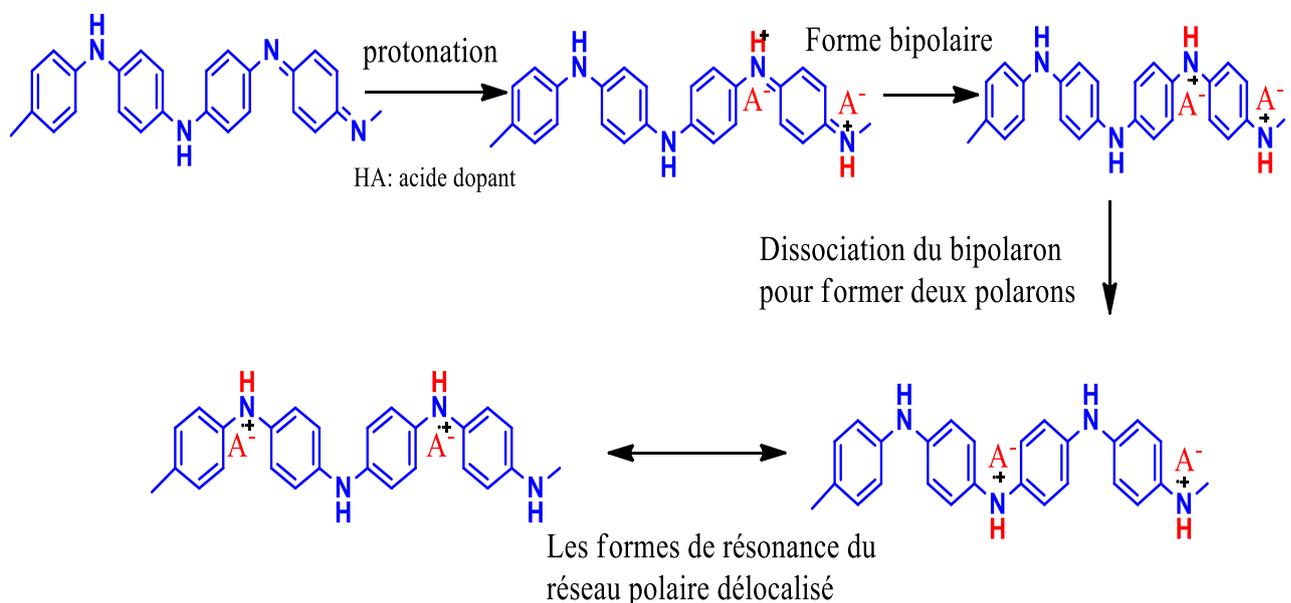


Figure II.5: mécanisme de dopage de la polyaniline.[75]

#### II.8.4. Synthèse de la polyaniline

La préparation du PANI est généralement synthétisée en utilisant des méthodes de polymérisation chimique oxydative ou de polymérisation électrochimique. Pour la synthèse chimique, la polymérisation oxydative des monomères d'aniline se prépare par différents agents oxydants tels que, le persulfate d'ammonium, le peroxyde d'hydrogène et le ferricyanure de potassium [68], dans des acides protoniques forts comme l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique [71]. La réaction de polymérisation se poursuit et le produit primaire est agrégé en granulés jusqu'à l'obtention du PANI. En termes de polymérisation électrochimique, un système à trois électrodes (électrode de travail, électrode de référence et contre-électrode) est

généralement placé dans une cellule contenant une solution d'aniline acide. L'application d'un potentiel dans la cellule électrochimique déclenche l'oxydation des monomères de l'aniline et conduit à la formation d'un film de PANI à la surface de l'électrode [81].

### II.8.5. Mécanisme de polymérisation de monomère d'aniline

Le mécanisme de la polymérisation oxydative du monomère d'aniline se déroule pas à pas. La première étape est l'oxydation du monomère en milieu acide. Dans laquelle l'aniline se transforme en cations radicaux d'aniline; qui peuvent être localisés soit sur l'atome d'azote, soit sur l'ortho- ou para-carbures (**Figure II.6.a**) [82]. Ce dernier est plus réactive en raison de l'effet inductif du substituant et de l'absence d'encombrement stérique [71]. Dans l'étape suivante, les radicaux formés réagissent avec un autre radical monomère de la tête à la queue et un dimère sera formé, ou par couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance [71], qui sont ensuite oxydés par l'élimination d'un électron et converti en un nouveau cation radical, comme indiqué dans la **figure II.6.b**, et réagissent à nouveau avec d'autres radicaux pour produire des oligomères d'aniline et d'autres chaînes de PANI (**Figure II.6.c**) [71].

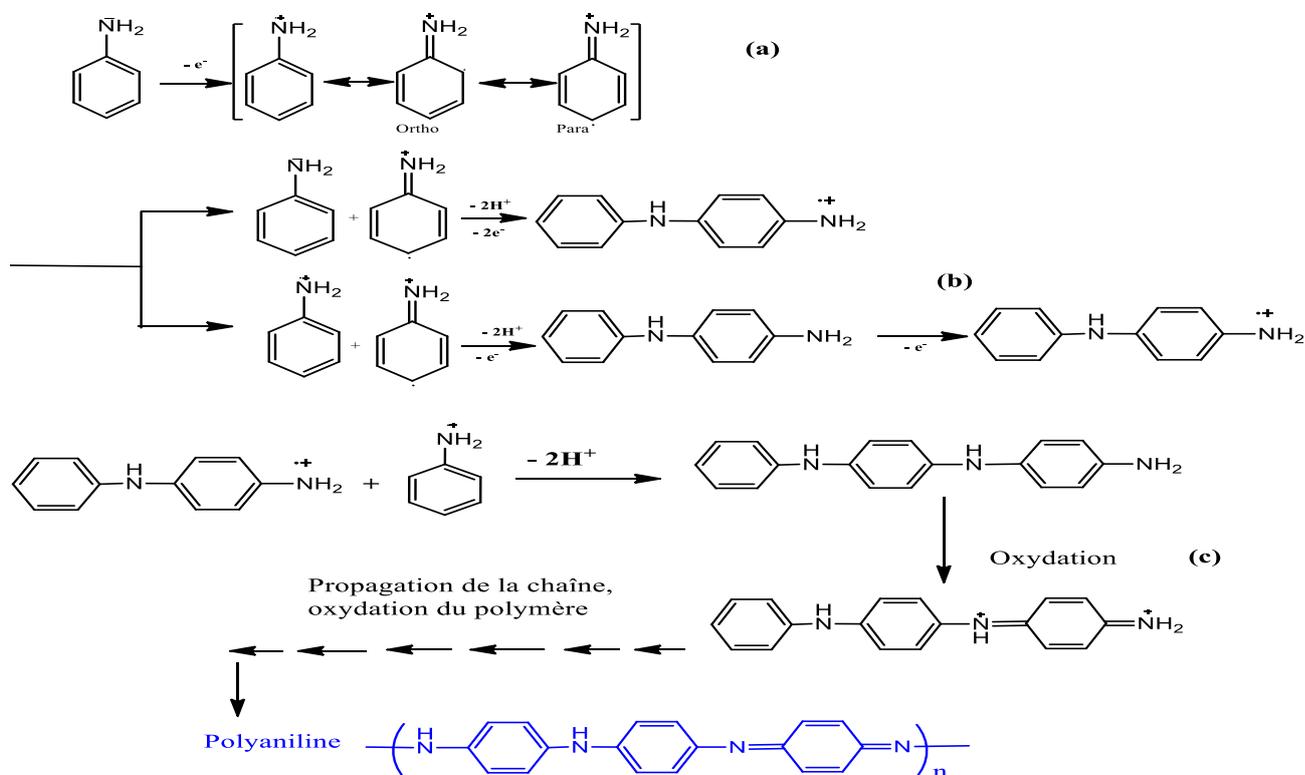


Figure II.6: mécanisme de polymérisation de monomère d'aniline.[82]

## II.9. Application de polyaniline pour l'élimination des métaux lourds

L'élimination de divers ions métalliques à l'aide d'adsorbants à base de polyaniline a fait l'objet d'une attention particulière au cours des dernières années (*Figure II.7*), ces matériaux polymères présentent de nombreux avantages, tels que leur propriétés d'échange d'ions, l'absence de toxicité, faible coût et la synthèse facile, leur grande affinité pour les métaux lourds et leur efficacités à réduire les polluants toxiques [70]. L'utilisation potentielle de la polyaniline dans l'application d'adsorption est due à la présence des groupes actifs tel que l'amine cationique et les imines, qui peuvent interagir électrostatiquement avec les polluants anioniques [83]. De nombreux efforts ont été déployés pour la synthèse et l'application des adsorbants efficaces basée sur la polyaniline, en utilisant divers matériaux, tels que les matériaux à base de carbone, les matériaux à base de silice, les polymères et les biomatériaux. Par exemple, *Harijan et al.(2016)* [84], *Li et al.(2015)* [85] ont indiqué avoir utilisé les composés de magnétite/ graphite/ polyaniline pour l'élimination des métaux lourds d'une solution aqueuse, ils ont réussi à éliminer les métaux lourds avec de bonnes performances en une courte durée. D'autre part, *Bhaumik et al.(2011)* [86] ont réalisé la synthèse de nanofibres Polypyrrole/polyaniline et son utilisation pour l'adsorption d'ions chrome hexavalent en solution aqueuse; cet adsorbant polymère a montré une capacité d'adsorption appréciable pour les ions Cr (VI) s'élevant à 227 mg/g, ce qui est supérieur à certains adsorbants de polymères. *Shyaa et al.(2015)* [87] ont modifié une zéolite avec la polyaniline pour obtenir un nanocomposite polyaniline/zéolite; une efficacité d'élimination complète à des valeurs de pH allant de 2 à 6 a été signalée pour la sorption du Cr (VI) par PANI/zéolite. Alors que d'autres chercheurs ont accordé plus d'attention aux bioadsorbants à base de polyaniline comme des adsorbants efficaces pour le traitement des polluants.

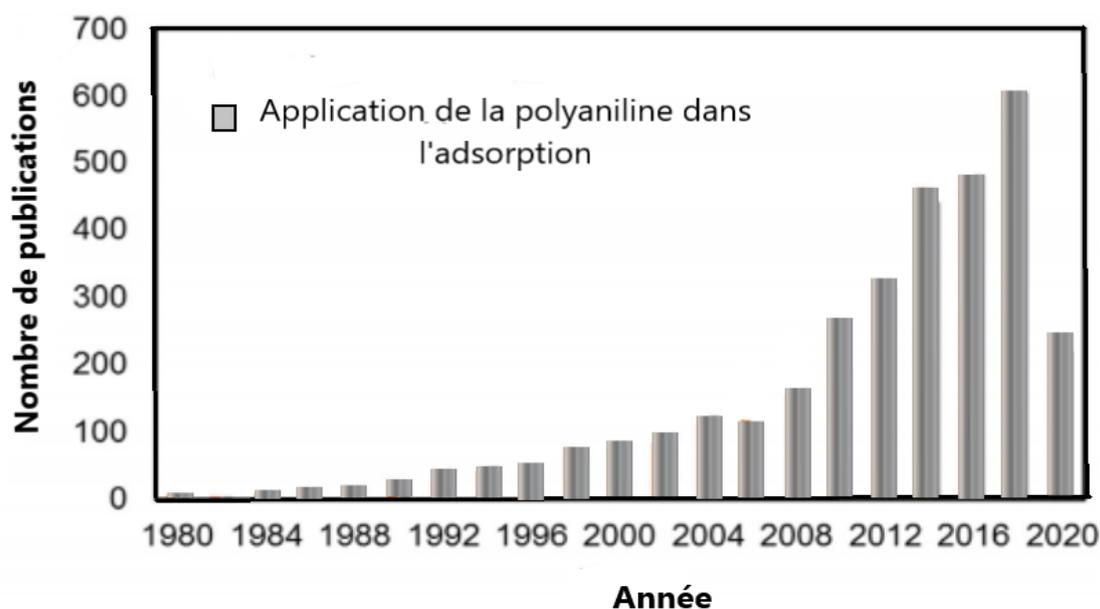


Figure II.7: nombre total de publications pour les applications adsorptives de la PANI et de ses dérivés. [68]

## II.10. Enrobage des bioadsorbants par la polyaniline

Les bioadsorbants à base de PANI constituent une autre catégorie de nouveaux adsorbants qui a été largement étudié dans l'adsorption d'ions métalliques, en termes de sources renouvelables et écologiques et de synthèse facile et peu coûteuse. Les biomatériaux et les bio polymères tels que le chitosane, l'alginate de sodium, la sciure de bois, les matériaux à base de cellulose et les fibres de luffa cylindrica, sont largement exploités comme adsorbants en raison de leurs propriétés importantes telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité et la non-toxicité.

### II.10.1. Polyaniline/ chitosane

La chitosane est un biopolymère naturel écologique, elle est abondante dans la nature et contient de nombreux sites actifs comme les groupes amine et hydroxyle. Ces groupes fonctionnels peuvent permettre au chitosane de fixer des ions métalliques par attraction électrostatique ou par liaison hydrogène [70]. Cependant, elle présente des inconvénients tels que la faible résistance mécanique et la faible capacité d'adsorption. C'est pourquoi, *Karthik et al.(2015)* [88], *Igberase et al.(2014)* [89] et d'autres chercheurs ont étudié l'application d'un polymère pour modifier les caractéristiques du chitosane. Ils ont constaté que la résistance des composites polyaniline/chitosane pourrait améliorer l'efficacité d'adsorption des polluants métalliques.

### II.10.2. Nanofibres polyaniline/ alginate de sodium

L'alginate de sodium est un biopolymère linéaire qui a attiré l'attention comme adsorbant pour l'élimination des ions métalliques grâce à son caractère non toxique, de sa biodégradabilité, de son faible coût et de son abondance dans la nature [70]. En outre, des polymères ont été utilisés pour modifier l'alginate de sodium et améliorer sa capacité d'adsorption des métaux lourds [90]. *Karthik et al.(2015)* [91] ont préparé les nanofibres polyaniline/ alginate par une technique de polymérisation in situ comme un adsorbant. Ils ont montré que cet adsorbant a été évalué avec succès pour l'élimination des ions Cr (VI) d'une solution aqueuse. Les résultats de l'expérience ont montré que l'élimination des ions Cr (VI) dépendait fortement du pH et qu'il fallait 60 minutes de temps de contact pour éliminer 78,63 % des ions Cr (VI) alors que la concentration initiale d'ions Cr (VI) était de 100 mg/L.

### II.10.3. Composite polyaniline/sciure de bois

Un composite polyaniline/sciure de bois a été synthétisé par une polymérisation in situ de l'aniline sur la surface de sciure de bois. La capacité de ce type de biocomposite à base de PANI à éliminer les métaux lourds a été étudiée par différents groupes de recherche [92, 93]. *Esfandian et al.(2012)* [94] ont étudié l'affinité de cet adsorbant pour l'absorption des ions de chrome métal à partir d'une solution aqueuse. D'après leurs conclusions, l'adsorption de chrome sur la polyaniline/sciure de bois s'est avérée être réalisable, spontanée et exothermique. Une autre expérience de *Katal et al.(2011)* [95] a révélé la capacité d'adsorption du composé polyaniline/sciure à éliminer les ions zinc. 92.07% d'efficacité d'élimination des ions Zn (II) a été rapportée pour cet adsorbant après 15 min du processus d'adsorption.

### II.10.4. Polyaniline/ matériaux à base de cellulose

L'utilisation des matériaux à base de cellulose comme adsorbant a été largement utilisé en raison de l'existence des groupes hydroxyles qui peuvent offrir des sites d'adsorption pour les ions métalliques [70, 96]. Cependant, ces matériaux souffrent d'une capacité d'adsorption plus faible et d'un faible taux d'élimination. Il a été signalé qu'en modifiant des matériaux celluloses avec des polymères contenant des groupes amines, tels que le PANI est une méthode utile pour améliorer la capacité d'adsorption des métaux lourds. Des études récentes ont signalé que les bioadsorbants obtenu par revêtement de la cellulose avec PANI étaient synthétisé avec succès par polymérisation oxydative in situ [97, 98]. Par la suite, ces adsorbants ont été utilisés pour réduire et adsorber les polluants métalliques. *Liu et al.(2013)* [99], *Qiu et al.(2014)* [100] ont utilisé les adsorbants polyaniline/cellulose pour le traitement de l'eau

contaminée par le Cr (VI), ces adsorbants ont montré une très grande efficacité de détoxification de l'eau.

### **II.10.5. Polyaniline/ luffa cylindrica**

Le luffa cylindrica aussi appelée loofa, éponge végétale, gourde éponge ou éponge de bain, est un membre de la famille des cucurbitacées [101]. Elle se développe comme une liane annuelle fleurie dont les fleurs pollinisées se transforment en fruits verts cylindriques, remplis de graines noires et ont une forme oblongue avec un goût amer [102]. La fleur est généralement de couleur jaunâtre et se forme en août-septembre. Le fruit est de couleur brunâtre à maturité et sèche pour former une structure spongieuse dotée d'un système vasculaire fibreux [103]. Le genre luffa comprend 5 à 7 espèces en moyenne, mais seules les espèces de luffa cylindrica sont largement utilisées [101]. Il est composé principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine, dans un rapport de 60:30:10 % en poids, respectivement [101]. Le luffa cylindrica est facilement disponible et largement cultivé en Asie et en Afrique où il a été observé qu'il présentait de nombreuses utilisations tels qu'un support d'emballage, doublures insonorisées, éponges de bain et adsorbant pour l'élimination des métaux lourds [104]. Les fonctions hydroxyle naturellement présentes dans les fibres de luffa rendent ces dernières aptes à une modification appropriée de la surface, pour améliorer certaines de leurs propriétés et les rendre adaptées à différentes applications techniques. De nombreuses études ont été publiées sur les modifications chimiques de surface des fibres de luffa. *Ghali et al.(2009)* [105] ont étudié l'impact du prétraitement des fibres de luffa sur ses propriétés structurelles, *Ad et al.(2017)* [106] ont étudié l'influence du traitement de la luffa cylindrica par NaCl. De plus, nombreux chercheurs ont démontré la performance de la modification de la surface de luffa sur l'élimination des ions métalliques. *Su et al.(2018)* [107] ont préparé un nouvel adsorbant pour une extraction efficace de l'uranium, à savoir le luffa cylindrica modifié avec de la polyéthylèneimine, *Turanov et al.(2020)* [108] ont étudiés l'adsorption de l'U (VI) des solutions aqueuses par des fibres de luffa cylindrica chimiquement modifiés par l'acide citrique, *Nguyen et al.(2020)* [109] ont utilisé les fibres de luffa modifié au fer et au zirconium comme bioadsorbant efficace pour éliminer l'arsenic de l'eau potable. La synthèse d'un matériau original luffa cylindrica revêtu de polyaniline (PANI/LC) et l'étude de son efficacité d'éliminer les ions chrome dans une solution aqueuse est l'un des objectifs de notre travail, et il sera bien détaillé dans les chapitres suivants.

## **II.11. Conclusion**

Ce chapitre a présenté un aperçu général sur le phénomène d'adsorption, les isothermes d'adsorption, la cinétique et les différents adsorbants utilisés pour l'élimination des ions métalliques dans une solution aqueuse. Les adsorbants à base de la polyaniline sont largement utilisés grâce à son efficacité, son faible coût et sa facilité de synthèse. L'enrobage des bioadsorbants par la polyaniline est une méthode très efficace pour la synthèse d'un nouveau matériau pouvant être très efficace comme adsorbant.

**Références bibliographiques**

1. Wang, J. and X. Guo, *Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods*. Journal of hazardous materials, 2020. **390**: p. 122156.
2. Chen, T., T. Da, and Y. Ma, *Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant*. Journal of Molecular Liquids, 2020: p. 114980.
3. Yan, J., et al., *Adsorption of heavy metals and methylene blue from aqueous solution with citric acid modified peach stone*. Separation Science and Technology, 2018. **53**(11): p. 1678-1688.
4. Bagheri, A.R., et al., *Molecularly imprinted polymers-based adsorption and photocatalytic approaches for mitigation of environmentally-hazardous pollutants— a review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020: p. 104879.
5. Al-Ghouti, M.A. and D.A. Da'ana, *Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review*. Journal of hazardous materials, 2020. **393**: p. 122383.
6. Gaspard, J., *Physisorption and Chemisorption*, in *Interfacial Aspects of Phase Transformations* 1982, Springer. p. 103-118.
7. Karimi, S., M.T. Yarak, and R.R. Karri, *A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019. **107**: p. 535-553.
8. Piccin, J.S., et al., *Adsorption isotherms in liquid phase: experimental, modeling, and interpretations*, in *Adsorption processes for water treatment and purification* 2017, Springer. p. 19-51.
9. Giles, C.H., D. Smith, and A. Huitson, *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*. Journal of colloid and interface science, 1974. **47**(3): p. 755-765.
10. Giles, C., et al., *A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*. J. Chem. Soc, 1960. **111**: p. 3973-3993.
11. Limousin, G., et al., *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*. Applied geochemistry, 2007. **22**(2): p. 249-275.
12. Tóth, J., *Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations*. Journal of colloid and interface science, 1994. **163**(2): p. 299-302.
13. Chakraborty, R., et al., *Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2020: p. 1-38.
14. N'diaye, A.D. and M.S.A. Kankou, *Modeling of adsorption isotherms of pharmaceutical products onto various adsorbents: A Short Review*. Journal Material and Environmental Science, 2020. **11**(8): p. 1264-1276.
15. Zhao, G., et al., *Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: a review*. The open colloid science journal, 2010. **4**(1).
16. Wang, J. and X. Guo, *Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method*. Chemosphere, 2020: p. 127279.
17. Freundlich, H., *Over the adsorption in solution*. J. Phys. Chem, 1906. **57**(385471): p. 1100-1107.
18. Ayawei, N., A.N. Ebelegi, and D. Wankasi, *Modelling and interpretation of adsorption isotherms*. Journal of chemistry, 2017. **2017**.
19. Temkin, M. and V. Pyzhev, *Recent modifications to Langmuir isotherms*. 1940.
20. Shahbeig, H., et al., *A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon*. World Journal of Modelling and Simulation, 2013. **9**(4): p. 243-254.
21. Chakraborty, R., et al., *Adsorption of hazardous chromium (VI) ions from aqueous solutions using modified sawdust: kinetics, isotherm and thermodynamic modelling*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2019: p. 1-18.

22. Foroutan, R., et al., *Eggshell nano-particle potential for methyl violet and mercury ion removal: Surface study and field application*. Advanced Powder Technology, 2019. **30**(10): p. 2188-2199.
23. Kobya, M., *Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies*. Bioresource technology, 2004. **91**(3): p. 317-321.
24. Al-Asheh, S. and F. Banat, *Beneficial reuse of chicken feathers in removal of heavy metals from wastewater*. Journal of Cleaner Production, 2003. **11**(3): p. 321-326.
25. Sebastian, A., A. Nangia, and M. Prasad, *Cadmium and sodium adsorption properties of magnetite nanoparticles synthesized from Hevea brasiliensis Muell. Arg. bark: Relevance in amelioration of metal stress in rice*. Journal of hazardous materials, 2019. **371**: p. 261-272.
26. Sampranpiboon, P., P. Charnkeitkong, and X. Feng, *Equilibrium isotherm models for adsorption of zinc (II) ion from aqueous solution on pulp waste*. WSEAS Transactions on Environment and Development, 2014. **10**: p. 35-47.
27. Mahajan, G. and D. Sud, *Application of ligno-cellulosic waste material for heavy metal ions removal from aqueous solution*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013. **1**(4): p. 1020-1027.
28. Gupta, S.S. and K.G. Bhattacharyya, *Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review*. Advances in colloid and interface science, 2011. **162**(1-2): p. 39-58.
29. Ho, Y.-S., *Review of second-order models for adsorption systems*. Journal of hazardous materials, 2006. **136**(3): p. 681-689.
30. Wu, F.-C., et al., *Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: a mini-review*. Chemical Engineering Journal, 2009. **151**(1-3): p. 1-9.
31. Yuh-Shan, H., *Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions*. Scientometrics, 2004. **59**(1): p. 171-177.
32. Ho, Y.-S. and G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process biochemistry, 1999. **34**(5): p. 451-465.
33. Zeldowitsch, J., *Adsorption site energy distribution*. Acta phys. chim. URSS, 1934. **1**(1): p. 961-973.
34. Weber, W.J. and J.C. Morris, *Kinetics of adsorption on carbon from solution*. Journal of the sanitary engineering division, 1963. **89**(2): p. 31-60.
35. Mohammed, R.R., *Removal of heavy metals from waste water using black teawaste*. Arabian Journal for Science and Engineering, 2012. **37**(6): p. 1505-1520.
36. Song, S.-T., et al., *Removal of Hg (II) from aqueous solution by adsorption using raw and chemically modified rice straw as novel adsorbents*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(36): p. 13092-13101.
37. Feng, N., X. Guo, and S. Liang, *Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel*. Journal of hazardous materials, 2009. **164**(2-3): p. 1286-1292.
38. Wang, Y.-n., et al., *Removal of Cr (VI) from aqueous solution using Fe-modified activated carbon prepared from luffa sponge: kinetic, thermodynamic, and isotherm studies*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(60): p. 29467-29478.
39. Christian, A. and B. Nereus, *Adsorption of iron (II) by a nigerian brown coal*. Fuel, 1994. **73**(4): p. 569-572.
40. Zanin, E., et al., *Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent*. Process Safety and Environmental Protection, 2017. **105**: p. 194-200.

41. Vijayaraghavan, K., K. Palanivelu, and M. Velan, *Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles*. Bioresource technology, 2006. **97**(12): p. 1411-1419.
42. Yagub, M.T., et al., *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review*. Advances in colloid and interface science, 2014. **209**: p. 172-184.
43. Arshadi, M., M. Amiri, and S. Mousavi, *Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni (II), Cd (II), Cu (II) and Co (II) adsorption on barley straw ash*. Water Resources and Industry, 2014. **6**: p. 1-17.
44. Adewuyi, A. and F.V. Pereira, *Underutilized Luffa cylindrica sponge: A local bio-adsorbent for the removal of Pb (II) pollutant from water system*. Beni-Suef University journal of basic and applied sciences, 2017. **6**(2): p. 118-126.
45. Nouacer, I., et al., *Biosorption Characteristics of Zinc (II) from Aqueous Solution by Luffa Cylindrica*.
46. Khalkhali, R.A., A. Aliakbar, and M. Masoudi, *Chromium (VI) removal from aqueous solutions using polyaniline coated on sawdust*. Journal of Polymer Materials, 2005. **22**(1): p. 75.
47. Khosravi, R., et al., *Chromium adsorption from aqueous solution using novel green nanocomposite: adsorbent characterization, isotherm, kinetic and thermodynamic investigation*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **256**: p. 163-174.
48. NORDINE, N., *Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique*, 2018.
49. Saueprasearsit, P., M. Nuanjaraen, and M. Chinlapa, *Biosorption of lead (Pb<sup>2+</sup>) by Luffa cylindrical fiber*. Environmental Research Journal, 2010. **4**(1): p. 157-166.
50. Ahmed, S.M. and S.G. Mohammad, *Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by Egyptian peach stones activated carbon*. Mycopath, 2014. **12**(2): p. 87-93.
51. Ad, C., et al., *Adsorptive removal of cadmium from aqueous solution by Luffa Cylindrica: Equilibrium, dynamic and thermodynamic*. Der Pharma Chemica Journal, 2015. **7**: p. 388-397.
52. Jusoh, A., L.S. Shiung, and M. Noor, *A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead*. Desalination, 2007. **206**(1-3): p. 9-16.
53. Kongsuwan, A., P. Patnukao, and P. Pavasant, *Binary component sorption of Cu (II) and Pb (II) with activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009. **15**(4): p. 465-470.
54. Guo, M., G. Qiu, and W. Song, *Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water*. Waste Management, 2010. **30**(2): p. 308-315.
55. Kang, S.-Y., et al., *Competitive adsorption characteristics of Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cr<sup>3+</sup> by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater*. Chemosphere, 2004. **56**(2): p. 141-147.
56. Ren, Y., et al., *A magnetic ion exchange resin with high efficiency of removing Cr (VI)*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020. **604**: p. 125279.
57. Chen, X., et al., *One-pot preparation and characterization of lignin-based cation exchange resin and its utilization in Pb (II) removal*. Bioresource technology, 2020. **295**: p. 122297.
58. Adesola Babarinde, N., J. OyebamijiBabalola, and R. AdebowaleSanni, *Biosorption of lead ions from aqueous solution by maize leaf*. International Journal of Physical Sciences, 2006. **1**(1): p. 23-26.
59. Johnson, P., et al., *Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu (II) from wastewater*. Waste Management, 2002. **22**(5): p. 471-480.
60. Annadurai, G., R.-S. Juang, and D. Lee, *Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels*. Water science and technology, 2003. **47**(1): p. 185-190.

61. Villaescusa, I., et al., *Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes*. Water research, 2004. **38**(4): p. 992-1002.
62. Bailey, S.E., et al., *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*. Water research, 1999. **33**(11): p. 2469-2479.
63. Singha, A. and A. Guleria, *Chemical modification of cellulosic biopolymer and its use in removal of heavy metal ions from wastewater*. International Journal of Biological Macromolecules, 2014. **67**: p. 409-417.
64. Argun, M.E. and S. Dursun, *Removal of heavy metal ions using chemically modified adsorbents*. J. Int. Environ. Appl. Sci, 2006. **1**(1-2): p. 27-40.
65. Wu, C., et al., *Effects of chemical modification on physicochemical properties and adsorption behavior of sludge-based activated carbon*. Journal of Environmental Sciences, 2021. **100**: p. 340-352.
66. Zhao, G., et al., *Polymer-based nanocomposites for heavy metal ions removal from aqueous solution: a review*. Polymer Chemistry, 2018. **9**(26): p. 3562-3582.
67. Ahmad, R., *Polyaniline/ZnO nanocomposite: a novel adsorbent for the removal of Cr (VI) from aqueous solution*, in *Advances in Composite Materials Development 2019*, IntechOpen.
68. Eskandari, E., et al., *A review on polyaniline-based materials applications in heavy metals removal and catalytic processes*. Separation and Purification Technology, 2020. **231**: p. 115901.
69. Liao, G., Q. Li, and Z. Xu, *The chemical modification of polyaniline with enhanced properties: A review*. Progress in Organic Coatings, 2019. **126**: p. 35-43.
70. Jiang, Y., et al., *Polyaniline-based adsorbents for removal of hexavalent chromium from aqueous solution: a mini review*. Environmental Science and Pollution Research, 2018. **25**(7): p. 6158-6174.
71. Jangid, N.K., S. Jadoun, and N. Kaur, *A review on high-throughput synthesis, deposition of thin films and properties of polyaniline*. European Polymer Journal, 2020. **125**: p. 109485.
72. Universalis, E., *Encyclopaedia universalis 1992*: Encyclopaedia universalis.
73. MacDiarmid, A.G., *Polyaniline and polypyrrole: where are we headed?* Synthetic Metals, 1997. **84**(1-3): p. 27-34.
74. Zeng, X.-R. and T.-M. Ko, *Structures and properties of chemically reduced polyanilines*. Polymer, 1998. **39**(5): p. 1187-1195.
75. Yazdanpanah, A., et al., *Synthetic route of PANI (V): Electrochemical polymerization*, in *Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline 2019*, Elsevier. p. 105-119.
76. Kinyanjui, J.M., *Synthesis and characterization of novel polyaniline/metal composites*. 2003.
77. Bienkowski, K., *Polyaniline and its derivatives doped with Lewis acids-synthesis and spectroscopic properties*, 2006, Université Joseph-Fourier-Grenoble I; Warsaw University of Technology.
78. Neoh, K., E. Kang, and K. Tan, *Protonation and deprotonation behaviour of amine units in polyaniline*. Polymer, 1993. **34**(8): p. 1630-1636.
79. Martins, S., *Tétra-et Poly (aniline) Dopées par des Acides n-Alcanesulfoniques: Structures et Propriétés Electroniques*, 2007, Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
80. Negi, Y.S. and P. Adhyapak, *Development in polyaniline conducting polymers*. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 2002. **42**(1): p. 35-53.
81. Tanguy, N.R., M. Thompson, and N. Yan, *A review on advances in application of polyaniline for ammonia detection*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. **257**: p. 1044-1064.
82. Lai, J., et al., *Polyaniline-based glucose biosensor: A review*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016. **782**: p. 138-153.

83. Nasar, A. and F. Mashkoor, *Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater—a review*. Environmental Science and Pollution Research, 2019. **26**(6): p. 5333-5356.
84. Harijan, D.K. and V. Chandra, *Magnetite/graphene/polyaniline composite for removal of aqueous hexavalent chromium*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. **133**(39).
85. Li, R., L. Liu, and F. Yang, *Polyaniline/reduced graphene oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-composite for aqueous Hg (II) removal*. Water science and technology, 2015. **72**(11): p. 2062-2070.
86. Bhaumik, M., et al., *Enhanced removal of Cr (VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocomposite*. Journal of hazardous materials, 2011. **190**(1-3): p. 381-390.
87. Shyaa, A.A., O.A. Hasan, and A.M. Abbas, *Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium (VI) from aqueous solution*. Journal of Saudi Chemical Society, 2015. **19**(1): p. 101-107.
88. Karthik, R. and S. Meenakshi, *Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan*. Chemical Engineering Journal, 2015. **263**: p. 168-177.
89. Igberase, E., P. Osifo, and A. Ofomaja, *The adsorption of copper (II) ions by polyaniline graft chitosan beads from aqueous solution: equilibrium, kinetic and desorption studies*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2**(1): p. 362-369.
90. Lim, S.-F., et al., *Removal of copper by calcium alginate encapsulated magnetic sorbent*. Chemical Engineering Journal, 2009. **152**(2-3): p. 509-513.
91. Karthik, R. and S. Meenakshi, *Removal of Cr (VI) ions by adsorption onto sodium alginate-polyaniline nanofibers*. International Journal of Biological Macromolecules, 2015. **72**: p. 711-717.
92. Mansour, M., M. Ossman, and H. Farag, *Removal of Cd (II) ion from waste water by adsorption onto polyaniline coated on sawdust*. Desalination, 2011. **272**(1-3): p. 301-305.
93. Liu, D., D. Sun, and Y. Li, *Removal of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solutions by polyaniline on sawdust*. Separation Science and Technology, 2010. **46**(2): p. 321-329.
94. Esfandian, H., et al., *Synthesis of polyaniline nanocomposite and its application for chromium removal from aqueous solution*. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2012. **18**(4): p. 250-260.
95. Katal, R. and H. Pahlavanzadeh, *Zn (II) ion removal from aqueous solution by using a polyaniline composite*. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2011. **17**(2): p. 138-145.
96. Chen, X., et al., *Adsorption of heavy metals by graphene oxide/cellulose hydrogel prepared from NaOH/urea aqueous solution*. Materials, 2016. **9**(7): p. 582.
97. Qiu, B., et al., *Polyaniline coating with various substrates for hexavalent chromium removal*. Applied Surface Science, 2015. **334**: p. 7-14.
98. Jahan, K., N. Kumar, and V. Verma, *Removal of hexavalent chromium from potable drinking using a polyaniline-coated bacterial cellulose mat*. Environmental Science: Water Research & Technology, 2018. **4**(10): p. 1589-1603.
99. Liu, X., et al., *Polyaniline/cellulose fiber composite prepared using persulfate as oxidant for Cr (VI)-detoxification*. Carbohydrate polymers, 2013. **92**(1): p. 659-661.
100. Qiu, B., et al., *Polyaniline coated ethyl cellulose with improved hexavalent chromium removal*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014. **2**(8): p. 2070-2080.
101. Obboh, I. and E. Aluyor, *Luffa cylindrica-an emerging cash crop*. African Journal of Agricultural Research, 2009. **4**(8): p. 684-688.
102. Azeez, M.A., O.S. Bello, and A.O. Adedeji, *Traditional and medicinal uses of Luffa cylindrica: a review*. Journal of Medicinal Plants, 2013. **1**(5): p. 102-111.

103. Adeyanju, C.A., et al., *A review on Luffa fibres and their polymer composites*. Journal of Materials Science, 2020: p. 1-17.
104. Al-Snafi, A.E., *Constituents and pharmacology of Luffa cylindrica-A review*. IOSR Journal of Pharmacy, 2019. **9**(9): p. 68-79.
105. Ghali, L., et al., *Effect of pre-treatment of Luffa fibres on the structural properties*. Materials letters, 2009. **63**(1): p. 61-63.
106. Ad, C., et al. *Adsorptive Removal of Nickel (II) Using Luffa cylindrica: Effect of NaCl Concentration on Equilibrium and Kinetic Parameters*. in *Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration*. 2017. Springer.
107. Su, S., et al., *Polyethyleneimine-functionalized Luffa cylindrica for efficient uranium extraction*. Journal of colloid and interface science, 2018. **530**: p. 538-546.
108. Turanov, A., et al., *Sorption of U (VI) from Aqueous Solutions by Chemically Modified Luffa cylindrica Fibers*. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2020. **94**(7): p. 1471-1475.
109. Nguyen, T.T.Q., et al., *Iron and zirconium modified luffa fibre as an effective bioadsorbent to remove arsenic from drinking water*. Chemosphere, 2020. **258**: p. 127370.

# Partie expérimentale

## *Chapitre III*

# *PROCÉDURES EXPERIMENTALES*

### III.1. Introduction

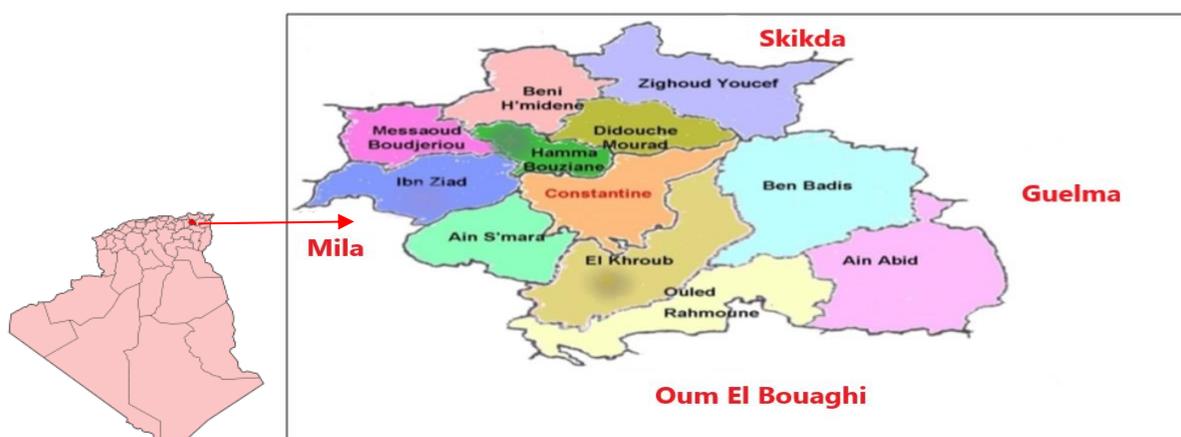
Ce chapitre est subdivisé en deux sections :

- **Section A** : définit la méthodologie de travail (Présentation de la zone d'étude, techniques de prélèvement, matériels et méthodes d'analyse utilisés) pour l'évaluation de la qualité des eaux souterraines de la wilaya de Constantine et qui sont destinées à la consommation humaine de certains quartiers de Constantine.
- **Section B** : présente les procédures expérimentales concernant l'enrobage des fibres de luffa cylindrica par la polyaniline, la caractérisation de la surface du nouvel adsorbant, ensuite l'élimination des ions chrome (VI) en solution aqueuse.

#### Section A : Estimation de la qualité des eaux de Constantine

### III.2. Données générales sur le site d'étude

La Wilaya de Constantine occupe une position géographique importante. Elle est située au Nord-est Algérien, elle est limitée : A l'Ouest par la wilaya de Mila, au Nord par la wilaya de Skikda, au Sud par la wilaya d'Oum El Bouaghi et par la wilaya de Guelma à l'Est (**Figure III.1**). Elle est comprise entre  $36^{\circ}05'25''$  et  $36^{\circ}37'22''$  de latitude Nord, et entre  $06^{\circ}18'15''$  et  $07^{\circ}02'40''$  Est de longitude et ce sur une superficie relativement importante estimée de 225548 ha [1]. Elle compte 6 daïras et 12 communes : Constantine, Hamma Bouziane, Didouche Mourad, El Khroub, Zighoud Youcef, Ain Smara, Beni Hamidène, Ouled Rahmoune, Ibn Badis, Messaoud Boudjeriou, Aïn Abid et Ibn Ziad (**Figure III.1**). La wilaya est soumise à un climat semi-aride avec deux saisons la première froide et humide (Décembre- Mai) et la deuxième chaude et sèche (de fin Mai à fin Novembre) avec une pluviométrie moyenne annuelle de 500 mm [2].



**Figure III.1: situation géographique de la wilaya de Constantine. [1]**

### III.3. Prélèvements des échantillons

Les sites où ont lieu les prélèvements des échantillons d'eau sont au nombre de deux (Ain Smara et Ibn Badis) et sont situés dans la zone d'étude (Constantine) comme mentionné dans la ((**Figure III.2**)). Trois sources situées dans la région d'Ain Smara ont été sélectionnées pour l'échantillonnage de l'eau pendant une période de sept mois de Mars à Décembre 2017 (**Figure III.3**). Entre Octobre 2017 et Janvier 2018, des échantillons d'eau ont été prélevés chaque mois sur deux forages répartis dans la région d'Ibn Badis et qui sont proche du centre d'enfouissement technique CET (Décharge publique de la wilaya de Constantine) (**Figure III.4**). Des échantillons de lixiviat généré par le CET ont été aussi prélevés en 2018. Le **tableau III.1** résume les caractéristiques générales de chaque point étudié.

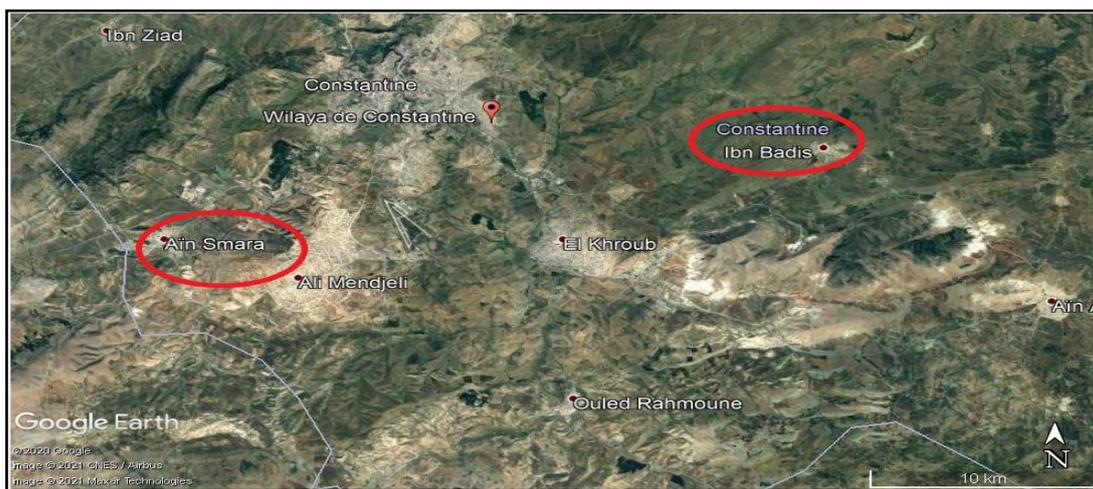
**Figure III.2: Carte géographique des zones étudiées (Google Earth).**



Figure III.3: Carte géographique représentant les points de prélèvements de la zone d'Ain Smara (Google Earth).



Figure III.4: Carte géographique représentant les points de prélèvements de la zone d'Ibn Badis (Google Earth).

Tableau III.1: Caractéristiques générales des sites d'eaux étudiés.

Points de prélèvement	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	Point 5
<b>Région</b>	Ain Smara	Ain Smara	Ain Smara	Ibn Badis	Ibn Badis
<b>Type des eaux</b>	Source	Source	Source	Forage	Forage
<b>Coordonnées sur la carte</b>	36°15'59.5N 6°29'47.59E	36°17'58.05N 6°32'9.59E	36°17'35.73N 6°32'34.78E	36°18'49.41N 6°51'57.13E	36°18'7.15N 6°51'58.26E

<b>L'entourage des sites</b>	Zone urbaine	-Zone urbaine - Fermes d'élevage	-Montagnes rocheuses -Trajet des eaux usées	-Terre agricole -Le CET (à 3Km) - zone urbaine	-Terre agricole -Le CET (à 500 m)
<b>Activités et utilisation de site</b>	Consommation humaine	Consommation humaine	Consommation humaine	-Consommation humaine - Agriculture	-Consommation humaine
<b>Période d'analyse</b>	Mars à Décembre 2017, pendant 7 mois	Mars à Décembre 2017, pendant 7 mois	Mars à Décembre 2017, pendant 7 mois	Octobre 2017 à Janvier 2018, pendant 4 mois	Octobre 2017 à Janvier 2018, pendant 4 mois
<b>Type d'analyse</b>	-Analyses physico- chimiques  -Analyse bactériologique	-Analyses physico- chimiques  -analyse bactériologique	-Analyses physico- chimiques  -analyse bactériologique	-Analyses physico- chimiques	-Analyses physico- chimiques

Pour l'analyse physicochimique de l'eau, les échantillons ont été collectés dans des bouteilles en plastique d'une capacité de 1000 mL. Avant la collecte, ces bouteilles ont été nettoyées à l'eau chaude et au savon, puis rincées à l'eau distillée et quelques gouttes d'HCl ont été ajoutées pour éviter les activités microbiennes, ensuite la bouteille a été lavée trois fois avec l'eau du site avant de remplir la bouteille avec l'échantillon d'eau [3]. Pour les analyses bactériologiques, les prélèvements ont été effectués dans des flacons en verre stérilisés d'une capacité de 250 mL. Les échantillons d'eau prélevés ont été correctement étiquetés, stockés et immédiatement transportés au laboratoire pour effectuer les analyses physicochimiques et les analyses microbiologiques.

### III.4. Les analyses de l'eau

#### III.4.1. Analyses physicochimiques

Les échantillons ont été analysés selon les méthodes standards d'analyse de l'eau [3]. Les échantillons d'eau ont subi les mesures suivantes : La température a été mesurée à l'aide d'un thermomètre, le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre étalonné précédemment par des solutions tampons standard de pH 4, 7 et 10, tandis que la conductivité a été mesurée avec un conductimètre calibré avec une solution de KCl saturé. La mesure a été répétée trois fois pour chaque lecture de paramètre, et la moyenne a été prise. Les chlorures, la dureté totale, le TAC, les Nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ), les Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), les phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), les sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) et quelques métaux ont été analysés pour chaque point. Les concentrations de métaux (Chrome, Zinc, Fer, Plomb, Nickel, Manganèse, Cuivre et Cadmium) dans l'échantillon de lixiviat ont été déterminées avec un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme de

type "SHIMADZU AA-7000" (Figure III.5). Les méthodes analytiques de ces paramètres physicochimiques sont résumées dans le *tableau III.2* et les modes opératoires sont plus détaillés en *Annexe 3*.



Spectrophotomètre UV-Visible

"Optizen, 2120UV"



Spectrophotomètre d'absorption atomique

"SHIMADZU AA-7000"

Figure III.5: Les instruments utilisés pour l'analyse physicochimique.

**Tableau III.2: Méthodes utilisées dans les analyses physicochimiques des eaux souterraines de la wilaya de Constantine.**

Paramètre de l'eau	Méthodes
Température	Thermomètre
pH	pH-mètre "Crison Instruments, S.A, Basic20 PH-Meter"
Conductivité	Conductimètre
Les chlorures	Titration volumétrique (méthode de Mohr)
la dureté totale	Titration volumétrique (méthode d'EDTA)
TAC	Titration volumétrique
Nitrites (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	Spectrophotomètre UV-Visible "Optizen, 2120UV" à λ= 435nm
Nitrates (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Spectrophotomètre UV-Visible "Optizen, 2120UV" à λ= 415 nm
Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Spectrophotomètre UV-Visible "Optizen, 2120UV" à λ= 420 nm
Phosphates	Spectrophotomètre UV-Visible "Optizen, 2120UV" à λ= 700 nm
Sulfates	Spectrophotomètre UV-Visible "Optizen, 2120UV" à λ= 650 nm
Chrome	Spectrophotomètre UV-Visible "Optizen, 2120UV" à λ= 540 nm
Fer	Spectrophotomètre UV-Visible "Optizen, 2120UV" à λ= 510 nm
Zinc	Spectrophotomètre UV-Visible "Optizen, 2120UV" à λ= 650 nm

### III.4.2.2. Analyses bactériologiques

Les dénombrements des coliformes totaux, des coliformes fécaux, des streptocoques fécaux et des *Clostridium* sulfito-réducteurs ont été effectués à l'aide de méthodes microbiologiques standard [3]. Les coliformes totaux et les coliformes fécaux ont été effectués avec méthode de filtration sur membrane en utilisant une incubation à température élevée pour distinguer les coliformes fécaux et les coliformes totaux. Les résultats ont été exprimés en unités de formation de colonies par 100 mL d'eau. La recherche et le dénombrement des bactéries anaérobies sulfite réductrices a été fait par incorporation en gélose en tubes profonds. Les modes opératoires sont plus détaillés en *Annexe 4*. Les analyses bactériologiques ont été faites dans le laboratoire de la Société de l'Eau et de l'Assainissement de Constantine (**SEACO**) de la wilaya de Constantine.

## Section B : L'enrobage des fibres du luffa pour l'élimination du chrome

### III.5. Matériaux et produits chimiques

**Tableau III.3: Matériaux et produits chimiques utilisés.**

Réactifs	Instruments de mesure	Instruments de caractérisation
-Aniline C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N (Prolabo) -Persulfate d'ammonium (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (Prolabo) -Dichromate de potassium K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Prolabo) -NaOH et HCl (Biochem) -Luffa cylindrica produite localement a été achetée dans un magasin spécialisé situé à Constantine, en Algérie.	-pH-mètre "Crison Instruments, S.A, Basic20 pH-Meter", -Spectrophotomètre UV-Visible "Optizen, 2120UV".	- DRX "Panalytical Empyrian, Malvern PanalyticalEmpyrian" -MEB-EDX "JEOL JSM 7100 F EDS EBSD Oxford" et MEB-EDX "Tescan, Vega3 SBH ; 116-0261" -FTIR "Shimadzu" -Raman "DXR Raman Microscope, Thermo Scientific,"

### III.6. Procédures expérimentales

#### III.6.1. Préparation des solutions de Cr (VI)

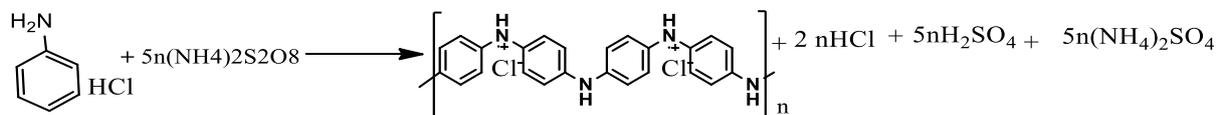
Une solution mère contenant 1000 mg/L de chrome (VI) a été préparée en dissolvant 2,829 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans un volume suffisant d'eau distillée pour obtenir 1000 mL. Une série d'étalons

a été préparée en diluant des volumes appropriés de la solution mère avec de l'eau distillée pour réaliser la courbe d'étalonnage et les solutions utilisées dans le processus d'adsorption. Le pH initial d'une solution destinée à une étude d'adsorption a été ajusté à la valeur souhaitée soit avec du HCl 0,1 M, soit avec une solution de NaOH 0,1 M.

### III.6.2. L'enrobage de support solide (*luffa cylindrica*) par la polyaniline

L'enrobage de *luffa cylindrica* (LC) avec l'aniline qui est polymérisée in situ a été réalisé selon la méthode développée par *Belaiba et al. (2004)* [4] et *Yuan et al. (2013)* [5]. La procédure exacte de la synthèse PANI/LC est décrite ci-après :

La *luffa cylindrica* (LC) a été soigneusement lavée par l'eau du robinet pour éliminer le sable, la poussière et les autres impuretés qu'elle peut porter, puis rincée à l'eau distillée et enfin séchée à température ambiante pour obtenir un poids constant. Dans la première étape de l'enrobage, 9 g de persulfate d'ammonium (40 mmol) dissous dans 50 mL d'HCl (1 M) ont été ajoutés à un bécher contenant déjà 150 mL d'HCl (1 M) et 10 g de *luffa cylindrica* (LC) propre. Le bécher a été immédiatement recouvert de parafilm. Ensuite, 13,8 mL (150 mmol) d'aniline fraîchement distillée ont été injectés dans le bécher à travers le film à l'aide d'une seringue, la réaction de la polymérisation mise en jeu est représentée comme suit :



Le mélange réactionnel est maintenu dans l'obscurité, à 25°C, sous agitation magnétique continue (à 250 tr/min) pendant 24 heures pour assurer un revêtement adéquat des fibres de *luffa* (**Figure III.6**). Après filtration, le matériau obtenu (PANI/LC) est récupéré, rincé à l'eau distillée, séché à l'air ambiant et à température ambiante. Après le séchage, une fine couche de PANI sous sa forme émeraude sel (ES) s'est lié à la surface de LC, comme le révèle la couleur verte (**Figure III.7**). Le nouvel adsorbant synthétisé a été stocké pour une utilisation ultérieure.

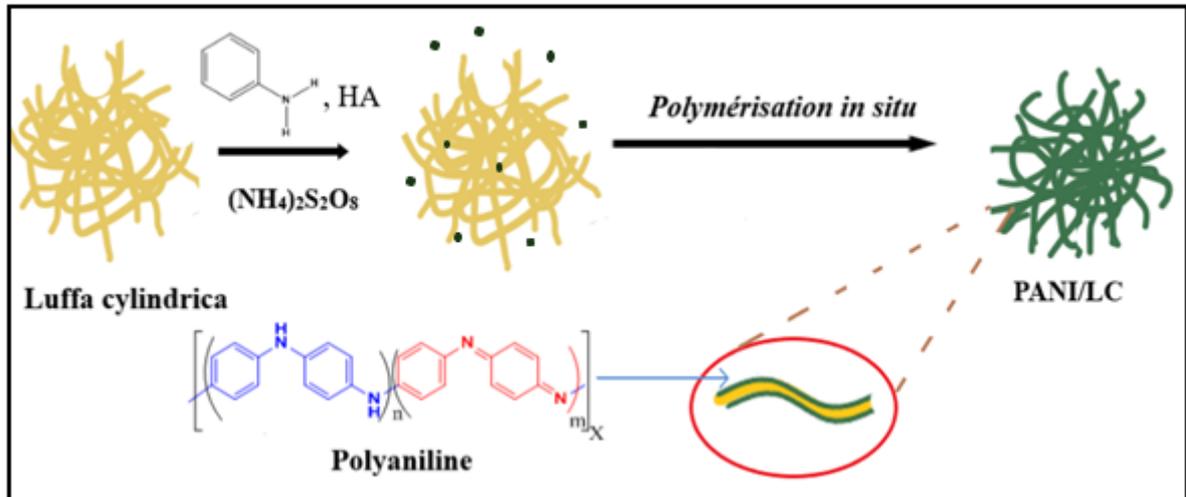
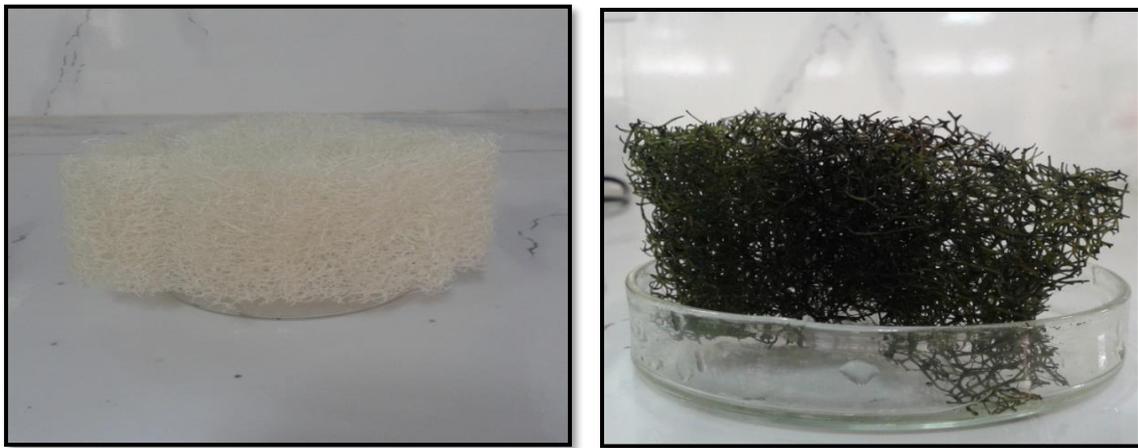


Figure III.6: Schéma illustrant le processus de polymérisation de l'aniline sur luffa cylindrica.



(a)

(b)

Figure III.7: photo de luffa cylindrica ; a) avant l'enrobage et b) après l'enrobage.

### III.6.3. Caractérisation de l'adsorbant

Pour une bonne compréhension des mécanismes mis en jeu dans le processus d'adsorption, il est indispensable d'identifier les propriétés de surface des matériaux adsorbants. Diverses techniques et méthodes existent pour la caractérisation de ces matériaux. Les surfaces des trois matériaux, c'est-à-dire le luffa original brute (LC), le Luffa revêtu de PANI (PANI/LC) et PANI/LC après l'adsorption du chrome étaient caractérisées par la IRTF complétée par le Raman, MEB/EDX et DRX. La charge de dédopage complet de l'adsorbant a été aussi déterminée.

#### III.6.3.1. Le pH de dédopage

Le pH de dédopage du PANI/LC a été déterminé en adaptant à notre cas la méthode d'addition de solide développée par *Aichour et al. (2018)* [6], avec un rapport solides/liquides de 1:1.

Ainsi, 10 mg de PANI/LC ont été ajoutés à 10 mL d'eau distillée. Le pH initial ( $\text{pH}_i$ ) de la solution résultante a été fixé à une valeur prédéterminée, s'étalant de 2 à 11, en utilisant soit d'HCl 0,1 M, soit du NaOH 0,1 M. La solution a ensuite été agitée magnétiquement pendant 24 heures à 25 °C, après quoi le pH final ( $\text{pH}_f$ ) de la solution a été noté. Le pH du dédopage complet a été déduit graphiquement, à partir du tracé de ( $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ ) en fonction du  $\text{pH}_i$ .

### III.6.3.2. Diffraction des rayons X

Les analyses ont été effectuées à l'université de Constantine1 dans le laboratoire de physique sur un diffractomètre de type **Malvern Panalytical Empyrian**. Les échantillons sont broyés et passés dans un tamis pour obtenir des particules de taille inférieure à 0.5 mm, à l'aide d'un tamiseur. Les échantillons en poudre sont placés sur un support plat présentant un creux en son centre. Les échantillons sont analysés dans une plage de 10° à 90°.

### III.6.3.3. Les méthodes spectroscopiques (IRTF et Raman)

Afin de mettre en évidence l'enrobage de luffa par la polyaniline, la spectroscopie infrarouge semble tout à fait adaptée. Les analyses ont été effectuées au sien du laboratoire de *génie des procédés*; département de polytechniques à l'université de Constantine 3. Les analyses ont été réalisées sur un spectrophotomètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) de type **Shimadzu**, dans la gamme de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . L'analyse IRTF de l'échantillon PANI/LC a été complétée par l'analyse Raman afin de confirmer l'enrobage de la surface de luffa cylindrica, l'analyse a été réalisée au Centre de Recherche en Biotechnologie CRBt avec un spectrophotomètre Raman de type **DXR Raman Microscope, Thermo Scientific**.

### III.6.3.4. Analyse MEB et EDX

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) permet de fournir rapidement des informations morphologiques (images) et chimiques (composition élémentaire) d'un matériau solide.

- **Le MEB** : cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.
- **La microanalyse X** : le détecteur EDX reçoit les photons émis par le solide suite à l'excitation électronique, et les trie suivant leur énergie. Chaque valeur d'énergie étant caractéristique d'un niveau d'énergie d'un élément chimique, il est alors possible d'identifier les éléments contenus dans la matrice.

Les échantillons formés des fibres sont fixés sur un support spécifique au MEB (plot métallique) à l'aide d'une colle conductrice sur un support laiton, avant d'être collés sur le porte-échantillon du MEB. Il est indispensable de métalliser les échantillons non conducteurs (luffa brute) avec une fine couche d'or, cette étape est réalisée à l'aide d'un métalliseur. Les échantillons ainsi préparés sont prêts à être observés au microscope. Cette analyse a été réalisée par un MEB-EDX de type **Tescan, Vega3 SBH ; 116-0261** de l'université de Biskra et sur un MEB-EDX de type **JEOL JSM 7100 F EDS EBSD Oxford** (*Figure III.8*), dans le laboratoire Synthèse, Caractérisation et Analyse de la Matière de l'université de Rennes 1.



**Figure III.8: MEB-EDX "JEOL JSM 7100 F EDS EBSD Oxford".**

## **III.7. Expériences d'adsorption par lots**

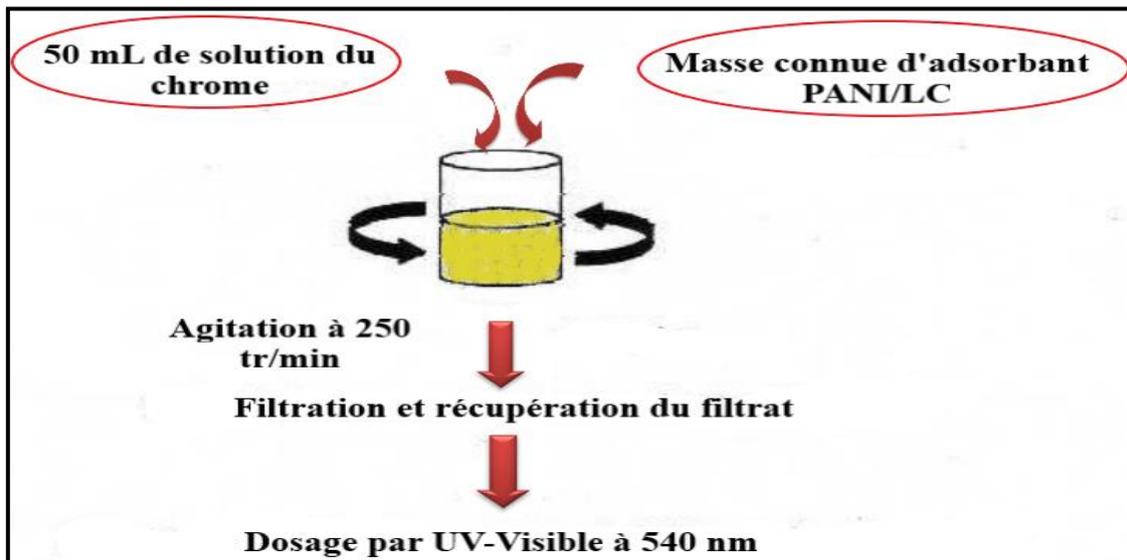
### **III.7.1. Elimination des ions de chrome (VI) par adsorption**

Les expériences d'adsorption par lots ont consisté à introduire une masse connue d'adsorbant PANI/LC dans chacune des séries d'erlenmeyers, dont chacune contient 50 mL d'une solution standard de chrome (VI). Les solutions ont été agitées à 250 tr/min sur un agitateur magnétique, à température ambiante, pendant une période déterminée, après quoi les mélanges ont été filtrés à travers un papier filtre Whatman 90. La concentration résiduelle de chrome (VI) dans le filtrat récupéré a été déterminée par la méthode au 1,5-diphénylcarbazine [3], l'absorbance est mesurée au maximum de l'absorption du complexe diphénylcarbazine-chrome (VI) résultant (c'est-à-dire 540 nm) (*Figure III.9*). L'efficacité d'élimination du procédé (exprimée en

pourcentage d'élimination, *équation III.1*) et la concentration de chrome (VI) à la surface PANI/LC à l'équilibre ( $Q_e$ , en mg/g, *équation III.2*) ont été déterminées respectivement par les équations suivantes :

$$\%R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100 \quad \text{III.1}$$

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad \text{III.2}$$



**Figure III.9: Mode opératoire d'élimination des ions Cr (VI) par adsorption.**

Afin de s'assurer que les résultats obtenus sont reproductibles, toutes les manipulations ont été répétées au moins trois fois.

### III.7.2. Etude de l'effet de différents paramètres

Les paramètres d'adsorption à savoir, la concentration initiale de l'adsorbant, le temps de contact, l'effet du pH, la dose d'adsorbant et la température ont été examinés.

#### III.7.2.1. Effet de la concentration initiale de chrome (VI)

L'influence de la concentration initiale de chrome (VI) sur l'efficacité du processus d'adsorption a été examinée dans les limites  $[C_0] = 50 \text{ mg/L}$  à  $[C_0] = 1500 \text{ mg/L}$  à pH libre. Ainsi, une masse de 2g/L a été ajoutée à 50 mL de volume total. La quantité adsorbée est mesurée après 100 minutes de contact à l'aide de l'*équation III.2*. Les résultats sont exprimés sous la forme d'une courbe donnant la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale. Pour tracer l'isotherme de l'adsorption, les concentrations initiales dans l'axe des X a été changée par la concentration de Cr (VI) restant à l'équilibre  $C_e$  (mg/L). Ce dernier est déterminé à l'aide de la courbe d'étalonnage de chrome (VI).

### III.7.2.2. L'effet du pH

L'étude de l'effet du pH est très importante dans les phénomènes d'adsorption car il influence directement sur la charge de surface des supports. Ainsi, l'effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cr (VI) sur le PANI/LC a été étudié dans les limites de pH 2 à pH 11 et ajusté par addition de NaOH 0.1M ou l'HCl 0.1M, pour une concentration initiale de Cr (VI) de 100 mg/L, avec un temps de contact de 100 min, la dose de l'adsorbant est de 2g/L et 250 tr/min comme vitesse d'agitation.

### III.7.2.3. L'effet du temps de contact

L'étude de l'effet du temps consiste à la mise en contact de l'adsorbant synthétisé (PANI/LC) avec une solution de chrome (VI) en suivant les variations de ce dernier en fonction du temps. Il a été étudié dans l'intervalle de temps de 5 à 360 min pour deux concentrations de chrome (VI) : solution A (50 mg/L) et solution B (100 mg/L). Le volume total de la solution aqueuse de Cr (VI) est de 50 mL et la masse de l'adsorbant est de 2 g/L. Les résultats sont exprimés sous la forme d'une courbe donnant la quantité adsorbée en fonction du temps.

### III.7.2.4. Effet de la dose d'adsorbant

L'influence de la masse d'adsorbant sur l'efficacité du processus d'adsorption a été examinée à pH libre. Ainsi, une masse croissante de PANI/LC a été ajoutée à 50 mL d'une solution contenant 100 mg/L de Cr (VI). La concentration de chrome résiduel est mesurée à l'équilibre, c'est-à-dire après 60 minutes de contact. Le pourcentage de Cr (VI) éliminé est déduit de *l'équation III.1*.

### III.7.2.5. Effet de la température

L'impact de la température sur l'élimination du Cr (VI) dans la gamme des faibles concentrations ( $C_0 = 50$  et  $100$  mg/L, respectivement) a été considéré pour trois températures ( $30^\circ$ ,  $50^\circ$  et  $70^\circ$ ) à pH libre, avec un temps de contact de 100 min, une dose de l'adsorbant de 2 g/L et 250 tr/min comme vitesse d'agitation. La quantité adsorbée de chrome est déduite de *l'équation III.2*.

Les principaux paramètres thermodynamiques de l'adsorption du chrome sur le PANI/LC ont été évalués à partir des résultats expérimentaux obtenus aux trois températures différentes.

**Références bibliographiques**

1. Gana, M. and M.E.H. Benderradji, *Valorisation des potentialités écologiques dans la wilaya de Constantine*, 2018,
2. Bouedja, F., *Tectonique actuelle et récente et risque sismique de la région de Constantine*, 2018.
3. Rodier, J. and B. Legube, *L'analyse de l'eau* 2009: Dunod.
4. Belaiba, F., et al., *A macroscopic study of the retention capacity of copper b polyaniline coated onto silica gel and natural solid materials*. *Desalination*, 2004. **166**: p. 371-377.
5. Yuan, Y., et al., *Nanostructured macroporous bioanode based on polyaniline-modified natural loofah sponge for high-performance microbial fuel cells*. *Environmental science & technology*, 2013. **47**(24): p. 14525-14532.
6. Aichour, A., et al., *Bioadsorbent beads prepared from activated biomass/alginate for enhanced removal of cationic dye from water medium: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies*. *Journal of Molecular Liquids*, 2018. **256**: p. 533-540.



## *Chapitre IV*

# *Estimation de la qualité des eaux souterraines de Constantine*

## IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats et la discussion de l'évolution des paramètres physicochimiques et bactériologiques des eaux souterraines de la Wilaya de Constantine. Ce contrôle joue un rôle important dans la détermination de la qualité, donc la potabilité de ces eaux souterraines. Aussi, une caractérisation qualitative à travers différents paramètres sera effectuée sur un échantillon de lixiviat généré par la décharge d'Ibn Badis (CET) afin d'évaluer leur impact sur la qualité des eaux souterraines adjacentes.

## IV.2. Analyses physicochimiques

### IV.2.1. Variation temporelle des principaux éléments des eaux étudiées

La fluctuation saisonnière des paramètres physicochimiques obtenus dans cette étude pourrait dépendre de l'emplacement de la station d'échantillonnage ainsi que des activités qui se déroulent autour du site.

#### IV.2.1.1. La température

Les variations temporelles de la température des eaux souterraines au niveau de chaque région de prélèvement durant la période d'étude sont illustrées par les *figure IV.1.a et b*.

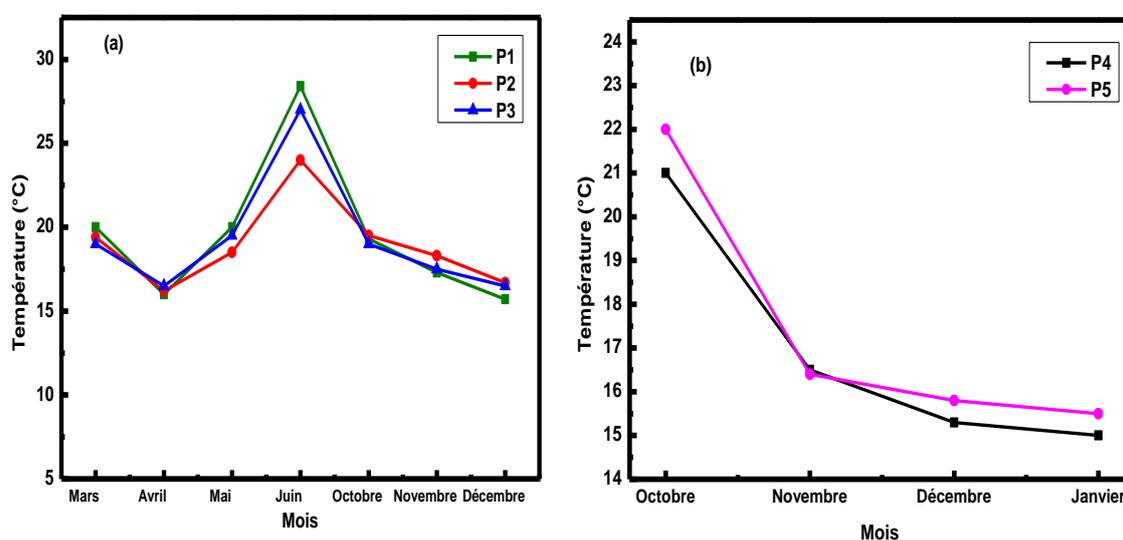


Figure IV.1: variation temporelle de la température ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis.

La température de l'eau est un facteur important pour évaluer la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine. Ceci vient du fait qu'elle contrôle de nombreuses activités dans les masses d'eaux telles que la réduction de la solubilité des gaz, la vitesse des réactions chimiques ... Dans les deux régions d'étude, les degrés de température enregistrés ne présentent pas de grandes variations d'un point de prélèvement à l'autre. Pour la région d'Ain Smara, les forts

degrés ont été enregistrés pendant Juin 2017 tandis que la plus petite en décembre 2017; alors qu'une diminution des degrés de température pour la région d'Ibn Badis a été enregistrée pendant la durée d'étude choisie; ces résultats mettent en évidence une différence saisonnière de la température entre les périodes d'étude. Cette conclusion est similaire à celle d'une étude précédente de *Mustafa et al. (2014)* [1], qui ont constaté que la différence de température des eaux souterraines peut être due à des différences de temps de collecte, qui fluctuent d'une période à l'autre. Selon *Ekhaise et al. (2005)* [2], les températures les plus hautes enregistrées dans les eaux souterraines pourraient être dues à des facteurs différents par exemple: la profondeur des eaux souterraines, le type de sol géographique et les conditions climatiques ...

#### IV.2.1.2. Le pH

Les *figures IV.2.a et b* montrent l'évolution du pH des eaux des deux régions choisies à savoir: la région d'Ain Smara et d'Ibn Badis.

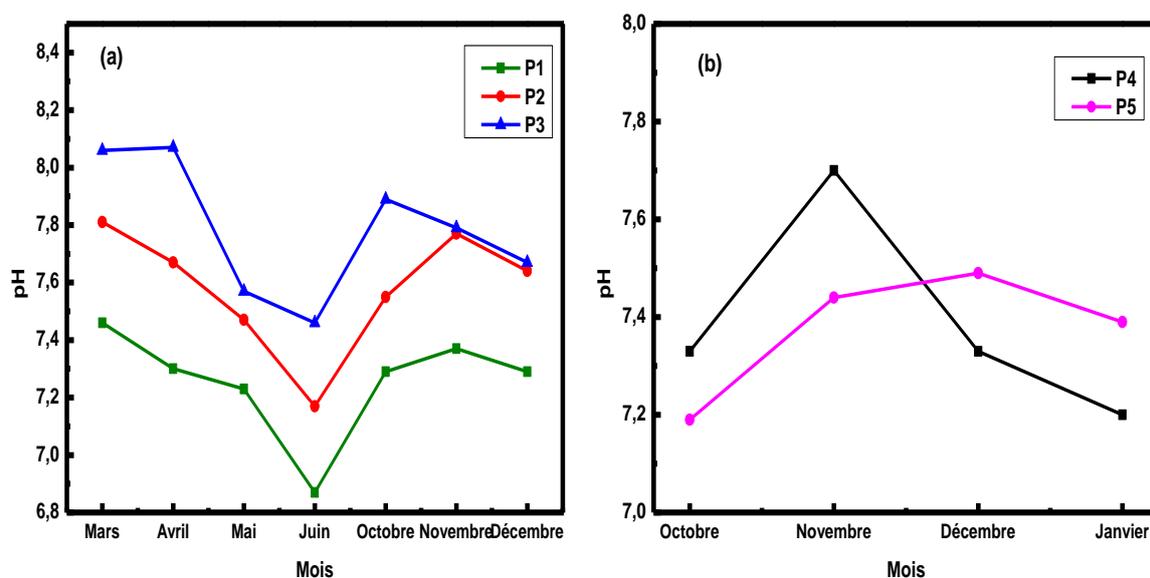


Figure IV.2: variation temporelle du pH ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis.

Le pH conditionne un grand nombre de mécanismes chimiques, il dépend de la nature géologique, de l'origine des eaux et du bassin versant traverser. L'examen des deux figures ci-dessus montre que les pH des eaux souterraines de la zone d'étude d'Ain Smara oscillent entre 6,87 et 8,07 ce qui indique que les eaux souterraines sont légèrement alcalines. Ces résultats sont en accord avec les études de *Belkhiri et al. (2010)* [3] sur la qualité des eaux souterraines de Ain Azel en Algérie. Sur le plan saisonnier, la valeur la plus faible a été enregistrée pendant la saison sèche (Mai- Juin) par rapport à la saison des pluies. Les valeurs du pH des échantillons

d'eau prélevées dans la région d'Ibn Badis étaient neutres à légèrement alcalines et varient entre 7,19 et 7,7, ces résultats sont similaires avec celles obtenues par *Belkhiri et al. (2018)* [4].

### IV.2.1.3. La conductivité électrique

Les résultats obtenus de la conductivité électrique des échantillons d'eaux prélevés dans la région d'Ain Smara sont présentés dans la *figure IV.3*.

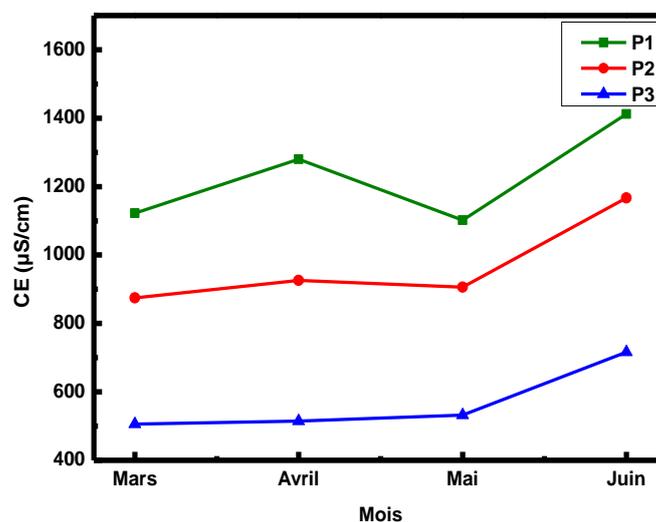


Figure IV.3: variation temporelle de la conductivité (Ain Smara).

Les valeurs enregistrées dans la région d'Ain Smara durant les quatre premiers mois de la période d'étude varient de 506 à 1412  $\mu\text{S/cm}$ , les valeurs de la conductivité détectées dans les premiers mois montrent une légère différence entre eux, et surtout pour les points 2 et 3. Les valeurs les plus élevées ont été enregistrées pendant le début de la saison sèche (juin), ces résultats sont en parfait accord avec l'affirmation de *Adesakin et al. (2020)* [5].

(Nous n'avons pas pu mesurer les conductivités de la région d'Ibn Badis en raison d'un problème technique dans l'instrument de mesure (conductimètre)).

### IV.2.1.4. La dureté totale

Les variations temporelles de la dureté totale des eaux souterraines au niveau des deux régions de prélèvement sont illustrées par les *figure IV.4.a et b*.

La dureté totale ou le titre hydrotimétrique (TH) est dû à la présence des sels dissous de calcium et de magnésium; les concentrations les plus élevées de ces derniers rendent l'eau très dure. La dureté est considérée comme un indicateur du niveau de calcaire dans l'eau.

Pratiquement toutes les valeurs de la dureté totale présentées par les sources et les forages étudiés se situent dans la gamme (236- 470 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ) à Ain Smara et (260- 364 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ) à Ibn Badis. Pour la première région, les valeurs les plus élevées ont été enregistrées

au niveau des deux premiers points de prélèvements (point 1 et 2) dans le début de la saison sèche (Mai- Juin) jusqu'au début de la saison des pluies ; avec une légère différence et une légère variation des valeurs mesurées dans cette période. Pour les échantillons analysés à Ibn Badis, ce paramètre présente une grande variation d'un point à l'autre et d'un mois à l'autre, sauf au mois de Décembre. Ce résultat est comparable avec celui obtenu par *BELGHITI et al. (2013)* [6], qui ont indiqué que la différence dans la dureté des eaux souterraines est liée au caractère rocheux de la formation géologique de la nappe phréatique et en particulier à sa teneur en magnésium et calcium.

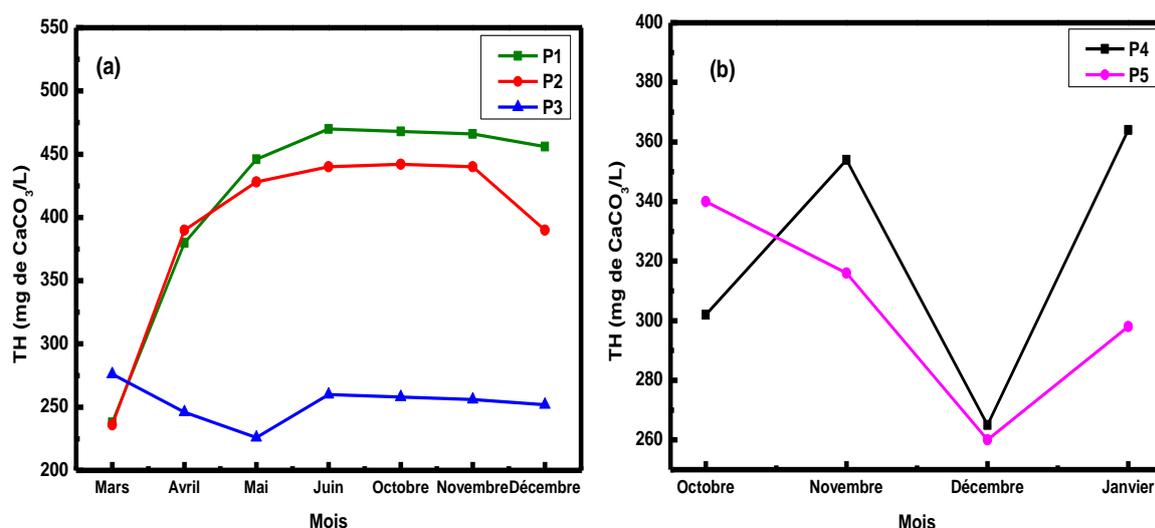


Figure IV.4: variation temporelle de la dureté ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis.

#### IV.2.1.5. Le titre alcalimétrie complet (TAC)

Les *figures IV.5.a et b* montrent les variations temporelles des titres alcalimétriques complets enregistrées pendant la période d'étude dans les deux régions.

Les concentrations de TAC dans les sources et les forages étudiés varient dans la gamme 251,32 - 453,84 mg/L à Ain Smara et de 296,4 - 345,26 mg/L à Ibn Badis, comme indiqué dans les *figures IV.5.a et b*. Le point 3 d'eau souterraine présentait les faibles niveaux en TAC, tandis que les points 1 et 2 présentaient les plus fortes concentrations.

Les figures ci-dessous révèlent une diminution des concentrations de TAC dans les deux régions et presque dans tous les points pendant la période d'étude choisie sauf pour le mois de Juin pour la région d'Ain Smara et le mois de Novembre pour la région d'Ibn Badis, on remarque une légère augmentation des concentrations qui pourrait être due au début de la variation saisonnière de la wilaya de Constantine.

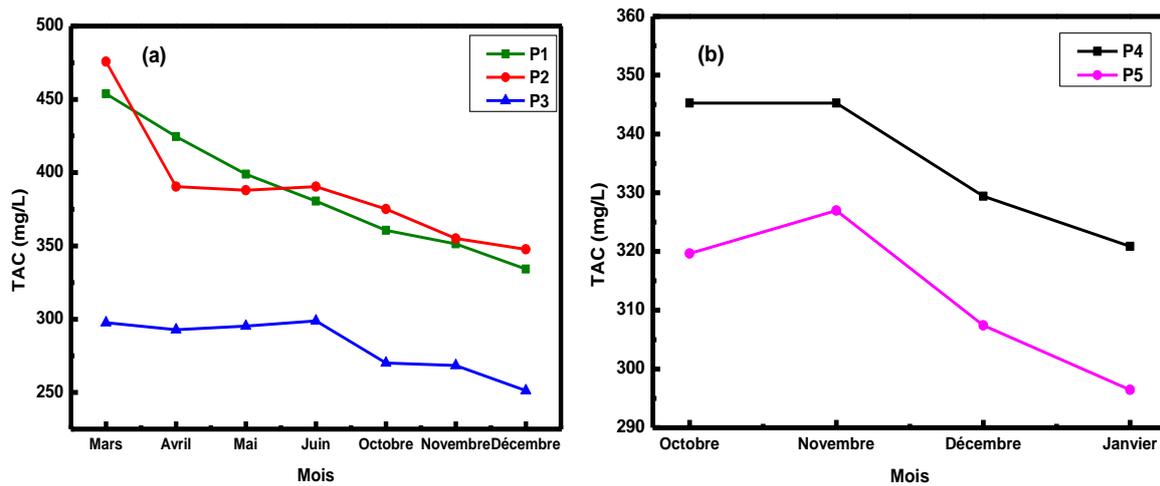


Figure IV.5: variation temporelle de TAC ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis.

#### IV.2.1.6. Les chlorures

Les *figures IV.6.a et b* représentent les résultats obtenus des chlorures dans les échantillons d'eaux souterraines prélevés.

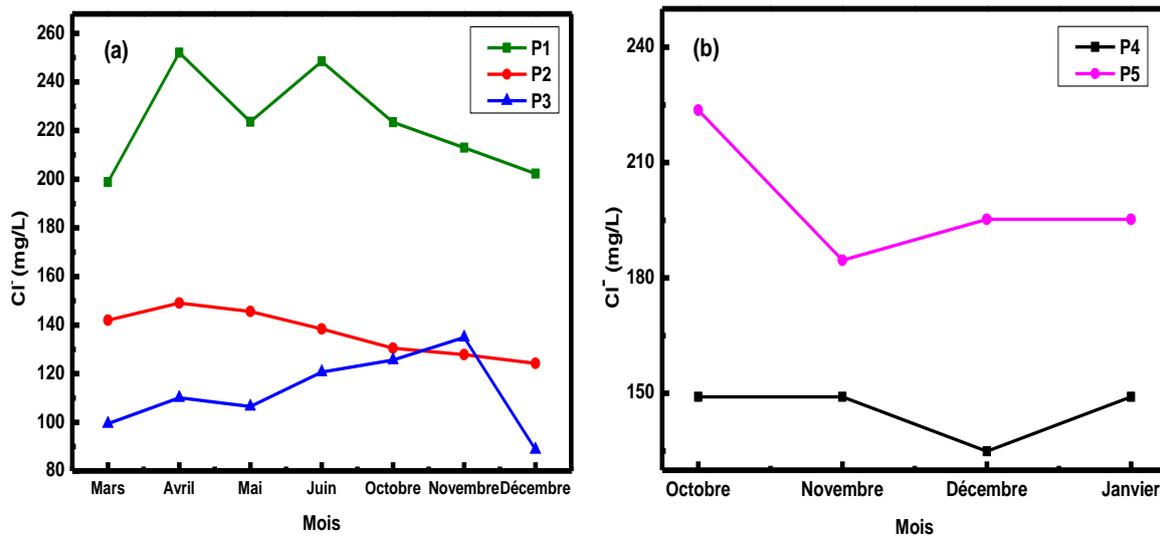


Figure IV.6: variation temporelle des chlorures ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis.

La concentration des chlorures dans les sources d'eau souterraine d'Ain Smara se situe entre 88,75 et 252,05 mg/L, comme le montre la *figure IV.6.a*. Les valeurs les plus fortes ont été trouvées dans le premier point de prélèvement (P1) avec une différence entre les concentrations enregistrées pour chaque mois, les valeurs les plus faibles ont été trouvées dans les points 2 et 3 avec une légère variation entre chaque mois. *De Villers et al. (2005)* [7] ont indiqué que les teneurs élevées en chlorure indiquent une pollution par les eaux usées domestiques et industrielles.

Sur la base des résultats des analyses effectuées pour les échantillons des eaux d'Ibn Badis, les concentrations en chlorures sont de l'ordre de 149,1 à 223,65 mg/L (*Figure IV.6.b*). Les valeurs enregistrées varient d'un point de prélèvement à l'autre. Selon le *Rodier et al. (2009)* [8], les teneurs en chlorure dans l'eau sont extrêmement variées et principalement liées à la nature des terres traversées.

#### IV.2.1.7. Les sulfates

Les variations des teneurs en sulfates des eaux souterraines durant la période d'étude sont illustrées dans les *figures IV.7.a et b*.

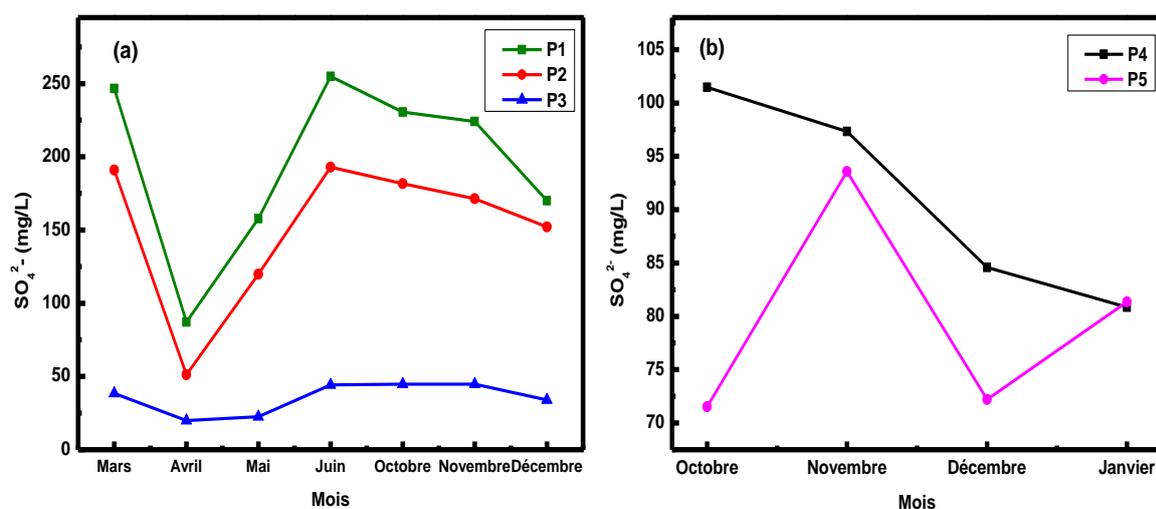


Figure IV.7: variation temporelle des sulfates ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis.

Les concentrations des sulfates dans les sources et les forages d'eau souterraine sont comprises dans les gammes 19,96 - 254 mg/L à Ain Smara et 71,53 - 101,46 mg/L à Ibn Badis avec des variations presque significatives entre chaque point et chaque mois de prélèvement à l'exception du point 3, comme le montre les deux figures en dessus. La concentration la plus faible en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a été observée pendant le mois d'Avril au niveau du point de prélèvement 3, tandis que la concentration la plus élevée est celle du mois de Juin au niveau du point 1. *Adesakin et al. (2020)* [5] ont signalé que les teneurs en sulfates peuvent être attribuées au profil géologique du sol et au constituant minéral de la source de l'échantillon d'eau.

#### IV.2.1.8. Les nitrates

Les *figures IV.8.a et b* illustrent la variation des concentrations des nitrates dans les échantillons des eaux souterraines prélevés.

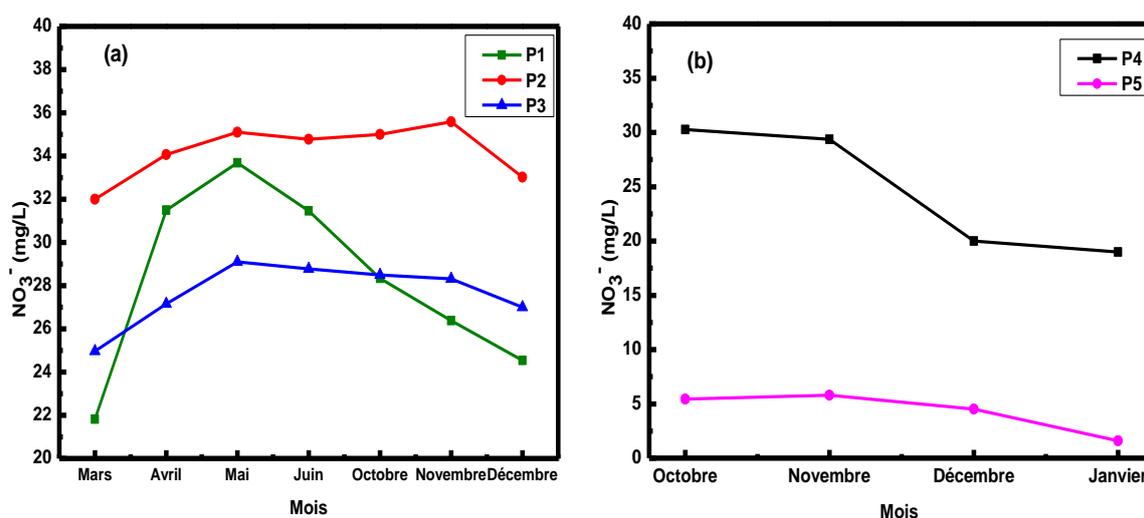


Figure IV.8: variation temporelle des nitrates ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis.

Les nitrates sont présents dans les eaux par décomposition des matières organiques, lessivage des produits azotés ou des engrais dans le sol. À Ain Smara, les concentrations des nitrates étaient comprises entre 21,82 et 35,58 mg/L; les valeurs les plus élevées ont été trouvées dans le deuxième point de prélèvement. Selon la *figure IV.8.a*, on remarque que les teneurs en nitrates augmentent avec les fortes pluies en Avril (saison des pluies dans la wilaya de Constantine) qui lessivent les terrains traversés et accroissent leurs concentrations dans la nappe, jusqu'au mois de Mai (la fin de la saison des pluies et début de la saison sèche) on remarque une légère variation en nitrate entre chaque mois de prélèvement sauf le point 1, une diminution de la concentration a été enregistrée dans la période de la saison sèche. L'augmentation des nitrates durant la période des pluies peut être expliquée par le métabolisme des composés azotés, transformation de l'ammoniaque en nitrate [9] et cela confirme bien la variation de l'ammonium dans le paragraphe ci-dessous. À Ibn Badis, les concentrations des nitrates étaient comprises entre 1,6 et 30,27 mg/L; les faibles concentrations ont été enregistrées dans le point 5 pendant toute la période d'étude avec de légères variations, alors qu'une diminution des ions nitrates a été remarquée au niveau du point 4 durant la période sèche jusqu'au mois de Décembre, une stabilité des concentrations a été enregistrée.

#### IV.2.1.9. Les nitrites

Les variations temporelles des nitrites sont présentées dans les *figures IV.9.a et b*.

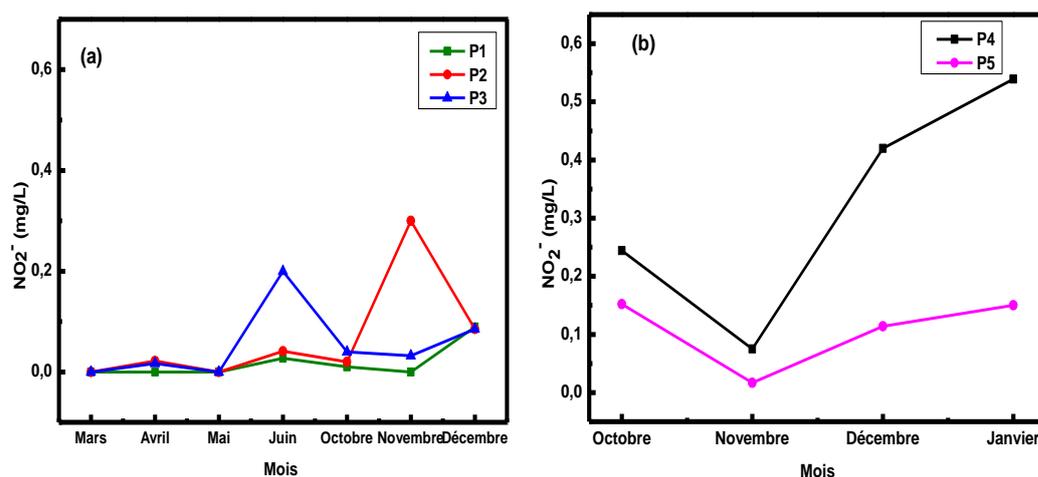


Figure IV.9: variation temporelle des nitrites ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis.

Les nitrites sont très répandus dans l'environnement. Leur présence est due, soit à la réduction des nitrates ou à l'oxydation bactérienne de l'ammoniaque. Les nitrites à Ain Smara sont présentés avec des teneurs très faibles pour les trois sites de prélèvement durant toute la période de surveillance à l'exception des mois de Juin et Novembre pour les points 3 et 2, respectivement. Ces valeurs enregistrées peuvent être due au début de changement saisonnier dans la wilaya de Constantine.

Les nitrites dans la région d'Ibn Badis varient selon le climat de la région ; une diminution des teneurs en nitrites a été enregistrée pendant la saison sèche ensuite une augmentation de la teneur en nitrites au début de la saison des pluies (Novembre). Les plus fortes concentrations des nitrites ont été détectées au niveau du point P4.

#### IV.2.1.10. L'ammonium

Les *figures IV. 10. a et b* représentent la variation des concentrations de l'ammonium dans les échantillons des eaux souterraines prélevés dans les deux régions.

La présence de l'ammonium est un excellent indicateur de la contamination des eaux par des rejets provenant des agglomérations urbaines, des rejets organiques d'origine agricole ou industriel ou par réduction des formes azotées (nitrates et nitrites) [9]. Les concentrations d'ammonium dans les sources souterraines d'Ain Smara étaient comprises entre 0 et 1,39 mg/L, les valeurs les plus faibles ont été détectées au niveau du point 3, tandis que les teneurs les plus élevées ont été mesurées dans les points 1 et 2 avec une légère différence entre eux.

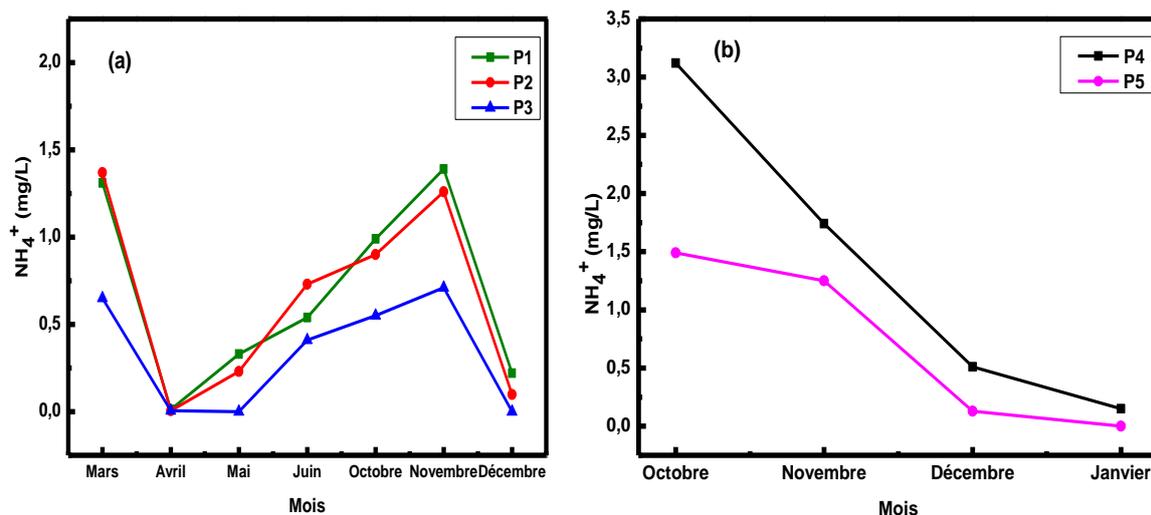


Figure IV.10: variation temporelle d'ammonium ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis.

Les concentrations de l'ammonium dans cette région varient en fonction des saisons : une diminution de la concentration dans la saison des pluies, puis une augmentation dans la saison sèche ensuite une autre diminution au début de la saison des pluies (Novembre). Les variations de l'ammonium sont en parfait accord avec les variations des nitrates (*Figure IV.8.a*), la diminution de l'ammonium se traduit par l'augmentation des nitrates et vice versa. Les teneurs en ammonium dans la région d'Ibn Badis varient dans la gamme 0 et 3,12 mg/L avec une diminution successive pendant toute la période de surveillance.

#### IV.2.1.11. Les phosphates

Les figures *IV.11.a et b* représentent les résultats des phosphates détectés dans les échantillons des eaux prélevés durant cette étude.

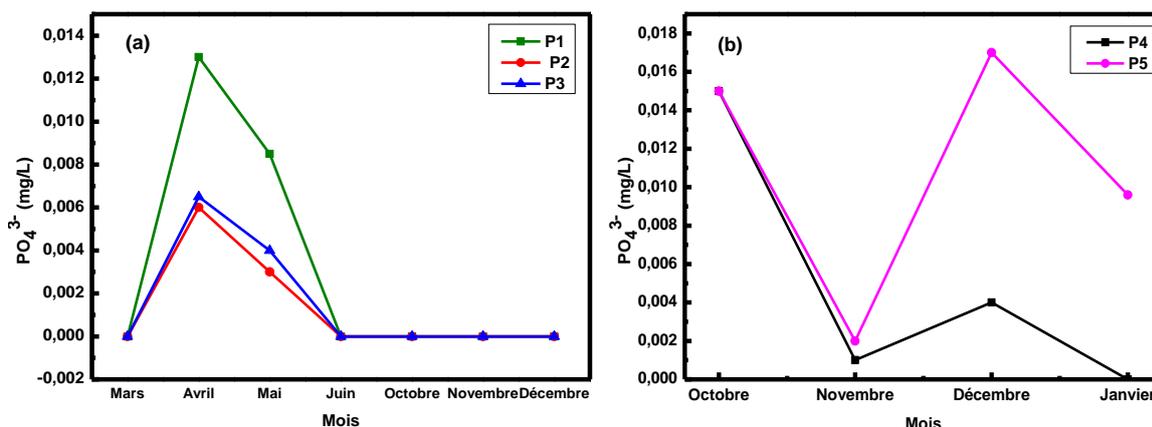


Figure IV.11: variation temporelle des phosphates ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis.

La présence des phosphates dans les eaux est liée généralement à l'utilisation des engrais ou des pesticides chimiques, ou aux rejets urbains. Les valeurs enregistrées de phosphates dans la

région d'Ain Smara sont nulles dans la plupart des mois de surveillance ce qui peut indiquer l'absence de l'utilisation des engrais phosphatés. A l'exception des mois d'Avril et Mai, où on note la présence des phosphates pour les trois points de prélèvement ; cela pourrait être dû aux fortes pluies d'Avril. La teneur en phosphates dans les eaux souterraines de Tebessa (Algérie) n'a pas aussi été détectée par *Rouabhia et al. (2010)* [10].

Les valeurs des phosphates des échantillons d'eau prélevés dans la région d'Ibn Badis varient entre 0 et 0.017; ce paramètre présente une grande variation d'un point à l'autre et d'un mois à l'autre, ce résultat est comparable avec celui obtenu par *Boussaid et al. (2020)* [11].

#### IV.2.1.12. Les métaux lourds

Les variations de quelques métaux lourds (le Fer, le Chrome et le Zinc) ont été représentées dans les *figures IV.12.a et b*, pour les eaux souterraines des deux régions.

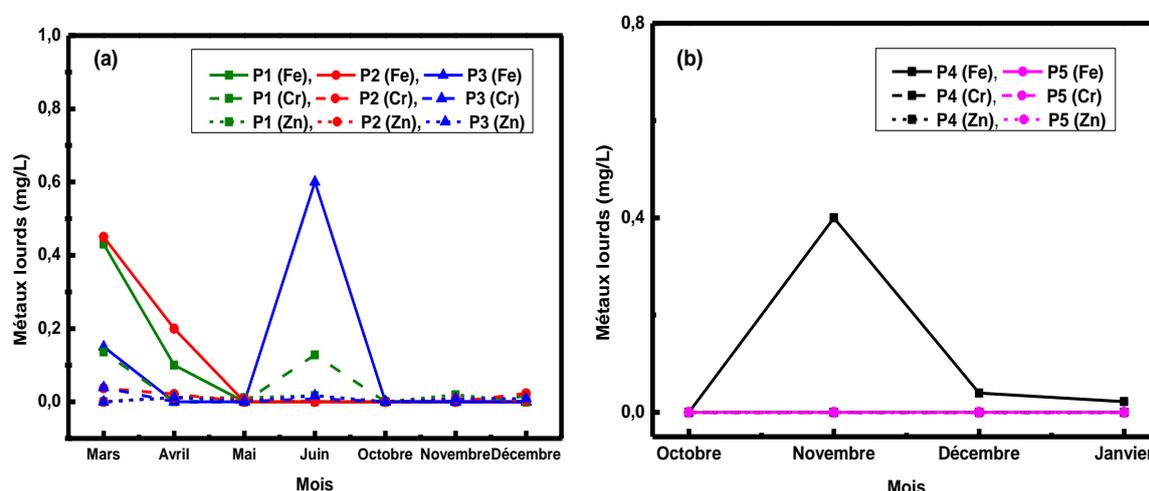


Figure IV.12: variation temporelle des métaux lourds ; a) Ain Smara et b) Ibn Badis.

Concernant la région d'Ain Smara, la teneur la plus forte en Fer a été enregistrée au niveau du point 3 pendant le mois de Juin, ce qui représente le mois de virage saisonnier de la wilaya de Constantine. Pour les autres points, les valeurs de Fer enregistrées sont légèrement faibles et concernent le début de la période d'étude (Mars-Avril) alors qu'aucune trace n'a été détectée dans la suite de la période de surveillance. Pour le Chrome, des traces ont été détectées dans les trois points de prélèvement, mais le point 1 donne une valeur significative au mois de Juin. Le Zinc aussi, présente des valeurs faibles pendant toute la période de contrôle.

Les concentrations des ions métalliques Chrome et Zinc dans la région d'Ibn Badis sont toutes nulles pour les deux points de prélèvement, alors que le Fer est présent dans le point 4 et la valeur la plus élevée a été enregistrée pendant le mois de Novembre. *Belkhiri et al. (2010)* [12]

ont aussi signalé la présence de Fer avec des fortes concentrations dans les eaux souterraines de Ain Azel.

#### IV.2.2. Analyse statistique des données d'analyse

Afin de voir une image d'ensemble des valeurs des différents paramètres physicochimiques de l'eau de consommation humaine dans la wilaya de Constantine, nous avons effectué une analyse statistique globale pour les cinq échantillons d'eau prélevés. Le minimum, le maximum, la moyenne, la médiane, l'écart-type et le coefficient de variance (CV) ont été déterminés dans les bases de données primaires mensuelles considérées comme des réplifications par région. Les analyses statistiques des paramètres physicochimiques des échantillons d'eaux souterraines des deux régions : Ain Smara et Ibn Badis, ont été résumée dans le *tableau IV.1*.

**Tableau IV.1: Analyse statistique des paramètres physicochimiques des eaux souterraines.**

Paramètres		Ain Smara			Ibn Badis	
		P1	P2	P3	P4	P5
Température	Maximum	28,4	24	27	21	22
	Minimum	15,7	16,2	16,5	15	15,5
	Moyenne	19,52857	18,94286	19,28571	16,95	17,425
	Médiane	19,3	18,5	19	15,9	16,1
	Ecart-type	4,30647	2,5579	3,61544	2,77669	3,07287
	CV	0,2205	0,1350	0,1874	0,1638	0,1763
pH	Maximum	7,46	7,81	8,07	7,7	7,49
	Minimum	6,87	7,17	7,46	7,2	7,19
	Moyenne	7,25857	7,58286	7,78714	7,39	7,3775
	Médiane	7,29	7,64	7,79	7,33	7,415
	Ecart-type	0,18641	0,2167	0,23556	0,21556	0,1315
	CV	0,0256	0,0285	0,0302	0,0291	0,0178
Conductivité	Maximum	1412	1167	716	-	-
	Minimum	1102	875	506	-	-
	Moyenne	1229	968,5	567,25	-	-
	Médiane	1201	1167	716	-	-
	Ecart-type	145,680	133,986	99,750	-	-
	CV	0,1185	0,1383	0,1758	-	-

<b>Dureté totale</b>	<b>Maximum</b>	470	442	276	364	340
	<b>Minimum</b>	238	236	226	265	260
	<b>Moyenne</b>	417,714	395,142	253,428	321,25	303,5
	<b>Médiane</b>	456	428	256	328	307
	<b>Ecart-type</b>	85,224	73,80025	15,219	46,313	33,719
	<b>CV</b>	0,2040	0,1867	0,0600	0,1441	0,111
<b>Titre alcalimétrie complet (TAC)</b>	<b>Maximum</b>	453,84	475,8	298,9	345,26	326,96
	<b>Minimum</b>	334,28	347,7	251,32	320,86	296,46
	<b>Moyenne</b>	386,331	388,925	282,062	335,195	312,625
	<b>Médiane</b>	380,64	387,96	292,8	337,33	313,54
	<b>Ecart-type</b>	42,425	42,011	18,669	12,13374	13,45231
	<b>CV</b>	0,1098	0,1080	0,0661	0,0362	0,0430
<b>Chlorures</b>	<b>Maximum</b>	252,05	149,1	134,9	149,1	223,65
	<b>Minimum</b>	198,8	124,25	88,75	134,9	184,6
	<b>Moyenne</b>	223,107	136,807	112,271	145,55	199,6875
	<b>Médiane</b>	223,4	138,45	110,05	149,1	195,25
	<b>Ecart-type</b>	20,843	9,449	15,905	7,1	16,74532
	<b>CV</b>	0,0934	0,0690	0,1416	0,0487	0,0838
<b>Sulfates</b>	<b>Maximum</b>	254,96	192,85	44,8	101,46	93,57
	<b>Minimum</b>	87,1	51,27	19,96	80,85	71,53
	<b>Moyenne</b>	195,867	151,412	35,508	91,06	79,665
	<b>Médiane</b>	224,09	171,3	38,45	90,965	76,78
	<b>Ecart-type</b>	60,549	51,0239	10,56366	9,894	10,297
	<b>CV</b>	0,30914	0,33699	0,2975	0,10866	0,12926
<b>Nitrates</b>	<b>Maximum</b>	33,69	37,27	29,1	30,27	5,8
	<b>Minimum</b>	21,82	33,02	24,97	18,81	1,6
	<b>Moyenne</b>	28,245	34,972	27,877	24,76	4,335
	<b>Médiane</b>	28,34	35	28,32	24,98	4,97
	<b>Ecart-type</b>	4,262	1,312	1,416	5,904	1,902
	<b>CV</b>	0,1509	0,0375	0,0508	0,2384	0,4388
<b>Nitrites</b>	<b>Maximum</b>	0,089	0,3	0,46	0,539	0,152
	<b>Minimum</b>	0	0	0	0,075	0,017
	<b>Moyenne</b>	0,018	0,078	0,116	0,319	0,108
	<b>Médiane</b>	0	0,041	0,032	0,332	0,132
	<b>Ecart-type</b>	0,032	0,105	0,170	0,203	0,063
	<b>CV</b>	1,8260	1,3446	1,4639	0,6357	0,5846

<b>Ammonium</b>	<b>Maximum</b>	1,39	1,37	0,71	3,12	1,49
	<b>Minimum</b>	0,013	0,006	0	0,15	0
	<b>Moyenne</b>	0,684	0,656	0,332	1,38	0,717
	<b>Médiane</b>	0,54	0,73	0,41	1,125	0,69
	<b>Ecart-type</b>	0,547	0,555	0,322	1,344	0,761
	<b>CV</b>	0,7989	0,8467	0,9707	0,9746	1,0615
<b>Phosphates</b>	<b>Maximum</b>	0,013	0,006	0,0065	0,015	0,017
	<b>Minimum</b>	0	0	0	0	0,002
	<b>Moyenne</b>	0,003	0,001	0,001	0,005	0,010
	<b>Médiane</b>	Traces	Traces	Traces	0,0025	0,0123
	<b>Ecart-type</b>	0,005	0,002	0,002	0,006	0,006
	<b>CV</b>	1,7594	1,8358	1,7743	1,3759	0,6152
<b>Fer</b>	<b>Maximum</b>	0,43	0,45	0,6	0,4	0
	<b>Minimum</b>	0	0	0	0	0
	<b>Moyenne</b>	0,075	0,093	0,107	0,115	0
	<b>Médiane</b>	Traces	Traces	Traces	0,031	0
	<b>Ecart-type</b>	0,160	0,174	0,224	0,1903	0
	<b>CV</b>	2,1212	1,8763	2,0944	1,64823	-
<b>Chrome</b>	<b>Maximum</b>	0,136	0,037	0,039	0	0
	<b>Minimum</b>	0	0	0	0	0
	<b>Moyenne</b>	0,039	0,012	0,006	0	0
	<b>Médiane</b>	Traces	0,008	Traces	0	0
	<b>Ecart-type</b>	0,063	0,014	0,014	0	0
	<b>CV</b>	1,5863	1,1449	2,1663	-	-
<b>Zinc</b>	<b>Maximum</b>	0,09	0,25	0,26	0	0
	<b>Minimum</b>	0	0	0	0	0
	<b>Moyenne</b>	0,021	0,040	0,044	0	0
	<b>Médiane</b>	0,012	0,008	0,009	0	0
	<b>Ecart-type</b>	0,031	0,092	0,09542	0	0
	<b>CV</b>	1,4661	2,2885	2,1686	-	-

\*Les concentrations sont en mg/L, T en °C, CE en  $\mu\text{S/cm}$ , la dureté et le TAC en mg de  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ .

L'écart-type est une mesure de la dispersion d'une série statistique autour de sa moyenne. Plus la distribution est dispersée c'est-à-dire moins les valeurs sont concentrées autour de la moyenne, plus l'écart-type sera élevé. Dans notre étude les valeurs de l'écart type dans la plupart

des cas sont inférieures à celles de la moyenne ; ce qui indique que les valeurs des variables ne sont pas très dispersées. Cependant quelques points d'eau à surveiller pour certains éléments présentent des valeurs de l'écart type supérieur à celle de la moyenne. L'écart-type est sensible aux valeurs aberrantes ; l'existence d'une seule de ces valeurs pourrait avoir une grande influence sur les résultats de l'écart-type. Cette affirmation est bien accordée avec les variations des nitrites, phosphates et les métaux lourds dans notre cas où l'on observe des valeurs inattendues qui affectent directement la dispersion des données autour de la moyenne et comme en témoigne le coefficient de variation calculé.

### IV.2.3. Association entre les paramètres physicochimiques (Matrice de corrélation)

La matrice de corrélation est un outil très important pour trouver les dépendances entre deux ou plusieurs éléments. Un coefficient de corrélation élevé ( $r$ ) proche de 1 indique une bonne corrélation entre deux variables, alors que  $r$  proche de zéro reflète qu'il n'y a pas de relation. On considère : une forte corrélation si  $r$  entre deux variables est  $> 0,7$  et une corrélation modérée si  $0,5 < r < 0,7$ .

L'analyse de la matrice de corrélation de Pearson permet de retenir les éléments corrélés deux à deux dans les cinq points de prélèvement. La matrice des coefficients de corrélation a également été traitée à l'aide de Microsoft Office Excel 2019.

#### IV.2.3.1. La région d'Ain Smara

##### ➤ Point 1

Tableau IV.2: matrice de corrélation entre les paramètres physicochimiques dans le point 1.

Point 1	T	pH	CE	Dureté	TAC	Chlorures	Sulfates	Nitrates	Nitrites	Ammonium	Phosphates	Fer	Chrome	Zinc
T	1													
pH	-0,8071584	1												
CE	0,58448117	-0,7976635	1											
Dureté	0,11800393	-0,5321386	0,51126273	1										
TAC	0,12357292	0,22539117	-0,5692752	-0,852086	1									
Chlorures	0,39710249	-0,6584048	0,79964398	0,31447942	0,14215073	1								
Sulfates	0,60210826	-0,1883386	0,13445314	-0,0281897	-0,1352417	-0,3484794	1							
Nitrates	0,31714323	-0,6053451	0,32367098	0,51719726	-0,0034081	0,80754016	-0,4192538	1						
Nitrites	-0,1218676	-0,2007538	0,83745187	0,31665007	-0,6026904	-0,2819199	-0,029804	-0,287987	1					
Ammonium	0,09561813	0,38910298	-0,342312	-0,2610547	0,03291851	-0,5247536	0,76558629	-0,583148	-0,3912959	1				
Phosphates	-0,2998206	0,04892709	-0,1472341	-0,0904204	0,43919123	0,56356847	-0,8848689	0,64001784	-0,363138	-0,662306	1			
Fer	-0,0361794	0,50523947	-0,459176	-0,9868683	0,80354114	-0,3762723	0,1869499	-0,5937023	-0,3011955	0,38261926	-0,0629585	1		
Chrome	0,69917686	-0,3092932	0,26612677	-0,5312138	0,47668515	-0,0463943	0,61240542	-0,3203872	-0,0185263	0,28693128	-0,4180145	0,61311661	1	
Zinc	0,33078017	-0,4613892	0,74282882	0,39020834	-0,0771088	0,56821901	-0,0602687	0,55304203	-0,3664571	-0,0373229	0,25240935	-0,4063339	-0,0554684	1

La conductivité, les sulfates et le chrome sont positivement liés à la température, ce dernier paramètre est considéré comme un catalyseur pour les réactions et qui accélère la dissolution des minéraux constituant l'environnement. Il y a une corrélation positive significative entre la conductivité et chacun des éléments suivants : la dureté ( $r = 0,511$ ), les chlorures ( $r = 0,799$ ), le zinc ( $r = 0,743$ ) et les nitrites ( $r = 0,837$ ). Selon **OMS (2008)** [13], la conductivité électrique indique la présence de contamination inorganique et d'espèces ionisées dans l'eau. Donc, la forte corrélation positive entre les chlorures et la conductivité électrique reflète le fait que les chlorures augmentent la conductivité électrique de l'eau, et donc sa corrosivité. L'ammonium a une corrélation significative avec les sulfates ( $r = 0,765$ ), l'association ammonium/sulfates est attribué à des activités anthropiques souvent identifiées dans les zones urbaines, industrielles et agricoles [14]. Des corrélations modérées positives sont observées entre: nitrates- zinc ( $r = 0,553$ ), dureté- nitrates ( $r = 0,517$ ) et nitrates- phosphates ( $r = 0,640$ ), ce dernier prouve que les eaux usées municipales contiennent une quantité substantielle de phosphore provenant de l'urine humaine et des détergents [15]. La forte corrélation observée entre les chlorures et les nitrates ( $r = 0,807$ ) peut s'expliquer par les rejets domestiques qui contiennent des nutriments à base de sels des chlorures.

### ➤ Point 2

**Tableau IV.3: matrice de corrélation entre les paramètres physicochimiques dans le point 2.**

Point 2	T	pH	CE	Dureté	TAC	Chlorures	Sulfates	Nitrates	Nitrites	Ammonium	Phosphates	Fer	Chrome	Zinc
T	1													
pH	-0,7336326	1												
CE	0,84005	-0,894725	1											
Dureté	0,14343199	-0,5446698	0,58021601	1										
TAC	0,23289795	0,20342581	-0,4518707	-0,8466765	1									
Chlorures	0,02435917	-0,131049	-0,6667607	-0,2780913	0,57633809	1								
Sulfates	0,66257495	-0,1583336	0,39645516	-0,1178449	0,17622626	-0,5571942	1							
Nitrates	0,43009045	0,27154971	0,00896258	-0,3232859	0,43339447	-0,2497235	0,75747415	1						
Nitrites	-0,1118996	0,31201014	0,90639972	0,41687071	-0,5636115	-0,6806184	0,2649357	0,41800073	1					
Ammonium	0,43009045	0,27154971	0,00896258	-0,3232859	0,43339447	-0,2497235	0,75747415	1	0,41800073	1				
Phosphates	-0,4909679	0,06004907	-0,3832698	0,06478701	0,00999784	0,74709322	-0,9628278	-0,6582479	-0,3840559	-0,6582479	1			
Fer	-0,1282176	0,52814631	-0,5890508	-0,9415717	0,89683712	0,48541214	-0,0415138	0,32872973	-0,4224129	0,32872973	0,14763086	1		
Chrome	-0,2319232	0,43566818	-0,4250912	-0,8929349	0,62923643	0,21155804	-0,0653435	0,01052244	-0,4592403	0,01052244	0,05612833	0,82703866	1	
Zinc	-0,6686748	0,31682502	-0,4187824	0,26440826	-0,365744	0,30451327	-0,8332802	-0,4815077	0,22860405	-0,4815077	0,75797956	-0,1273304	-0,1733783	1

Concernant les corrélations entre les différents paramètres étudiés dans le point 2 au niveau de la région d'Ain Smara, l'analyse de matrice montre des corrélations positives entre de nombreux

paramètres physicochimiques. Comme le premier point, la conductivité et les sulfates sont positivement liés à la température, ce dernier paramètre accélère la dissolution des minéraux dans les systèmes aquatiques. La CE montre une corrélation positive modérée avec la dureté ( $r = 0,580$ ) et une forte corrélation avec les nitrites ( $r = 0,906$ ). Cette affinité traduit l'influence qu'à la conductivité sur la minéralisation totale dans les eaux souterraines. De ce fait, la dureté se positionne comme le meilleur indicateur des concentrations des calciums et magnésiums dissouts en solution. Une corrélation significative a été signalée entre les chlorures et les phosphates ( $r = 0,747$ ), les ions chlorures peuvent être liés aux déchets humains qui sont en générale riche en phosphates organiques et des détergents synthétiques cela traduit la corrélation entre ces deux éléments. Les plus fortes corrélations entre sulfates- ammonium ( $r = 0,757$ ), sulfates-nitrates ( $r = 0,757$ ), et nitrates-ammonium ( $r = 1$ ) montrent que les sulfates, le nitrate et l'ammonium ont la même origine. Il a été signalé que la pollution nitrique de l'eau est due aux déchets animaux, et c'est le cas pour ce point de prélèvement où l'on retrouve l'élevage comme activité permanente pour les habitants de ce point de prélèvement.

### ➤ Point 3

Tableau IV.4: matrice de corrélation entre les paramètres physicochimiques dans le point 3.

Point 3	T	pH	CE	Dureté	TAC	Chlorures	Sulfates	Nitrates	Nitrites	Ammonium	Phosphates	Fer	Chrome	Zinc
T	1													
pH	-0,6153185	1												
CE	0,96167701	-0,7553747	1											
Dureté	0,17308604	0,39555697	0,14954009	1										
TAC	0,5229712	0,04777633	0,64539224	-0,0140481	1									
Chlorures	0,27521123	-0,0646587	0,88921468	0,06360888	0,05359767	1								
Sulfates	0,40079133	-0,1634792	0,67002132	0,68936968	-0,2841132	0,50989398	1							
Nitrates	0,25305573	-0,7693455	0,54036493	-0,654153	-0,3092702	0,35054411	0,04000439	1						
Nitrites	0,85148692	-0,5524083	0,9928582	0,24851431	0,11775367	0,3383233	0,5502104	0,40597102	1					
Ammonium	0,21942297	0,22706647	0,21808178	0,73537392	0,02320824	0,60006971	0,83321134	-0,3176568	0,18799411	1				
Phosphates	-0,2987841	0,25786501	-0,5021668	-0,6501295	0,41090583	-0,1477413	-0,9083037	0,01016825	-0,4085051	-0,6697524	1			
Fer	0,9420277	-0,4898242	0,94222806	0,35764355	0,49509032	0,14598828	0,39724447	0,052246	0,82363797	0,21708477	-0,3139438	1		
Chrome	0,16027432	0,39031694	-0,2159004	0,70234136	0,45649151	-0,3130534	0,1997644	-0,8593685	-0,1201743	0,46221987	-0,3035222	0,2866713	1	
Zinc	0,41744286	-0,3959368	0,75563601	-0,0414505	0,07624453	0,12012573	-0,0127386	0,29991518	0,52230491	-0,2568899	0,13505043	0,57857737	-0,3288045	1

On remarque que la température est bien corrélée à la conductivité ( $r = 0,961$ ), au TAC ( $r = 0,522$ ), aux nitrites ( $r = 0,851$ ) et au fer ( $R = 0,942$ ) cela traduit par le fait qu'elle joue un rôle très important dans les réactions chimiques à savoir : la dissolution des minéraux, la complexation des métaux et les équilibres acido-basiques ... On note que la conductivité est corrélée avec le TAC ( $r = 0,645$ ), les chlorures ( $r = 0,889$ ), les sulfates ( $r = 0,670$ ), les nitrates

( $r = 0,540$ ), les nitrites ( $r = 0,992$ ), le fer ( $r = 0,942$ ) et le zinc ( $r = 0,755$ ). La dissolution de ces substances provient soit de roches entourant l'aquifère, soit de la minéralisation de substances organiques d'origines diverses (décharge publique, industries et eaux usées) rejoignant l'aquifère par infiltration. La dureté a une corrélation significative avec les sulfates ( $r = 0,689$ ). L'association dureté/sulfate est due aux montagnes rocheuses qui entourent la source. Les corrélations entre : chlorures-sulfates ( $r = 0,509$ ), chlorures-ammonium ( $r = 0,600$ ), dureté-ammonium ( $r = 0,735$ ), sulfates-ammonium ( $r = 0,833$ ), sulfates-nitrites ( $r = 0,550$ ), nitrites-fer ( $r = 0,823$ ) et nitrites-zinc ( $r = 0,522$ ) peuvent être attribuées aux eaux usées qui sont plus proches de la source.

#### IV.2.3.2. La région d'Ibn Badis

##### ➤ Point 4

Tableau IV.5: matrice de corrélation entre les paramètres physicochimiques dans le point 4.

Point 4	T	pH	Dureté	TAC	Chlorures	Sulfates	Nitrates	Nitrites	Ammonium	Phosphates	Fer
T	1										
pH	0,0484507	1									
Dureté	-0,2157896	0,21903152	1								
TAC	0,72964754	0,7120963	-0,0895538	1							
Chlorures	0,39615532	0,18556208	0,80970357	0,31839601	1						
Sulfates	0,84782141	0,57057674	-0,0487874	0,97658456	0,43593241	1					
Nitrates	0,78759669	0,65028655	0,03169454	0,9839666	0,47197889	0,99346002	1				
Nitrites	-0,4666888	-0,9059906	-0,100053	-0,9399848	-0,3298705	-0,8644844	-0,9094102	1			
Ammonium	0,95672372	0,33698031	-0,1356539	0,89482916	0,43122975	0,96543355	0,9320978	-0,703819	1		
Phosphates	0,93700584	-0,1865531	-0,5031935	0,55047666	0,09690032	0,66790656	0,57893496	-0,232578	0,82780099	1	
Fer	-0,1821793	0,95378387	0,4457647	0,5020157	0,26439644	0,35898553	0,4596422	-0,7668284	0,10693357	-0,4453825	1

Des corrélations positives sont observées entre la température-TAC ( $r = 0,729$ ), T-sulfates ( $r = 0,847$ ), T-nitrates ( $r = 0,787$ ), T- ammonium ( $r = 0,956$ ) et T-phosphates ( $r = 0,937$ ) ainsi que des corrélations significatives entre le pH-TAC ( $r = 0,712$ ), pH-sulfates ( $r = 0,570$ ), pH-nitrates ( $r = 0,650$ ) et pH-fer ( $r = 0,953$ ). Ces corrélations montrent que ces deux facteurs (température et pH) participent dans la majorité des réactions chimiques. La forte corrélation des paramètres des nutriments tels que: les nitrates, l'ammonium et le phosphates avec le pH et la température peut être expliquée par les phénomènes de nitrification et de volatilisation [16]. Les éléments de pollution sont fortement liés à savoir : nitrates-ammonium ( $r = 0,932$ ), sulfates-ammonium ( $r = 0,965$ ), nitrates-phosphates ( $r = 0,578$ ), sulfates-phosphates ( $r = 0,667$ ) et ammonium-phosphates ( $r = 0,827$ ), cette association importante peut être attribuée au fumier ou aux engrais

chimiques à base de nitrates d'ammonium, sulfate d'ammonium et d'ammonium sulfo-phosphate utilisés dans la fertilisation des terres agricoles voisines.

#### ➤ Point 5

On remarque que la température est bien corrélée à la dureté ( $r = 0,757$ ), aux chlorures ( $r = 0,912$ ) et à l'ammonium ( $r = 0,758$ ), cela peut être expliqué par la dissociation des minéraux constituant la nappe des eaux souterraines sous l'effet de la température qui favorise la transformation de l'ammonium par les phénomènes de la volatilisation. On constate également que la dureté est corrélée avec le TAC ( $r = 0,550$ ) et les chlorures ( $r = 0,553$ ) ; ce qui témoigne probablement d'une même origine liée à la nature du réservoir et les échanges d'ions dans le système aquifère souterrain.

**Tableau IV.6: matrice de corrélation entre les paramètres physicochimiques dans le point 5.**

Point 5	T	pH	Dureté	TAC	Chlorures	Sulfates	Nitrates	Nitrites	Ammonium	Phosphates
T	1									
pH	-0,9311391	1								
Dureté	0,75744955	-0,8288171	1							
TAC	0,45917956	-0,2270181	0,55091345	1						
Chlorures	0,91240399	-0,9068576	0,53336104	0,0688946	1					
Sulfates	-0,4487775	0,38788978	0,18459329	0,36952337	-0,7328673	1				
Nitrates	0,48404965	-0,1708997	0,34147089	0,93767912	0,16215177	0,09394316	1			
Nitrites	0,34960634	-0,5101661	-0,0036706	-0,6678727	0,69645235	-0,8167383	-0,5508387	1		
Ammonium	0,75830754	-0,621129	0,83528079	0,90108777	0,42517517	0,18231105	0,80190969	-0,3328058	1	
Phosphates	0,33111248	-0,2475849	-0,3240027	-0,4043492	0,62697924	-0,9887663	-0,102583	0,76360472	-0,2755967	1

Les bonnes corrélations chlorures-nitrites ( $r = 0,696$ ), chlorures-phosphates ( $r = 0,626$ ), nitrates-ammonium ( $r = 0,801$ ) et nitrites-phosphates ( $r = 0,763$ ) montrent que les chlorures, les nitrates, les nitrites, l'ammonium et les phosphates ont la même origine. Ils proviennent probablement des engrais ou probablement au lixiviat généré par le centre d'enfouissement technique qui est à quelques mètres du forage. La forte corrélation entre le TAC-ammonium ( $r = 0,901$ ) et TAC-nitrates ( $r = 0,937$ ) peut être liée aux terres traversées et à la décomposition de la matière organique d'origines diverses (décharge publique, déchets des animaux, fumier ou engrais).

#### IV.2.4. Discussion de la potabilité des eaux étudiées

Les discussions des paramètres physiques, chimiques, indésirables et les teneurs en métaux lourds des échantillons d'eau prélevés dans les cinq différents points d'eau souterraine (sources et forages) de la Wilayat de Constantine pendant la période d'étude sont présentées dans les paragraphes suivants. La qualité de l'eau observée au cours de cette étude a été comparée aux

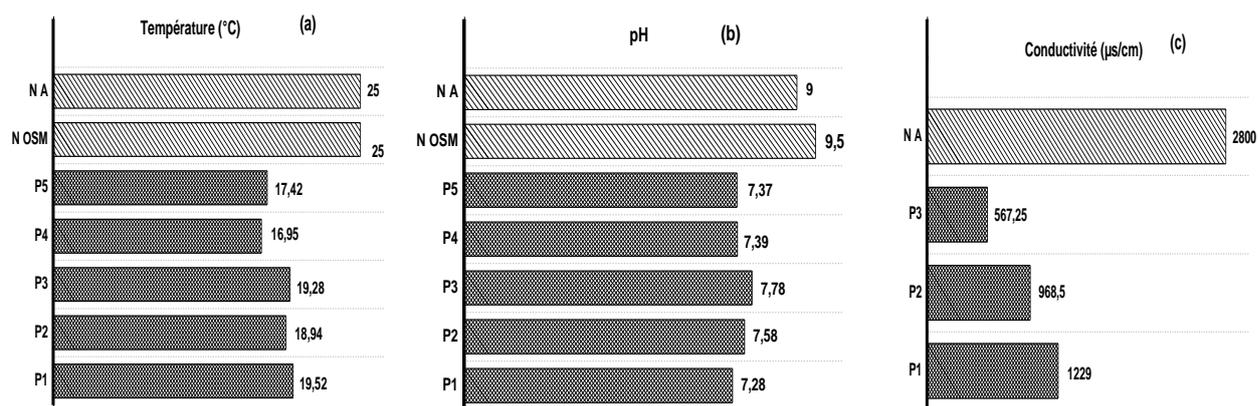
normes établi par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) [17] et celles présentées dans le Journal Officiel de la République Algérienne (JORA) [18].

#### IV.2.4.1. Paramètres physiques et chimiques

La température de l'eau est l'un des principaux paramètres de qualité pour le suivi des eaux destinées à la consommation humaine. Elle influence en particulier la vitesse des réactions chimiques et la solubilité des sels et des gaz. Les températures moyennes de l'eau observée au cours de la période d'étude pour les cinq points d'eaux choisis (**Figure IV.13. a**) se situent dans la limite standard autorisée par l'OMS et le JORA qui est de 25°C.

L'importance de l'étude du pH de l'eau est évidente dans la manière dont il affecte les réactions chimiques et les activités biologiques qui ne se produisent que dans une plage étroite [5]. Dans notre étude, la plage du pH moyen des eaux souterraines se situe dans l'intervalle de valeurs de pH recommandé par l'OMS (6,5-9,5) et le JORA (6,5-9), les valeurs du pH enregistrées sont légèrement supérieures à 7 ; ce qui reflète une tendance neutre à légèrement alcaline (**Figure IV.13. b**). Selon **Rodier et al. (2009)** [8], la tendance alcaline peut être attribuée à la présence des carbonates et des bicarbonates qui tamponnent les systèmes aquatiques, cette affirmation est bien argumentée par la forte corrélation entre le pH et le TAC ( $r = 0,712$ ) dans le point 4. Une eau légèrement alcaline inhibe la toxicité des métaux lourds sous forme de précipités de bicarbonates ou de carbonates, rendant ces métaux lourds indisponibles. Cela est en parfait accord avec l'étude des matrices de corrélations où l'on trouve de bonnes corrélations entre le TAC-Fer et TAC-Cr dans la majorité des points d'eau étudiés.

La conductivité électrique est fonction de la température, elle mesure le degré d'ion dans l'eau qui affecte grandement le goût et a donc un impact significatif sur l'acceptation de l'eau. Les valeurs moyennes de la conductivité enregistrées dans les cinq points d'eaux étaient dans la limite autorisée par le Journal Officiel de la République Algérienne et qui est estimé par 2800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (**Figure IV.13. c**). Selon le **tableau I.2** dans la partie bibliographique, une eau de conductivité compris entre 750 à 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  est considérée comme une eau médiocre mais utilisable.



**Figure IV.13: Résultats des analyses des paramètres physiques des eaux souterraines.**

La dureté est un paramètre important pour le contrôle de la qualité des eaux. Elle dépend de la présence d'un dépôt de sels de calcium et de magnésium dans l'eau. Les concentrations moyennes observées de la dureté totale dans les cinq points d'eau souterraines se situent dans la limite maximale autorisée par le JORA pour les eaux potables qui est de 500 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ . Alors que ces valeurs dépassent le seuil établi par l'OMS qui est de 200 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  (**Figure IV.14.a**). Sur la base de la classification de **tableau I.3** dans la partie bibliographique, la dureté des cinq points étudiés (41,8- 39,5- 25,3- 32,1- 30,4 °F, respectivement) montre que ce sont des eaux très dures. L'eau dure ne présente pas de risque pour la santé, mais c'est une nuisance lorsqu'elle est utilisée dans les activités ménagères. De plus, les personnes souffrant de maladies rénales doivent éviter ces eaux très dures. Les principales causes de la forte dureté enregistrée dans les cinq points d'eau peuvent être expliquées par la présence de différents source de pollution tels que: les rejets urbains des agglomérations voisines et la composition du sol des sites d'échantillonnage (points 1, 2 et 3), l'absence de moulage de la paroi des forages et la présence des produits chimiques comme la chaux et les engrais azotés utilisés par les agriculteurs (points 4 et 5).

Les concentrations de TAC enregistrées à partir des cinq points d'eau se situent dans la limite recommandée par le JORA de 500 mg/L (**Figure IV.14.b**). **Dhameja et al. (2012)** [19] en indiquant que la principale source d'alcalinité naturelle est la géologie du bassin versant ainsi que le ruissellement anthropique. Les faibles quantités de carbonate, de bicarbonate et d'hydroxyde dans ces derniers provoquent la faible teneur de TAC dans les systèmes aquatiques.

Les ions chlorures peuvent dégrader la qualité des eaux de consommation lorsque leurs concentrations sont supérieures aux normes établies. Les valeurs moyennes des chlorures enregistrées à partir des échantillons d'eau souterraines des cinq points sont dans les limites

fixées par le JORA pour l'eau potable qui est de 500 mg/L (*Figure IV.14. c*). *Matini et al. (2009)* [20] ont noté que les ions chlorures peuvent être liés à la décomposition de la matière organique végétale associée au phénomène de pluviollessivage et aux rejets humains. Dans notre étude, bien qu'il y ait eu des corrélations entre les éléments des polluants (nitrates, nitrites, ammonium et phosphates) provenant des déchets municipaux, effluents urbains, les engrais et les chlorures dans la plupart des points étudiés, mais le niveau n'était pas élevé, suffisamment pour pouvoir augmenter de manière significative les concentrations des chlorures au-delà de la limite.

La présence naturelle des sulfates dans les eaux souterraines peut être attribuée à la nature géologique du sol (la dissolution des sulfures) et au constituant minéral de la source de l'échantillon d'eau. Cette étude a révélé de faibles valeurs moyennes des sulfates dans les cinq points d'eau souterraine, ils sont nettement inférieurs à la limite autorisée par l'OMS et le JORA pour l'eau potable qui est de 400 et 500 mg/L respectivement (*Figure IV.14. d*). La faible concentration des sulfates pourrait être due au faible effet des d'activités anthropiques pour augmenter considérablement la concentration des sulfates au-delà de la limite.

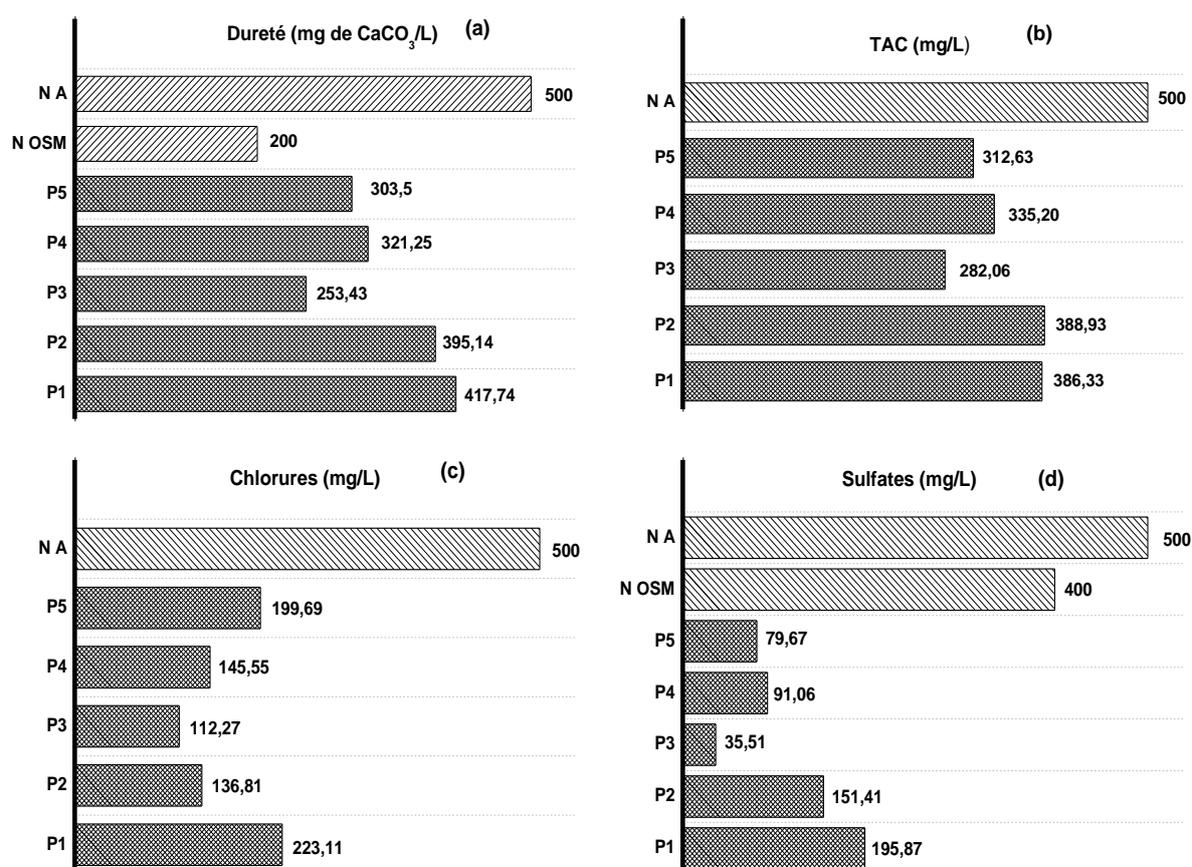


Figure IV.14: Résultats des analyses des paramètres chimiques des eaux souterraines.

#### IV.2.4.2. Les substances de pollution indésirables

Les nitrates sont des polluants communs des eaux souterraines, ils sont généralement issus des eaux usées domestiques, de l'agriculture (utilisation des engrais) et des fumures animales [21]. Les concentrations moyennes des nitrates enregistrées dans les cinq points d'eau sont inférieures à la limite standard de l'OMS et du JORA pour l'eau potable fixée à 50 mg/L (*Figure IV.15.a*). D'autre part, les valeurs enregistrées peuvent être considérées comme des valeurs significatives pour une eau destinée à la consommation humaine. Du point de vue de la santé, on sait que les nitrates ne sont pas dangereux, mais ces eaux peuvent engendrer des menaces lorsqu'ils sont consommés en grandes quantités par une accumulation des ions nitrates dans les organes vivants qui les transforment en nitrites.

Les nitrites sont inférieurs au seuil établi par le Journal Officiel de la République Algérienne et l'OMS qui est de 0,2 mg/L à l'exception du point 4, la teneur en nitrites (0,319 mg/L) dépasse la norme recommandée (*Figure IV.15.b*). Ces eaux ne doivent pas être destinées à la consommation humaine et doivent être abandonnées afin de prévenir d'éventuels risques de maladies. *Lagnika et al. (2014)* [22] ont signalé que la pollution nitrique de l'eau est due aux déchets animaux, au fumier ou aux engrais chimiques utilisés pour la fertilisation des terres agricoles voisines. La zone de prélèvement d'eau (point 4) étant une zone agricole, donc la présence des nitrites serait due aux activités agricoles utilisatrices des engrais chimiques.

La présence de l'ammonium dans l'eau constitue un bon indicateur de la pollution organique par les microorganismes, y compris la pollution fécale qui en général provient des effluents urbains et animaux. Le profil de l'ammonium des eaux analysées montre que les concentrations sont supérieures à la norme algérienne de 0,5 mg/L dans les cinq points de prélèvement (*Figure IV.15.c*), ce qui indique une mauvaise oxygénation de l'eau, qui entraîne la non-oxydation de l'azote. Cette dernière est très difficile à interpréter en raison de l'instabilité des réactions de nitrification/dénitrification/ammonification qui dépendent de la disponibilité de l'oxygène dissous. La présence de l'ammonium dans nos échantillons peut être due aux rejets urbains des agglomérations voisines (point 1), de la matière organique azotée présente dans les déchets des ovins et des bovins (point 2), du rejet des eaux usées (point 3), des activités agricoles utilisatrices d'engrais chimiques à base d'ammonium comme le nitrate d'ammonium et le sulfate d'ammonium (point 4) de l'infiltration du lixiviat générée par le centre d'enfouissement technique d'Ibn Badis dans les sols qui entourent le site de prélèvement (point 5).

Les teneurs moyennes en phosphates des eaux souterraines sont conformes à la limite recommandée par le Journal Officiel de la République Algérienne pour l'eau potable qui est de

0,4 mg/L dans les cinq points de prélèvements (*Figure IV.15.d*). Les études précédentes ont montré que la présence des phosphates dans les eaux est liée aux caractéristiques des terres traversées, aux activités agricoles utilisant des engrais/pesticides chimiques et à l'élevage à grande échelle [23].

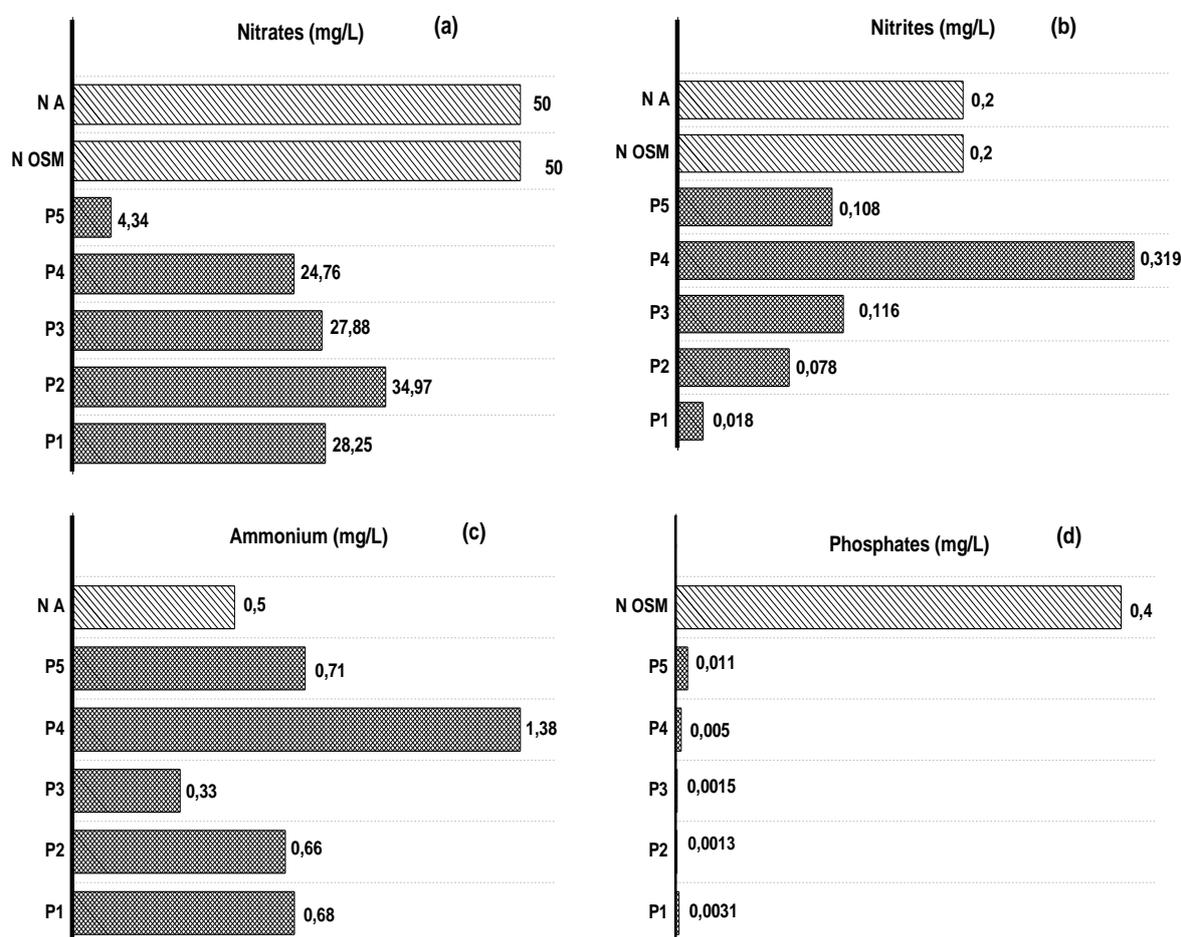


Figure IV.15: Résultats des analyses des paramètres indésirables des eaux souterraines.

#### IV.2.4.3. Les métaux lourds

Les variations des métaux lourds tels que le fer, le chrome et le zinc par rapport aux normes algériennes et OMS sont représentées dans les *figures IV.16.a, IV.16.b et IV.16.c* respectivement.

Le fer se trouve naturellement dans la couche aquifère mais les concentrations dans les eaux peuvent augmenter du fait des activités humaines. De ce fait, les valeurs moyennes de fer enregistrées pour les eaux souterraines sont sous forme de traces à l'exception du point 5, aucune trace n'a été détectée. Les valeurs trouvées sont conformes aux normes Algériennes et OMS (0.3 mg/L et 0.2 mg/L respectivement), ce qui confirme la faible contamination

métallique provenant de l'activité humaine autour des points de prélèvement et surtout le point 5, où nous avons déjà signalé que le point est à 500 m du CET (décharge publique de la wilaya de Constantine).

Concernant le chrome, les valeurs enregistrées pour les trois premiers points sont conformes à la limite recommandée par OMS et le JORA pour les eaux potables qui est de 0,05 mg/L, alors que des valeurs nulles ont été enregistrées pour les deux autres points. Ces résultats confirment à nouveau la non contamination métallique des eaux souterraines étudiées.

Pour l'eau destinée à la consommation humaine l'OMS recommande comme valeur limite pour le zinc 3 mg/L, la réglementation Algérienne fixe comme valeur limite 5 mg/L. Pour les eaux étudiées la teneur en zinc est nulle (points 4 et 5) et sous forme de traces pour les trois premiers points, ce qui répond aux normes (OMS et Algériennes).

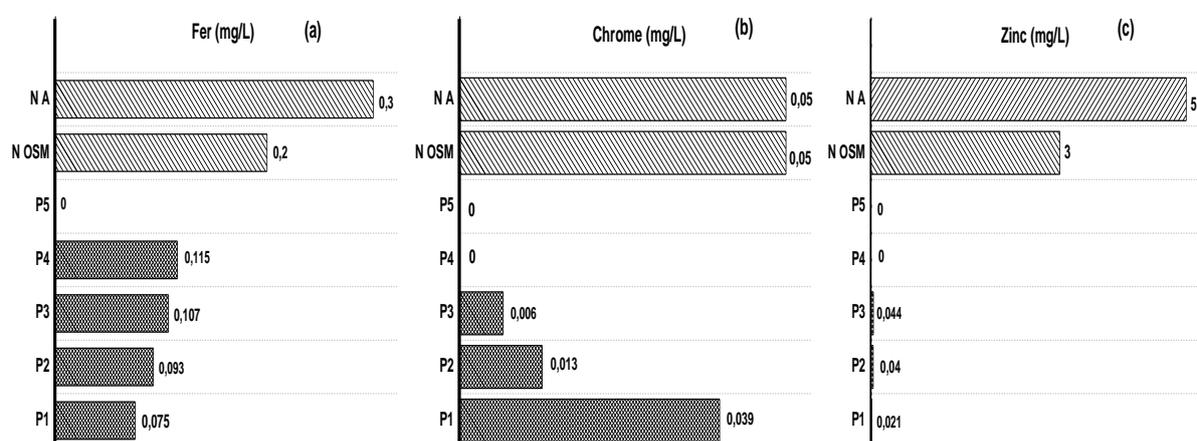


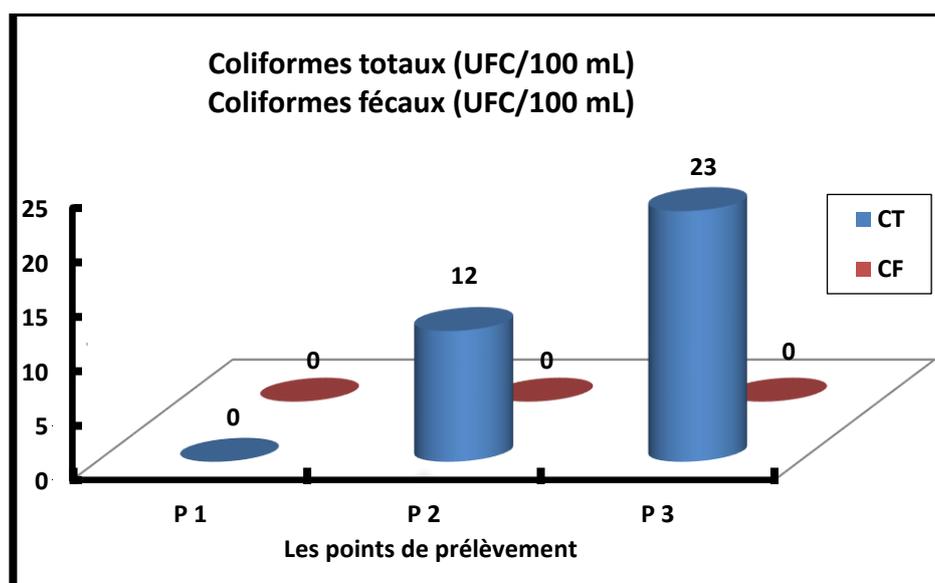
Figure IV.16: Les résultats des analyses des paramètres toxiques des eaux souterraines.

### IV.3. Analyses bactériologiques

De même pour les analyses physicochimiques, l'analyse bactériologique est très importante pour le contrôle de la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Les organismes pathogènes sont très nombreux et très variés, ils sont très difficiles à identifier grâce à la courte durée de vie. A cet effet, il faut d'abord rechercher des germes qui sont toujours présents en grand nombre dans les matières fécales humaines et des animaux à sang chaud et qui sont faciles à conserver dans l'environnement extérieur à savoirs : les Coliformes totaux, les Coliformes fécaux, l'Escherichia coli, les Streptocoques fécaux et les Clostridium sulfito-réducteurs.

#### IV.3.1. Recherche et dénombrement des coliformes totaux et fécaux

Les résultats de l'analyse des coliformes totaux et fécaux concernant les trois points d'eaux souterraines de la région d'Ain Smara sont représentés graphiquement dans la *figure IV.17*.



**Figure IV.17: résultats de dénombrement des CT et CF.**

Le dénombrement des coliformes totaux et fécaux est la procédure bactériologique la plus largement utilisée pour évaluer la qualité de l'eau, car ils sont utilisés comme indicateurs de la qualité microbienne de l'eau. Les coliformes totaux sont d'origine animale et humaine et les coliformes fécaux ou coliformes thermotolérants, sont un sous-groupe des coliformes totaux. La présence de ces deux germes bactériens dans les eaux indique une contamination récente par des matières fécales [24]. La présence des coliformes totaux dans les eaux souterraines étudiées était comprise entre 0 et 23 UFC/100 mL, comme le montre les histogrammes en bleu dans la *figure IV.17*. La faible valeur a été enregistrée pour le premier point de prélèvement (P1) de 0 UFC/100 mL, alors que les valeurs les plus élevées ont été enregistrés dans les points 2 et 3, de 12 et 23 UFC/100 mL respectivement. Ces valeurs dépassent les normes algériennes et celles de l'OMS qui exigent que le nombre de coliformes totaux soit inférieur à 10 UFC/100 mL dans les eaux potables. L'examen des histogrammes en rouge illustrés dans la *figure IV.17* montrent que les eaux des trois points étudiés sont dépourvues des coliformes fécaux et cela est bien conformes à la norme de potabilité (0 UFC/100 mL).

### **IV.3.2. Recherche et dénombrement d'Escherichia coli et les streptocoques fécaux**

Les prévalences d'E. coli et les streptocoques fécaux qui ont été déterminées pour chaque point d'eau analysée sont présentées dans la *figure IV.18*.

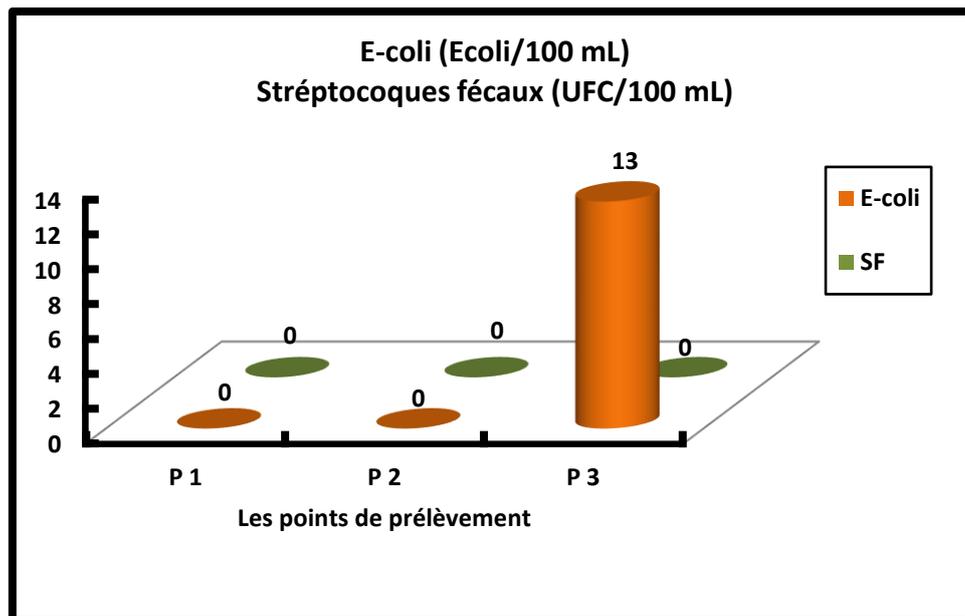


Figure IV.18: résultats de dénombrements des E. coli et SF.

Dans notre étude, le dénombrement des germes d'Escherichia coli montre une dépourvue de ces germes de contamination fécale dans les points 1 et 2, alors qu'ils sont présents dans le point 3 (13 E. coli/mL). Le dénombrement d'E.coli dans ce point d'eau indique la présence des matières fécales. D'après nos prospections dans les points de prélèvement des eaux contrôlées, cette contamination serait due au rejet des eaux usées qui entourent le site de prélèvement. Des valeurs nulles de streptocoques fécaux ont été enregistrées pour les trois points d'eau. Elles sont conformes aux normes locales et OMS qui exigent l'absence totale de ce germe dans les eaux destinées à la consommation humaine.

### IV.3.3. Les Clostridium sulfito-réducteurs

Les clostridium sulfito-réducteurs sont des germes capables de sporuler et de se maintenir longtemps dans l'eau. Dans notre étude, aucun dénombrement n'a été enregistré dans le point 1 alors que des nombres indécomposables ont été observés dans les points 2 et 3, ces deux points contiennent le plus grand nombre de germes clostridium sulfito-réducteurs. Selon *Benyahya et al. (2014)* [25], la présence de ces germes dans une eau naturelle indique une contamination fécale ancienne en raison de leur aptitude d'être plus persistants en milieu aquatique. La présence de ces germes dans nos échantillons pourrait être issue des fèces humaines, du bétail et des animaux, des rejets d'eaux usées, des eaux urbaines et d'autres environnements. Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats de l'analyse physicochimique, où nous avons trouvé certains des paramètres de pollution à des valeurs significatives tels que: les nitrates et l'ammonium qui sont de la même origine de la pollution bactériologique.

#### IV.4. Caractérisation physicochimique des lixiviats du CET

Les points d'eau collectés dans la région d'Ibn Badis (P4 et P5) sont plus proches du centre d'enfouissement technique de Constantine (CET) (3 Km et 500 m respectivement). L'un des problèmes du centre est la création d'effluents liquides appelés lixiviat ou généralement appelés "jus de décharge". Le mouvement de ce dernier a des effets secondaires sur l'environnement : contamination des sols, des eaux souterraines et des eaux de surface, ce qui constitue un risque pour l'environnement si ces lixiviats ne sont pas correctement collectés, traités et éliminés en toute sécurité, car ils peuvent s'infiltrer dans le sol et atteindre les aquifères souterrains qui s'écoulent à faible profondeur sous un sol modérément perméable. A cet effet, la qualité du lixiviat du CET a été analysée afin de voir son impact sur la qualité des eaux souterraines que nous avons choisi dans notre étude (point 4 et 5). Le *tableau IV.7* présente les résultats physicochimiques du lixiviat.

**Tableau IV.7: analyse physicochimique du lixiviat de CET.**

Paramètres	Valeurs	Unité
<b>Temperature</b>	22	°C
<b>pH</b>	8.81	-
<b>Nitrates</b>	63.8	mg/L
<b>Nitrites</b>	2.57	mg/L
<b>Ammonium</b>	3.303	mg/L
<b>Phosphates</b>	2.083	mg/L
<b>Sulfates</b>	1941	mg/L

Le lixiviat échantillonné a une teinte caramel et une odeur fécale qui montre l'impact des déchets solides sur sa nature. La valeur du pH enregistrée est de 8,81, ce qui indique la nature basique du lixiviat de la décharge. Ce caractère basique est conforme à celui obtenu par *Mokhtaria et al. (2007)* [26] sur la décharge publique de la ville de Tiaret. En Algérie, des normes n'ont pas encore été établies pour les lixiviats des décharges, mais nous nous référons aux normes actuelles des rejets d'effluents liquides industriels.

Le *tableau IV.7* montre que les valeurs des sulfates et des nitrates sont très élevées (1941 et 63,8 mg/L respectivement). Les résultats de la présente étude sont conformes à ceux de *Chofqi*

*et al. (2004)* [27] qui ont constaté que les sulfates et les nitrates dans les lixiviats de la décharge présentaient des concentrations élevées avec des valeurs de (1150 mg/L et 290 mg/L respectivement) d'une part, et d'autre part, ils ont montré que les valeurs maximales de sulfates sont enregistrées pendant la période hivernale, ce qui correspond au résultat obtenu. La teneur en  $\text{NO}_2^-$  du lixiviat est moyenne avec une teneur de 2,57 mg/L. Les phosphates et l'ammonium (2,083 mg/L, 3,303 mg/L respectivement) n'ont pas de valeurs significatives mettant en cause la qualité des eaux du lixiviat, ce qui montre également que les ions ammonium ont été oxydés. L'examen des résultats présentés dans le **tableau IV.8** montre clairement l'importance de l'accumulation métallique dans les lixiviats.

**Tableau IV.8: analyse des métaux lourds de lixiviat de CET.**

Paramètres	Valeurs	Unité
<b>Fer</b>	3412.2	µg/L
<b>Chrome</b>	2217.9	µg/L
<b>Manganèse</b>	2013.5	µg/L
<b>Zinc</b>	821.8	µg/L
<b>Cuivre</b>	1	µg/L
<b>Cadmium</b>	NM	-
<b>Plomb</b>	NM	-
<b>Nickel</b>	NM	-

\*NM : non mesurée

Le fer est le métal le plus abondant (3412,2 µg/L), il dépasse les normes algériennes pour les rejets (3000 µg/L). Ceci est vraisemblablement dû au fait que la décharge reçoit des déchets renfermant du fer, surtout les déchets industriels provenant des zones industrielles de Constantine. Le manganèse et le chrome présentent aussi des teneurs élevées, qui sont respectivement de 2013,5 et 2217,9 µg/L, elles sont importantes et dépassent les normes recommandées (1000 et 500 µg/L). En ce qui concerne les autres métaux, le zinc présente une valeur relativement importante (821.8 µg/L) mais qui reste inférieure à la norme algérienne fixée à 3000 µg/L, le cuivre représente une faible teneur qui est de 1 µg/L. Les concentrations en plomb, cadmium et en nickel des lixiviats sont inférieures à la limite de détection de l'appareil.

#### **IV.5. Discussion de l'effet du lixiviat sur les eaux souterraines**

La caractérisation des lixiviats générés par la décharge de Constantine a montré qu'il s'agit de lixiviats porteur d'une grande partie de la pollution minérale et métallique. La valeur du pH trouvée indique le caractère basique des lixiviats. La pollution minérale se traduit par des valeurs élevées en :  $\text{NO}_3^-$  (63,8 mg/L),  $\text{SO}_4^{2-}$  (1941 mg/L) et  $\text{PO}_4^{3-}$  (2,083 mg/L). L'analyse de la composition des métaux lourds a révélé la charge métallique importante de ces effluents, dont le fer est le métal prédominant, le chrome, le manganèse et le zinc ont également des teneurs importantes, ce qui indique l'importance des charges minérales et métalliques décrites ci-dessus. Les résultats de l'analyse physicochimique des eaux souterraines étudiées précédemment (points 4 et 5) ont montré que le pH et la température peuvent être considérés comme admissibles. Pour les autres paramètres tels que : les nitrates, les phosphates, les chlorures et les sulfates, ces eaux sont également dans les normes. Les nitrites dépassent les limites dans le point 4, mais restent en dessous des limites admissibles dans le point 5, l'ammonium dépasse les normes pour les deux points de prélèvement (points 4 et 5) (*Figure IV. 15.c*). Les résultats des analyses des métaux lourds peuvent être considérés comme admissibles et n'ont pas d'effet sur la qualité de la nappe phréatique pour les deux points étudiés, ce qui indique que les eaux souterraines à proximité de la décharge n'étaient pas gravement contaminées par les métaux lourds.

#### IV.6. Conclusion

Cette étude est portée essentiellement sur l'évaluation de la qualité de quelques points d'eau de consommation dans la wilaya de Constantine. Les résultats obtenus ont montré que :

- Le pH de ces eaux est correct, les températures et les conductivités sont acceptables.
- La teneur en dureté est supérieure à la norme OMS, mais reste inférieure à la norme locale.
- Les teneurs en TAC sont relativement élevées mais conformes aux limites recommandées, celles en chlorures et en sulfates sont normales.
- Concernant les paramètres nitriques, la teneur des nitrates est légèrement élevée mais ne dépasse pas les normes pour les cinq points, alors que les nitrites dépassent les normes dans le point 4. Les concentrations en ammonium enregistrées sont très élevées et dépassent les normes de potabilité dans les sites de prélèvement choisis.
- Sur le plan des paramètres toxiques, les valeurs mesurées sont très faibles par rapport aux valeurs maximales admissibles.
- L'analyse bactériologique pour les trois premiers points d'eau indique une pollution bactérienne dans les points 2 et 3, alors que pour le point 1 aucune pollution n'a été détectée.

Nous pouvons résumer notre analyse en disant que les eaux de la région d'Ain Smara (points 1, 2 et 3) ne sont pas adaptées pour la consommation humaine, ces eaux sont très dures, polluées par l'ammonium et ont des teneurs élevées en nitrates, de plus une pollution bactérienne a été trouvée (sauf dans le point 1).

Les eaux de la région d'Ibn Badis (points 4 et 5) sont aussi très dures et polluées par l'ammonium, donc leur consommation est déconseillée.

L'analyse de lixiviat généré par le CET a montré une forte pollution minérale et métallique. Heureusement nous avons trouvé que les eaux souterraines de la région d'Ibn Badis (points 4 et 5) à proximité de la décharge n'étaient pas gravement contaminées. Mais en raison de la croissance démographique et au fil du temps, ce lixiviat très polluant est susceptible de contaminer les eaux souterraines par infiltration. Cette conclusion nous pousse donc à rechercher des stratégies simples et faciles pour traiter efficacement les lixiviats avant leur rejet dans l'environnement.

## Références bibliographiques

1. Mostafa, A.H., et al., *Microbiological and physicochemical evaluation of groundwater in Egypt*. International Journal of Environment and Sustainability, 2014. **2**(2).
2. Ekhaïse, F. and C. Anyasi, *Influence of breweries effluent discharge on the microbiological and physicochemical quality of Ikpoba River, Nigeria*. African Journal of Biotechnology, 2005. **4**(10).
3. Belkhiri, L., et al., *Application of multivariate statistical methods and inverse geochemical modeling for characterization of groundwater—a case study: Ain Azel plain (Algeria)*. Geoderma, 2010. **159**(3-4): p. 390-398.
4. Belkhiri, L., A. Tiri, and L. Mouni, *Assessment of Heavy Metals Contamination in Groundwater: A Case Study of the South of Setif Area, East Algeria*. Achievements and Challenges of Integrated River Basin Management, 2018: p. 17-31.
5. Adesakin, T.A., et al., *Assessment of bacteriological quality and physico-chemical parameters of domestic water sources in Samaru community, Zaria, Northwest Nigeria*. Heliyon, 2020. **6**(8): p. e04773.
6. Belghiti, M., et al., *Etude de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux souterraines de la nappe plio-quadernaire dans la région de Meknès (Maroc)*. LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782, 2013(14).
7. De Villers, J., M. Squilbin, and C. Yourassowsky, *Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface: cadre général*. Fiche, 2005. **2**: p. 158-162.
8. Rodier, J. and B. Legube, *L'analyse de l'eau* 2009: Dunod.
9. TABET, M., *Etude physico-chimique et microbiologique des eaux usées et évaluation du traitement d'épuration*, 2014.
10. Rouabhia, A., F. Baali, and C. Fehdi, *Impact of agricultural activity and lithology on groundwater quality in the Merdja area, Tebessa, Algeria*. Arabian Journal of Geosciences, 2010. **3**(3): p. 307-318.
11. Khadidja, B. and C.M. Nadjiba, *Biochemical approach to assess groundwater pollution by heavy metals pollutants and organics (case Reghaia Lake, Algeria)*. Highlights in BioScience, 2020. **3**.
12. Belkhiri, L., et al., *Multivariate statistical characterization of groundwater quality in Ain Azel plain, Algeria*. African Journal of Environmental Science and Technology, 2010. **4**(8): p. 526-534.
13. Organization, W.H., *Guide de l'OMS sur la planification de la communication lors des flambées de maladies*. 2008.
14. Lambrakis, N., A. Antonakos, and G. Panagopoulos, *The use of multicomponent statistical analysis in hydrogeological environmental research*. Water Research, 2004. **38**(7): p. 1862-1872.
15. Ekholm, P. and K. Krogerus, *Bioavailability of phosphorus in purified municipal wastewaters*. Water Research, 1998. **32**(2): p. 343-351.
16. Van Bochove, E., *L'étude du cycle de l'azote dans le processus de compostage: le cas du fumier de bovin*, 1993, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique.
17. de la Santé, O.M., *Prévention des maladies chroniques: un investissement vital*, in *Prévention des maladies chroniques: un investissement vital* 2006. p. xiv, 183-xiv, 183.
18. (JORA) JOURNAL OFFICIEL REPUBLIQUE ALGERIENNE, *Paramètres de qualité de l'eau de consommation humaine* 7 Joumada El Oula 1435, 9 mars 2014.
19. Dhameja, S., *Environmental Engineering and Management SK Kataria and Sons Pub*. 2012.
20. Matini, L., J. Moutou, and M. Kongo-Mantono, *Evaluation hydro-chimique des eaux souterraines en milieu urbain au Sud-Ouest de Brazzaville, Congo*. Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie, 2009. **5**(1).

21. Yuan, J., et al., *Hydrogeochemistry of shallow groundwater in a karst aquifer system of Bijie city, Guizhou Province*. *Water*, 2017. **9**(8): p. 625.
22. Lagnika, M., et al., *Caractéristiques physico-chimiques de l'eau des puits dans la commune de Pobè (Bénin, Afrique de l'ouest)*. *Journal of Applied Biosciences*, 2014. **79**: p. 6887-6895.
23. Saadali, B., et al., *Impact de l'activité anthropique sur la dégradation de l'environnement et sur la qualité des eaux: cas du parc national d'El Kala (nord-est Algérien)*. *Synthèse: Revue des Sciences et de la Technologie*, 2015. **30**: p. 66-75.
24. DE L'EAU, G.S., *Fiches synthèses sur l'eau potable et la santé humaine*, 2003, Institut national de santé publique du.
25. Benyahya, F., et al., *Etude de la qualité bactériologique de l'eau utilisée dans l'industrie agroalimentaire dans le Nord du Maroc*. *Pan African Medical Journal*, 2017. **26**(1): p. 1-7.
26. MEKAIKIA MOKHTARIA, M., et al., *Caractéristiques de la décharge publique de la ville de Tiaret et son impact sur la qualité des eaux souterraines*. 2007.
27. Chofqi, A., et al., *Environmental impact of an urban landfill on a coastal aquifer (El Jadida, Morocco)*. *Journal of African earth sciences*, 2004. **39**(3-5): p. 509-516.

## *Chapitre V*

*Synthèse, caractérisation et  
application d'un adsorbant original*

## V.1. Introduction

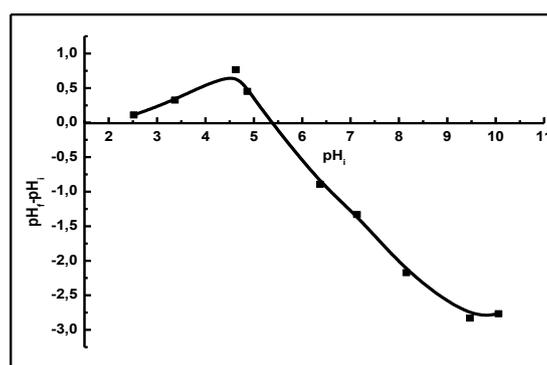
Au cours de ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus de l'étude menée expérimentalement sur l'élimination du chrome (VI) par notre matériau original PANI/LC dans une solution aqueuse.

Les résultats de la caractérisation de la surface de l'adsorbant PANI/LC seront présentés ainsi que les différents paramètres réactionnels tels que : le temps de contact, le pH du milieu, la concentration initiale de l'adsorbat, la dose de l'adsorbant et la température seront étudiés et leur discussion sera présentée. Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, les modèles de l'équilibre d'adsorption, les modèles de la cinétique et l'étude thermodynamique seront appliqués.

## V.2. Caractérisation de l'adsorbant PANI/LC

### V.2.1. Le pH du dopage/dédopage PANI/LC

La nature du phénomène de dopage et dédopage de PANI conduit à un changement structural irréversible des matériaux. Ce phénomène est également responsable de la dégradation des performances de PANI au cours de son rôle d'adsorption qui peuvent dépendre de la structure de PANI existants sur la surface de luffa. Donc, la connaissance de la charge de la surface de notre adsorbant en fonction du pH est très importante. La *figure V.1* montre les variations du pH de la solution, induites par la PANI/LC, en fonction du pH initial de la solution ( $\Delta\text{pH}$  vs  $\text{pH}_i$ ).



**Figure V.1: Variations du pH de la solution induites par le PANI/LC en fonction du pH initial de la solution.**

Dans les solutions fortement ou modérément acides, dans l'intervalle de pH [2 ; 5,4], le  $\Delta\text{pH}$  est positif. Cette forte absorption de protons par la PANI/LC peut indiquer que les protons sont capables de migrer à travers la couche de PANI jusqu'au noyau de luffa où ils se fixent. À partir d'un pH de ~5,4 et plus, la tendance est inversée, le  $\Delta\text{pH}$  devenant négatif. La diminution

progressive du pH de la solution est attribuée à une déprotonation progressive de l'ES. Ceci est en accord avec les données de la littérature qui indiquent que le dédopage commence dans la gamme de pH de 4,5-6,5 [1, 2]. Le  $\Delta\text{pH}$  se stabilise à environ  $\text{pH}_i$  9,5, ce qui montre qu'à ce stade, il n'y a plus de libération de protons dans la solution et donc que presque toutes les chaînes ES ont perdu leurs protons. On peut alors considérer que l'ES est entièrement transformé en sa forme neutre (base d'émeraldine) à un pH d'environ 9,5.

## V.2.2. Analyse spectroscopique Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF

### V.2.2.1. *Luffa cylindrica* brute (LC)

Les fibres de *Luffa cylindrica* ont fait l'objet de différentes études IR dans la littérature pour distinguer les principales bandes et les modes de vibration des groupements fonctionnels présents dans sa structure [3, 4]. Les spectres IRTF obtenus sur les fibres de *Luffa* vierge sont montrés dans la *figure V.2* et les attributions des principales bandes sont présentées dans le *tableau V.1*.

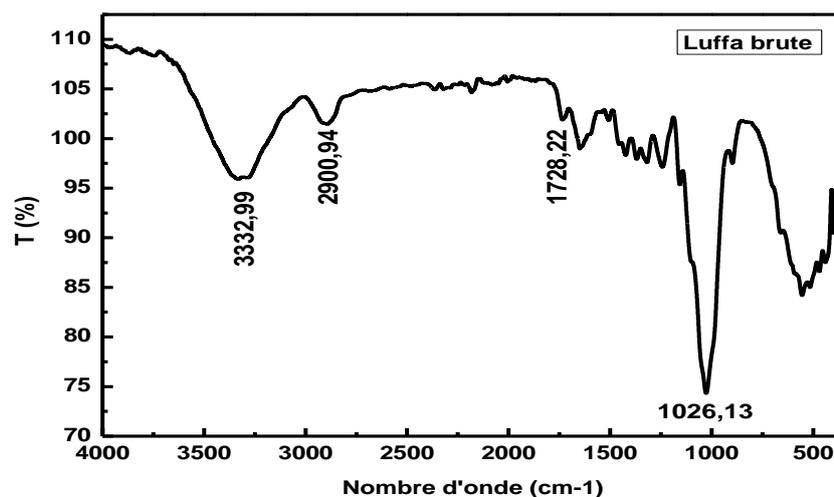


Figure V.2: Spectre IRTF de fibres *Luffa cylindrica* (LC).

Tableau V.1: Bandes d'adsorption de *Luffa cylindrica*.

Bande de vibration (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3332,99	Vibrations d'élongation O-H
2900,94	Vibrations d'élongation CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>
1728,22	Vibrations d'élongation C=O
1635,64	Vibration de la liaison H-O-H
1427,32	Déformation CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>
1319,31	Déformation C-H
1242,16	Vibrations d'élongation antisymétrique C-O
1026,13	Vibration d'élongation C-O

Selon le spectre de IRTF et le tableau ci-dessus, on remarque que la luffa brute présente des pics caractéristiques: moyen et large à  $3332\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de la liaison O-H de la cellulose (carbones 2, 3 et 6 glucose) [4] puisque ce dernier représente 60% de la composition globale des fibres de luffa [5]. Une faible bande à  $2900\text{ cm}^{-1}$  représente la vibration d'élongation de la liaison  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ . L'intensité de la bande à  $1728\text{ cm}^{-1}$  est assignée principalement à la vibration de la liaison  $\text{C}=\text{O}$  des groupes carbonyliques et d'acétyle dans l'hémicellulose et lignine présents dans la structure de luffa [6]. Selon *Altinisik et al. (2010)* [3], la bande à  $1635\text{ cm}^{-1}$  représente la liaison de déformation d'eau adsorbée. La déformation du  $\text{CH}_2$  et du  $\text{CH}_3$  a été localisée à  $1427\text{ cm}^{-1}$  et la déformation du C-H a été observée à  $1319\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations antisymétriques C-O-C de la cellulose et des hémicelluloses ont été localisées à  $1242\text{ cm}^{-1}$  [3]. La bande forte à  $1026\text{ cm}^{-1}$  fait référence à la liaison C-O de la cellulose [3].

#### V.2.2.2. Luffa cylindrica enrobée de polyaniline (PANI/LC)

Les bandes d'adsorptions correspondantes à la vibration des groupements fonctionnels pour notre adsorbant PANI/LC sont montré par la *figure V.3* et le *tableau V.2* représente les déplacements des différentes bandes observées.

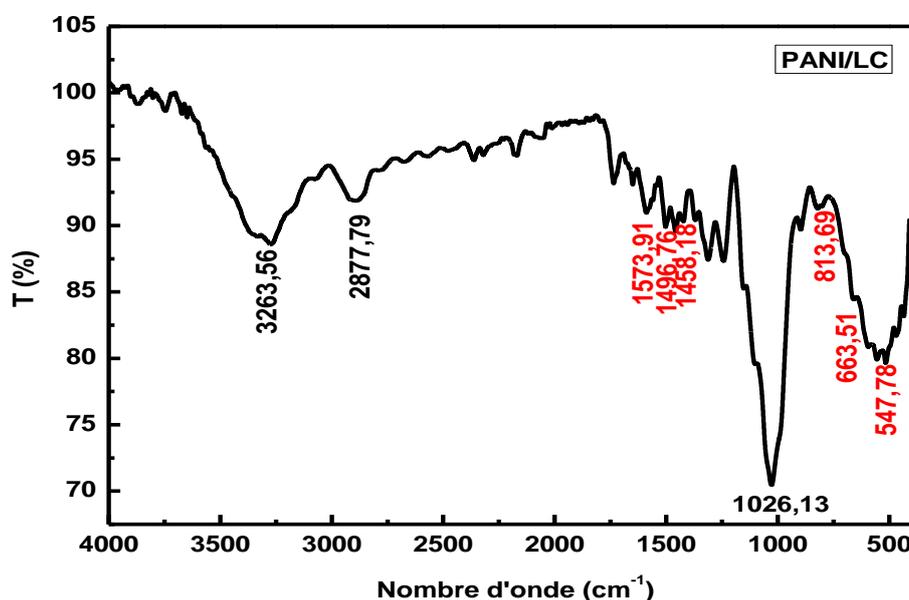


Figure V.3: Spectre IRTF de fibres luffa cylindrica enrobée par polyaniline.

**Tableau V.2: Bandes d'adsorption de PANI.**

Bande de vibration (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3263,56	Vibrations d'élongation N-H
2877,79	Vibrations d'élongation CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>
1728,22	Vibrations d'élongation C=O
<b>1573,91</b>	<b>C = C cycles quinoïdes</b>
<b>1458,18 ; 1496,76</b>	<b>C = N cycles quinoïdes</b>
1419,61	Déformation CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>
1319,31	Déformation C-H
1242,16	Vibrations d'élongation antisymétrique C-O
1026,13	Vibration d'élongation C-O
<b>813,69</b>	<b>Para distribution des cycles aromatiques</b>
<b>663,51</b>	<b>Para distribution des cycles aromatiques</b>
<b>547,78</b>	<b>Para distribution des cycles aromatiques</b>

Pour notre nouvel adsorbant, il existe des bandes supplémentaires en plus des précédentes, comme indiqué en gras dans le tableau ci-dessus. Le pic à 3332 cm<sup>-1</sup> déplacé à 3263 cm<sup>-1</sup>, avec une légère diminution de l'intensité. Ceci est attribué à l'apparition de vibration de la liaison N-H et au masquage de l'O-H cellulosique. De nouvelles bandes apparaissent à 1573 cm<sup>-1</sup> (Vibration de liaison C = C pour les cycles quinoïdes), 1496 cm<sup>-1</sup> (Vibration de liaison C = N pour les cycles quinoïdes), 813, 663 et 547 cm<sup>-1</sup> (Distribution para des cycles aromatiques) [7]. L'apparition de ces nouvelles bandes indique clairement l'enrobage des fibres de luffa par la polyaniline. Pour les autres bandes, on remarque qu'il y a un léger déplacement ce qui indique en plus la modification de la surface de luffa.

### V.2.2.3. PANI/LC après l'adsorption des ions Cr (VI)

Le spectre obtenu pour la PANI/LC après l'adsorption du Cr (VI) est présenté dans la *figure V.4* et les attributions des principales bandes sont présentées dans le *tableau V.3*.

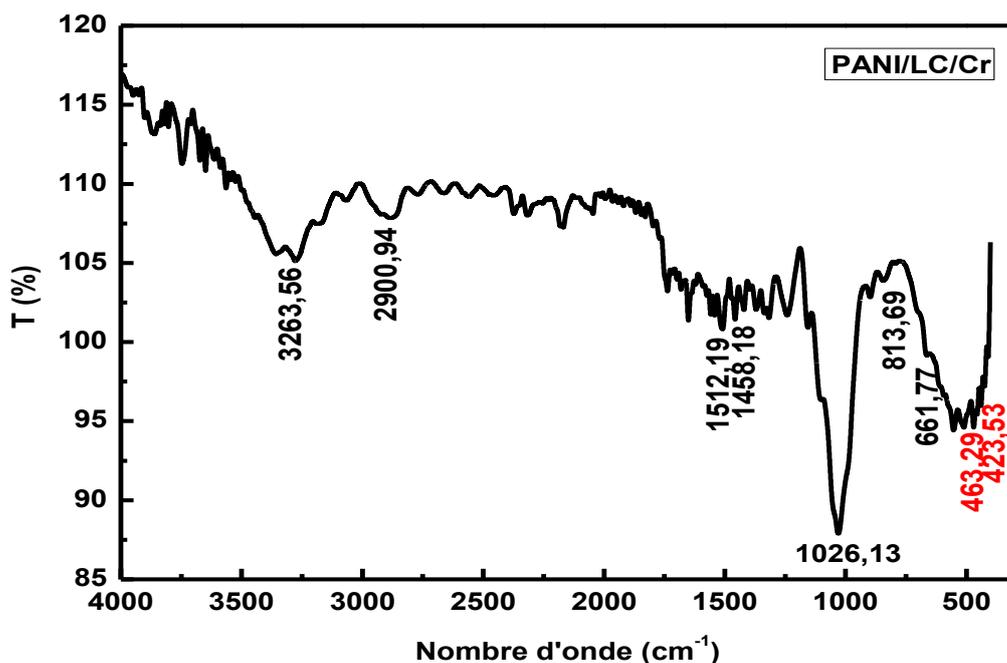


Figure V.4: Spectre IRTF luffa cylindrica enrobée par polyaniline après adsorption.

Tableau V.3: Bandes d'adsorption de PANI/LC/Cr.

Bande de vibration (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3263,56	Vibrations d'élongation N-H
2900,94	Vibrations d'élongation CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>
1743,65	Vibrations d'élongation C=O
1512,19	C = C cycles quinoïdes
1458,18	C = N cycles quinoïdes
1319,31	Déformation C-H
1242,16	Vibrations d'élongation antisymétrique C-O
1026,13	Vibration d'élongation C-O
813,69	Para distribution des cycles aromatiques
661,77	Para distribution des cycles aromatiques
<b>463,29</b>	<b>Vibration de liaison métal-oxygène Cr-O ou Cr=O</b>
<b>423,53</b>	<b>Vibration de liaison métal-oxygène Cr-O ou Cr=O</b>

Le spectre de PANI/LC/Cr montre une correspondance substantielle mais aussi quelques différences distinctives, à savoir un déplacement de quelques bandes et l'apparition de quelques nouveaux groupes. L'affaiblissement de la bande de 3263 cm<sup>-1</sup> est attribué à la complexation du N-H par le Cr (VI). Les déplacements observés de 1728,22 à 1743,65 cm<sup>-1</sup>, de 1573 à 1512 cm<sup>-1</sup>, de 1496 à 1458 cm<sup>-1</sup> et de 663 à 661 cm<sup>-1</sup> peuvent être dus à la fixation de Cr (VI). De

nouvelles bandes faibles à 463 et 423  $\text{cm}^{-1}$  sont également observées après l'adsorption. On considère qu'elles résultent de vibrations intrinsèques des liaisons métal-oxygène [8], c'est-à-dire Cr-O ou Cr=O de l'ion chromate d'hydrogène, et confirment ainsi l'adsorption de Cr (VI) sur PANI/LC.

### V.2.3. Analyse spectroscopique Raman

Afin de confirmer l'enrobage des fibres de luffa cylindrica, une analyse spectroscopique Raman a été utilisée en plus de l'analyse IRTF. La complémentarité de ces deux méthodes permettra de distinguer les groupements présents à la surface des adsorbants avant et après les étapes d'enrobage. Les deux méthodes donnent globalement les mêmes résultats sur les fréquences vibrationnelles des molécules, la différence entre elles réside au niveau des intensités des bandes. Les spectres obtenus pour le LC avant et après l'enrobage sont présentés à la *figure V.5*.

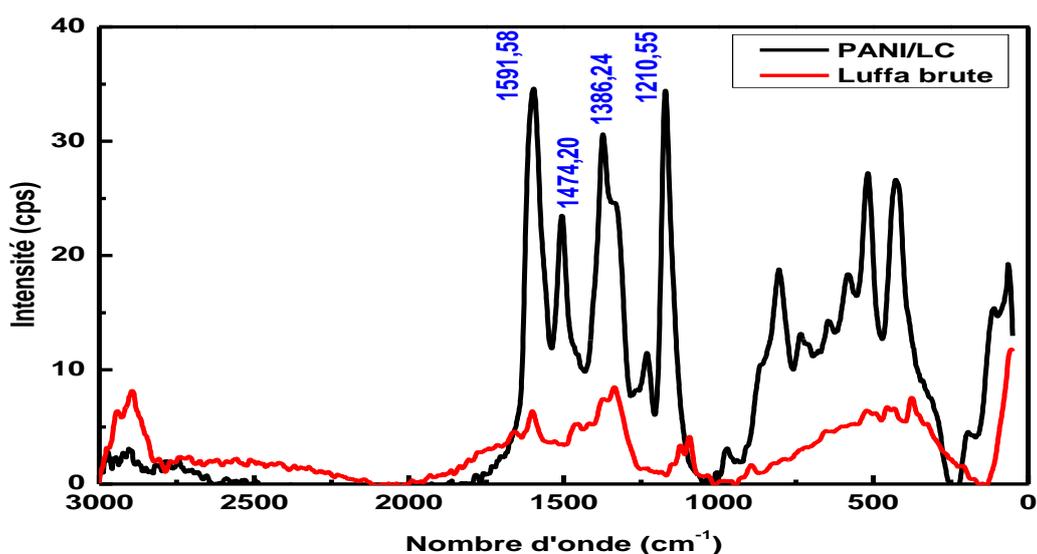


Figure V.5: Spectre Raman de luffa cylindrica avant et après l'enrobage par La PANI.

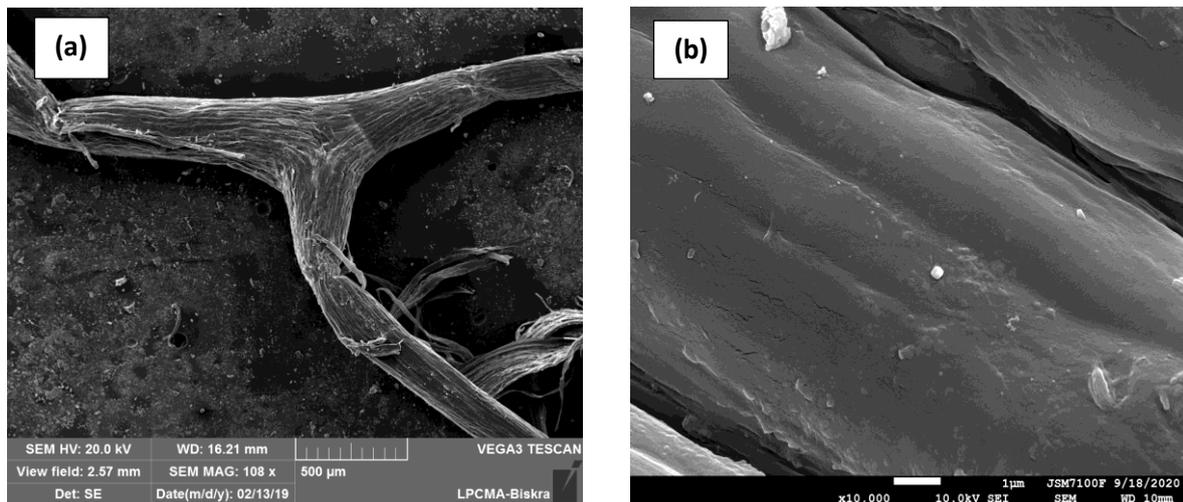
Après la comparaison des deux échantillons, on remarque que le spectre de résonance Raman du PANI/LC (*Figure V.5* spectre en noire) montre une bande intense à 1475  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration C = N des unités di-imine quinoïdes [9], et une bande intense à 1591  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration C = C du cycle quinoïde. La bande de 1386  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration des liaisons C-N<sup>+</sup>, est la bande Raman la plus caractéristique du radical-cation [10].

## V.2.4. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB)

### V.2.4.1. Morphologie et microstructure

#### V.2.4.1.1. Les fibres de luffa brut

Le balayage microscopique réalisé pour les fibres de luffa vierge est montré par les *figures V.6.a et b.*

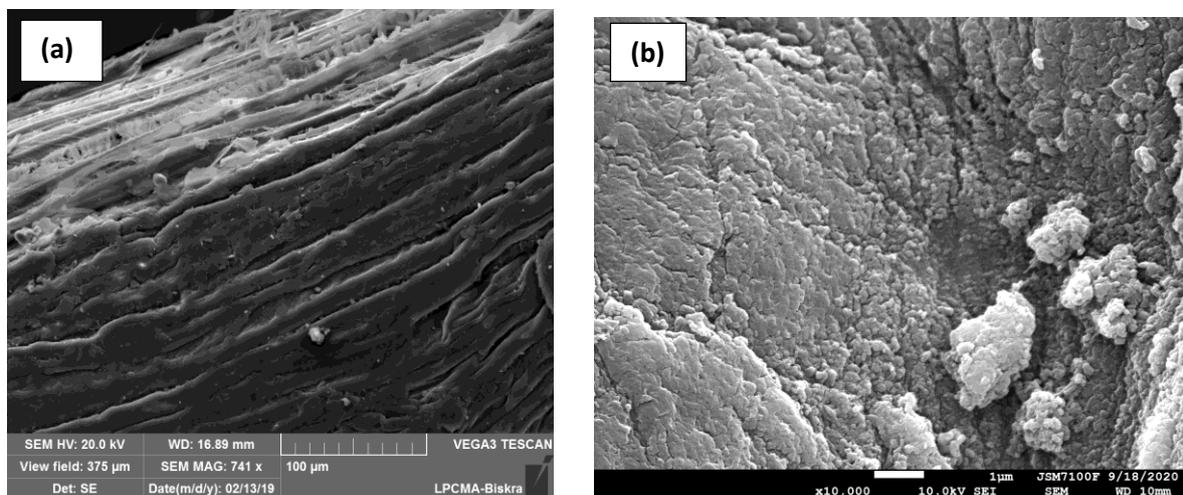


**Figure V.6: Image MEB de luffa cylindrica brute ; a)  $\times 108$  et b)  $\times 10000$ .**

Les figures montrent que la surface des fibres brutes (débarassée toutefois de ses impuretés) a un aspect lisse et homogène. De plus, les figures illustrent la nature fibreuse et la structure irrégulière de l'éponge végétale qui laisse apparaître certaines fissures et des trous.

#### V.2.4.1.2. Luffa enrobée de polyaniline

Le balayage microscopique réalisé pour les fibres de luffa enrobées de polyaniline est montré par les *figures V.7. a et b.*

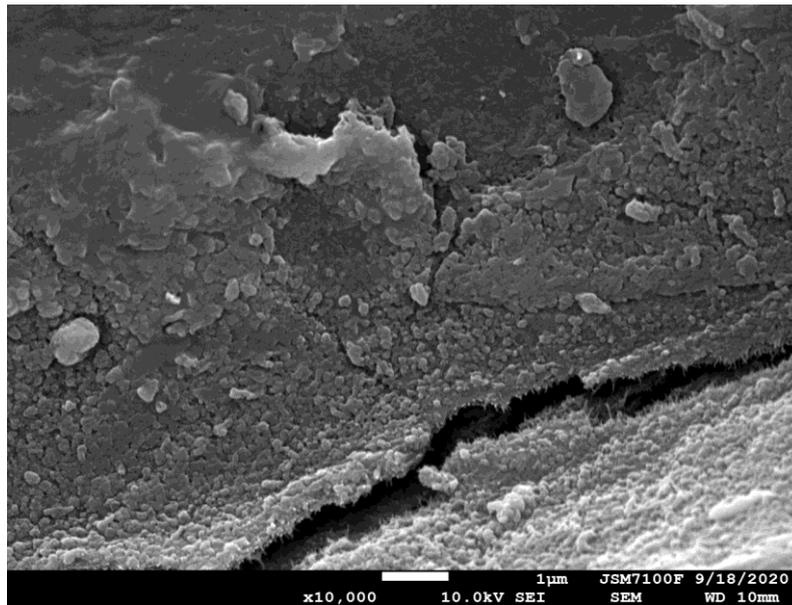


**Figure V.7: Image MEB de luffa cylindrica enrobée par polyaniline ; a)  $\times 741$  et b)  $\times 10000$ .**

Après traitement de luffa par la polyaniline, la surface adsorbante a gagné en rugosité, tandis qu'une fine couche de PANI entourant les fibres de luffa peut être distinguée de ces dernières, ce qui indique que le revêtement a été efficace.

#### V.2.4.1.3. Luffa enrobée de polyaniline après adsorption des ions Cr (VI)

La *figure V.8* montre la morphologie de la surface de notre adsorbant après l'adsorption des ions Cr (VI).



**Figure V.8:** Image MEB de luffa cylindrica enrobée par polyaniline après adsorption.

La comparaison des trois figures à savoir, *figure V.6.b*, *figure V.7.b* et *figure V.8* montre clairement qu'un changement de la surface PANI/LC s'est produit. En particulier, on note la fermeture de certaines cavités qui est attribuée à leur remplissage avec du Cr (VI).

#### V.2.4.2. Compositions élémentaires

Afin de bien confirmer l'adsorption des ions Cr (VI) sur la surface de notre adsorbant, une analyse élémentaire a été réalisée par un microanalyseur EDX. Les compositions chimiques du luffa cylindrica enrobé par la PANI avant et après l'adsorption du chrome (VI) sont illustrées dans la *figure V.9.a* et la *figure V.9.b* respectivement.

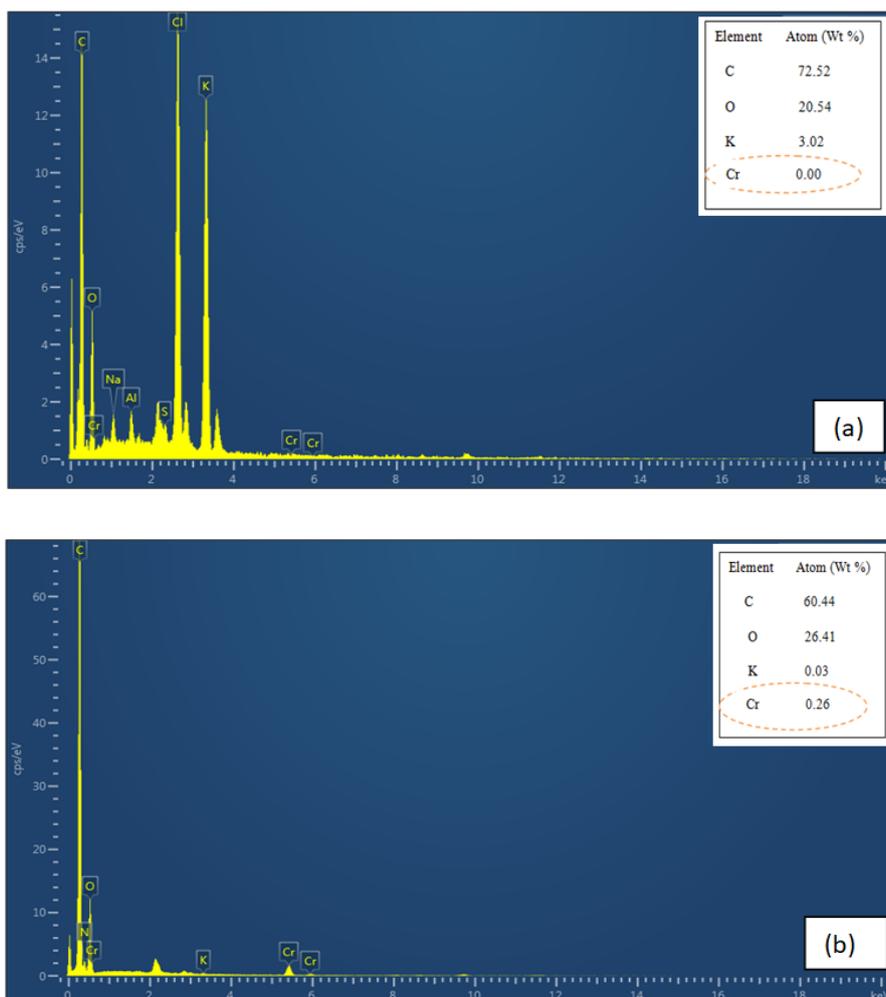


Figure V.9: Spectre EDX de (a) PANI/LC ; (b) PANI/LC/Cr.

Selon la *figure V.9.b*, on remarque l'apparition de pics de chrome à 0,6, 5,4 et 6 keV dans le spectre EDX ce qui confirme que le PANI/LC piège efficacement les ions Cr (VI) de la solution aqueuse lorsque les deux espèces sont mises en contact.

### V.2.5. Résultats d'analyse par DRX

Les trois échantillons (LC, PANI/LC et PANI/LC/Cr) sont analysés par la diffraction des rayons X pour identifier leur structure cristalline. Un balayage de l'angle dans la gamme  $2\theta = 0-90^\circ$  a été effectué sur les trois échantillons (*Figure V.10*).

L'analyse des spectres a été faite par le logiciel X'Pert Highscore pour déterminer les informations de la structure. Pour calculer la taille nanométrique des cristallites, *Scherrer en (1918)* [11] a formulé la relation qui existe entre la taille des cristallites et l'élargissement d'une raie de diffraction par l'équation suivante:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où D: diamètre des cristallites,  $\lambda$ : la longueur d'onde qui est de 1,5406 Å,  $\beta$ : la largeur à mi-hauteur (en anglais full width at half maximum, FWHM) en radians qui est déterminée directement par le logiciel X'Pert Highscore, K: est un facteur de forme sans dimension, avec une valeur proche de l'unité. Le facteur de forme a une valeur typique d'environ 0,9, mais varie avec la forme réelle de la cristallite,  $\theta$  est l'angle de Bragg.

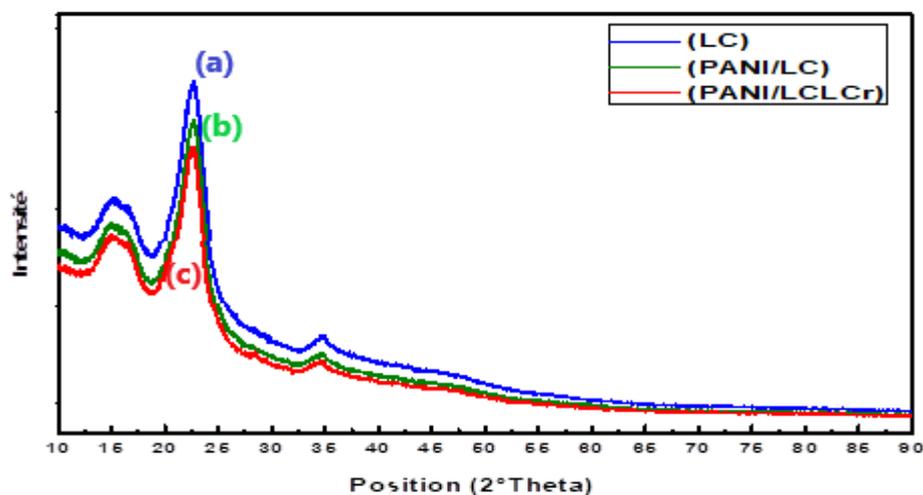


Figure V.10: Spectre DRX de LC ; PANI/LC et PANI/LC/Cr.

Le *tableau V.4* résume les différentes informations structurales obtenues pour les trois échantillons.

Tableau V.4: Diffraction des rayons X des fibres de luffa cylindrica (LC), PANI/LC et PANI/LC/Cr.

Echantillons	Positions (2°θ)	Taille nanométrique (nm)	Intensité (cps/s)
LC	16.93	9.81	10.40
	22.74	14.41	40.77
	34.79	16.27	4.03
PANI/LC	17.15	12.88	4.89
	22.38	16.46	39.33
	34.65	22.23	3.04
PANI/LC/Cr	16.56	15.69	4.84
	22.59	31.68	33.80
	34.62	20.34	2.60

Le spectre de diffraction des rayons X du luffa brut (LC) montre des pics à 16,93, 22,74 et 34,79 qui sont caractéristiques de la cellulose [12] (*Figure V.10.a*). De légers décalages de la position angulaire des pics apparaissent, dans un premier temps, après l'enrobage de PANI (échantillon PANI/LC, *Figure V.10.b*) et, ensuite, après l'adsorption de chrome (échantillon PANI/LC/Cr, *Figure V.10.c*), ce qui indique l'émergence de certaines contraintes qui déforment la maille. Outre le déplacement, l'enrobage et l'adsorption induisent une certaine diminution de l'intensité des pics, attribuée à l'absorption partielle du faisceau incident. On observe également que les pics de diffraction des fibres de luffa brutes sont larges, ce qui indique une taille nanométrique des grains de cellulose présents dans les fibres de luffa. La largeur des pics diminue après l'enrobage de luffa par la PANI ainsi qu'après l'adsorption du chrome (VI), ce qui indique une cristallinité accrue des fibres. Toutes ces observations sont des preuves supplémentaires de l'adsorption du chrome sur la structure cristalline de l'adsorbant.

### V.3. Etude de l'adsorption des ions chrome (VI)

#### V.3.1. Courbes d'étalonnage de chrome (VI)

Une série de solutions filles de chrome (VI) ont été préparées en diluant des volumes appropriés de la solution mère de concentration 1g/L avec de l'eau distillée pour réaliser la courbe d'étalonnage (*Figure V.11*), l'absorbance est mesurée à 540 nm qui représente le maximum de l'absorption du complexe diphénylcarbazine-chrome.

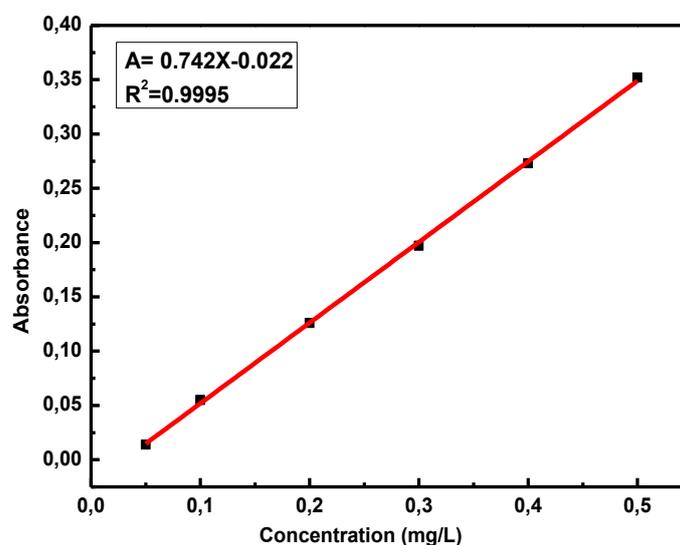


Figure V.11: Courbe d'étalonnage du Chrome (VI).

### V.3.2. Etude cinétique

#### V.3.2.1. L'effet du temps de contact

Afin de connaître le temps de contact nécessaire à la saturation, le phénomène de transfert de l'adsorbat en phase liquide vers l'adsorbant a été étudié. Nous avons mis notre adsorbant PANI/LC en contact avec la solution de chrome (VI) et nous avons suivi la variation de la masse de chrome adsorbée sur le PANI/LC ( $Q_e$ , en  $\text{mg/g}$ ) en fonction du temps comme le montre la *figure V.12*.

L'impact du temps de contact a été étudié dans l'intervalle de temps de 5 à 240 min. La composition quantitative de deux solutions aqueuses, contenant initialement l'équivalent de 50  $\text{mg/L}$  (sol. A) et 100  $\text{mg/L}$  (sol. B) de chrome et la même concentration de PANI/LC (2  $\text{g/L}$ ), a été évaluée à un intervalle de temps régulier.

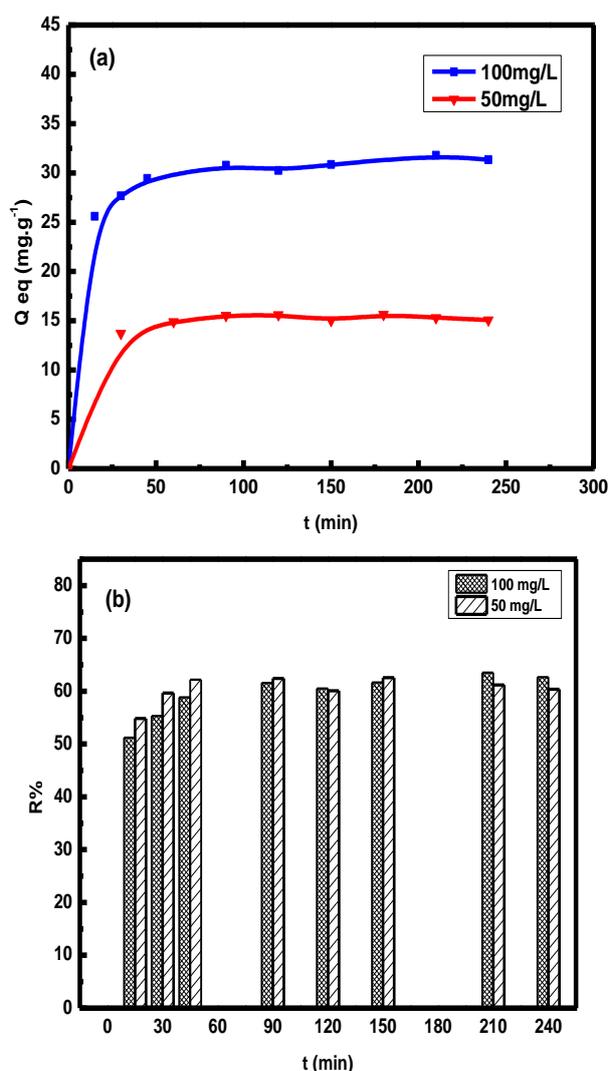


Figure V.12: (a) Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cr (VI) sur le PANI/LC et (b) Efficacité de l'adsorption en pourcentage.

[[Cr]<sub>0</sub> = 50 mg/L et 100 mg/L ; Température = 25±2 °C ; dose PANI/LC = 2 g/L ; vitesse d'agitation = 250 tr/min ; pH libre.

Les profils sont identiques pour les deux solutions. On note une augmentation initiale régulière de la masse adsorbée, qui ralentit après environ 25 min de temps de contact avant de stagner après 90 min. Ceci est typique de l'adsorption réversible. Le plateau indique que l'on n'observe plus d'évolution dans le temps de la composition de la solution. Par conséquent, le temps nécessaire pour atteindre cet état est considéré comme le temps d'équilibre. Il est à noter que la quantité de chrome (VI) adsorbée à l'équilibre pour la sol B (31 mg/g; 63 % du chrome initial éliminé, *Figure V.12.b*) est, dans les limites de l'erreur expérimentale, deux fois plus élevée que celle de la sol A (15 mg/g; 62 % du chrome initial éliminé) et le rapport des concentrations à l'équilibre est également deux fois plus élevé (39,45 contre 19,95 mg/L). Nous montrons ci-dessous que le rapport ( $C_e/Q_e$ ) est constant dans une plage de concentration définie et l'expliquer par la probabilité qu'un échange ionique ait lieu.

### V.3.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Dans le but de la bonne compréhension des mécanismes mis en jeu, les trois modèles qui décrivent la plupart des processus de cinétique d'adsorption rapportés et qui sont donc les plus fréquemment rencontrés dans la littérature scientifique ont été testés pour leurs capacités respectives à décrire la cinétique d'adsorption du Cr (VI) sur PANI/LC, à une concentration initiale de 100 mg/L et 2 g/L, respectivement. A cette fin, nous avons considéré uniquement les points expérimentaux qui se situent entre 15 min et 90 min, ce dernier point correspondant à l'atteinte immédiate de l'état d'équilibre. Ceux situés sur le plateau sont inappropriés et ont été ignorés pour éviter l'introduction d'un biais, comme l'a démontré *Jean-Pierre Simonin (2016)* dans un article récent [13].

#### V.3.2.2.1. Le modèle du pseudo premier ordre (Modèle de Lagergren)

Le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren a été testé sous sa forme linéarisée  $[\ln(Q_{eq} - Q_t) = \ln Q_{eq} - K_1 t]$ , dans laquelle  $Q_{eq}$  est la quantité adsorbée à l'équilibre (en mg/g).  $Q_{eq}$  correspond à la quantité maximale adsorbable, dans les conditions expérimentales spécifiées, à savoir le volume de la solution, la concentration initiale de Cr, la masse d'adsorbant et le pH; et  $Q_t$  est la quantité adsorbée au moment  $t$ , dans les mêmes conditions.

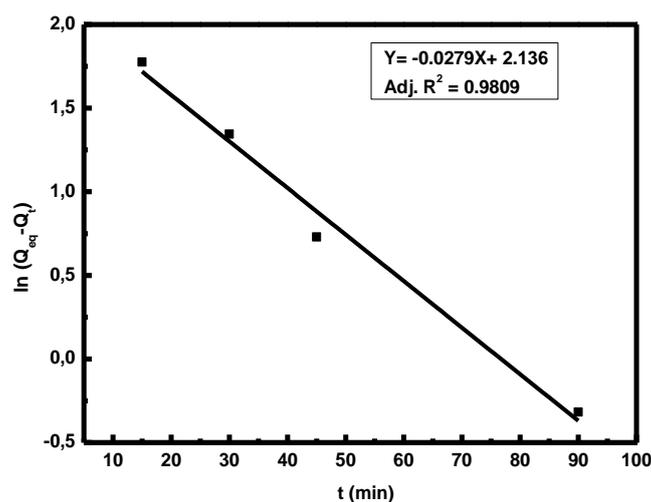


Figure V.13: Le modèle du pseudo premier ordre.

[[Cr]<sub>0</sub> = 100mg/L ; Température = 25±2 °C ; dose PANI/LC = 2 g/L ; vitesse d'agitation = 250 tr/min ; pH libre.

Bien que le tracé de  $\ln(Q_{eq} - Q_t)$  par rapport à  $t$  soit linéaire, comme le montre la **figure V.13**, avec un  $R^2$  ajusté = 0,9809, ce modèle génère un  $Q_{eq}$  calculé (ci-après appelé  $Q_{eq, cal}$ ) qui est très inférieur à son homologue observé expérimentalement,  $Q_{eq, exp}$  :  $Q_{eq, cal} = 8,47 \text{ mg/g} \ll Q_{eq, exp} = 31,5 \text{ mg/g}$ . Nous avons déduit que le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren ne parvient pas à interpréter la cinétique globale de l'adsorption du Cr (VI) sur le PANI/LC. Il pourrait tout au plus décrire la partie supérieure de la courbe, en commençant par une surface déjà partiellement couverte, mais pas toute la gamme de celle-ci. Les paramètres calculés par ce modèle sont représentés dans le **tableau V.5**

Tableau V.5: Paramètres du modèle du pseudo premier ordre de Lagergren.

PANI/LC	$Q_e \text{ exp (mg/g)}$	Modèle de pseudo premier ordre		
		$K_1 \text{ (L/min)}$	$Q_e \text{ cal (mg/g)}$	$R^2$
	31,5	0,0279	8,47	0,9809

#### V.3.2.2.2. Le modèle de pseudo deuxième ordre

La forme linéaire suivante du pseudo deuxième ordre, établie au milieu des années 80 [14, 15] et introduite par *Ho et McKay (1999)* [16], a été ensuite testée :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} t$$

$Q_{eq}$  et  $Q_t$  ont la même signification que ci-dessus, tandis que  $k_2$  est la constante de pseudo-deuxième ordre.

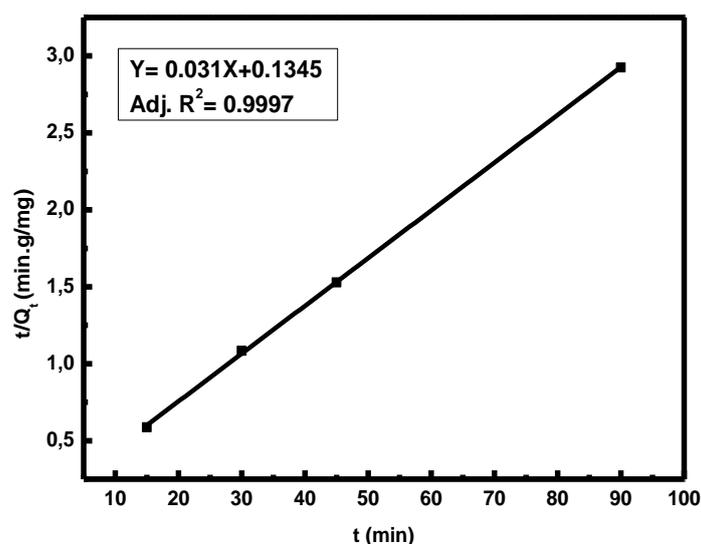


Figure V.14: Le modèle de pseudo deuxième ordre.

[[Cr]<sub>0</sub> = 100mg/L ; Température = 25±2 °C ; dose PANI/LC = 2 g/L ; vitesse d'agitation = 250 tr/min ; pH libre.

Les résultats obtenus, résumés par la **figure V.14**, indiquent une valeur élevée du coefficient de détermination, proche de 1 ( $R^2$  ajusté = 0,9997), et un  $Q_{eq}$  calculé qui correspond bien à la valeur expérimentale ( $Q_{eq, cal} = 32,26$  mg/g). Ce résultat indique clairement que l'expression du pseudo deuxième ordre fournit une bonne corrélation des données expérimentales, d'une part, et indique une adsorption chimique, très probablement une réaction d'échange d'anions, d'autre part.

La valeur de  $k_2$  a été déduite de la pente et de l'interception :  $k_2 = 0,714 \times 10^{-3}$  g/mg.min. Il convient de noter que cette valeur n'est qu'apparente, car le processus d'adsorption peut être influencé par de nombreux paramètres de fonctionnement, les mêmes facteurs qui influencent précisément la capacité d'adsorption. Il s'agit essentiellement du pH de la solution, de la concentration initiale d'adsorbat, de la dose d'adsorbant, de la taille des particules d'adsorbant et de la température de réaction, comme l'a indiqué **Ho (2006)** dans un document de synthèse qui cite de nombreux autres chercheurs et qui reste d'actualité [17]. Le **tableau V. 6** résume les paramètres calculés par ce modèle.

Tableau V.6: Paramètres du modèle du pseudo deuxième ordre.

PANI/LC	$Q_e$ exp (mg/g)	Modèle de pseudo deuxième ordre		
		$K_2$ (g/mg.min)	$Q_e$ cal (mg/g)	$R^2$
	31,5	$0,714 \times 10^{-3}$	32,26	0,9997

### V.3.2.2.3. Le modèle de diffusion intraparticulaire (DIP)

Selon *Do (1998)* [18], le modèle de diffusion intraparticulaire (DIP) a été introduit à l'origine par *McBain (1919)* [19] pour les processus de diffusion pure. Il est à noter qu'au moment de sa création, ce modèle n'intégrait pas l'étape d'adsorption. Ainsi, il n'en tient pas compte explicitement, du moins pas dans tous les processus d'adsorption [20]. Il a ensuite été adapté à l'adsorption impliquant des processus d'échange d'ions [21]. Il peut être matérialisé par l'équation aujourd'hui largement acceptée [ $Q_t = K_{DIP} \cdot t^{0.5} + C$ ] [22], où  $K_{DIP}$  désigne le paramètre de vitesse de diffusion intraparticulaire et  $C$  représente une certaine constante, supposée être liée à l'épaisseur de la couche limite. Selon ce modèle, si le tracé de  $Q_t$  en fonction de  $t^{0.5}$  génère une ligne droite, alors l'adsorption peut être considérée comme contrôlée par la DIP. Il convient de noter que le modèle DIP se situe à l'autre extrémité du modèle cinétique et ne concurrence pas réellement le modèle pseudo-deuxième ordre développé ci-dessus, mais les deux modèles se complètent quelque peu. Le premier est un modèle basé sur la réaction chimique, impliquant principalement l'adsorption comme étape de limitation de la vitesse, tandis que le second est un modèle basé sur la diffusion, dans lequel un processus physique constitue la limitation cinétique.

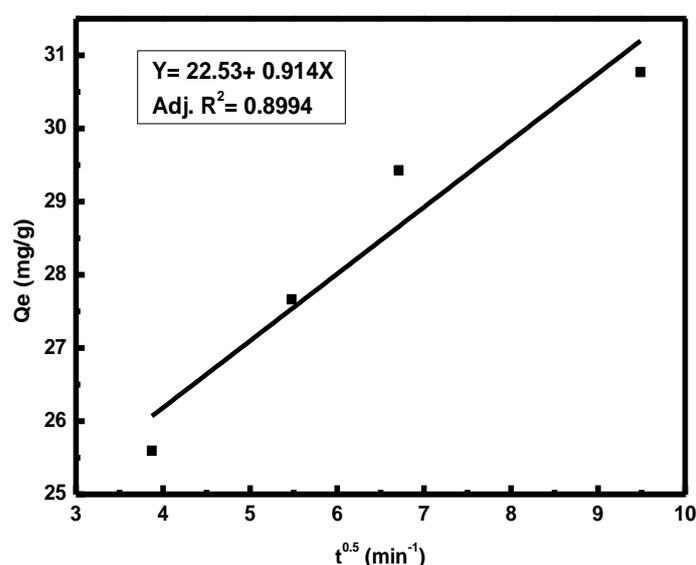


Figure V.15: le modèle de diffusion intraparticulaire.

$[[Cr]_0 = 100\text{mg/L}$  ; Température =  $25 \pm 2$  °C ; dose PANI/LC = 2 g/L ; vitesse d'agitation = 250 tr/min ; pH libre.

La *figure V.15* révèle un ajustement acceptable des données expérimentales par le modèle DIP, avec une valeur modérément élevée du coefficient de détermination ajusté ( $R^2$  ajusté = 0,899). Elle montre que le processus DIP contrôle, dans une mesure limitée, le taux d'adsorption. Cela

signifie que la résistance de la couche limite à l'écoulement du soluté est assez significative. A partir du graphique, nous déduisons les valeurs des constantes de modèle DIP (*Tableau V. 7*) :

**Tableau V.7: Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire.**

PANI/LC	Q <sub>e</sub> exp (mg/g)	Modèle de diffusion intraparticulaire		
		K <sub>DIP</sub> (mg/g.min <sup>0,5</sup> )	C (mg/g)	R <sup>2</sup>
	31,5	0,914	22,53	0,899

D'autre part, la ligne droite ne passe pas par l'origine, ce qui indique que l'DIP n'est pas la seule étape limitant le taux.

### Discussion

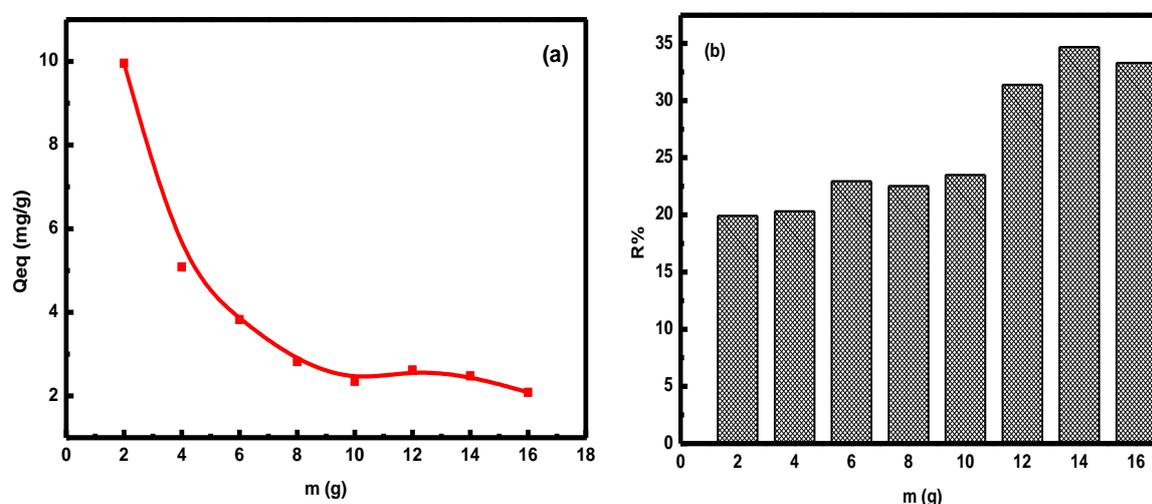
Au vu de tous les résultats de la modélisation, nous concluons qu'un régime mixte, combinant réaction de surface et diffusion, contrôle probablement le rythme du processus global. Cependant, la valeur R<sup>2</sup> beaucoup plus élevée pour le pseudo-deuxième ordre indique clairement que la contribution de ce modèle est supérieure à celle du modèle DIP. Comme on peut le voir sur la *figure V.12*, l'adsorption ne décélère qu'après une absorption initialement rapide de Cr (VI), observée dans les 15 premières minutes. Ceci peut être attribué, au moins partiellement, à un ralentissement de la vitesse de diffusion. En effet, au fur et à mesure que l'adsorption progresse, les sites d'adsorption externes sont de plus en plus occupés. Lorsque ces sites sont entièrement occupés, les ions chromate doivent diffuser à travers les pores de la substance pour atteindre les sites d'adsorption internes, moins facilement disponibles, ce qui induit la décélération induite par la diffusion.

Cette interprétation est davantage étayée par la valeur élevée de C, l'interception dans la courbe DIP, qui révèle également que la contribution de la réaction d'adsorption dans la limitation de la vitesse est supérieure à celle de la diffusion [23]. Il convient de noter que *Simonin et al. (2016)* [20] ont déclaré que le contrôle de la vitesse par une réaction chimique seule est peu probable dans le cas de particules de l'adsorbant de taille macroscopique, dans lesquelles l'adsorption complète peut prendre un temps relativement long. Notre observation soutient donc cette affirmation.

### V.3.3. Effet de la dose d'adsorbant

L'influence de la masse d'adsorbant sur l'efficacité du processus d'échange a été examinée au pH libre. Ainsi, une masse croissante de PANI/LC a été ajoutée à 50 mL d'une solution

contenant 100 mg/L de Cr (VI), respectivement. La concentration de chrome résiduel est mesurée à l'équilibre, c'est-à-dire après 60 minutes de contact. Les résultats obtenus sont présentés dans la *figure V.16*.



**Figure V.16: a) Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Cr (VI) sur le PANI/LC et (b) Efficacité de l'adsorption en pourcentage**

$[Cr]_0 = 100 \text{ mg/L}$  ; Température =  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ; Temps de contact = 100 min ; Vitesse d'agitation = 250 tr/min ; pH libre.

Comme prévu, l'augmentation de la masse des PANI/LC induit l'adsorption de quantités décroissantes de Cr (VI) en raison de la disponibilité d'un nombre croissant de sites d'adsorption ou d'échange (*Figure V.16.a*). Des résultats comparables ont été enregistrés par d'autres auteurs [24] et [25]. Cependant, l'efficacité d'élimination n'augmente pas de façon linéaire avec la masse de l'adsorbant, passant de 19,9 % à seulement 34,7 % (*Figure V.16.b*) (moins du double), lorsque la première passe de 2 à 14 g/L (sept fois plus), ce qui est typique des processus d'équilibre. Sur la base de cette observation, la dose de PANI/LC utilisée dans les études sur les isothermes d'adsorption a été fixée à 2 g/L.

### V.3.4. Effet du pH de la solution sur l'adsorption

#### V.3.4.1. Observation expérimentale

L'effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cr (VI) sur le PANI/LC a été étudié dans les limites de pH 2 à pH 11, dans la gamme des concentrations inférieures de chrome ( $[Cr]_0 = 100 \text{ mg/L}$ ), toutes les autres conditions étant égales. Comme le montre la *figure V.17.a*, l'élimination du chrome du milieu aqueux dépend fortement du pH de la solution. Ainsi, la plus grande quantité de Cr adsorbée (10 mg/g) s'est produite à la valeur de pH la plus faible de l'intervalle étudié (pH 2). Il s'ensuit une forte diminution de la quantité adsorbée, lorsque le pH

passé de 2 à 6. Entre pH 6 et 11, on observe une courbe asymétrique en forme de cloche, la capacité d'adsorption augmentant de  $\sim 1$  mg/g à  $\sim 2$  mg/g avant de disparaître presque complètement lorsque le pH 11 est atteint ( $\sim 0,2$  mg/g).

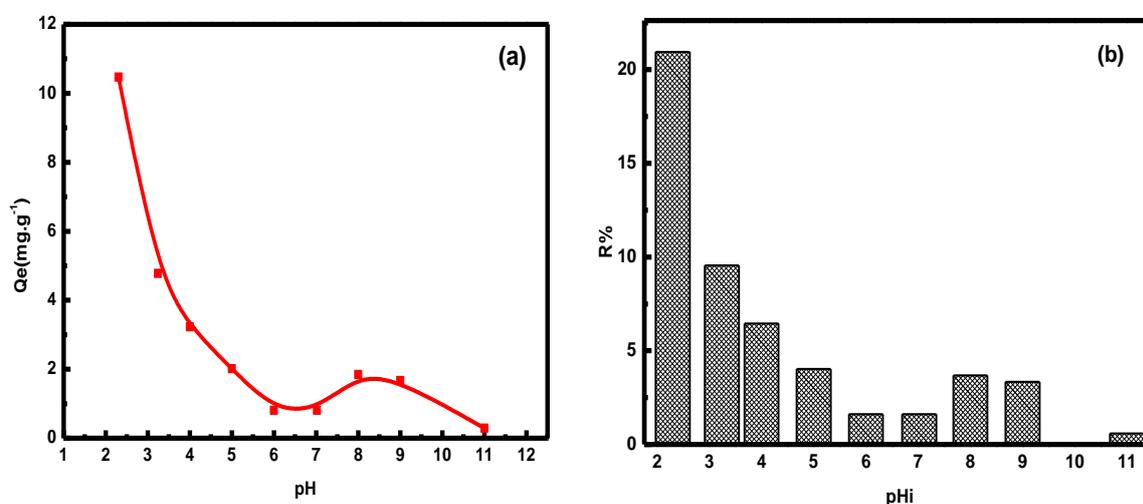


Figure V.17: a) Effet du pH sur l'adsorption du Cr (VI) sur le PANI/LC et (b) Efficacité de l'adsorption en pourcentage.

$[Cr]_0 = 100$  mg/L ; Température =  $25 \pm 2$  °C ; dose PANI/LC = 2 g/L ; Temps de contact = 100 min et vitesse d'agitation = 250 tr/min.

### V.3.4.2. Interprétation

Ce résultat suggère que le principal mode de fixation du chrome sur le PANI/LC pourrait être (i) de type mixte, c'est-à-dire un échange anionique associé à une adsorption, dans des solutions clairement acides (ii) un échange anionique, exclusivement, dans des solutions légèrement acides, neutres ou légèrement alcalines, (iii) une adsorption pure, à des pH plus élevés.

#### - Dans des solutions acides

Une augmentation progressive du pH de la solution de 2 à 6 induit une diminution constante de la quantité de chromate d'hydrogène retenue par le PANI/LC. Cela signifie que les protons dissous améliorent l'absorption du chrome. Cette observation n'est pas aisée à interpréter, car : (i) les protons ne semblent pas être directement impliqués dans les équilibres d'échange ou d'adsorption, (ii) le chromate d'hydrogène reste l'espèce prédominante sur toute la gamme de pH considérée, et (iii) la densité de charge positive à la surface du PANI/LC devrait également rester constante dans cet intervalle.

Nous pouvons donc émettre l'hypothèse, en attendant la confirmation dans nos futurs travaux élargis, que les protons dissous élèvent la constante d'équilibre par un mécanisme impliquant

l'acide chromique (dont l'occurrence à pH 2 est mineure, mais toujours significative), en supposant que ce dernier a une tendance beaucoup plus élevée à l'adsorption. Les atomes d'azote aminiques neutres sont probablement des candidats pour retenir les molécules d'acide chromique par des liaisons H. Nous pouvons également imaginer une molécule d'acide chromique développant deux liaisons H avec des atomes d'azote voisins, appartenant soit à la même chaîne polymère, soit à des chaînes adjacentes. S'il se produit, ce processus devrait diminuer l'énergie libre du système et devrait déplacer l'équilibre vers l'adsorption.

#### **- Dans des solutions presque neutres**

Entre pH 6 et 9, on observe un rebondissement de faible intensité de la quantité de chrome lié au PANI/LC. Ce phénomène peut être attribué à la conversion de la solution aqueuse  $HCrO_4^-$  à  $CrO_4^{2-}$ , qui prend de l'importance à partir du pH 6, et à une éventuelle augmentation de la valeur de la constante d'équilibre de l'échange anionique accompagnant cette transformation.

#### **- En solutions alcalines**

En solution clairement alcaline, à un pH d'environ 9,5, l'émeraldine est complètement dédopée, se transformant en une base émeraldine neutre, comme mentionné précédemment. La perte complète des charges positives annihile évidemment la capacité du PANI/LC à retenir toute espèce par liaison ionique. Cependant, comme pour toute autre espèce chimique,  $CrO_4^{2-}$  peut encore être retenue par les forces de van der Waals (en particulier dans les régions PANI de faible densité électronique) ou par le développement de liaisons H entre les hydrogènes aminés et les atomes d'oxygène, ce qui explique les quantités encore importantes qui sont adsorbées au-dessus de ce pH. Nous pouvons résumer notre analyse en disant que dans les solutions légèrement acides, neutres ou légèrement alcalines, l'échange d'anions se produisant au niveau des groupes imines chargés positivement est le mécanisme de rétention du chrome qui est le plus probablement prédominant, étant accompagné d'une rétention mineure au moyen de forces électrostatiques au niveau des parties électriquement neutres des chaînes polymères. Les forces électrostatiques, y compris les liaisons H, sont présumées prédominantes dans les solutions fortement acides et le seul mécanisme qui fonctionne dans l'EB, la polyaniline dédopée.

### **V.3.5. Effet de la concentration initiale de Cr (VI)**

L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions Cr (VI) a été étudié dans la gamme de 80 à 1500 mg/L. Les résultats sont présentés sur la *figure V.18*. Les résultats ont révélé que l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption du chrome augmentaient de 21,55 à 40,76%

et de 8,62 à 305,72 mg/g, respectivement, lorsque la concentration initiale de chrome passait de 80 à 1500 mg/L. Cette augmentation est due à une plus grande disponibilité des ions de chrome dans les concentrations les plus élevées, ce qui donne une poussée principale plus ancrée pour vaincre l'obstruction d'échange de masse des particules de chrome entre les phases aqueuse et solide. Cette conclusion est conforme aux résultats des études de *Khosravi et al. (2018)* et *Mohammad et al. (2015)* [26, 27].

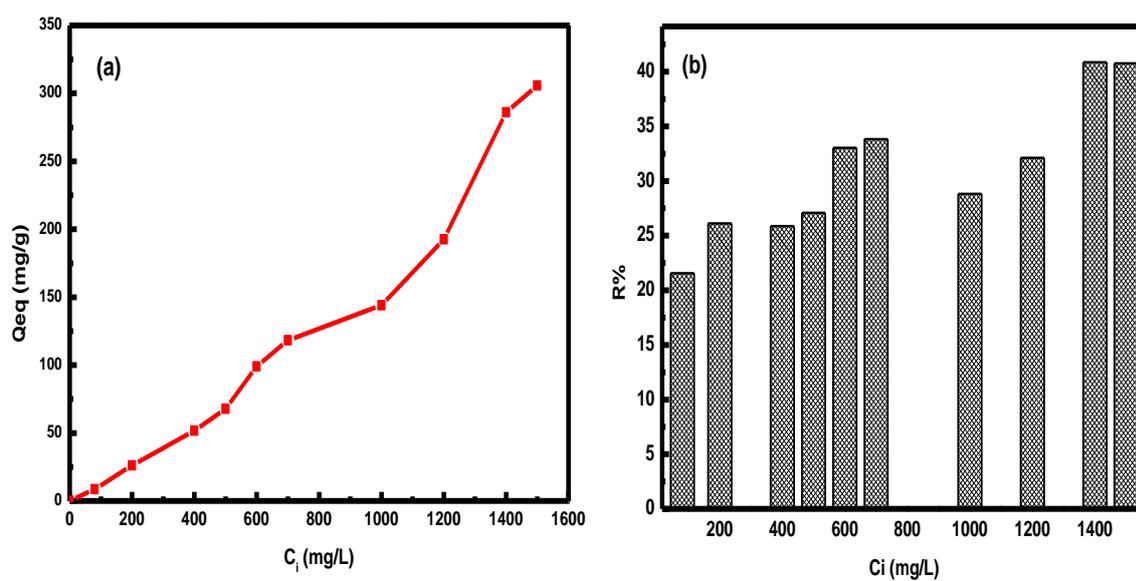
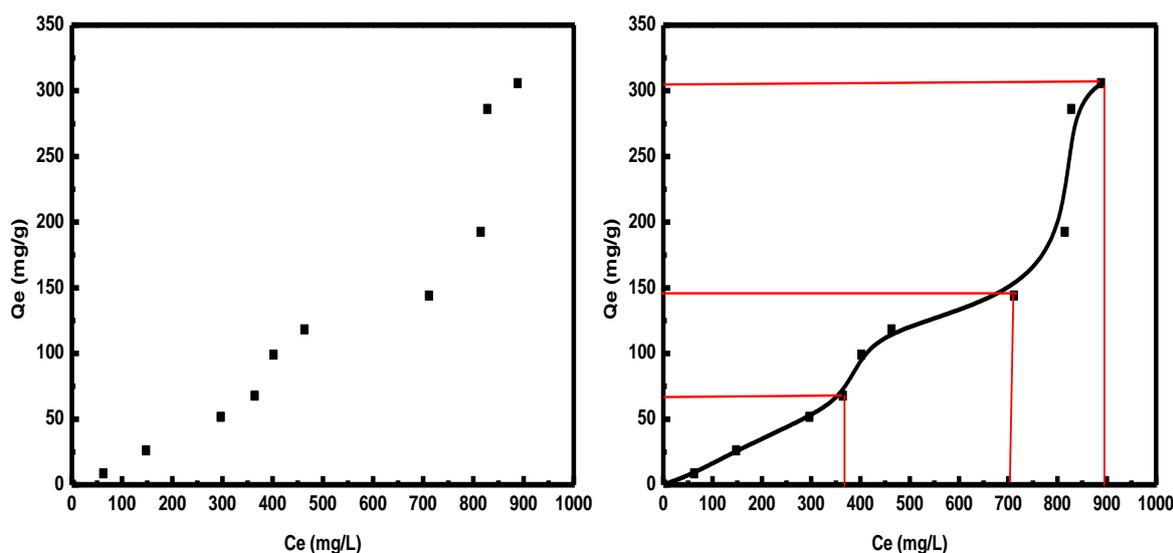


Figure V.18: a) Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Cr (VI) sur le PANI/LC et (b) Efficacité de l'adsorption en pourcentage.

Température =  $25 \pm 2$  °C ; pH libre ; dose PANI/LC = 2 g/L ; Temps de contact = 100 min et vitesse d'agitation = 250 tr/min.

### V.3.6. Isotherme d'adsorption

La *figure V.19.a* montré la courbe de dispersion de l'isotherme d'adsorption, où Q<sub>e</sub> et C<sub>e</sub> représentent respectivement la concentration de surface à l'équilibre (en mg/g d'adsorbant) et la concentration dissoute à l'équilibre (en mg/L). La ligne continue que nous avons tracée sur la *figure V.19.b* est seulement un lissage, destiné à correspondre aux points expérimentaux, et n'est pas destinée à représenter un ajustement par un quelconque modèle d'adsorption isotherme.



**Figure V.19: Isotherme d'adsorption pour l'adsorption des ions Cr (VI) sur le diagramme de dispersion PANI/LC. (a) ; (b) : lissage.**

Dose PANI/LC = 2 g/L ; Température =  $25 \pm 2$  °C ; Temps de contact = 100 min ; Vitesse d'agitation = 250 tr/min ; pH libre.

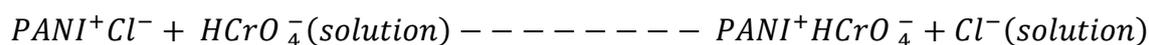
### V.3.6.1. Processus d'adsorption

La forme est atypique et l'isotherme est difficile à attribuer à un type précis d'isothermes, tels que classifiés par *Giles et al. (1960)* [28], ou à d'autres isothermes moins courants. Avec l'apparition de trois points d'inflexion, la complexité de la forme exprime la complexité du mécanisme de rétention et révèle qu'au moins deux processus sont à l'œuvre. Nous proposons l'interprétation suivante, qui distingue trois régimes d'adsorption, différant principalement par le mode et l'intensité de la liaison des chromates au PANI. À ce stade, cette interprétation est une simple hypothèse qui fera l'objet de futures recherches par notre groupe.

#### a. Régime initial, c'est-à-dire la plage de concentration la plus basse

Jusqu'à 365 mg/L, les variations  $Q_e$  vs  $C_e$  sont linéaires, avec un  $R^2 = 0,998$ . On peut considérer cette partie de la courbe comme une isotherme de type C et le gradient de la droite ( $K = C_e/Q_e = 0,18$  g/L) comme un coefficient de partage. Cela peut être interprété comme indiquant une affinité égale des ions de chromate d'hydrogène ( $HCrO_4^-$ ) pour les sites actifs. En retour, ceci : (i) indique que la surface PANI/LC est uniforme, (ii) soutient l'hypothèse d'échange anionique, comme détaillé ci-dessus, et (iii) suggère que la concentration de surface à l'extrémité du segment droit (correspondant à  $Q_e = 65.7$  mg/g = 1,26 mmol/g) se rapporte à la saturation de la surface avec une monocouche de  $HCrO_4^-$ .

En effet, à l'état assez acide existant dans la solution, une forte densité de protons prévaut sur la couche d'émeraude couvrant la surface du luffa cylindrica, en raison de la protonation de l'azote imine [1]. Ces protons sont à l'origine neutralisés par des chlorures labiles agissant comme contre-ion. Cela devrait conférer au PANI/LC la capacité d'agir comme un matériau d'échange d'anions, favorisant la rétention de  $HCrO_4^-$  (qui est l'espèce prédominante de Cr (VI) dans la gamme de pH 2 à 6 et à faible concentration en Cr) sur les sites actifs de la résine en échange de la libération de  $Cl^-$ , comme le résume l'équation suivante :



### **b. Deuxième régime, c'est-à-dire dans la partie médiane de la fourchette de concentration**

À partir de la concentration d'équilibre de 365 mg/L, une deuxième couche semble s'ériger sur la surface nouvellement générée. La deuxième couche se complète au point d'inflexion quasi horizontal ( $C_e = 587$  mg/L ;  $Q_e = 132$  mg/g), généralement assimilé au plateau atypique de Langmuir, mais soulevé par une nouvelle adsorption. La quantité adsorbée à ce point équivaut au double de la quantité adsorbée à la première couche, ce qui soutient raisonnablement cette hypothèse. L'argumentation suivante tente d'établir l'origine de la distinction nécessaire entre les deux couches de PANI/LC construites en premier lieu. Les premiers anions de chromate d'hydrogène adsorbés semblent s'insérer dans la couche supérieure du PANI, dans laquelle ils s'intercalent avec les atomes d'azote qui portent les charges positives. Ensuite, ils s'immobilisent dans leurs sites respectifs en formant de fortes liaisons ioniques avec les cations voisins. Les anions et les cations de chromate d'hydrogène coplanaires doivent alors alterner avec une régularité qui suit la tactique du polymère. Nous mettons l'accent sur le fait que les anions chromate seraient entièrement intégrés dans la couche supérieure de la matrice polymère et ne créeraient pas de couche par eux-mêmes. Cette configuration confère à la couche supérieure la capacité d'attirer des ions de charges opposées, c'est-à-dire de favoriser la formation d'une deuxième couche (composée de  $KHCrO_4$ ) par des liaisons ioniques supplémentaires. En fin de compte, la bicouche supérieure constituerait comme un réseau ionique à l'échelle nanométrique.

### **c. Régime final, c'est-à-dire la partie supérieure de la fourchette de concentration**

Une courbe de type S apparaît sur la partie la plus élevée de l'isotherme, montrant qu'une multicouche de  $KHCrO_4$  continue à se former à la surface jusqu'à un certain point (mal défini) où l'effet ralentit. Le processus de construction des couches supérieures se fait avec une pente croissante. Par conséquent, la bicouche interne adsorbée agit de manière à faciliter l'adsorption

d'autres paires d'ions, généralement appelée adsorption coopérative. Cependant, on s'attend à ce que ces couches supérieures soient plus lâchement liées au PANI/LC et puissent se détacher plus facilement que la bicouche plus profonde, si les conditions prévalant dans la solution aqueuse favorisent leur déplacement.

### V.3.6.2. Modélisation mathématique d'adsorption

Aucun des modèles actuels suivants ne correspond aux données expérimentales de l'adsorption des espèces de chromate sur le PANI/LC. Ils affichaient soit une faible valeur du coefficient de détermination ( $R^2$ ), soit une valeur élevée de la qualité de l'ajustement (Chi-carré), soit les deux, comme détaillé ci-dessous. Dans certains cas, les paramètres statistiques indiquaient un modèle approprié, mais étaient imputés à un artefact mathématique, car les résultats étaient accompagnés de constantes physiques dénuées de sens. Nous pouvons mentionner une masse monocouche négative dans l'isotherme de Langmuir.

Les modèles de Temkin (*Figure V.20.a*) et d'Elovich (*Figure V.20.b*) affichent des valeurs très élevées du  $\chi^2$  de la forme physique ainsi que des valeurs faibles des coefficients de détermination linéaire dans leurs formes linéarisées respectives. La constante de Langmuir estimée (*Figure V.20.c*) est importante et négative ( $Q_m = -159$  mg/g), confirmant l'inadéquation de ce modèle pour décrire l'isotherme d'adsorption, malgré la valeur  $R^2$  élevée (0,993). Le modèle de Freundlich (*Figure V.20.d*), sous sa forme linéarisée, affiche une valeur de  $R^2$  modérément élevée ( $R^2 = 0,97$ ). Cependant, dans sa forme non linéaire, il présente une valeur de  $\chi^2$  très élevée ( $\chi^2 = 1021$ ). Comme ce dernier est considéré comme un paramètre statistique plus significatif pour l'ajustement des données, il révèle un ajustement réellement médiocre des données expérimentales, comme on peut l'apprécier à partir de la *figure V.21*.

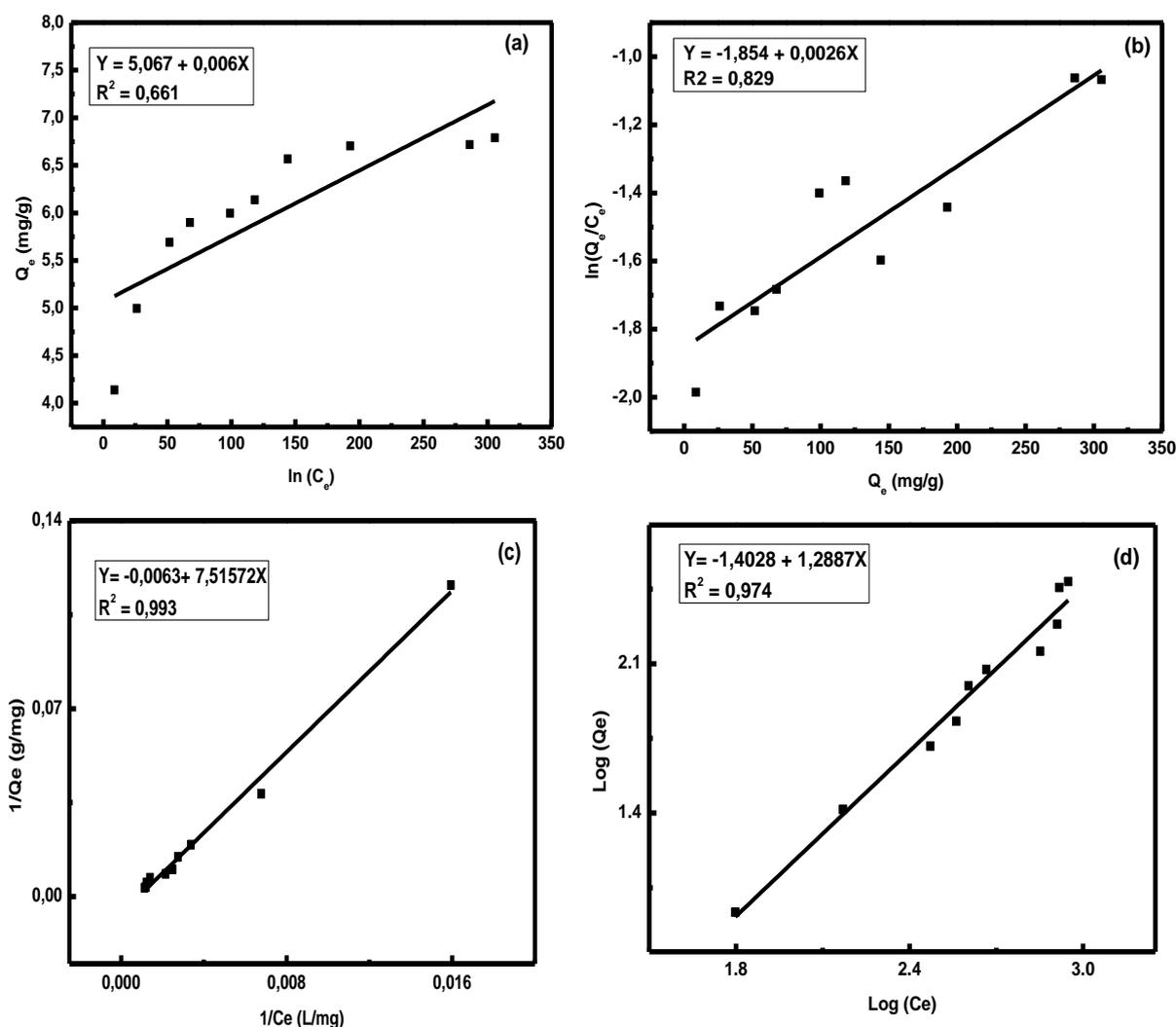


Figure V.20: Modélisation mathématique d'adsorption; (a) Temkin, (b) Elovich, (c) Langmuir et (d) Freundlich.

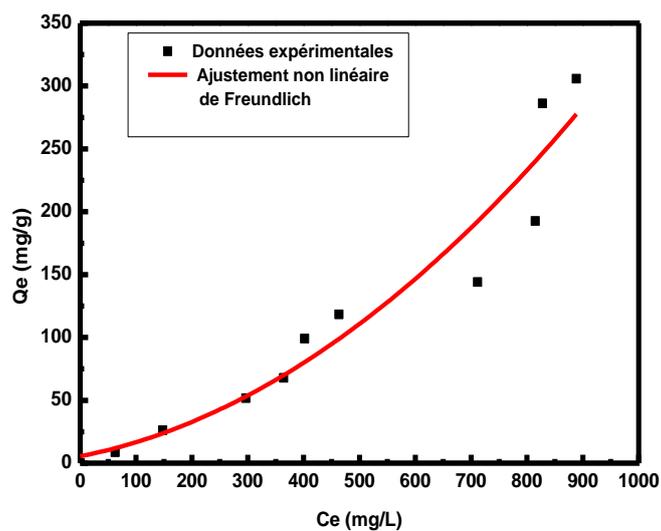


Figure V.21: L'ajustement non linéaire de Freundlich des données expérimentales. Dose PANI/LC = 2 g/L ; Température =  $25 \pm 2$  °C ; Temps de contact = 100 min ; Vitesse d'agitation = 250 tr/min ; pH libre.

Nous avons fait quelques tentatives, basées sur différentes hypothèses relatives à la signification à attribuer à la concentration  $C_s$ , pour faire correspondre les données expérimentales de notre isotherme au modèle BET. L'absurdité physique du résultat indique que le modèle n'est pas adapté à l'objectif et exclut l'adaptation du modèle à toute la gamme de notre isotherme. Comme on le sait, le modèle a été développé à l'origine pour l'adsorption en phase gazeuse, avant d'être extrapolé à l'adsorption de solutés dissous dans des solutions aqueuses. En raison de la complexité de cette dernière, de nombreux articles de synthèse soulignent une mauvaise interprétation des paramètres du BET, voire une mauvaise utilisation de la modélisation BET dans les études de cas.

Le **tableau V.8** résume les différents paramètres mesurés des isothermes d'adsorption appliqués sur nos résultats expérimentaux.

**Tableau V.8: Constatés des isothermes d'adsorption du chrome (VI).**

Le modèle de Langmuir	Equation	Paramètres		
	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L C_e}$	$Q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$
	-159	$-0,887 \times 10^{-3}$	0,993	
Le modèle de Freundlich	Equation	Paramètres		
	$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n_f} \log C_e$	$n_f$	$K_f$	$R^2$
	0,776	0,039	0,97	
Le modèle de Temkin	Equation	Paramètres		
	$Q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e$	$b$ (KJ/mol)	$A$ (L/g)	$R^2$
	412,73	$2,29 \times 10^3$	0,661	
Le modèle d'Elovich	Equation	Paramètres		
	$\ln \frac{Q_e}{C_e} = \ln(K_E \cdot Q_m) - \frac{Q_e}{Q_m}$	$Q_m$ (mg/g)	$K_E$ (L/mg)	$R^2$
	384,61	-21,218	0,829	

### V.3.7. Effet de la température

L'impact de la température sur l'élimination du chrome dans la gamme des faibles concentrations ( $C_0 = 50$  et  $100$  mg/L, respectivement) a été considéré au pH libre. Comme le montre la **figure V.22**, l'augmentation de la température de  $30$  °C à  $70$  °C induit, pour les deux concentrations, une diminution d'environ trois fois du pourcentage d'élimination. On note une forte diminution de l'efficacité d'élimination du Cr avec l'augmentation de la température, ce qui devrait refléter une diminution tout aussi forte de la constante d'équilibre  $K_c$ .

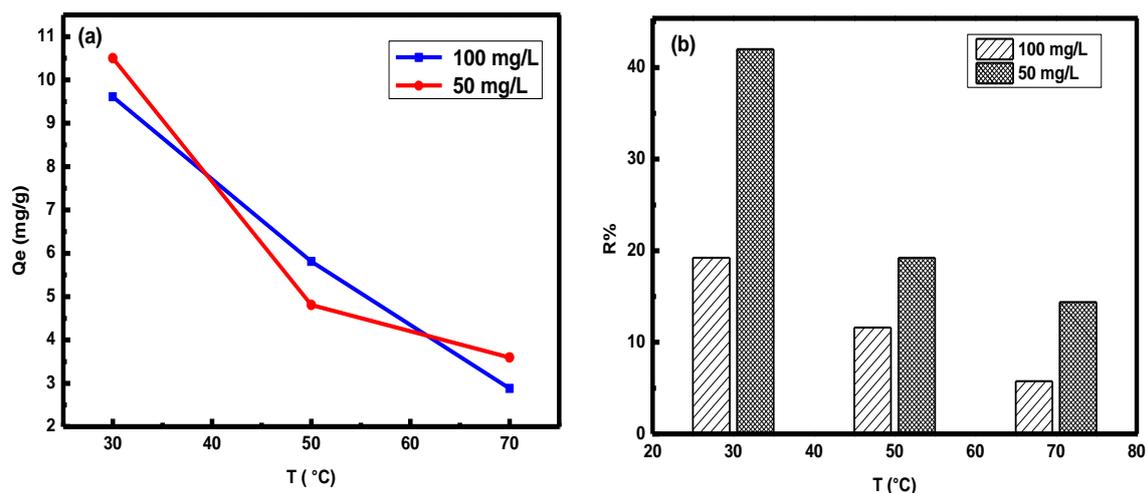


Figure V.22: a) Effet de la température sur l'adsorption du Cr (VI) sur le PANI/LC et (b) Efficacité de l'adsorption en pourcentage.

$[Cr]_0 = 50$  mg/L et 100 mg/L ; dose de PANI/LC = 2 g/L ; temps de contact = 100 min ; vitesse d'agitation = 250 tr/min ; pH libre.

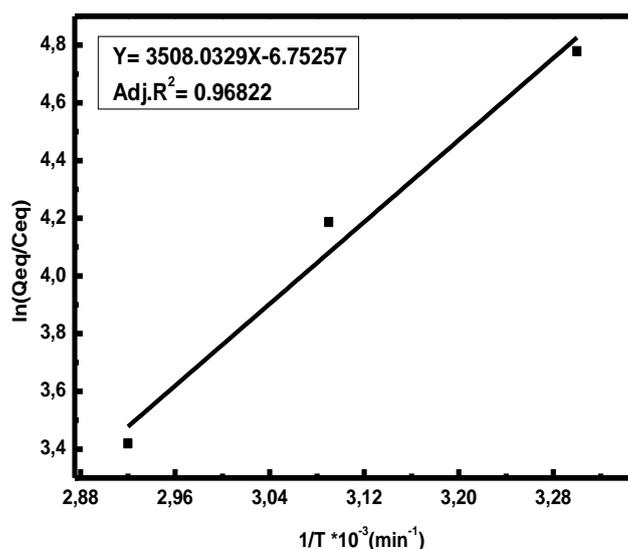
### V.3.8. Paramètres thermodynamiques

Les principaux paramètres thermodynamiques de l'adsorption du chrome sur le PANI/LC ont été évalués à partir des résultats expérimentaux obtenus aux trois températures différentes, mentionnées ci-dessus. Il s'agit de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ , en kJ/mol), de l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ , en kJ/mol. K) et de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ , en kJ/mol).

$\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  ont été obtenues à partir de la pente et de l'interception du tracé de  $\ln(Q_e/C_e)$  par rapport à  $(1/T)$  (Figure V.23) et en utilisant l'équation suivante, dans laquelle  $T$  est la température de la solution (en K) ;  $R$  est la constante de gaz (J/mol. K),  $Q_{eq}$  est la concentration en surface (c'est-à-dire la masse de Cr retenue à la surface PANI/LC à l'équilibre, en mg/g),  $C_{eq}$  est la concentration à l'équilibre en solution (mg/g).

$$\ln\left(\frac{Q_{eq}}{C_{eq}}\right) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

La figure V.23 montre que les variations de  $\ln\left(\frac{Q_{eq}}{C_{eq}}\right)$  en fonction de  $(1/T)$  sont linéaires ( $R^2$  ajusté = 0,96822), ce qui permet de déduire les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ .



**Figure V.23: Variations de  $\ln(Q_e/C_e)$  par rapport à  $1/T$ .**

$[Cr]_0 = 50 \text{ mg/L}$  et  $100 \text{ mg/L}$  ; dose de PANI/LC =  $2 \text{ g/L}$  ; temps de contact =  $100 \text{ min}$  ;  
vitesse d'agitation =  $250 \text{ tr/min}$  ; pH libre.

À son tour, la détermination de ces deux paramètres permet l'évaluation indirecte de  $\Delta G^\circ$  à ces trois températures, en utilisant l'équation bien établie suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Le *tableau V.9* récapitule les résultats obtenus.

**Tableau V.9: Paramètres thermodynamiques.**

T(K)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	R <sup>2</sup> ajusté
303			-12.2	
323	-29.2	-0.056	-11.0	0.9682
343			-9.9	

### V.3.8.1. Observation

L'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  est négative, ce qui montre que l'adsorption des ions chromate est un processus exothermique. Elle s'accompagne d'une diminution de l'entropie du système. Ce processus est donc favorisé par le facteur énergétique, mais défavorisé par le facteur entropique. Les valeurs calculées de  $\Delta G^\circ$ , montrant une augmentation de  $\Delta G^\circ$  de 303 K à 343 K, confirment qu'une augmentation de la température induit une diminution de la rétention du Cr par PANI/LC, comme indiqué ci-dessus.

### V.3.8.2. Commentaires

1- La valeur de  $\Delta H^\circ$  est inférieure à 80 kJ/mol et indique une adsorption physique. Cependant, cette hypothèse semble peu plausible en raison de la nature ionique de l'adsorbat. Il est plus probable que l'adsorption soit une adsorption chimique, plus précisément un échange d'anions, caractérisé par la rupture d'une liaison ionique ( $\text{PANI}^+ - \text{Cl}^-$ ) et la formation simultanée d'une autre liaison ionique ( $\text{PANI}^+ - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Une partie de l'énergie libérée par la génération d'une nouvelle liaison (impliquant les dichromates) serait donc consommée pour la rupture de l'ancienne liaison (impliquant les chlorures), générant un  $\Delta H^\circ$  plus petit que celui habituellement observé avec les adsorptions chimiques. L'échange d'ions chlorure par des ions dichromates sur PANI/LC est donc un processus exothermique, générant 29,2 kJ/mol dans l'intervalle de température [303 ; 343 K].

2- La diminution de l'entropie indique un déclin du trouble du système. C'est un fait naturel lorsqu'une espèce chimique (les ions dichromates, dans notre cas) quitte la solution aqueuse (où ils peuvent se déplacer librement dans un espace tridimensionnel) pour se coller à la surface du PANI/LC (où leur mouvement est limité à un espace bidimensionnel, si jamais un déplacement était possible). Bien que les chlorures libérés doivent provoquer une augmentation de l'entropie du système, leur effet semble ne pas être assez fort pour surmonter la diminution de l'entropie induite par l'adsorption des ions dichromate.

### Remarques importantes

Les points suivants sont à noter :

1- Une faible concentration initiale a été intentionnellement utilisée pour limiter le processus d'adsorption à la couverture de la surface avec une petite fraction d'une monocouche. C'est, à notre avis, une condition nécessaire pour déterminer de véritables paramètres thermodynamiques.

2- Le rapport ( $Q_e/C_e$ ) est considéré comme la constante d'équilibre  $K_c$  du processus d'adsorption. Dans notre cas, il peut être considéré comme un coefficient de partage pour la réaction d'échange d'anions.

3- Contrairement à ce qui est généralement observé dans les travaux publiés, nous avons utilisé les mêmes unités pour le  $Q_{eq}$  et le  $C_{eq}$  (c'est-à-dire mg/g) afin de préserver l'homogénéité et d'obtenir une constante d'équilibre sans dimension.

Pour le  $Q_e$ , aucun changement n'a été apporté par rapport aux calculs précédents.

Pour le  $C_e$ , un facteur de  $10^{-3}$  a été utilisé pour la conversion de mg/L en mg/g, car la masse d'un litre d'eau est d'environ 1 kg :  $1 \text{ mg/L} \approx 1 \text{ mg/kg} = 10^{-3} \text{ mg/g}$ .

#### V.4. Conclusion

Dans ce chapitre, la luffa cylindrica (LC) revêtue de polyaniline a été synthétisée par polymérisation in situ de l'aniline et caractérisée par des spectroscopies IRTF et Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX). Ce matériau original s'est révélé très efficace pour l'élimination des anions de chromate des solutions aqueuses à pH libre. En outre, il est écologique et dérive de deux constituants abondants et non coûteux par une technique simple et peu contraignante. Il pourrait remplacer avantageusement certains adsorbants commerciaux. Toutefois, il est nécessaire d'examiner l'impact d'autres paramètres de performance essentiels, tels que la réversibilité et la stabilité, avant d'envisager son application à grande échelle.

D'un point de vue théorique, une bicouche très ordonnée s'accumule probablement à la surface, la première résultant d'un échange anionique et la seconde de liaisons ioniques, suivie de la physisorption de couches supplémentaires. En raison de l'implication de ce mécanisme de sorption à plusieurs étages, les modèles classiques donnent une mauvaise adéquation des données.

## Références bibliographiques

1. Martins, S., *Tétra-et Poly (aniline) Dopées par des Acides n-Alcanesulfoniques: Structures et Propriétés Electroniques*, 2007.
2. Champagne, A., *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux dérivés de la polyaniline*. 2011.
3. Altınışık, A., E. Gür, and Y. Seki, *A natural sorbent, Luffa cylindrica for the removal of a model basic dye*. Journal of hazardous materials, 2010. 179(1-3): p. 658-664.
4. Lindino, C.A., et al., *Adsorption of cadmium in vegetable sponge (Luffa cylindrica)*. Revista Ambiente & Água, 2014. 9(2): p. 212-223.
5. Su, S., et al., *Polyethyleneimine-functionalized Luffa cylindrica for efficient uranium extraction*. Journal of colloid and interface science, 2018. 530: p. 538-546.
6. Kataoka, Y. and T. Kondo, *FT-IR microscopic analysis of changing cellulose crystalline structure during wood cell wall formation*. Macromolecules, 1998. 31(3): p. 760-764.
7. Qiu, B., et al., *Polyaniline coating with various substrates for hexavalent chromium removal*. Applied Surface Science, 2015. 334: p. 7-14.
8. Mthombeni, N.H., et al., *Highly efficient removal of chromium (VI) through adsorption and reduction: A column dynamic study using magnetized natural zeolite-polypyrrole composite*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018. 6(4): p. 4008-4017.
9. da Silva, J.P., M.L.A. Temperini, and S.C. de Torresi, *Secondary doping of polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy*. Electrochimica Acta, 1999. 44(12): p. 1887-1891.
10. Bernard, M.-C. and A. Hugot-Le Goff, *Raman spectroscopy for the study of polyaniline*. Synthetic metals, 1997. 85(1-3): p. 1145-1146.
11. Scherrer, P., *Nanoscience and the scherrer equation versus the scherrer-göttingen equation*. Nach. Ges. Wiss. Göttingen, 1918. 26(9): p. 98-100.
12. Boudaoud, A., et al., *Removal of nickel (II) and cadmium (II) ions from wastewater by palm fibers*. Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 2017. 18(4): p. 391-406.
13. Simonin, J.-P., *On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics*. Chemical Engineering Journal, 2016. 300: p. 254-263.
14. Blanchard, G., M. Maunaye, and G. Martin, *Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites*. Water research, 1984. 18(12): p. 1501-1507.
15. Gosset, T., J.-L. Trancart, and D.R. Thévenot, *Batch metal removal by peat: Kinetics and thermodynamics*. 1986.
16. Ho, Y.-S. and G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process biochemistry, 1999. 34(5): p. 451-465.
17. Ho, Y.-S., *Review of second-order models for adsorption systems*. Journal of hazardous materials, 2006. 136(3): p. 681-689.
18. Do, D.D., *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. Vol. 2. 1998: Imperial college press London.
19. McBain, J.W., *Theories of occlusion; and the sorption of iodine by carbon*. Transactions of the Faraday Society, 1919. 14: p. 202-212.
20. Simonin, J.-P. and J. Bouté, *Intraparticle diffusion-adsorption model to describe liquid/solid adsorption kinetics*. Revista mexicana de ingeniería química, 2016. 15(1): p. 161-173.
21. Boyd, G., J. Schubert, and A. Adamson, *The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I. Ion-exchange equilibria I*. Journal of the American Chemical society, 1947. 69(11): p. 2818-2829.
22. Weber, W.J. and J.C. Morris, *Kinetics of adsorption on carbon from solution*. Journal of the sanitary engineering division, 1963. 89(2): p. 31-60.

23. Mckay, G., M. Otterburn, and A. Sweeney, *The removal of colour from effluent using various adsorbents—III. Silica: Rate processes*. Water research, 1980. 14(1): p. 15-20.
24. Kong, Q., et al., *Ofloxacin adsorption by activated carbon derived from luffa sponge: Kinetic, isotherm, and thermodynamic analyses*. Process Safety and Environmental Protection, 2017. 112: p. 254-264.
25. Yan, J., et al., *Adsorption of heavy metals and methylene blue from aqueous solution with citric acid modified peach stone*. Separation Science and Technology, 2018. 53(11): p. 1678-1688.
26. Khosravi, R., et al., *Chromium adsorption from aqueous solution using novel green nanocomposite: adsorbent characterization, isotherm, kinetic and thermodynamic investigation*. Journal of Molecular Liquids, 2018. 256: p. 163-174.
27. Mohammad, S.G. and S.M. Ahmed, *Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by Egyptian peach stones activated carbon*. MYCOPATH, 2015. 12(2).
28. Giles, C., et al., *A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*. J. Chem. Soc, 1960. 111: p. 3973-3993.

## *Conclusion générale*

### Conclusion générale

Dans les dernières années, le développement des activités industrielles, la forte croissance démographique, l'agriculture intensive et l'urbanisation massive ont généré une production importante de polluants, qui peuvent constituer des sources de pollution des systèmes aquatiques. La contamination de ces derniers représente un grave problème lorsque l'eau est destinée à la consommation humaine. Ce travail de thèse, qui entre dans le cadre de la surveillance et la protection des eaux souterraines de la wilaya de Constantine, avait plusieurs objectifs. Le premier était l'étude de l'évolution des différents paramètres de qualité au niveau des différents sites choisis à savoir : 3 sources dans la région d'Ain Smara et 2 forages dans la région d'Ibn Badis, en comparant leurs qualités avec les normes locales et internationales recommandées par l'OMS. La sélection rigoureuse de ces points est due à leur utilisation par la population, et notamment leur situation géographique entourée de diverses sources de pollution. D'après les résultats, nous avons abouti aux conclusions suivantes :

Les résultats des analyses physicochimiques des eaux prélevées dans la région d'Ain Smara ont révélé que la quasi-totalité des analyses sont conformes aux normes de l'OMS et aux normes Algériennes. En effet, sur les quatorze paramètres physicochimiques qui ont été considérés, deux se révèlent non conformes aux normes dans les trois sources ; il s'agit de la dureté et de l'ammonium. Des teneurs significatives en nitrates sont aussi enregistrées au niveau de ces points, mais restent inférieures aux limites recommandées. Ces pollutions peuvent provenir des rejets ménagers des habitations, de l'élevage intensif autour de l'aquifère et de la contamination par les eaux usées. Sur le plan bactérien, les eaux d'Ain Smara présentent des concentrations dépassant les normes en germes de contamination fécale dans le deuxième et le troisième point de prélèvement, ce qui constitue sans doute une menace pour les habitants qui s'alimentent pour leurs besoins à partir de ces sources. Donc, les eaux sélectionnées dans la région d'Ain Smara sont inadaptées à la consommation humaine.

Pour les analyses physicochimiques obtenues dans la région d'Ibn Badis, elles peuvent être considérées comme admissibles et ne dépassent pas les normes pour la plupart des paramètres, sauf en ce qui concerne la dureté et l'ammonium qui dépassent les normes recommandées par l'OMS. Pour cela, il est déconseillé d'utiliser les eaux de ces forages. La principale origine de la contamination dans cette région peut être liée à l'utilisation intensive des engrais chimiques par les agriculteurs. Bien que ces puits soient situés à proximité de la décharge publique de Constantine, leur qualité n'a pas été sérieusement affectée ni contaminée par le lixiviat généré, malgré la forte pollution minérale de ce dernier.

## Conclusion générale

---

Les différentes sources de pollution remarquée dans les deux régions nous ont encouragés à nous orienter vers la recherche de stratégies simples et faciles pour réduire l'impact de cette pollution sur la qualité de l'eau potable, et c'est le deuxième objectif de cette thèse. Cet objectif s'inscrit dans le cadre global de la recherche dans le domaine de la protection des eaux destinées à l'alimentation en eau potable, en particulier l'optimisation des procédés de traitement pour l'élimination des contaminants indésirables, comme la technique de l'adsorption. L'amélioration de l'efficacité de cette dernière est basée en grande partie sur la nature du support utilisé comme adsorbant. Par conséquent, la possibilité d'agir positivement sur les propriétés de surface d'un matériau solide a été démontrée par cette étude, afin de mener à la réalisation d'un adsorbant efficace. L'enrobage des fibres du luffa cylindrica par la polyaniline est la technique utilisée pour atteindre notre but. Notre nouvel adsorbant synthétisé a été caractérisé avant et après l'enrobage par le biais de techniques spectroscopiques connues comme l'infrarouge à transformée de fourrier IRTF et Raman, la microscopie électronique à balayage couplée par EDX (MEB-EDX) et la spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX). Les résultats de la caractérisation ont montré différents changements sur la surface du support solide ; par exemple : l'apparition de nouvelles bandes dans les spectres IRTF et le déplacement de certaines bandes, indiquent le changement des groupements fonctionnels présents sur la surface de luffa. Les images MEB ont montré l'apparition d'une couche fine de polyaniline sur la surface de luffa, les résultats des diffractions des rayons X ont montré le changement de la structure cristalline de luffa après l'enrobage ce qui confirme la modification de la surface du support solide choisi.

Ensuite, ce nouvel adsorbant est testé sur l'élimination d'un polluant toxique à savoir le chrome hexavalent. Il s'est révélé très efficace pour l'élimination des anions de chromate dans une solution aqueuse. L'influence de certains paramètres tels que la concentration initiale, la dose de l'adsorbant, le pH, le temps de contact et la température sur la capacité d'adsorption de cet adsorbant, a aussi été étudiée et les résultats ont permis de tirer des conclusions très importantes. L'étude des isothermes d'adsorption nous permet de comprendre les interactions mises en jeu sur la surface de l'adsorbant. En surface des couches s'accumulent, la première provenant d'un échange anionique et la seconde de liaisons ioniques, suivie d'une physisorption supplémentaire de la couche. La cinétique d'adsorption déterminée est assez rapide, indiquant une adsorption d'ordre deux. Les résultats de l'étude thermodynamique ont montré une adsorption spontanée et exothermique.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce test nous permettent de conclure, en effet que cet adsorbant préparé est efficace pour l'élimination du chrome, écologique et non coûteux. Il

## Conclusion générale

---

pourrait remplacer avantageusement certains adsorbants commerciaux ; après l'étude de l'impact d'autres paramètres de performance essentiels, il pourrait s'appliquer dans le domaine de l'environnement pour la rétention des polluants dans les effluents industriels, les déchets liquides des décharges publiques et les eaux usées avant leurs rejets. Nous arrivons ainsi à notre objectif, qui est de protéger les systèmes aquatiques contre la pollution.

### Recommandations et Perceptives

#### Recommandations

Afin d'éviter tout risque de maladies hydriques, il serait judicieux d'entreprendre les démarches suivantes :

Eviter la consommation des eaux souterraine abandonnées et qui présentent des anomalies d'équipement.

Inciter les populations à traiter l'eau des forages et des puits avant la consommation.

Installer des stations d'épuration des eaux usées avant de les rejeter dans l'environnement. Gérer les déchets ménagers et contrôler l'utilisation des engrais agricoles.

Les décharges publiques non surveillées situées à proximité des aquifères devraient être interdites.

Les lixiviats générés par les centres d'enfouissements techniques doivent être traité par des méthodes très efficaces avant leurs rejets dans l'environnement.

#### Perceptives

- Suivre de la qualité d'autres sources d'eaux de consommation dans la région de Constantine et surtout celles situées dans des zones polluées, afin de sensibiliser les populations et d'éviter les problèmes de maladies hydriques.
- Développer et rechercher des méthodes appropriées pour détecter les micropolluants dans les systèmes aquatiques.
- Comme des perspectives sur notre nouvel adsorbant, il est nécessaire d'examiner l'impact d'autres paramètres de performance essentiels, tels que la réversibilité et la stabilité, avant d'envisager son application à grande échelle.
- Tester cet adsorbant pour d'autres polluants en particulier les nitrates, les nitrites, le plomb et le cadmium.

# *Annexes*

## *Annexe 1*

### **Productions scientifiques**

#### **Publications**

**1- Awatef Dali**, Imed Eddine Boulguemh, Fadila Louafi, Chabane Mouats. Synthesis, characterization and environmental application of an original adsorbent: polyaniline-coated luffa cylindrica. Journal of Polymer Research. (2021) 28:33. doi.org/10.1007/s10965-020-02365-1. Impact factor: 2.49.

**2- Rima Drissi, Awatef Dali**, Mouats Chabane. Chromium Removal by Adsorption onto activated Carbon. Algerian Journal of Engineering Research. Volume 1, Numéro 2, Pages 05-08. (2017)

#### **Communications**

**(26-27) November 2019:** international conference on waste treatment and valorization, **Constantine 3**, (Effect of pre-treatment of luffa cylindrica fibers on the removal of dye from aqueous solution).

**(15-17) Février 2019:** the second international symposium Medicinal Plant and Materials, **Tunisia**, (Application of luffa cylindrica fiber in natural form as bio sorbent to removal of dyes from aqueous solution- kinetic and equilibrium study-).

**(18-19) Février 2019 :** Séminaire international Environnement et Toxicologie, **Constantine 1**, (Elimination d'une substance toxique en solution aqueuse par adsorption sur un biosorbant naturel afin de protéger l'environnement).

**(29-30) Avril 2018 :** Fourth international Conference on Energy, Materials, Applied and Pollution, **Constantine1**, (Caractérisation physico-chimique du lixiviat de centre d'enfouissement technique (CET) de Constantine).

**(29-31) Octobre 2017 :** colloque International sur Les Matériaux et leurs Applications, **Khenchela**, (Le contrôle des ressources d'eau afin voir l'effet de la pollution environnementaux sur leur qualité).

**(12-13) Septembre 2017 :** Journées Nationales sur les Sciences de l'Eau JONASE'2017, **Bab Ezzouar, Alger** (Estimation de la qualité des ressources en eau souterraines de la wilaya de Constantine).

#### **Enseignement**

**Novembre-Février 2017/2018 :** Enseignante vacataire licence et master1 (TP chimie de surface) département de chimie, faculté de science exacte.

## *Annexe 1*

**Octobre- Février 2018/2019** : Enseignante vacataire licence (TD chimie) institut de gestion des techniques urbaines, département techniques urbaines et environnement.

**Octobre- Février 2018/2019** : Enseignante vacataire licence et master1 (TP chimie de surface) département de chimie, faculté de science exacte.

**Octobre- Février 2018/2019** : Enseignante vacataire licence (TP chimie), faculté science de la nature et de la vie.

## Annexe 2

**Tableau I.1: normes de potabilité.**

	<b>Paramètres</b>	<b>Unités</b>	<b>NA</b>	<b>OMS</b>	<b>NE</b>
<b>Paramètres Physico-chimiques</b>	pH		6.5-9	6.5-9.5	6.5-9.5
	Turbidité	NTU	5	Non mentionnée	
	Conductivité	µs/cm	2800		2500
	Salinité	%			
	TDS	mg/L		< 1000	
	Température	°C	25		
	TA	mg/L			
	TAC **	mg/L	500		
	Aluminium	mg/L	0.2	0.2	0.2
	Chlorures	mg/L	500		
	Potassium	mg/L	12		
	Calcium	mg/L	200		
	Dureté totale	mg/L en CaCO <sub>3</sub>	500	200	
	Sulfates	mg/L	400	500	250
<b>Paramètres Indésirables</b>	Nitrites	mg/L	0.2	0.2	0.5
	Nitrates	mg/L	50	50	50
	Ammonium	mg/L	0.5	Pas de contraintes	0.5
	Fer	mg/L	0.3	Pas de valeur guide	0.2
	Manganèse	mg/L	0.05	0.4	0.05
	Argent	mg/L	0.1	Pas de valeur guide	
	Zinc	mg/L	5	3	
	Cuivre	mg/L	2	2	2
	Fluor	mg/L	1.5	1.5	1.5
	Phosphates *	mg/L		0.4	
<b>Paramètres Toxiques</b>	Chrome	mg/L	0.05	0.05	0.05
	Cadmium	mg/L	0.003	0.003	0.005
	Cyanure	mg/L	0.07	0.07	0.05

(\*): OMS 2004

(\*\*): Norme algérien 2011.

### Annexe 3

**Tableau I.2: Sources de contaminations et effets toxiques de certains métaux lourds.**

Métaux lourds	Sources de contamination	Effets sur la santé	Effets sur l'environnement
<b>Cadmium</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>i. Industries de l'acier et du plastique</li> <li>ii. Opérations de galvanoplastie, de placage et de revêtement des métaux, etc.</li> <li>iii. Engrais</li> <li>iv. Piles au nickel-cadmium</li> <li>v. Cellules solaires à couche mince en Cd-Te et pigments</li> <li>vi. Soudage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>i. Dommages aux reins</li> <li>ii. Cancers</li> <li>iii. Bronchiolite, emphysème, fibrose</li> <li>iv. Dommage squelettique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>i. Perturbe l'écosystème forestier (décomposition de la matière organique, recyclage des nutriments)</li> <li>ii. Chez les mammifères entraîne l'anémie, la diminution de la reproduction, de la croissance avec des lésions du foie et des reins</li> <li>iii. Chez les poissons, faible concentration d'hémoglobine dans le Sang et perte de calcium.</li> </ul>
<b>Arsenic</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>i. Pesticides</li> <li>ii. Fongicides</li> <li>iii. Les roches sédimentaires, l'eau géothermique et les roches volcaniques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>i. Cancers de la peau</li> <li>ii. Poumons, vessie et reins, cancer et autres tumeurs internes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>i. Inhibe la photosynthèse et la croissance des phytoplanctons.</li> <li>ii. modification du matériel génétique des poissons</li> </ul>

### Annexe 3

	<p>iv. Activités humaines comme l'exploitation minière, l'industrie manufacturière, la métallurgie et la préservation du bois</p>	<p>iii. Maladies vasculaires et diabète</p> <p>iv. Mortalité infantile et perte de poids des nouveau-nés</p> <p>v. Perte d'audition</p> <p>vi. Maladies neurologiques</p>	
<b>Mercure</b>	<p>i. Dépôts minéraux</p> <p>ii. Combustibles fossiles ou minerais</p> <p>iii. Pesticides</p> <p>iv. Batteries</p> <p>v. Industrie du papier</p>	<p>i. Dommages aux reins</p> <p>ii. Systèmes de reproduction</p> <p>iii. Système immunitaire, hématologique, cardiovasculaire, respiratoire et cérébral</p>	<p>i. Le mercure méthylé a un effet neurologique sur le comportement de la meso et macrofaune, ii. Diminue la reproduction chez les oiseaux et les mammifères.</p>
<b>Plomb</b>	<p>ii. Pesticides</p> <p>iii. Fumer</p> <p>iv. Émissions des automobiles</p>	<p>i. Anémie</p> <p>ii. Cancer</p> <p>iii. Maladie rénale</p> <p>iv. Dommages au système nerveux</p>	<p>i. Effet neurologique (plomb-méthylé) sur la composition (mésos-faune et macrofaune)</p>

### Annexe 3

	<p>v. La combustion du charbon</p> <p>vi. Exploitation minière</p>	<p>v. Retard mental</p> <p>vi. Déficience intellectuelle et problèmes de comportement chez les enfants</p>	<p>ii. Inhibition de l'activité microbienne dans la décomposition de la matière organique</p>
<b>Chrome</b>	<p>i. Rejet des eaux usées industrielles dans l'environnement.</p> <p>ii. Opération de placage et de revêtement des métaux</p> <p>iii. Galvanoplastie</p>	<p>i. Diarrhée grave</p> <p>ii. Vomissements</p> <p>iii. Congestions pulmonaires</p> <p>dommages au foie et aux reins</p>	<p>i. perturbations métaboliques chez les végétaux.</p> <p>ii. Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance.</p>
<b>Nickel</b>	<p>i. Fabrication de batteries</p> <p>ii. Production de certains alliages</p> <p>iii. Raffineries d'argent,</p> <p>iv. Impression</p> <p>v. Galvanoplastie</p>	<p>i. Toux sèche</p> <p>ii. cancer du poumon</p> <p>iii. Cyanose, respiration rapide</p> <p>iv. Essoufflement</p> <p>v. Étanchéité de la poitrine, douleur thoracique</p>	<p>i. Diminution de croissance des micro-organismes</p> <p>ii. Provoque différents types de cancer à différents endroits du corps chez les animaux vivant près des raffineries.</p>

### Annexe 3

		vi. Nausée et vomissements vii. Vertiges et maux de tête	
<b>Cuivre</b>	i. L'industrie des pesticides ii. Exploitation minière iii. Tuyauterie métallique iv. Industrie chimique	i. Augmentation ii. la pression artérielle et la fréquence respiratoire iii. Endommagé au niveau des reins et du foie, iv. Convulsions, crampes, vomissements, voire mort	i. Peu toxique envers les animaux. ii. Toxique envers les plantes et les algues à des niveau modéré.
<b>Zinc</b>	i. Placage en laiton ii. Production de pâte de bois, iii. Production de papier moulu et de papier journal iv. Raffineries v. Ouvrages en zinc et en laiton	i. nausées d'estomac ii. les irritations cutanées iii. Crampes iv. Vomissements, et anémie	i. Perturbe l'écosystème forestier (décomposition de la matière organique, recyclage des nutriments)

## *Annexe 4*

### **1. Méthodes expérimentales**

#### **1.1. Méthodes physiques**

Pour les paramètres physiques, on utilise différents appareils tels que: le conductimètre et le le pH-mètre. On met notre échantillon dans l'un de ces appareils, généralement on attend quelques secondes avant que le résultat de notre analyse ne s'affiche, on fait alors la lecture.

##### *1.1.1. Mesure de pH*

#### **Principe**

La différence de potentiel existant entre une électrode de verre et une électrode de référence plongeant dans une même solution, est fonction linéaire du pH, le potentiel de l'électrode est lié à l'activité des ions  $H^+$ .

#### **Mode opératoire**

Appuyer sur Exit pour allumer le pH-mètre.

Rincer l'électrode à l'eau distillée.

Plonger l'électrode dans l'échantillon.

Appuyer sur Read et laisser stabiliser un moment.

##### *1.1.2. Mesure de la conductivité*

#### **Principe**

Elles sont mesurées à l'aide d'un conductimètre à électrode constituée de deux lames carrées en platine de 1cm de côté, on émerge complètement l'électrode dans l'eau à analyser.

On a utilisé un multi-paramètres pour mesurer les quatre paramètres.

#### **Mode opératoire**

Appuyer sur Exit pour allumer l'appareil.

Rincer l'électrode à l'eau distillée.

Plonger l'électrode dans l'échantillon.

Laisser stabiliser un moment, la valeur de la conductivité s'affiche.

### **1.2 Méthodes chimiques**

#### **1.2.1. Partie Volumétrique**

Les méthodes volumétriques consistent à faire réagir des quantités équivalentes de deux réactifs contenus dans des volumes bien déterminés. La réaction entre les deux réactifs doit être totale. L'un des réactifs est ajouté par petites quantités, la fin de la réaction (point d'équivalence) est indiquée par le virage d'un indicateur coloré.

##### *1.2.1.1. Mesure de la dureté*

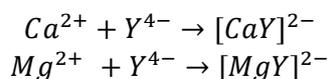
#### **Principe**

## Annexe 4

Titration molaire des ions calcium et magnésium avec une solution de l'EDTA à pH=10.

L'EDTA est un tétracide. Sa forme la plus basique est l'ion  $Y^{4-}$ .

Les ions  $Y^{4-}$  forment des complexes avec les ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  selon les réactions ci-dessous:



L'indicateur coloré utilisé est le NET, qui donne une couleur rose en présence des ions calcium et magnésium.

### Mode opératoire

On prend 50 mL d'échantillon dans un bécher de 250 mL, on ajoute 4mL de solution tampon  $NH_4OH$  à pH=10, on agite avant d'ajouter le NET, la couleur devient rose, on dose avec l'EDTA jusqu'au virage au bleu.

### Expression des résultats

$$\begin{aligned}C_1 * V_1 &= C_2 * V_2 \\C_1(Ca^{2+}, Mg^{2+}) &= \frac{C_2 * V_2}{V_1} \quad (\text{mol/L})\end{aligned}$$

$V_2$ : volume de l'EDTA utilisé pour le titrage.

$C_2$ : concentration de l'EDTA.

$V_1$ : volume de la prise d'essai.

On à:  $1F^\circ \longrightarrow 10^{-4} M \longrightarrow 10 \text{ mg de } CaCO_3$

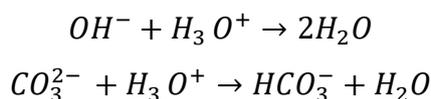
### 1.2.1.2. Mesure des TA et TAC

#### Pour le TA

#### Principe

Cette détermination est basée sur la neutralisation d'un volume d'eau par l'acide chlorhydrique (HCl), dilué en présence de phénophtaléine.

En présence de la phénophtaléine, on aura les réactions suivantes :



Le but est de mesurer la teneur en hydroxyde libre et en carbonate.

#### Mode opératoire

Prélever 100 mL d'eau à analyser.

Ajouter quelques gouttes de phénophtaléine, une coloration rose doit se développer, dans le cas contraire le TA est nul (TA=0).

## Annexe 4

Si la solution prend une coloration rose (pH=8, 3) (TA≠0).

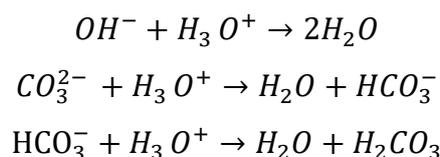
Titre la solution avec HCl jusqu'à décoloration complète de la solution.

### Pour le TAC

#### Principe

L'évaluation du TAC est basée sur la neutralisation d'un volume d'eau par HCl dilué en présence de méthyle orange.

En présence de méthyle orange, on aura les réactions suivantes :



Le but est de déterminer la teneur en hydrogénocarbonates dans l'eau.

#### Mode opératoire

Utiliser le prélèvement primitif s'il n'y a pas de coloration.

Ajouter deux gouttes de méthyle orange.

Titre avec HCl, le virage se fait du jaune à l'orange.

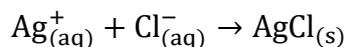
Pour les calculs on utilise l'expression :

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

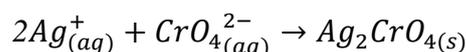
#### 1.2.1.3. Mesure des chlorures

#### Principe

Au cours de ce titrage, les ions chlorure réagissent avec les ions argent pour former un précipité blanc de chlorure d'argent :



L'indicateur de fin de réaction est le chromate de potassium  $K_2CrO_4$  qui donne avec l'excès d'ions argent, en milieu neutre, un précipité rouge de chromate d'argent



On peut considérer avec une très bonne précision, que le précipité de chromate d'argent commence à apparaître uniquement lorsque les ions chlorure ont réagi.

#### Mode opératoire

Prendre 100 mL d'eau à analyser.

## Annexe 4

Ajouter 2 mL de chromate de potassium.

Titre par  $\text{AgNO}_3$  jusqu'au virage du jaune au brun rougeâtre et vérifier le titrage par l'ajout d'une goutte supplémentaire de nitrate d'argent pour le changement de la coloration.

Pour les calculs on utilise l'expression :

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

### 1.2.2. Analyse par spectrophotométrie d'adsorption moléculaire

#### 1.2.2.1. Mesure des nitrates

##### Réactifs :

-Solution de salicylate de sodium à 10 g/L à renouveler toutes les 24h.

-Acide sulfurique concentré (d=1.84)

-Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium (40 g NaOH + 6 g tartrate + 100 mL eau)

-Solution mère étalon d'azote nitrique à 100 mg/L

Nitrate de potassium anhydre 722 mg

Eau distillé 1 L+ 1 mL de chloroforme (à renouveler tous les deux mois)

-Solution fille étalon d'azote nitrique à 5 mg/L

##### Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Numéro des fioles	T	1	2	3	4
Solution étalon d'azote nitrique 5 mg/L	0	1	2	5	10
Eau distillé (mL)	10	9	8	5	0

-Attendre 5 min puis évaporer à sec au bain-marie ou dans une étuve portée à 75-80 C° (ne pas surchauffer ni chauffer trop longtemps) (45 min-1h)

-ajouter 1 mL de solution de salicylate de sodium, puis évaporer, laisser refroidir.

Prendre le résidu par 1 mL d'acide sulfurique concentré ayant soin de l'humecter complètement.

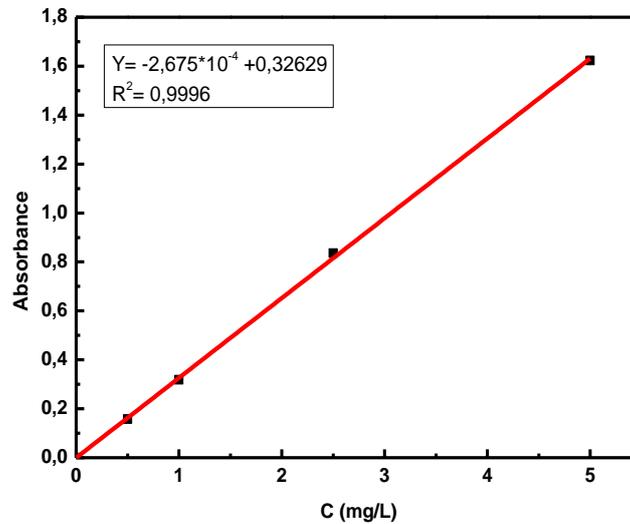
-attendre 10 min, ajouter 15 mL d'eau distillé puis 10 mL de solution d'hydroxyde de sodium qui développé la couleur jaune.

-effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 415 nm.

##### Analyse des échantillons d'eau

## Annexe 4

Poursuivre le dosage comme pour la courbe d'étalonnage. Préparer de la même façon un témoin avec 10 mL d'eau distillé.



### 1.2.2.2. Mesure des nitrites

#### Réactifs :

-ammoniaque pur ( $d=0.925$ )

-solution mère étalon de nitrite 0.23 g/L

Nitrite de sodium 0.345 g

Eau fraîchement distillé 1000 mL + 1 mL de chloroforme

-solution fille étalon d'ion  $\text{NO}_2^-$  à 0.0023 g/L.

Préparer cette solution dans une fiole jaugée de 100 mL à partir de la solution mère avec de l'eau distillé.

-réactif de zombelli

HCl pur ( $d=1.19$ ) 260 mL

Acide sulfanilique 5 g

Phénol cristallisé 7,5 g

Chlorure d'ammonium 135 g

Eau distillé 625 mL

#### Préparation du réactif de zombelli :

## Annexe 4

Introduire dans une fiole jaugée d'un litre : l'eau distillé et l'HCl, dissoudre dans le mélange l'acide sulfanilique et le phénol en chauffant légèrement au bain-marie jusqu' à dissolution complété.

Ajouter le chlorure d'ammonium et agiter jusqu' à dissolution, après refroidissement ajuster jusqu' à 1 L avec l'eau distillé.

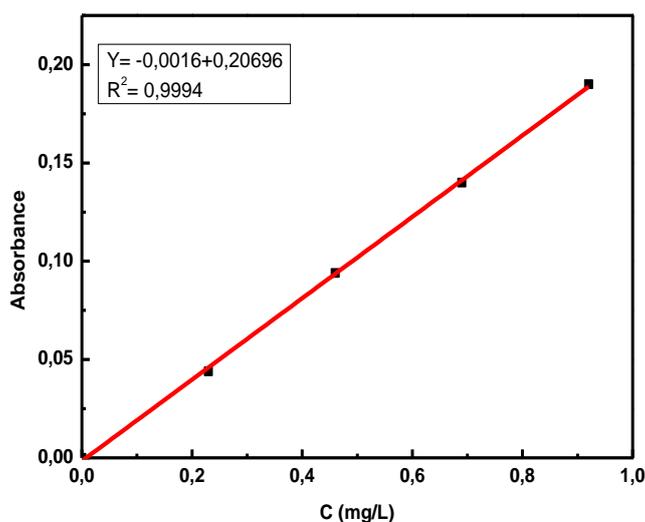
### Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Numéro des fioles	T	1	2	3	4	5
Solution fille étalon d'ion $\text{NO}_2^-$ à 0.0023 g/L	0	1	5	10	15	20
Eau distillé (mL)	50	49	45	40	35	30
Réactif de Zambelli	2	2	2	2	2	2

-Attendre 10 min puis ajouter 2 mL d'ammoniaque pure, effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 435 nm.

### Analyse des échantillons d'eau

Prélever 50 mL d'eau à analyser, puis poursuivre le dosage comme pour la courbe d'étalonnage.



### 1.2.2.3. Mesure de l'ammonium

## Annexe 4

### Réactifs :

-solution mère étalon à 1 g/L d'ammonium

-réactif de Nessler :

Iodure de potassium 50 g

Dichlorure de mercure (solution saturée)

Solution d'hydroxyde de sodium 9 N

### -Préparation de réactif de Nessler :

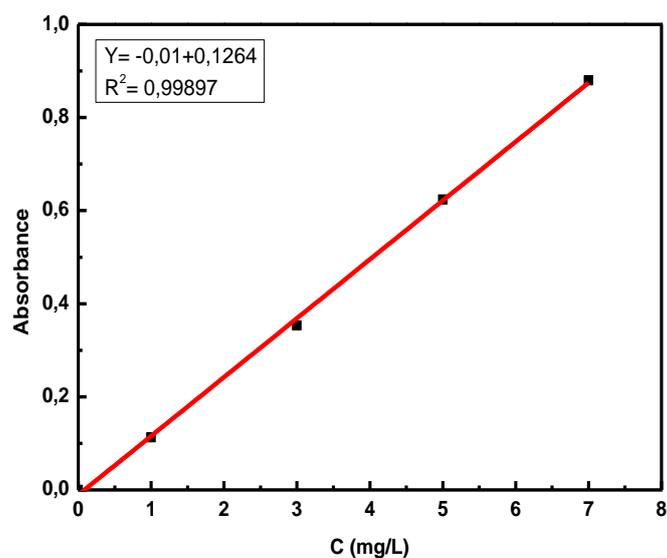
Dissoudre l'iodure de potassium dans 35 mL d'eau, ajouter une quantité suffisante de solution saturée de dichlorure de mercure jusqu'à ce qu'un léger précipité subsiste. Introduire la solution d'hydroxyde de sodium. Ajuster le volume à 1 L, laisser reposer et décanter.

### Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Numéro des fioles	T	1	2	3	4
Solution standard d'azote 0,01 g/L (mL)	0	0,5	1,5	2,5	3,5
Eau distillé (mL)	5	4,5	3,5	2,5	1,5
Réactif de Nessler	2	2	2	2	2

-Laisser reposer pendant 10 min.

-Effectuer le lecteur au spectrophotomètre à la longueur d'onde 420 nm.



### 1.2.2.4. Mesure des phosphates

## Annexe 4

Réactifs :

-solution d'acide sulfurique ( $d=1.84$ ) à 15 % environ en volume.

-solution de molybdate d'ammonium à 40 g/L.

Molybdate d'ammonium tétrahydraté 20 g

Eau distillé 500 mL.

Filtrer si nécessaire, à conserver en flacon en polyéthylène 4 C°.

-solution d'acide ascorbique à 20 g/L. A préparer chaque jour.

-solution de tartrate double d'antimoine et de potassium à 2,8 g/L.

-réactif combiné :

Solution d'acide sulfurique 50 mL.

Solution double d'antimoine et de potassium 5 mL.

Solution de molybdate d'ammonium 15 mL.

Eau distillé 100 mL

Conserver le réactif au réfrigérateur à 4C°.

-solution mère étalon à 50 mg/L de phosphore

Dihydrogénophosphate de potassium desséché au préalable à l'étuve à 100 C° 219,7 mg.

Eau distillée, puis acidifier la solution par 1 mL d'acide sulfurique à 15% avant d'ajuster le volume.

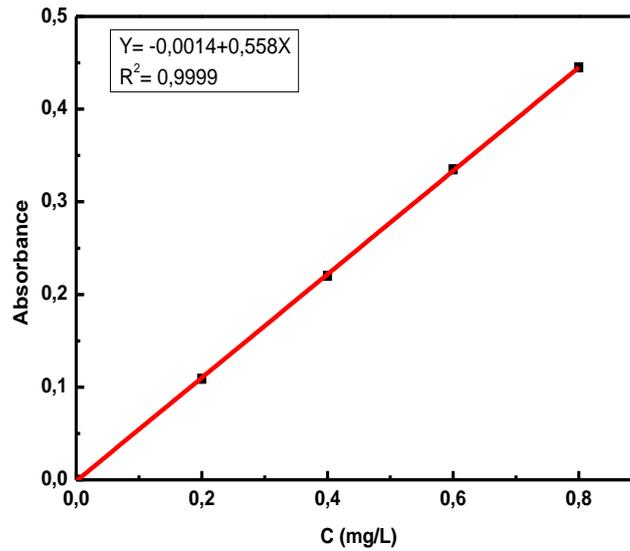
-solution fille étalon à 1 mg/L de phosphore

**Etablissement de la courbe d'étalonnage :**

Numéro des fioles	T	1	2	3	4	5
Solution étalon de phosphore à 1 mg/L	0	1	5	10	15	20
Eau distillé (mL)	20	19	15	10	5	0

Introduire dans chaque fiole 1 mL de solution d'acide ascorbique, agiter puis ajouter 4 mL de réactif combiné mélangé soigneusement. Compléter éventuellement le volume à 25 mL. Attendre 30 min la stabilisation de la coloration et effectuer les mesures au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 700 ou 800 nm.

## Annexe 4



### 1.2.2.5. Mesure des sulfates

#### Réactifs :

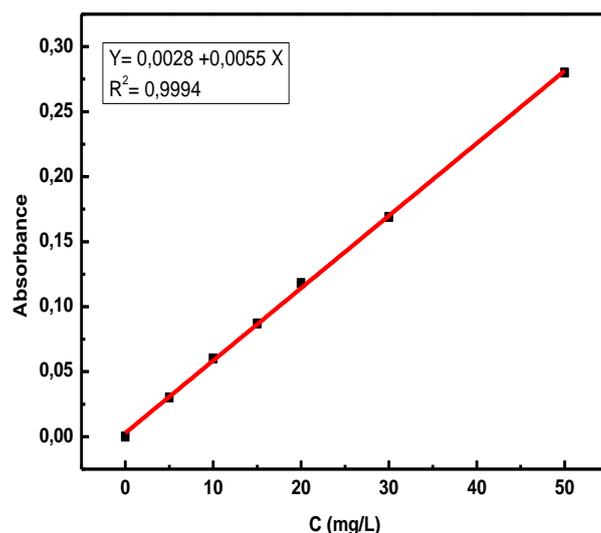
- Solution d'acide HCl au 1/10
  - solution tween 20 à 25%.
  - solution de chlorure de baryum stabilisée.
- Chlorure de baryum 10g  
Solution de tween 20 20 mL  
Eau distillé 100 mL
- solution étalon de sulfate de sodium à 150 mg/L

#### Établissement de la courbe d'étalonnage :

Numéro des fioles	T	1	2	3	4	5	6
Solution étalon de $\text{SO}_4^{2-}$ mL	0	1	3	5	7	9	10
Eau distillé (mL)	50	49	47	45	43	41	40
HCl au 1/10 (mL)	1	1	1	1	1	1	1
Solution de chlorure de baryum	5	5	5	5	5	5	5

Agiter 2 ou 3 fois énergiquement, après 15 min de repos, agiter à nouveau et faire la lecture au spectromètre à la longueur d'onde de 650 nm.

## Annexe 4



### 1.2.2.6. Mesure du chrome

#### Réactifs :

-acide nitrique (d=1,40)

-acide sulfurique pur (d=1.83)

-solution d'acide sulfurique à 176 g/L

Acide sulfurique 100 mL

Eau distillé 1L

-alcool éthylique à 95°

-solution de diphénylcarbazine

1-5 diphénylcarbazine pure 0.2g

Alcool éthylique à 95° 100 mL

Solution d'acide sulfurique à 176 g/L 400 mL

Conservée au réfrigérateur et en flacon teinté, cette solution est stable un mois environ

-solution mère étalon de chrome à 1 g/L

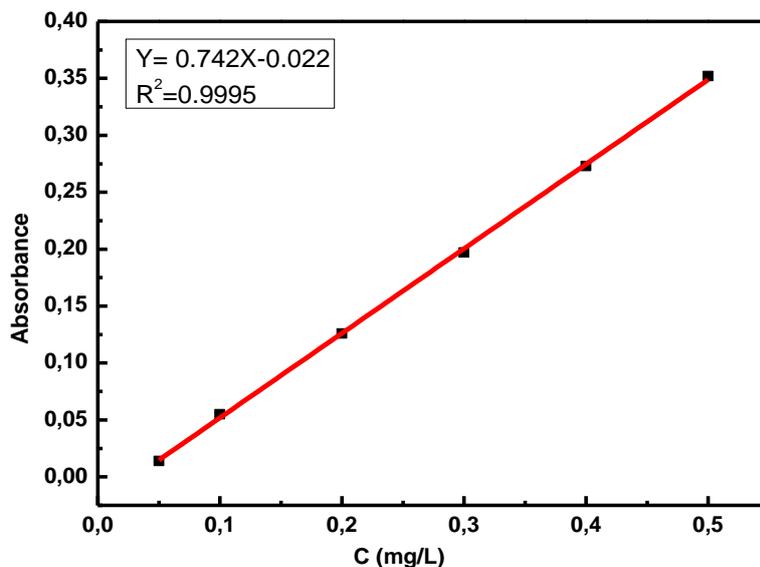
-solution fille étalon de chrome à 5 mg/L

#### Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Numéro des fioles	T	1	2	3	4	5	6
Solution étalon de chrome à 5 mg/L (mL)	0	0,5	1	2	3	4	5
Eau distillé (mL)	50	49,5	49	48	47	46	45
Solution diphénylcarbazine	3	3	3	3	3	3	3

## Annexe 4

Agiter et laisser au repos 10 min, effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 540 nm.



### 1.2.2.7. Mesure du Fer

#### Réactifs :

-Tampon acétate de sodium (pH= 4,5)

Solution 1 N d'acétate de sodium 600 mL

Acide sulfurique 1 N 360 mL

Complété à 1 L avec l'eau distillé

-solution mère de 1,10 Phénantroline 1g/L

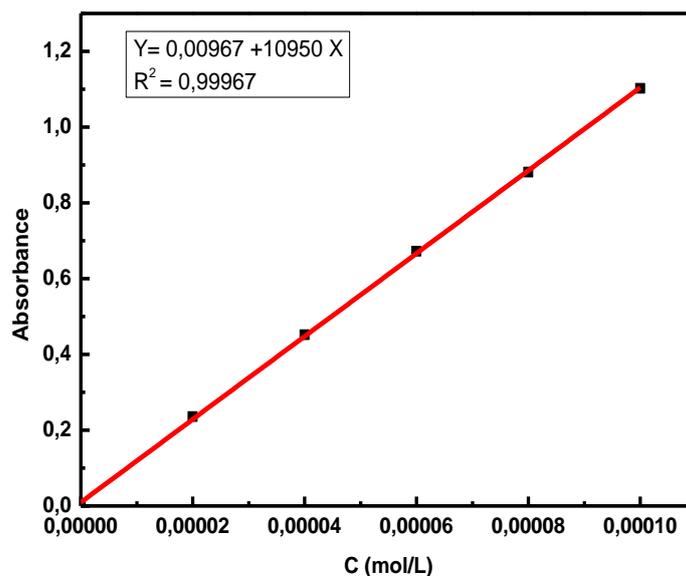
-solution mère du Fe (II)  $10^{-3}$ M

#### Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Numéro des fioles	T	1	2	3	4	5
Solution de $Fe^{2+}$ (mL)	0	0,5	1	1,5	2	2,5
Tampon 4,5 (mL)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Phénantroline (mL)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Eau distillé	20	19,5	19	18,5	18	17,5

Le mélange est laissé à l'obscurité pendant environ une heure pour que tous les ions ferreux réagissent. Le lecteur de l'absorbance s'effectue à 510 nm.

## Annexe 4



### 1.2.2.8. Mesure du Zinc

Réactifs :

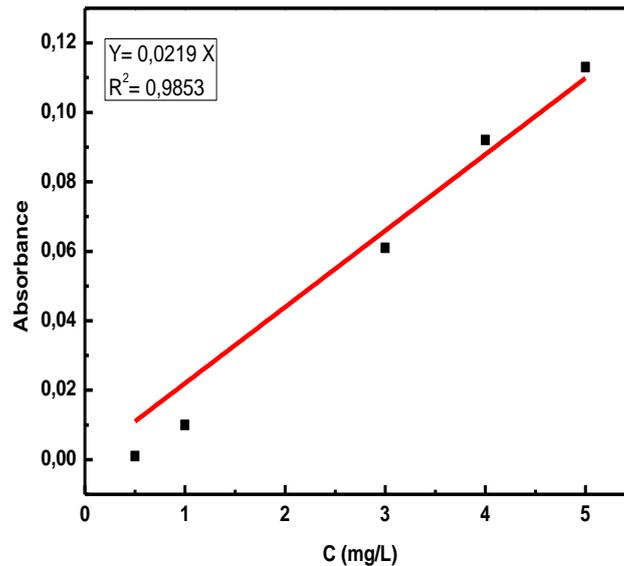
- solution étalon de zinc à 0,01 g/L
- acide chlorhydrique concentré
- solution de chlorure d'ammonium à 10%
- solution de sulfite de sodium 10%
- solution de ferrocyanure de potassium à 0,5%

**Etablissement de la courbe d'étalonnage :**

Numéro des fioles	T	1	2	3	4
Solution étalon de zinc à 0,01 g/L (mL)	0	1,25	2,5	3,75	5
Eau distillé	25	23,75	22,5	21,25	20
HCl concentré (mL)	1	1	1	1	1
Chlorure d'ammonium à 10% (mL)	20	20	20	20	20
Sulfite de sodium (mL)	1	1	1	1	1

Laisser reposer quelques minutes puis ajouter 1 mL de ferrocyanure de potassium 0,5% dans chaque fiole. Agiter, laisser 5 minutes à l'obscurité puis effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 650 nm.

## Annexe 4



### 1.3. Méthodes bactériologiques

#### 1.3.1. Recherche et dénombrement des E. coli et des bactéries coliformes

##### Principe :

Une mise en culture dans une gélose de différenciation.

Un calcul du nombre des organismes cibles présent dans l'échantillon.

##### Domaine d'application

Eau destinée à la consommation humaine.

L'essai peut être appliqué à d'autre type d'eau à condition que les MES ne crée pas d'interférence avec filtration, mise en culture, comptage.

##### Mode opératoire

##### Filtration :

Placer la membrane sur un milieu de culture sélectif gélosé lactosé au TTC.

##### Incubation :

A 37 C° pendant 24h.

##### Evaluation et confirmation :

Comptage de colonies caractéristique : Lac (+) présente une coloration jaune sous la membrane.

##### Confirmation :

Repiquage des colonies typiques au moins 05 sur gélose TSA à 37 C° pendant 24h puis faire l'essai à l'oxydase, si réaction (+), la coloration est bleu violet foncé. Si oxydase (-), c'est une bactérie coliforme.

On cherche les coliformes fécaux dans un bouillon tryptophane à 44 C° pendant 24h.

## *Annexe 4*

Après 24h, on ajoute des gouttes (0,2-0,3 mL) de Kovacs, la présence d'une coloration rouge à la surface du bouillon traduit la production d'indole ; on considère comme E. coli, toute colonie Oxy (-) et indole (+).

Ensuite, on calcul le nombre de bactéries coliformes à part et des E. coli selon l'équation suivante :

$$a = \frac{b C}{A}$$

b : nombre de colonies caractéristiques présumées dans la boîte.

A : nombre de colonies repiquées.

C : nombre total de colonies trouvées dans la boîte.

### **1.3.2. Recherche et dénombrement des streptocoques fécaux en milieu liquide**

#### **Mode opératoire :**

##### **1/ test présomptif :**

A partir de l'eau à analyser, porter aseptiquement :

50 mL dans un flacon contenant 50 mL de milieu Rothe D/C.

5 fois 10 mL dans 5 tubes contenant 10 mL de milieu Rothe D/C.

5 fois 1 mL dans 5 tubes contenant 10 mL de milieu Rothe S/C.

Bien mélanger le milieu et l'inoculum.

L'incubation se fait à 37 C° pendant 24h à 48h.

##### **Lecture :**

Seront considérés comme présomptifs les tubes présentant un trouble microbien.

##### **2/ test de confirmation :**

Les tubes de Rothe positifs feront donc l'objet d'un repiquage à l'aide d'une ose bouclée dans tube contenant le milieu LITSKY EVA, bien mélanger le milieu et l'inoculum.

L'incubation se fait à 37 C° pendant 24h.

##### **Lecture :**

Seront considérés comme positifs, les tubes présentant à la fois :

Un trouble microbien.

Une pastille violette (blanchâtre) au fond des tubes.

Le lecteur final s'effectue également selon les prescriptions de la table du NPP.

## *Annexe 4*

### **1.3.3. Recherche et dénombrement des coliformes fécaux en milieu liquide**

#### **Mode opératoire**

##### **1/ test présomptif :**

A partir de l'eau à analyser, porter aseptiquement :

50 mL dans un flacon contenant 50 mL de milieu BCPL D/C.

5 fois 10 mL dans 5 tubes contenant 10 mL de milieu BCPL D/C.

5 fois 1 mL dans 5 tubes contenant 10 mL de milieu BCPL S/C.

Bien mélanger le milieu et l'inoculum.

L'incubation se fait à 37 C° pendant 24h à 48h.

##### **Lecture :**

Seront considérés comme présomptifs les tubes présentant à la fois :

Un trouble microbien accompagné d'un virage du milieu au jaune.

Un dégagement de gaz.

##### **2/ test de confirmation :**

Les tubes de BCPL trouvés positifs lors du dénombrement des coliformes feront l'objet d'un repiquage à l'aide ose bouclé dans tube contenant le milieu Schubert muni d'une cloche de Durham.

Chasser l'air éventuellement présent dans les cloches de Durham et bien mélanger le milieu et l'inoculum. L'incubation se fait à 44 C° pendant 24h.

##### **Lecteur :**

Seront considérés comme positifs, les tubes présentant à la fois :

Un dégagement gazeux.

Un anneau rouge en surface, témoin de la production d'indole par E. coli après adjonction de 2 à 3 gouttes du réactif de Kovacs. Le lecteur final s'effectue également selon les prescriptions de la table NPP.

### **1.3.4. Recherche et dénombrement des anaérobies sulfito-réductrices à 37 C°**

#### **Mode opératoire**

A partir de l'eau à analyser :

Transférer environ 25 mL dans un tube stérile, qui sera par la suite soumis à un chauffage de l'ordre de 75 C° pendant 15 min, dans le but de détruire toutes les formes végétatives des bactéries anaérobies sulfito-réductrices éventuellement présentes.

Après chauffage, refroidir immédiatement le flacon destiné à l'analyse, sous l'eau de robinet.

## *Annexe 4*

Ajouter environ 18 à 20 mL de gélose Viande Foie, fondue puis refroidie à 45 C° additionnée de leurs additifs spécifiques.

Mélanger doucement le milieu et l'inoculum en évitant d'introduire des bulles d'air et de l'oxygéné.

Laisser solidifier sur paillasse pendant 30 min environ, puis incuber à 37 C° pendant 48h.

Lecteur et interprétation :

Le premier lecteur doit absolument se fera à 24h et la dernière à 48h.

Dénombré toute colonie noire et rapporter le nombre total des colonies dans les quatre tubes à 20 mL d'eau à analyser.

## Résumé

La surveillance continue et la protection de la qualité des ressources en eau joue un rôle important dans la santé publique et aussi dans le domaine de l'environnement. Vu cette importance majeure, cette étude a été réalisée dans le but d'une part, de déterminer le niveau de contamination des eaux souterraines de la wilaya de Constantine. D'autre part, la protection de ces ressources en eaux contre la pollution. Des échantillons d'eau ont été collectés dans deux régions : Ain Smara et Ibn Badis. Des analyses physicochimiques et microbiologique ont été effectuées, il en ressort que les eaux souterraines choisies sont chimiquement et bactériologiquement non appropriées à la consommation humaine. Les activités humaines exercent une influence non négligeable sur la qualité des ressources en eau de Constantine. A cet effet, nous avons essayé de développer un adsorbant original afin de traiter l'influence de ces activités. Le revêtement des fibres de luffa cylindrica (LC) avec de la polyaniline (PANI) a été réalisé par polymérisation d'aniline in-situ. Une fine couche de PANI sous sa forme de sel d'émeraldine s'est fixée à la surface de LC, comme le révèle la couleur verte que cette dernière a développée, conférant plus de rugosité aux fibres de luffa. Les surfaces des deux matériaux, c'est-à-dire le luffa original (LC) et le luffa revêtu de PANI (PANI/LC) ont été caractérisées par IRTF, complété par Raman, MEB/EDX et DRX. Après caractérisation, PANI/LC a été testé pour sa capacité à adsorber le chrome hexavalent. D'abord, l'émergence du pic caractéristique du chrome dans le spectre EDX a apporté la preuve expérimentale de l'adsorption efficace du chrome sur la surface du PANI/LC. Ensuite, le nouveau matériau a montré une grande efficacité pour retenir le polluant métallique, allant jusqu'à ~ 300 mg/g. Ainsi, après l'enrobage par le PANI, ce sous-produit agricole léger et bon marché devrait concurrencer avantageusement les échangeurs anioniques commerciaux, au moins en termes d'efficacité et économiquement. Les paramètres d'adsorption ont été examinés. Le processus d'absorption du Cr (VI) s'est avéré suivre une cinétique de second ordre. Les paramètres thermodynamiques calculés (à savoir  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$ ) indiquent que l'adsorption est exothermique et spontanée. Aucun des modèles classiques ne correspondait aux données d'adsorption à l'équilibre, un résultat qui exprime la complexité du mécanisme d'adsorption.

**Mots clés :** Eaux souterraines, Analyses physicochimiques et microbiologiques, Traitement des eaux, Polyaniline, Luffa cylindrique, Adsorption du chrome.

تلعب المراقبة والحماية المستمرة لنوعية الموارد المائية دوراً مهماً في الصحة العامة وكذلك في مجال البيئة. في ضوء هذه الأهمية الكبرى ، أجريت هذه الدراسة بهدف تحديد مستوى تلوث المياه الجوفية في ولاية قسنطينة من ناحية أخرى ، حماية هذه الموارد المائية من التلوث. جمعت عينات المياه في منطقتين: عين السمارة وابن باديس. تم إجراء تحاليل فيزيائية وكيميائية وميكروبيولوجية ، وتبين أن المياه الجوفية المختارة غير صالحة كيميائياً وبكتريولوجياً للاستهلاك الآدمي.

الأنشطة البشرية لها تأثير كبير على جودة الموارد المائية في قسنطينة. تحقيقاً لهذه الغاية ، حاولنا تطوير مادة ماصة أصلية للتعامل مع تأثير هذه الأنشطة. تم تنفيذ طلاء ألياف اللوف الأسطواني (LC) ببوليانيلين (PANI) عن طريق بلورة الأنيلين في الموقع. طبقة رقيقة من PANI في شكل ملح الزمردات متصلة بسطح LC ، كما يتضح من اللون الأخضر الذي طور الأخير ، مما يعطي مزيداً من الخشونة لألياف اللوف. تميزت أسطح كلتا المادتين ، أي اللوف الأصلي (LC) واللوف المطلي بـ PANI (PANI / LC) بـ IRTF ، مكملاً بـ Raman و MEB / EDX و DRX. بعد التوصيف ، تم اختبار PANI / LC لقدرتها على امتصاص الكروم سداسي التكافؤ. أولاً ، قدم ظهور الذروة المميزة للكروم في طيف EDX دليلاً تجريبياً على الامتزاز الفعال للكروم على سطح PANI / LC. بعد ذلك ، أظهرت المادة الجديدة كفاءة كبيرة في الاحتفاظ بالملوثات المعدنية ، حتى 300 مغ/غ.

وبالتالي ، بعد الطلاء بـ PANI ، يجب أن يتنافس هذا المنتج الثانوي الزراعي الخفيف وغير المكلف بشكل إيجابي مع مبادلات الأنبيون التجارية ، على الأقل من حيث الكفاءة والاقتصاد. تم فحص معاملات الامتزاز. تبين أن عملية امتصاص Cr (VI) تتبع حركية الدرجة الثانية. تشير المعلمات الديناميكية الحرارية المحسوبة (أي  $\Delta G^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta H^\circ$ ) إلى أن الامتصاص طارد للحرارة وتلقائي. لم يطابق أي من النماذج الكلاسيكية بيانات امتصاص التوازن ، وهي نتيجة تعبر عن تعقيد آلية الامتزاز.

**الكلمات المفتاحية:** المياه الجوفية ، التحليلات الفيزيائية والكيميائية والميكروبيولوجية ، معالجة المياه ، البوليانيلين ، اللوفة الأسطوانية ، امتصاص الكروم.

## Abstract

The continuous monitoring and protection of the quality of water resources plays an important role in public health and also in the environment. Given this major importance, this study was conducted in order to determine the level of contamination of groundwater in the wilaya of Constantine. On the other hand, the protection of these water resources against pollution. Water samples were collected in two regions: Ain Smara and Ibn Badis. Physicochemical and microbiological analyses were carried out, and it was found that the groundwater selected was chemically and bacteriologically unsuitable for human consumption. Human activities have a significant influence on the quality of water resources in Constantine. For this purpose, we tried to develop an original adsorbent to treat the influence of these activities. The coating of the fibrous skeleton of luffa cylindrica (LC) with polyaniline (PANI) was carried out by in-situ polymerization of aniline. A thin PANI layer in its emeraldine-salt form got bound on to the LC surface, as revealed by the green color the latter developed, procuring more roughness to the luffa fibers. The surfaces of both materials, i.e., the purified original luffa (LC) and the PANI-coated luffa (PANI/LC) were characterized by FTIR, completed by the Raman, SEM/EDX and XRD. After characterization, PANI/LC was tested for its capacity to adsorb hexavalent chromium anionic species. First, the emergence of the chromium characteristic peak in the EDX spectrum brought experimental evidence for the effective sorption of chromium onto the PANI/LC surface. Then, the novel material displayed a high efficiency to retain the metallic pollutant, going up to ~ 300 mg/g. Thus, after the PANI-grafting, this light and cheap agricultural by-product should compete advantageously with commercial anionic exchangers, at least in terms of efficiency and economically. Besides, adsorption parameters were examined. The Cr (VI) uptake process was found to follow second order kinetics. The computed thermodynamic parameters (namely  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  and  $\Delta G^\circ$ ) indicate that adsorption is exothermic and spontaneous. None of some classical models fitted the equilibrium sorption data, a result that expresses the sorption mechanism complexity.

**Keywords:** Groundwater, Physicochemical and microbiological analysis, Water treatment, Polyaniline, Luffa cylindrica, Chromium adsorption

## Références bibliographiques

1. Touhari, F., *Etude de la Qualité des Eaux de la vallée du Haut Cheliff*, 2015, Thèse de Doctorat Es-Science. Ecole nationale Supérieure Hydraulique. 204p.
2. Guemmaz, F., S. Neffar, and H. Chenchouni, *Physicochemical and bacteriological quality of surface water resources receiving common wastewater effluents in drylands of Algeria*, in *Water Resources in Algeria-Part II* 2019, Springer. p. 117-148.
3. Anissa, Z., et al., *The assessment of the physicochemical quality of water intended for irrigation of Oued Méskiana (Oum El Bouaghi) Algeria*. *Acta Scientifica Naturalis*, 2019. **6**(2): p. 110-122.
4. Adesakin, T.A., et al., *Assessment of bacteriological quality and physico-chemical parameters of domestic water sources in Samaru community, Zaria, Northwest Nigeria*. *Heliyon*, 2020. **6**(8): p. e04773.
5. Colin, N., et al., *Ecological impact and recovery of a Mediterranean river after receiving the effluent from a textile dyeing industry*. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2016. **132**: p. 295-303.
6. BrbootI, M.M., B.A. AbiD, and N.M. Al-ShuwaikI, *Removal of heavy metals using chemicals precipitation*. *Eng. Technol. J*, 2011. **29**(3): p. 595-612.
7. Onac, C., et al., *The removal of Cr (VI) through polymeric supported liquid membrane by using calix [4] arene as a carrier*. *Chinese journal of chemical engineering*, 2019. **27**(1): p. 85-91.
8. Zhao, Y., et al., *Removal of Chromium Using Electrochemical Approaches: A*. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2018. **13**: p. 1250-1259.
9. Bashir, A., et al., *Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods*. *Environmental Chemistry Letters*, 2019. **17**(2): p. 729-754.
10. Cherdchoo, W., S. Nithetham, and J. Charoenpanich, *Removal of Cr (VI) from synthetic wastewater by adsorption onto coffee ground and mixed waste tea*. *Chemosphere*, 2019. **221**: p. 758-767.
11. Rosales, E., et al., *Sustainable removal of Cr (VI) by lime peel and pineapple core wastes*. *Applied Sciences*, 2019. **9**(10): p. 1967.
12. Ahmed, S.M. and S.G. Mohammad, *Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by Egyptian peach stones activated carbon*. *Mycopath*, 2014. **12**(2): p. 87-93.
13. Ad, C., et al., *Adsorptive removal of cadmium from aqueous solution by Luffa Cylindrica: Equilibrium, dynamic and thermodynamic*. *Der Pharma Chemica Journal*, 2015. **7**: p. 388-397.
14. Modrogan, C., C. Costache, and D. Orbulat. *Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on peach kernel and nutshell*. in *Proceedings of the 1st International Proficiency Testing Conference*. 2007.
15. Kan, C.-C., et al., *Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorbents synthesized from groundwater treatment residuals*. *Sustainable Environment Research*, 2017. **27**(4): p. 163-171.
16. Shi, T., et al., *Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins*. *Journal of hazardous materials*, 2009. **161**(2-3): p. 900-906.
17. Feng, Y., et al., *Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with tunable sizes for the removal of Cr (VI) from aqueous solution*. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2018. **15**(5): p. 1145-1155.
18. Valentín-Reyes, J., et al., *Adsorption mechanisms of hexavalent chromium from aqueous solutions on modified activated carbons*. *Journal of environmental management*, 2019. **236**: p. 815-822.

19. Shi, Y., et al., *Polyethylene imine modified hydrochar adsorption for chromium (VI) and nickel (II) removal from aqueous solution*. *Bioresource technology*, 2018. **247**: p. 370-379.
20. Zhang, M., et al., *Novel cationic polymer modified magnetic chitosan beads for efficient adsorption of heavy metals and dyes over a wide pH range*. *International journal of biological macromolecules*, 2020. **156**: p. 289-301.
21. Tabakci, M., S. Erdemir, and M. Yilmaz, *Preparation, characterization of cellulose-grafted with calix [4] arene polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions*. *Journal of hazardous materials*, 2007. **148**(1-2): p. 428-435.
22. Khalkhali, R.A., A. Aliakbar, and M. Masoudi, *Chromium (VI) removal from aqueous solutions using polyaniline coated on sawdust*. *Journal of Polymer Materials*, 2005. **22**(1): p. 75.
23. *Organization, W.H., Directives de qualite pour l'eau de boisson, vol 1, recommandations, reimpression autorisee. 1995.*
24. *Loudière, D. and P. Gourbesville, Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2020-L'eau et les changements climatiques, 2020, EDP Sciences.*
25. *Ministère de développement, e.e.p., Critères de qualité de l'eau de surface. 2013.*
26. *Fellah, H.S., La carthographie de vulnérabilité et du risque de pollution des eaux souterraines dans le groupement urbain de Tlemcen, 2011.*
27. *Margat, J., L'eau dans le bassin méditerranéen: situation et prospective 1992: UNEP-MAP/BP-RAC.*
28. *Morel, J., Les ressources en eau sur Terre: origine, utilisation et perspectives dans le contexte du changement climatique—un tour d'horizon de la littérature. 2007.*
29. *13, J.O.D.L.R.A.N., Paramètres de qualité de l'eau de consommation humaine 7 Joumada El Oula 1435, 9 mars 2014.*
30. *(OMS), Normes de l'OMS sur l'eau potable. 2006.*
40. *Européenne, U., Normes de l'UE sur l'eau potable. 1998.*
41. *CEAEQ, Recherche et dénombrement simultané des coliformes fécaux et d'Escherichia coli dans l'eau potable avec le milieu de culture MI; méthode par filtration sur membrane. 2015.*
42. *Elmund, G.K., M.J. Allen, and E.W. Rice, Comparison of Escherichia coli, total coliform, and fecal coliform populations as indicators of wastewater treatment efficiency. Water Environment Research, 1999. 71(3): p. 332-339.*
43. *CEAEQ, Recherche et dénombrement des coliformes fécaux; méthode par filtration sur membrane. 2000.*
44. *USEPA, National primary drinking water regulations: Ground water rule; final rule. Federal Register, 2006. 71(216): p. 65574-65660.*
45. *Gleeson, C. and N. Gray, The coliform index and waterborne disease: problems of microbial drinking water assessment 1996: CRC Press.*
46. *Bourgeois, C.M., J. Mescle, and J. Zucca, Microbiologie alimentaire: tome 1-Aspect microbiologique de la sécurité et de la qualité des aliments. tome 2-Aliments fermentés et fermentations alimentaires 1996: Tec & Doc Lavoisier.*
47. *ISO, I., 6461-1, Water Quality—Detection and Enumeration of the Spores of Sulfite-Reducing Anaerobes (Clostridia)—Part 1: Method by Enrichment in a Liquid Medium. International Organization for Standardization, 1986.*
48. *Rodier, J., B. Legube, and N. Merlet, Analyse de l'eau. 8e édition Dunod, 1966, Paris.*
49. *Tardat-Henry, M. and J. Beaudry, Chimie des eaux, Edition le griffon d'argile. INC, Canada, 1984.*
50. *Rodier, J., B. Legube, and N. Merlet, L'analyse de l'eau. 7eme édition. Paris, France, 1984.*
51. *Montgomery, J.M., Water treatment: principles and design 1985: John Wiley & Sons.*
52. *Allam, Z., Développement d'un micro-capteur pour le suivi des contaminants de l'eau.*

53. NALCO, *Manuel de l'eau. TEC- DOC – Lavoisier*, 1983.
54. Rodier, J. and B. Legube, *L'analyse de l'eau* 2009: Dunod.
55. Berné, F., *Traitement des eaux* 1991: Editions OPHRYS.
56. Patrick, S., *Guide des analyses de la qualité de l'eau. Edition technique, Chapitre Fluorures*, 2003: p. 100-101.
57. Ayad, W. and M. Kahoul, *Evaluation de la qualité physicochimique et bactériologique des eaux de puits dans la région d'El-Harrouch (NE-Algérie)[Assessment of physico-chemical and bacteriological quality of Well water in the region of El-Harrouch (NE-Algeria)]*. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2016. 7: p. 1288-1297.
58. Rodier, J., *L'analyse de l'eau naturelle*. Dunod, Paris, 2005: p. 535-540.
59. Organization, W.H., *Rapport sur la santé dans le monde: 2004: changer le cours de l'histoire: résumé*. 2004.
60. Gaujous, D., *La pollution des milieux aquatiques: aide-mémoire* 1995: *Technique et documentation Lavoisier*.
61. Juliette, D., S. Marianne, and Y. Catherine, *Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface: cadre général*. Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement. *Observatoire des Données de l'Environnement*. 16.
62. Merabet, S., *Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux brutes et distribuées du barrage reservoir de Beni Haroun*. 2010.
63. Rodier, J., J. Bazin, and P. Chambon, *L'analyse de l'eau* 1996: Dunod.
64. Brémond, R. and R. Vuichard, *Paramètres de la qualité des eaux* 1973: Ministère de la protection de la nature et de l'environnement, Secrétariat ....
65. SAMAKE, H., *'analyse physico-chimique et bactériologique au LNS des eaux de consommation de la ville de Bamako durant la période 2000 et 2001. Mémoire de thèse de la faculté de Médecine, de Pharmacie et d'Odonto-Stomatologie de l'Université de Bamako, Mali*, 2002.
66. Bouziani, M., *L'eau de la pénurie aux maladies*. 2000.
67. de la Santé, O.M., *Rapport sur la santé dans le monde 2003: façonner l'avenir*, in *Rapport sur la santé dans le monde 2003: façonner l'avenir* 2003. p. xvi, 203-xvi, 203.
68. Canada, S., *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : document technique – le zinc*. (1979).
69. Behloul, S., *Evaluation de la matière organique dans l'eau du Barrage de Timgad. Mémoire de magister en chimie de l'eau/dessalement et environnement, Université El Hadj Lakhdar Batna*, 2009.
70. Goher, M.E., M.H. Ali, and S.M. El-Sayed, *Heavy metals contents in Nasser Lake and the Nile River, Egypt: An overview. The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 2019.
71. Fu, F. and Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of environmental management*, 2011. 92(3): p. 407-418.
72. Paul, D., *Research on heavy metal pollution of river Ganga: A review. Annals of Agrarian Science*, 2017. 15(2): p. 278-286.
73. Dixit, R., et al., *Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes. Sustainability*, 2015. 7(2): p. 2189-2212.
74. Tchounwou, P.B., et al., *Heavy metal toxicity and the environment*, in *Molecular, clinical and environmental toxicology* 2012, Springer. p. 133-164.
75. Ali, H. and E. Khan, *Trophic transfer, bioaccumulation, and biomagnification of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in food chains/webs—Concepts and implications for wildlife and human health. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2019. 25(6): p. 1353-1376.

76. *La qualité des eaux et des sols 2012; Available from: <https://lewebpedagogique.com/svt3ic/eaux-et-sols/la-qualite-des-eaux-et-des-sols/>*
77. *Thekkedath, A., et al., Macroscopic and microscopic characterizations of a cellulosic ultrafiltration (UF) membrane fouled by a humic acid cake deposit: First step for intensification of reverse osmosis (RO) pre-treatments. Comptes Rendus Chimie, 2007. 10(9): p. 803-812.*
78. *Bouaziz Karime, I., Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, 2014, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.*
79. *SEDIRA, N., Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, 2013, University of Souk Ahras.*
80. *Loehr, R., Pollution control for agriculture 2012: Elsevier.*
81. *Karthik, M., et al., Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment. Journal of hazardous materials, 2008. 154(1-3): p. 721-730.*
82. *Temmar, A. and N.-E. Djelali, Synthèse d'un support polypyrrole intercalé dans la bentonite. Applications à l'élimination des métaux lourds ( $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ), 2016.*
83. *Roussy, J., et al., Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. Water research, 2005. 39(14): p. 3247-3258.*
84. *Montiel, A., Traitement de potabilisation des eaux: garantie de teneurs minimales en micropolluants minéraux. Revue Française des Laboratoires, 2004. 2004(364): p. 45-49.*
85. *Kang, S.-Y., et al., Competitive adsorption characteristics of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Cr}^{3+}$  by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. Chemosphere, 2004. 56(2): p. 141-147.*
86. *MONDAL, B.C. and A.K. DAS, Functionalized chelating resins for selective sorption of metal ions: an overview. Journal of the Indian Chemical Society, 2004. 81(2): p. 95-110.*
87. *Alyüz, B. and S. Veli, Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. Journal of hazardous materials, 2009. 167(1-3): p. 482-488.*
88. *Ali, S.A., I.W. Kazi, and N. Ullah, New chelating ion-exchange resin synthesized via the cyclopolymerization protocol and its uptake performance for metal ion removal. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015. 54(40): p. 9689-9698.*
89. *Lin, S.H., S.L. Lai, and H.G. Leu, Removal of heavy metals from aqueous solution by chelating resin in a multistage adsorption process. Journal of hazardous materials, 2000. 76(1): p. 139-153.*
90. *Vardhan, K.H., P.S. Kumar, and R.C. Panda, A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. Journal of Molecular Liquids, 2019: p. 111197.*
91. *Wang, L.K., Y.-T. Hung, and N.K. Shammass, Advanced physicochemical treatment technologies 2007: Springer.*
92. *Walker, G. and L. Weatherley, Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds. Water research, 1997. 31(8): p. 2093-2101.*
93. *Crisafulli, R., et al., Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. Bioresource technology, 2008. 99(10): p. 4515-4519.*
94. *Anirudhan, T., S. Sreekumari, and C. Bringle, Removal of phenols from water and petroleum industry refinery effluents by activated carbon obtained from coconut coir pith. Adsorption, 2009. 15(5-6): p. 439.*

95. Wingenfelder, U., et al., *Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites. Environmental Science & Technology*, 2005. **39**(12): p. 4606-4613.
96. Lata, S., P. Singh, and S. Samadder, *Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review. International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015. **12**(4): p. 1461-1478.
97. Wang, J. and X. Guo, *Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods. Journal of hazardous materials*, 2020. **390**: p. 122156.
98. Chen, T., T. Da, and Y. Ma, *Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant. Journal of Molecular Liquids*, 2020: p. 114980.
99. Yan, J., et al., *Adsorption of heavy metals and methylene blue from aqueous solution with citric acid modified peach stone. Separation Science and Technology*, 2018. **53**(11): p. 1678-1688.
100. Bagheri, A.R., et al., *Molecularly imprinted polymers-based adsorption and photocatalytic approaches for mitigation of environmentally-hazardous pollutants— a review. Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020: p. 104879.
101. Al-Ghouti, M.A. and D.A. Da'ana, *Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. Journal of hazardous materials*, 2020. **393**: p. 122383.
102. Gaspard, J., *Physisorption and Chemisorption*, in *Interfacial Aspects of Phase Transformations* 1982, Springer. p. 103-118.
103. Karimi, S., M.T. Yarak, and R.R. Karri, *A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019. **107**: p. 535-553.
104. Piccin, J.S., et al., *Adsorption isotherms in liquid phase: experimental, modeling, and interpretations*, in *Adsorption processes for water treatment and purification* 2017, Springer. p. 19-51.
105. Giles, C.H., D. Smith, and A. Huitson, *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of colloid and interface science*, 1974. **47**(3): p. 755-765.
106. Giles, C., et al., *A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. J. Chem. Soc*, 1960. **111**: p. 3973-3993.
107. Limousin, G., et al., *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Applied geochemistry*, 2007. **22**(2): p. 249-275.
108. Tóth, J., *Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations. Journal of colloid and interface science*, 1994. **163**(2): p. 299-302.
109. Chakraborty, R., et al., *Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2020: p. 1-38.
110. N'diaye, A.D. and M.S.A. Kankou, *Modeling of adsorption isotherms of pharmaceutical products onto various adsorbents: A Short Review. Journal Material and Environmental Science*, 2020. **11**(8): p. 1264-1276.
111. Zhao, G., et al., *Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: a review. The open colloid science journal*, 2010. **4**(1).
112. Wang, J. and X. Guo, *Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. Chemosphere*, 2020: p. 127279.
113. Freundlich, H., *Over the adsorption in solution. J. Phys. Chem*, 1906. **57**(385471): p. 1100-1107.
114. Ayawei, N., A.N. Ebelegi, and D. Wankasi, *Modelling and interpretation of adsorption isotherms. Journal of chemistry*, 2017. **2017**.
115. Temkin, M. and V. Pyzhev, *Recent modifications to Langmuir isotherms. 1940.*

116. Shahbeig, H., et al., *A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon*. World Journal of Modelling and Simulation, 2013. **9**(4): p. 243-254.
117. Chakraborty, R., et al., *Adsorption of hazardous chromium (VI) ions from aqueous solutions using modified sawdust: kinetics, isotherm and thermodynamic modelling*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2019: p. 1-18.
118. Foroutan, R., et al., *Eggshell nano-particle potential for methyl violet and mercury ion removal: Surface study and field application*. Advanced Powder Technology, 2019. **30**(10): p. 2188-2199.
119. Kobya, M., *Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies*. Bioresource technology, 2004. **91**(3): p. 317-321.
120. Al-Asheh, S. and F. Banat, *Beneficial reuse of chicken feathers in removal of heavy metals from wastewater*. Journal of Cleaner Production, 2003. **11**(3): p. 321-326.
121. Sebastian, A., A. Nangia, and M. Prasad, *Cadmium and sodium adsorption properties of magnetite nanoparticles synthesized from Hevea brasiliensis Muell. Arg. bark: Relevance in amelioration of metal stress in rice*. Journal of hazardous materials, 2019. **371**: p. 261-272.
122. Sampranpiboon, P., P. Charnkeitkong, and X. Feng, *Equilibrium isotherm models for adsorption of zinc (II) ion from aqueous solution on pulp waste*. WSEAS Transactions on Environment and Development, 2014. **10**: p. 35-47.
123. Mahajan, G. and D. Sud, *Application of ligno-cellulosic waste material for heavy metal ions removal from aqueous solution*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013. **1**(4): p. 1020-1027.
124. Gupta, S.S. and K.G. Bhattacharyya, *Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review*. Advances in colloid and interface science, 2011. **162**(1-2): p. 39-58.
125. Ho, Y.-S., *Review of second-order models for adsorption systems*. Journal of hazardous materials, 2006. **136**(3): p. 681-689.
126. Wu, F.-C., et al., *Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: a mini-review*. Chemical Engineering Journal, 2009. **151**(1-3): p. 1-9.
127. Yuh-Shan, H., *Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions*. Scientometrics, 2004. **59**(1): p. 171-177.
128. Ho, Y.-S. and G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process biochemistry, 1999. **34**(5): p. 451-465.
129. Zeldowitsch, J., *Adsorption site energy distribution*. Acta phys. chim. URSS, 1934. **1**(1): p. 961-973.
130. Weber, W.J. and J.C. Morris, *Kinetics of adsorption on carbon from solution*. Journal of the sanitary engineering division, 1963. **89**(2): p. 31-60.
131. Mohammed, R.R., *Removal of heavy metals from waste water using black teawaste*. Arabian Journal for Science and Engineering, 2012. **37**(6): p. 1505-1520.
132. Song, S.-T., et al., *Removal of Hg (II) from aqueous solution by adsorption using raw and chemically modified rice straw as novel adsorbents*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(36): p. 13092-13101.
133. Feng, N., X. Guo, and S. Liang, *Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel*. Journal of hazardous materials, 2009. **164**(2-3): p. 1286-1292.
134. Wang, Y.-n., et al., *Removal of Cr (VI) from aqueous solution using Fe-modified activated carbon prepared from luffa sponge: kinetic, thermodynamic, and isotherm studies*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(60): p. 29467-29478.
135. Christian, A. and B. Nereus, *Adsorption of iron (II) by a nigerian brown coal*. Fuel, 1994. **73**(4): p. 569-572.

136. Zanin, E., et al., *Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent*. Process Safety and Environmental Protection, 2017. **105**: p. 194-200.
137. Vijayaraghavan, K., K. Palanivelu, and M. Velan, *Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles*. Bioresource technology, 2006. **97**(12): p. 1411-1419.
138. Yagub, M.T., et al., *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review*. Advances in colloid and interface science, 2014. **209**: p. 172-184.
139. Arshadi, M., M. Amiri, and S. Mousavi, *Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni (II), Cd (II), Cu (II) and Co (II) adsorption on barley straw ash*. Water Resources and Industry, 2014. **6**: p. 1-17.
140. Adewuyi, A. and F.V. Pereira, *Underutilized Luffa cylindrica sponge: A local bio-adsorbent for the removal of Pb (II) pollutant from water system*. Beni-Suef University journal of basic and applied sciences, 2017. **6**(2): p. 118-126.
141. Nouacer, I., et al., *Biosorption Characteristics of Zinc (II) from Aqueous Solution by Luffa Cylindrica*.
142. Khalkhali, R.A., A. Aliakbar, and M. Masoudi, *Chromium (VI) removal from aqueous solutions using polyaniline coated on sawdust*. Journal of Polymer Materials, 2005. **22**(1): p. 75.
143. Khosravi, R., et al., *Chromium adsorption from aqueous solution using novel green nanocomposite: adsorbent characterization, isotherm, kinetic and thermodynamic investigation*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **256**: p. 163-174.
144. NORDINE, N., *Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique*, 2018.
145. Saueprasearsit, P., M. Nuanjaraen, and M. Chinlapa, *Biosorption of lead (Pb<sup>2+</sup>) by Luffa cylindrical fiber*. Environmental Research Journal, 2010. **4**(1): p. 157-166.
146. Ahmed, S.M. and S.G. Mohammad, *Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by Egyptian peach stones activated carbon*. Mycopath, 2014. **12**(2): p. 87-93.
147. Ad, C., et al., *Adsorptive removal of cadmium from aqueous solution by Luffa Cylindrica: Equilibrium, dynamic and thermodynamic*. Der Pharma Chemica Journal, 2015. **7**: p. 388-397.
148. Jusoh, A., L.S. Shiung, and M. Noor, *A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead*. Desalination, 2007. **206**(1-3): p. 9-16.
149. Kongsuwan, A., P. Patnukao, and P. Pavasant, *Binary component sorption of Cu (II) and Pb (II) with activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009. **15**(4): p. 465-470.
150. Guo, M., G. Qiu, and W. Song, *Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water*. Waste Management, 2010. **30**(2): p. 308-315.
151. Kang, S.-Y., et al., *Competitive adsorption characteristics of Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cr<sup>3+</sup> by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater*. Chemosphere, 2004. **56**(2): p. 141-147.
152. Ren, Y., et al., *A magnetic ion exchange resin with high efficiency of removing Cr (VI)*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020. **604**: p. 125279.
153. Chen, X., et al., *One-pot preparation and characterization of lignin-based cation exchange resin and its utilization in Pb (II) removal*. Bioresource technology, 2020. **295**: p. 122297.
154. Adesola Babarinde, N., J. Oyebamiji Babalola, and R. Adebowale Sanni, *Biosorption of lead ions from aqueous solution by maize leaf*. International Journal of Physical Sciences, 2006. **1**(1): p. 23-26.
155. Johnson, P., et al., *Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu (II) from wastewater*. Waste Management, 2002. **22**(5): p. 471-480.

156. Annadurai, G., R.-S. Juang, and D. Lee, *Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels*. Water science and technology, 2003. **47**(1): p. 185-190.
157. Villaescusa, I., et al., *Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes*. Water research, 2004. **38**(4): p. 992-1002.
158. Bailey, S.E., et al., *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*. Water research, 1999. **33**(11): p. 2469-2479.
159. Singha, A. and A. Guleria, *Chemical modification of cellulosic biopolymer and its use in removal of heavy metal ions from wastewater*. International Journal of Biological Macromolecules, 2014. **67**: p. 409-417.
160. Argun, M.E. and S. Dursun, *Removal of heavy metal ions using chemically modified adsorbents*. J. Int. Environ. Appl. Sci, 2006. **1**(1-2): p. 27-40.
161. Wu, C., et al., *Effects of chemical modification on physicochemical properties and adsorption behavior of sludge-based activated carbon*. Journal of Environmental Sciences, 2021. **100**: p. 340-352.
162. Zhao, G., et al., *Polymer-based nanocomposites for heavy metal ions removal from aqueous solution: a review*. Polymer Chemistry, 2018. **9**(26): p. 3562-3582.
163. Ahmad, R., *Polyaniline/ZnO nanocomposite: a novel adsorbent for the removal of Cr (VI) from aqueous solution*, in *Advances in Composite Materials Development 2019*, IntechOpen.
164. Eskandari, E., et al., *A review on polyaniline-based materials applications in heavy metals removal and catalytic processes*. Separation and Purification Technology, 2020. **231**: p. 115901.
165. Liao, G., Q. Li, and Z. Xu, *The chemical modification of polyaniline with enhanced properties: A review*. Progress in Organic Coatings, 2019. **126**: p. 35-43.
166. Jiang, Y., et al., *Polyaniline-based adsorbents for removal of hexavalent chromium from aqueous solution: a mini review*. Environmental Science and Pollution Research, 2018. **25**(7): p. 6158-6174.
167. Jangid, N.K., S. Jadoun, and N. Kaur, *A review on high-throughput synthesis, deposition of thin films and properties of polyaniline*. European Polymer Journal, 2020. **125**: p. 109485.
168. Universalis, E., *Encyclopaedia universalis 1992*: Encyclopaedia universalis.
169. MacDiarmid, A.G., *Polyaniline and polypyrrole: where are we headed?* Synthetic Metals, 1997. **84**(1-3): p. 27-34.
170. Zeng, X.-R. and T.-M. Ko, *Structures and properties of chemically reduced polyanilines*. Polymer, 1998. **39**(5): p. 1187-1195.
171. Yazdanpanah, A., et al., *Synthetic route of PANI (V): Electrochemical polymerization*, in *Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline 2019*, Elsevier. p. 105-119.
172. Kinyanjui, J.M., *Synthesis and characterization of novel polyaniline/metal composites*. 2003.
173. Bienkowski, K., *Polyaniline and its derivatives doped with Lewis acids-synthesis and spectroscopic properties*, 2006, Université Joseph-Fourier-Grenoble I; Warsaw University of Technology.
174. Neoh, K., E. Kang, and K. Tan, *Protonation and deprotonation behaviour of amine units in polyaniline*. Polymer, 1993. **34**(8): p. 1630-1636.
175. Martins, S., *Tétra-et Poly (aniline) Dopées par des Acides n-Alcanesulfoniques: Structures et Propriétés Electroniques*, 2007, Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
176. Negi, Y.S. and P. Adhyapak, *Development in polyaniline conducting polymers*. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 2002. **42**(1): p. 35-53.
177. Tanguy, N.R., M. Thompson, and N. Yan, *A review on advances in application of polyaniline for ammonia detection*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. **257**: p. 1044-1064.

178. Lai, J., et al., *Polyaniline-based glucose biosensor: A review*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016. **782**: p. 138-153.
179. Nasar, A. and F. Mashkoo, *Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater—a review*. Environmental Science and Pollution Research, 2019. **26**(6): p. 5333-5356.
180. Harijan, D.K. and V. Chandra, *Magnetite/graphene/polyaniline composite for removal of aqueous hexavalent chromium*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. **133**(39).
181. Li, R., L. Liu, and F. Yang, *Polyaniline/reduced graphene oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-composite for aqueous Hg (II) removal*. Water science and technology, 2015. **72**(11): p. 2062-2070.
182. Bhaumik, M., et al., *Enhanced removal of Cr (VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocomposite*. Journal of hazardous materials, 2011. **190**(1-3): p. 381-390.
183. Shyaa, A.A., O.A. Hasan, and A.M. Abbas, *Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium (VI) from aqueous solution*. Journal of Saudi Chemical Society, 2015. **19**(1): p. 101-107.
184. Karthik, R. and S. Meenakshi, *Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan*. Chemical Engineering Journal, 2015. **263**: p. 168-177.
185. Igberase, E., P. Osifo, and A. Ofomaja, *The adsorption of copper (II) ions by polyaniline graft chitosan beads from aqueous solution: equilibrium, kinetic and desorption studies*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2**(1): p. 362-369.
186. Lim, S.-F., et al., *Removal of copper by calcium alginate encapsulated magnetic sorbent*. Chemical Engineering Journal, 2009. **152**(2-3): p. 509-513.
187. Karthik, R. and S. Meenakshi, *Removal of Cr (VI) ions by adsorption onto sodium alginate-polyaniline nanofibers*. International Journal of Biological Macromolecules, 2015. **72**: p. 711-717.
188. Mansour, M., M. Ossman, and H. Farag, *Removal of Cd (II) ion from waste water by adsorption onto polyaniline coated on sawdust*. Desalination, 2011. **272**(1-3): p. 301-305.
189. Liu, D., D. Sun, and Y. Li, *Removal of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solutions by polyaniline on sawdust*. Separation Science and Technology, 2010. **46**(2): p. 321-329.
190. Esfandian, H., et al., *Synthesis of polyaniline nanocomposite and its application for chromium removal from aqueous solution*. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2012. **18**(4): p. 250-260.
191. Katal, R. and H. Pahlavanzadeh, *Zn (II) ion removal from aqueous solution by using a polyaniline composite*. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2011. **17**(2): p. 138-145.
192. Chen, X., et al., *Adsorption of heavy metals by graphene oxide/cellulose hydrogel prepared from NaOH/urea aqueous solution*. Materials, 2016. **9**(7): p. 582.
193. Qiu, B., et al., *Polyaniline coating with various substrates for hexavalent chromium removal*. Applied Surface Science, 2015. **334**: p. 7-14.
194. Jahan, K., N. Kumar, and V. Verma, *Removal of hexavalent chromium from potable drinking using a polyaniline-coated bacterial cellulose mat*. Environmental Science: Water Research & Technology, 2018. **4**(10): p. 1589-1603.
195. Liu, X., et al., *Polyaniline/cellulose fiber composite prepared using persulfate as oxidant for Cr (VI)-detoxification*. Carbohydrate polymers, 2013. **92**(1): p. 659-661.
196. Qiu, B., et al., *Polyaniline coated ethyl cellulose with improved hexavalent chromium removal*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014. **2**(8): p. 2070-2080.
197. Oboh, I. and E. Aluyor, *Luffa cylindrica-an emerging cash crop*. African Journal of Agricultural Research, 2009. **4**(8): p. 684-688.

198. Azeez, M.A., O.S. Bello, and A.O. Adedeji, *Traditional and medicinal uses of Luffa cylindrica: a review*. Journal of Medicinal Plants, 2013. **1**(5): p. 102-111.
199. Adeyanju, C.A., et al., *A review on Luffa fibres and their polymer composites*. Journal of Materials Science, 2020: p. 1-17.
200. Al-Snafi, A.E., *Constituents and pharmacology of Luffa cylindrica-A review*. IOSR Journal of Pharmacy, 2019. **9**(9): p. 68-79.
201. Ghali, L., et al., *Effect of pre-treatment of Luffa fibres on the structural properties*. Materials letters, 2009. **63**(1): p. 61-63.
202. Ad, C., et al. *Adsorptive Removal of Nickel (II) Using Luffa cylindrica: Effect of NaCl Concentration on Equilibrium and Kinetic Parameters*. in *Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration*. 2017. Springer.
203. Su, S., et al., *Polyethyleneimine-functionalized Luffa cylindrica for efficient uranium extraction*. Journal of colloid and interface science, 2018. **530**: p. 538-546.
204. Turanov, A., et al., *Sorption of U (VI) from Aqueous Solutions by Chemically Modified Luffa cylindrica Fibers*. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2020. **94**(7): p. 1471-1475.
205. Nguyen, T.T.Q., et al., *Iron and zirconium modified luffa fibre as an effective bioadsorbent to remove arsenic from drinking water*. Chemosphere, 2020. **258**: p. 127370.
206. Gana, M. and M.E.H. Benderradji, *Valorisation des potentialités écologiques dans la wilaya de Constantine*, 2018,
207. Bouedja, F., *Tectonique actuelle et récente et risque sismique de la région de Constantine*, 2018.
208. Rodier, J. and B. Legube, *L'analyse de l'eau*2009: Dunod.
209. Belaiba, F., et al., *A macroscopic study of the retention capacity of copper b polyaniline coated onto silica gel and natural solid materials*. Desalination, 2004. **166**: p. 371-377.
210. Yuan, Y., et al., *Nanostructured macroporous bioanode based on polyaniline-modified natural loofah sponge for high-performance microbial fuel cells*. Environmental science & technology, 2013. **47**(24): p. 14525-14532.
211. Aichour, A., et al., *Bioadsorbent beads prepared from activated biomass/alginate for enhanced removal of cationic dye from water medium: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies*.Journal of Molecular Liquids, 2018. **256**: p. 533-540.
212. Mostafa, A.H., et al., *Microbiological and physicochemical evaluation of groundwater in Egypt*. International Journal of Environment and Sustainability, 2014. **2**(2).
213. Ekhaïse, F. and C. Anyasi, *Influence of breweries effluent discharge on the microbiological and physicochemical quality of Ikpoba River, Nigeria*. African Journal of Biotechnology, 2005. **4**(10).
214. Belkhir, L., et al., *Application of multivariate statistical methods and inverse geochemical modeling for characterization of groundwater—a case study: Ain Azel plain (Algeria)*. Geoderma, 2010. **159**(3-4): p. 390-398.
215. Belkhir, L., A. Tiri, and L. Mouni, *Assessment of Heavy Metals Contamination in Groundwater: A Case Study of the South of Setif Area, East Algeria*. Achievements and Challenges of Integrated River Basin Management, 2018: p. 17-31.
216. Adesakin, T.A., et al., *Assessment of bacteriological quality and physico-chemical parameters of domestic water sources in Samaru community, Zaria, Northwest Nigeria*. Heliyon, 2020. **6**(8): p. e04773.
217. Belghiti, M., et al., *Etude de la qualité physico- chimique et bactériologique des eaux souterraines de la nappe plio- quaternaire dans la région de Meknès (Maroc)*. LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782, 2013(14).
218. De Villers, J., M. Squilbin, and C. Yourassowsky, *Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface: cadre général*. Fiche, 2005. **2**: p. 158-162.

219. Rodier, J. and B. Legube, *L'analyse de l'eau* 2009: Dunod.
220. TABET, M., *Etude physico-chimique et microbiologique des eaux usées et évaluation du traitement d'épuration*, 2014.
221. Rouabhia, A., F. Baali, and C. Fehdi, *Impact of agricultural activity and lithology on groundwater quality in the Merdja area, Tebessa, Algeria*. Arabian Journal of Geosciences, 2010. **3**(3): p. 307-318.
222. Khadidja, B. and C.M. Nadjiba, *Biochemical approach to assess groundwater pollution by heavy metals pollutants and organics (case Reghaia Lake, Algeria)*. Highlights in BioScience, 2020. **3**.
223. Belkhir, L., et al., *Multivariate statistical characterization of groundwater quality in Ain Azel plain, Algeria*. African Journal of Environmental Science and Technology, 2010. **4**(8): p. 526-534.
224. Organization, W.H., *Guide de l'OMS sur la planification de la communication lors des flambées de maladies*. 2008.
225. Lambrakis, N., A. Antonakos, and G. Panagopoulos, *The use of multicomponent statistical analysis in hydrogeological environmental research*. Water Research, 2004. **38**(7): p. 1862-1872.
226. Ekholm, P. and K. Krogerus, *Bioavailability of phosphorus in purified municipal wastewaters*. Water Research, 1998. **32**(2): p. 343-351.
227. Van Bochove, E., *L'étude du cycle de l'azote dans le processus de compostage: le cas du fumier de bovin*, 1993, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique.
228. de la Santé, O.M., *Prévention des maladies chroniques: un investissement vital*, in *Prévention des maladies chroniques: un investissement vital* 2006. p. xiv, 183-xiv, 183.
229. (JORA) JOURNAL OFFICIEL REPUBLIQUE ALGERIENNE, *Paramètres de qualité de l'eau de consommation humaine* 7 Joumada El Oula 1435, 9 mars 2014.
230. Dhameja, S., *Environmental Engineering and Management SK Kataria and Sons Pub*. 2012.
231. Matini, L., J. Moutou, and M. Kongo-Mantono, *Evaluation hydro-chimique des eaux souterraines en milieu urbain au Sud-Ouest de Brazzaville, Congo*. Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie, 2009. **5**(1).
232. Yuan, J., et al., *Hydrogeochemistry of shallow groundwater in a karst aquifer system of Bijie city, Guizhou Province*. Water, 2017. **9**(8): p. 625.
233. Lagnika, M., et al., *Caractéristiques physico-chimiques de l'eau des puits dans la commune de Pobè (Bénin, Afrique de l'ouest)*. Journal of Applied Biosciences, 2014. **79**: p. 6887-6895.
234. Saadali, B., et al., *Impact de l'activité anthropique sur la dégradation de l'environnement et sur la qualité des eaux: cas du parc national d'El Kala (nord-est Algérien)*. Synthèse: Revue des Sciences et de la Technologie, 2015. **30**: p. 66-75.
234. DE L'EAU, G.S., *Fiches synthèses sur l'eau potable et la santé humaine*, 2003, Institut national de santé publique du.
235. Benyahya, F., et al., *Etude de la qualité bactériologique de l'eau utilisée dans l'industrie agroalimentaire dans le Nord du Maroc*. Pan African Medical Journal, 2017. **26**(1): p. 1-7.
236. MEKAIKIA MOKHTARIA, M., et al., *Caractéristiques de la décharge publique de la ville de Tiarét et son impact sur la qualité des eaux souterraines*. 2007.
237. Chofqi, A., et al., *Environmental impact of an urban landfill on a coastal aquifer (El Jadida, Morocco)*. Journal of African earth sciences, 2004. **39**(3-5): p. 509-516.
238. Martins, S., *Tétra-et Poly (aniline) Dopées par des Acides n-Alcanesulfoniques: Structures et Propriétés Electroniques*, 2007.
239. Champagne, A., *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux dérivés de la polyaniline*. 2011.
240. Altınışık, A., E. Gür, and Y. Seki, *A natural sorbent, Luffa cylindrica for the removal of a model basic dye*. Journal of hazardous materials, 2010. **179**(1-3): p. 658-664.

241. Lindino, C.A., et al., *Adsorption of cadmium in vegetable sponge (Luffa cylindrica)*. Revista Ambiente & Água, 2014. 9(2): p. 212-223.
242. Su, S., et al., *Polyethyleneimine-functionalized Luffa cylindrica for efficient uranium extraction*. Journal of colloid and interface science, 2018. 530: p. 538-546.
243. Kataoka, Y. and T. Kondo, *FT-IR microscopic analysis of changing cellulose crystalline structure during wood cell wall formation*. Macromolecules, 1998. 31(3): p. 760-764.
244. Qiu, B., et al., *Polyaniline coating with various substrates for hexavalent chromium removal*. Applied Surface Science, 2015. 334: p. 7-14.
245. Mthombeni, N.H., et al., *Highly efficient removal of chromium (VI) through adsorption and reduction: A column dynamic study using magnetized natural zeolite-polypyrrole composite*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018. 6(4): p. 4008-4017.
246. da Silva, J.P., M.L.A. Temperini, and S.C. de Torresi, *Secondary doping of polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy*. Electrochimica Acta, 1999. 44(12): p. 1887-1891.
247. Bernard, M.-C. and A. Hugot-Le Goff, *Raman spectroscopy for the study of polyaniline*. Synthetic metals, 1997. 85(1-3): p. 1145-1146.
248. Scherrer, P., *Nanoscience and the scherrer equation versus the scherrer-göttingen equation*. Nach. Ges. Wiss. Göttingen, 1918. 26(9): p. 98-100.
249. Boudaoud, A., et al., *Removal of nickel (II) and cadmium (II) ions from wastewater by palm fibers*. Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 2017. 18(4): p. 391-406.
250. Simonin, J.-P., *On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics*. Chemical Engineering Journal, 2016. 300: p. 254-263.
251. Blanchard, G., M. Maunaye, and G. Martin, *Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites*. Water research, 1984. 18(12): p. 1501-1507.
252. Gosset, T., J.-L. Trancart, and D.R. Thévenot, *Batch metal removal by peat: Kinetics and thermodynamics*. 1986.
253. Ho, Y.-S. and G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process biochemistry, 1999. 34(5): p. 451-465.
254. Ho, Y.-S., *Review of second-order models for adsorption systems*. Journal of hazardous materials, 2006. 136(3): p. 681-689.
255. Do, D.D., *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. Vol. 2. 1998: Imperial college press London.
256. McBain, J.W., *Theories of occlusion; and the sorption of iodine by carbon*. Transactions of the Faraday Society, 1919. 14: p. 202-212.
257. Simonin, J.-P. and J. Bouté, *Intraparticle diffusion-adsorption model to describe liquid/solid adsorption kinetics*. Revista mexicana de ingeniería química, 2016. 15(1): p. 161-173.
258. Boyd, G., J. Schubert, and A. Adamson, *The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I. Ion-exchange equilibria*. Journal of the American Chemical society, 1947. 69(11): p. 2818-2829.
259. Weber, W.J. and J.C. Morris, *Kinetics of adsorption on carbon from solution*. Journal of the sanitary engineering division, 1963. 89(2): p. 31-60.
260. McKay, G., M. Otterburn, and A. Sweeney, *The removal of colour from effluent using various adsorbents—III. Silica: Rate processes*. Water research, 1980. 14(1): p. 15-20.
261. Kong, Q., et al., *Ofloxacin adsorption by activated carbon derived from luffa sponge: Kinetic, isotherm, and thermodynamic analyses*. Process Safety and Environmental Protection, 2017. 112: p. 254-264.
262. Yan, J., et al., *Adsorption of heavy metals and methylene blue from aqueous solution with citric acid modified peach stone*. Separation Science and Technology, 2018. 53(11): p. 1678-1688.
263. Khosravi, R., et al., *Chromium adsorption from aqueous solution using novel green nanocomposite: adsorbent characterization, isotherm, kinetic and thermodynamic investigation*. Journal of Molecular Liquids, 2018. 256: p. 163-174.

264. Mohammad, S.G. and S.M. Ahmed, *Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by Egyptian peach stones activated carbon*. MYCOPATH, 2015. 12(2).
265. Giles, C., et al., *A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*. J. Chem. Soc, 1960. 111: p. 3973-3993.