

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

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

Thèse de Doctorat

Présentée par

Mlle GHEZALI Katia

Filière : Génie des procédés

Option : Raffinage des Hydrocarbures

**Traitement des eaux résiduaires industrielles (ERI)
par des filtres plantés de Canna Indica à flux vertical**

Devant le jury :

Mr	KADDOUR	Omar	Prof	UMBB	Président
Mr	MIMOUN	Hadj	Prof	UMBB	Examineur
Mr	AMARA	Mourad	Prof	USTHB	Examineur
Mr	NASRALLAH	Noureddine	Prof	USTHB	Examineur
Mr	BENTAHAR	Noureddine	Prof	UMBB	Rapporteur

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciements

Il est rare qu'un travail soit le fruit d'une seule personne, c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme et pour lequel j'aimerais exprimer ma profonde reconnaissance et mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué à sa réalisation et à mon cheminement scientifique.

Ce travail de thèse a été réalisé au niveau du Laboratoire Technologie des Hydrocarbures de la faculté des Hydrocarbures et de la Chimie à l'UMBB avec la collaboration de la Faculté d'Ingénierie, Université Vasile Alexandri de Bacau (Roumanie).

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse le Professeur **Bentahar Noureddine** de m'avoir intégré dans son équipe et de m'avoir témoigné sa confiance dans ce projet. Je suis ravi d'avoir travaillé en son compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse.

Je souhaite remercier aussi les équipes de recherche avec lesquelles j'ai collaboré durant mon stage, en particulier le professeur **Narcis Barsan**, le professeur **Valentin Nedeff** et le professeur **Emilian Moşneguţu** pour avoir accepté de m'accueillir au sein de leurs laboratoires pour que je puisse atteindre les objectifs à mon projet de recherche et pour m'avoir permis d'acquérir plus d'expérience en m'ouvrant à d'autres environnements scientifiques.

Je remercie beaucoup Monsieur **Omar Kaddour** qui m'a fait plaisir de présider le Jury de ma Thèse. J'adresse mes vifs remerciements à Messieurs le professeur **Hadj Mimoun**, le Professeur **Amara Mourad** et le professeur **Noureddine Nasrallah** pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse.

J'exprime ma gratitude aux effectifs responsables de la Pépinière EL HANA pour m'avoir accueillie dans leur serre et m'avoir fait parvenir tous les moyens nécessaires.

Je tiens à remercier l'ensemble du corps professoral de la faculté des Hydrocarbures et de la Chimie, d'avoir assuré tout au long de ces années la qualité de l'enseignement.

Un grand merci à mes chers collègues du laboratoire LTH pour leurs précieuses aides et pour leurs encouragements et bienveillance.

Enfin, mes parents pour leurs affections inépuisables et leurs précieux conseils et sacrifices.

Résumé

Le sujet de cette thèse s'inscrit dans le cadre général de l'évaluation des filtres plantés (FP) pour le traitement ou polissage des eaux résiduaires des raffineries de pétrole en Algérie. Les eaux résiduaires de raffinerie de pétrole ont été caractérisées avec différents types de polluants organiques et inorganiques. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse a été de développer des solutions innovantes, permettant la conception de FP pour traiter les eaux usées industrielles, permettant de rejeter une eau de qualité acceptable dans l'environnement, en particulier dans les pays en développement. A cet effet, des pilotes de FP à écoulement vertical sous surfacique (FVSS) plantés avec la macrophyte *Canna indica* ont été conçues et construites pour le traitement des eaux résiduaires de Raffinerie d'Alger issus du bassin API en termes d'élimination de la matière organique, des nutriments, des solides en suspension et des métaux lourds. Afin d'étudier les interactions plante/polluant, il a été nécessaire de commencer, en premier lieu, par une étape de caractérisation des racines de *C. indica* par des analyses physico-chimiques (pH, pH_{PZC} , CEC, surface spécifique...) et spectroscopiques (IR, MEB-EDX). En deuxième lieu, l'adsorption binaire des métaux de Zn^{2+} et Cd^{2+} par les racines a révélé le potentiel de *Canna Indica* en tant que biomatériau sorbant prometteur contre le risque de contamination par les métaux lourds et montre clairement la relation entre les propriétés de surface et la capacité de rétention de ces métaux par les racines des plantes. En dernier lieu, l'étude menée sur l'efficacité des filtres remplis du sable, granulats d'argile expansée et planté de *Canna Indica* a montré que les filtres plantés pourraient traiter les MES, DCO, les composés azotés (TN, NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^-) et les métaux lourds (Cr, Cd, Ni, Pb, Cu, Zn, Al et Fe) des eaux résiduaires de la raffinerie de pétrole en dessous des normes algériennes avec des efficacités d'enlèvement très élevées. De plus, *C. indica* a eu d'excellentes performances dans l'élimination des métaux lourds. Enfin, les paramètres de conception à grande échelle ont été déterminés pour répondre aux effluents rejetés par la raffinerie.

Mots clés : Filtres plantés, *Canna indica*, Eaux résiduaires industrielles, Adsorption, Phytoremédiation.

Abstract

The subject of this thesis falls within the general framework of the evaluation of constructed wetlands (CWs) for the treatment or polishing of wastewater from oil refineries in Algeria. Oil refinery wastewaters have been characterized by different types of organic and inorganic pollutants. In this context, the objective of this thesis work was to develop innovative solutions, allowing the design of CWs to treat industrial wastewater, allowing to discharge water of acceptable quality into the environment, particularly in the countries in development. For this purpose, Vertical subsurface flow (VSSF) CWs pilots planted with macrophyte *Canna indica* have been designed and built for the treatment of Algiers refinery wastewater issued from the API basin in terms of organic matter, nutrients, suspended solids and heavy metals elimination. In order to study plant/pollutant interactions, it was necessary to begin, first, with a step of characterization of *C. indica* roots by physico-chemical analyses (pH, pH_{PZC} , CEC, specific surface...) and spectroscopic analyses (FTIR, MEB-EDX). Secondly, the binary adsorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} metals by *Canna* roots revealed the potential of *Canna Indica* as a promising sorbent biomaterial against the risk of contamination by heavy metals and it clearly shows the relationship between surface properties and the retention capacity of these metals by plant roots. Finally, the study conducted on the effectiveness of wetlands filled with sand, expanded clay aggregates and planted with *Canna Indica* showed that the planted filters could treat suspended solids, COD, nitrogen compounds (TN, NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^-) and heavy metals (Cr, Cd, Ni, Pb, Cu, Zn, Al and Fe) from oil refinery wastewater below Algerian standards with very high

removal efficiencies . Additionally, *C. indica* had excellent performance in removing heavy metals. Finally, the large-scale design parameters were determined to respond to the effluent discharged from the refinery.

Keywords: Constructed wetlands, *Canna indica*, Industrial wastewater, Adsorption, Phytoremediation.

المخلص

يندرج موضوع هذه الأطروحة في الإطار العام لتقييم الأراضي الرطبة المبنية لمعالجة أو تلميع المياه المستعملة من مصافي النفط في الجزائر. اتسمت المياه المستعملة في مصافي النفط بأنواع مختلفة من الملوثات العضوية وغير العضوية. وفي هذا السياق، كان الهدف من هذه الأطروحة هو إيجاد حلول مبتكرة تتيح الأراضي الرطبة المبنية من معالجة المياه المستعملة الصناعية، مما يسمح بتصريف المياه ذات الجودة المقبولة في البيئة، ولا سيما في البلدان النامية. لهذا الغرض، تم تصميم وبناء أنظمة التدفق الرأسي تحت السطح المزروعة بنبات *Canna indica* لمعالجة المياه المستعملة في مصفاة الجزائر العاصمة الصادرة من حوض "API" من حيث المواد العضوية والمغذيات والمواد الصلبة المعلقة والتخلص من المعادن الثقيلة. ومن أجل دراسة التفاعلات بين النباتات والملوثات، كان من الضروري البدء، أولاً، بخطوة توصيف لجذور *C. indica* بواسطة التحليلات الفيزيائية الكيمائية pH، pH_{pzc} ، CEC، سطح محدد والتحليلات الطيفية FTIR، MEB-EDX. ثانياً، كشف الامتزاز الثنائي لمعادن Zn^{2+} و Cd^{2+} بواسطة جذور *Canna indica* عن إمكانات *Canna indica* كمادة حيوية ماصة واعدة ضد خطر التلوث بالمعادن الثقيلة، وهو يوضح بوضوح العلاقة بين الخصائص السطحية وقدرة الاحتفاظ بهذه المعادن بواسطة جذور النباتات. أخيراً، أظهرت الدراسة التي أجريت على فعالية الأراضي الرطبة المليئة بالرمال و الحصى والمزروعة باستخدام *Canna indica* أن المرشحات المزروعة يمكن أن تعالج المواد الصلبة المعلقة، COD، ومركبات والنيتروجين (TN ، NO_3^- ، NH_4^+ ، NO_2^-) والمعادن الثقيلة (Cr ، Cd ، Ni ، Pb ، Cu ، Zn ، Al ، Fe) من المياه المستعملة في مصافي النفط دون المعايير الجزائرية مع كفاءة عالية جداً في الإزالة. بالإضافة إلى ذلك، كان أداء *C. indica* ممتازاً في إزالة المعادن الثقيلة. أخيراً، تم تحديد بارامترات التصميم واسعة النطاق للاستجابة للنفايات السائلة التي يتم تصريفها من المصفاة.

الكلمات المفتاحية: الأراضي الرطبة المبنية ، *Canna indica* ، المياه المستعملة الصناعية ، الامتزاز ، المعالجة النباتية.

Sommaire

Abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale..... 1

Première partie : Revue bibliographique

Chapitre I : Systèmes conventionnels pour le traitement des eaux résiduaires des raffineries pétrolières

I.1. Introduction.....	4
I.2. Types d'eaux dans le raffinage de pétrole.....	4
I.2.1. Les eaux résiduaires (ERI).....	5
I.3. Technologies de traitements conventionnels.....	6
I.4. Les perspectives d'améliorations.....	8
I.5. Les contaminants de pétrole et leurs effets sur le milieu récepteur.....	8
I.6. Conclusion.....	11
I.7. Références.....	12

Chapitre II : Interactions des contaminants avec les plantes : l'Adsorption

II.1. Définition de l'adsorption.....	15
II.2. Différents types d'adsorption.....	15
II.2.1. Physisorption.....	15
II.2.2. Chimisorption.....	15
II.3. Etude cinétique de l'adsorption.....	16
II.3.1. Etude du mécanisme d'adsorption.....	16
II.3.2. Les modèles cinétiques d'adsorption.....	16
II.4. Les isothermes d'adsorption.....	18

II.4.1. Généralité sur les isothermes d'adsorption	18
II.4.2. Modèles d'isothermes unaires.....	20
II.4.3. Modèles d'isothermes binaires.....	21
II.4.4. La modélisation non linéaire.....	22
II.5. Conclusion.....	22
II. 6. Références.....	22

Chapitre III : Filtres plantés (FP) pour le traitement des eaux résiduaires de l'industrie de raffinage du pétrole

III. 1. Présentation des FP.....	24
III.2. Classification des différents types de FP.....	25
III.2.1. Les filtres à Ecoulement surfacique.....	26
III.2.2. Les filtres à Flux Vertical sous surfacique (FVSS).....	26
III.2.3. Les Filtres à Flux Horizontal sous surfacique (FHSS).....	27
III.2.4. Les filtres Hybrides.....	27
III.3. Application des filtres plantés pour les eaux résiduaires des raffineries pétrolières.....	28
III.4. Les mécanismes de traitement dans les filtres plantés.....	30
III.5. Principales composantes de conception des filtres plantés.....	32
III.5.1. La composante macrophyte (végétation)	32
III.5.1.1. Rôles des plantes utilisées dans filtres plantés.....	33
III.5.1.1.1. Rôle direct des plantes.....	33
III.5.1.1.2. Rôle indirect des plantes.....	33
III.5.2. Microorganismes.....	36
III.5.3. Rôle des matériaux de substrat FP.....	38
III.6. Coûts d'investissement, d'exploitation et d'entretien.....	39
III.7. Conclusion.....	40
III.8. Références.....	41

Deuxième partie : Partie Expérimentale

Chapitre IV : Caractérisation des eaux et de la plante

IV.1. Caractérisation des effluents résiduaux des raffineries.....	45
IV.1.1. Introduction.....	45
IV.1.2. Matériels et méthodes.....	46
IV.1.2.1. Description des stations d'épuration des raffineries algériennes.....	46
IV.1.2.2. Caractérisation de la qualité physico-chimique.....	48
IV.1.3. Résultats et discussion.....	50
IV.1.3.1. Caractérisation des eaux résiduaux des raffineries Algériennes.....	50
IV.1.3.2. Concentrations des métaux lourds dans les eaux résiduaux des raffineries.....	51
IV.1.4. Conclusion.....	53
IV.2. Caractérisation des racines de la plante Canna Indica (RCI).....	54
IV.2.1. Introduction.....	54
IV.2.2. Matériels et méthodes de caractérisation.....	55
IV.2.2.1. Analyses physico-chimiques.....	55
IV.2.2.1.1. Mesure du pH et du pH de charge nulle.....	55
IV.2.2.1.2. Capacité d'échange cationique (CEC).....	56
IV.2.2.1.3. Surface spécifique.....	56
IV.2.2.2. Analyses spectroscopiques.....	57
IV.2.2.2.1. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	57
IV.2.2.2.2. Microscopie électronique à balayage couplée à la Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (MEB-EDX).....	57
IV.2.3. Résultats et discussion.....	57
IV.2.3.1. Analyses physico-chimiques.....	57
IV.2.3.2. Analyses spectroscopiques.....	59
IV.2.4. Conclusion.....	61
IV.3. Références.....	62

Chapitre V : Etude de la capacité d'adsorption des racines de la plante Canna Indica pour l'élimination des métaux lourds des eaux industrielles contaminées : concept de phytoremédiation

V.1. Introduction.....	66
V.2. Protocole expérimental et Méthodes.....	67
V.2.1. Préparation d'adsorbant et d'adsorbat.....	67
V.2.2. Expériences d'adsorption.....	68
V.2.3. Modélisation des cinétiques et isothermes d'adsorption.....	69
V.3. Résultats et discussion.....	70
V.3.1. Les cinétiques d'adsorption.....	70
V.3.2. Les isothermes d'adsorption.....	72
V.3.3. Mécanismes d'adsorption	77
V.4. Conclusion.....	80
V.5. Références.....	80

Chapitre VI : Les filtres plantés de Canna Indica (FPC) à flux vertical pour l'épuration des eaux résiduaires industrielles de la Raffinerie d'Alger, Algérie.

VI.1. Introduction.....	83
VI.2. Matériels et Méthodes.....	84
VI.2.1. Conception Expérimentale.....	84
VI.2.2. Echantillonnage des eaux et des plantes.....	86
VI.2.3. Méthodes d'analyse.....	86
VI.2.4. Efficacité de traitement des FPC à flux vertical sous- surfacique.....	86
VI.2.5. Facteur de bioaccumulation dans les parties de plante.....	87
VI.2.6. Facteur de translocation.....	87
VI.3. Résultats et discussion.....	87
VI.3.1. Performances de traitement des filtres plantés de Canna Indica à flux vertical sous- surfacique	87
VI.3.2. Élimination des métaux lourds des eaux résiduaires de la raffinerie par les FPC.....	90
VI.3.3. Concentration de métaux lourds dans les tissus de la plante.....	92
VI.3.4. Potentiel de la plante pour la bioaccumulation et la translocation des métaux.....	92
VI.3.5. Résultats MEB-EDX.....	94

VI.4. Conclusion.....	99
VI.5. Références.....	99

Chapitre VII : Discussion générale et perspectives

VII .1. Introduction.....	104
VII .2. Caractérisation des eaux résiduaires de raffineries de pétrole.....	104
VII .3. Traitement des eaux résiduaires par les filtres plantés.....	106
VII .3.1. Filtres plantés à flux vertical sous- surfacique (FP FVSS).....	106
VII .3.2. La macrophyte <i>Canna indica</i>	107
VII .3.3. Implications pour l'application par l'industrie de raffinage du pétrole.....	109
VII .3.4. Mise à l'échelle d'un filtre planté construit pour le traitement des effluents de raffinerie d'Alger.....	110
VII .3.4.1. Les paramètres de conception.....	110
VII .3.4.2. Opération et maintenance.....	114
VII .3.4.3. Implication des coûts pour l'implantation d'un filtre planté à écoulement sous- surfacique pour le traitement des eaux résiduaires de la raffinerie.....	116
VII .3.5. Perspectives : Application de la technologie de traitement des filtres plantés aux effluents des raffineries algériennes.....	118
VII.4. Références.....	118

Annexes

Liste des Annexes

Abréviations

H ₂ S	Sulfure d'hydrogène
NH ₃	Ammoniac
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
DCO	Demande chimique en oxygène
DBO ₅	Demande biochimique en oxygène à 20 °C pendant 5 jours
COV	Composés Organiques Volatils.
MES	Matières en suspension
TDS	Total Dissolved Solids
COT	Carbone Organique Totale
QI	Quotient Intellectuel
IUPAC	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
FP	Filtres plantés
ES	Ecoulement Surfaccique
ESS	Ecoulement Sous-Surfaccique
FV	Flux Vertical
FH	Flux Horizontal
FVSS	Flux Vertical sous surfaccique
FHSS	Flux Horizontal sous surfaccique
NTK	Total Kjeldahl Nitrogen
OM	Matière organique
MTBE	Methyl tert-buthyl ether
BTEX	Benzene, Toluene, Ethyl-benzene, Xylene
TPH	Total petroleum hydrocarbon
API	American petroleum institute
SBR	Réacteurs biologiques séquentiels
RA1G	Raffinerie d'Alger
SAA	spectrophotomètre d'absorption atomique

pH	Potentiel hydrogène
JORA	Journal Officiel de la République Algérienne
HC	Hydrocarbures
RCI	Racines de la plante Canna Indica
MEB	Microscope électronique à balayage
EDX	Energie Dispersive de rayons X
pH _{pzc}	pH piézoélectrique ou pH zéro charge
CEC	Capacité d'Echange Cationique
TETA	Triéthylènetétramine
FTIR	Infrarouge à transformée de Fourier
FPC	Filtres plantés de Canna Indica
FPFV	Filtres plantés à flux vertical
TN	Azote total
NO ₃ ⁻	nitrate
NH ₄ ⁺	ammonium
NO ₂ ⁻	nitrite
TP	phosphore total
LECA	granulats légers d'argile expansée
BAF	Facteur de bioaccumulation
TF	Facteur de translocation
GBM	Groupe de la Banque mondiale
SY	Effluents contaminés par le pétrole
HY	Eaux pluviales
HRT	Temps de rétention hydraulique
HLR	Taux de charge hydraulique

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Caractéristiques des eaux résiduares de pétrole déclarées par divers chercheurs

Tableau II.1 : Expression et caractéristique des trois modèles cinétiques d'adsorption adoptés dans ce travail

Tableau II.2 : Expression et caractéristique des modèles d'isotherme unaires

Tableau II.3 : Les expressions et les caractéristiques des modèles d'isotherme binaire

Tableau III.1 : Procédés d'élimination des polluants dans les FP

Tableau III.2 : Exemples de macrophytes utilisés dans le traitement des eaux résiduares contaminées par le pétrole

Tableau IV.1 : Equipements analytique et méthodes de caractérisation des effluents des raffineries

Tableau IV.2 : Concentrations moyennes des paramètres physico-chimiques de la qualité de l'eau des effluents des raffineries pétrolières algériennes

Tableau IV.3 : Caractéristiques des métaux lourds dans les effluents liquides des raffineries d'Arzew et d'Alger

Tableau IV.4 : Caractérisation physico-chimique des racines de la plante étudiée

Tableau IV.5 : Bandes d'absorption IR des liaisons chimiques

Tableau IV.6 : Résultats de la microanalyse dans les RCI (% en poids)

Tableau V.1 : Paramètres cinétiques d'adsorption du Zn(II) et du Cd(II) sur les racines de *C. indica* (pH= 7,3, T=21,4°C, 250 rpm, C₀= 1 mg L⁻¹)

Tableau V.2 : Les paramètres de modélisation des isothermes pour l'adsorption de Zn et Cd

Tableau V.3 : Résultats de la microanalyse des RCI avant et après adsorption (% massique)

Tableau VI.1 : Concentrations moyennes dans les influents, les effluents et les témoins des FP verticales traitant les eaux résiduaires de la raffinerie d'Alger

Tableau VI.2 : Concentrations de métaux lourds dans les parties de plantes (mg/kg)

Tableau VI.3 : Résultats de l'analyse quantitative dans les racines et les rhizomes (% massique)

Tableau VI.4 : Résultats de l'analyse quantitative dans les tiges et les feuilles (% massique)

Tableau VII.1 : Eaux résiduaires générées par la raffinerie d'Alger

Tableau VII.2 : Résumé des critères de conception pour les filtres plantés construits à écoulement sous surfacique pour le traitement des eaux résiduaires prétraitées de la raffinerie

Tableau VII.3 : Coût d'un filtre planté construit à écoulement sous surfacique de 4645 m²

Liste des figures

Figure I.1 : Exemple d'alimentation en eau d'une raffinerie de 8 à 10 Mt brut.an⁻¹

Figure I.2 : Schéma général du système de traitement des eaux de procédés et des eaux résiduaires

Figure I.3 : Exemple de flottateur de raffinerie

Figure I.4 : Distribution moyenne de la consommation d'eau en raffinerie

Figure I.5 : Réseau hydraulique d'une raffinerie

Figure I.6 : Optimisation des circuits d'eaux de raffinerie, vers un rejet proche de zéro

Figure II.1 : Schéma des étapes d'adsorption

Figure II.2 : Les principales formes d'isothermes d'adsorption selon Giles

Figure III.1 : Différents types de FP et leur classification

Figure III.2 : (a) Filtres plantés à Ecoulement Surfaccique ; (b) Filtres plantés à Flux Vertical sous surfaccique et (c) Filtres plantés à Flux Horizontal sous surfaccique

Figure III.3 : Principales voies classiques d'élimination de l'azote dans les FP à écoulement sous-surfaccique

Figure IV.1 : Le système de traitement des effluents huileux de la station d'épuration de la raffinerie d'Arzew.

Figure. IV.2 : La plante *Canna indica* L.

Figure IV.3 : Détermination du pH_{PZC} des RCI

Figure. IV.4 : Spectre FTIR des racines de Canna Indica

Figure. IV.5 : Images d'analyses MEB de racines de C. Indica

Figure V.1 : Montage expérimental pour la détermination des isothermes de rétention des polluants métalliques

Figure V.2 : Modélisation cinétique de l'adsorption des ions de Zn(II) (a) et de Cd(II) (b) ($C_0=1 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=2 \text{ g}$, pH naturel, température ambiante)

Figures V.3 : Isothermes d'adsorption expérimentales et modélisées des ions de zinc (a) et cadmium (b) sur RCI

Figure VI.1. Filtres plantés à flux vertical avec la plante *Canna indica* en pleine croissance

Figure VI.2 : Efficacité d'enlèvement de la DCO, MES, TN, nitrates, ammonium et COT par les FPFV de Canna contre le contrôle non planté

Figure VI.3 : Efficacité d'enlèvement des métaux lourds des FP verticales plantées de C. Indica à partir des eaux résiduaires de la raffinerie

Figure VI.4 : Variation du facteur de bioaccumulation (a) et du facteur de translocation (b) des métaux lourds dans les tissus de *Canna indica*

Figure VI.5 : Images des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) de la racine de Canna Indica (R-1, R-2), du rhizome (Z-1, Z-2), de la tige (S-1, S-2) et de la feuille (L-1, L-2).

Introduction générale

Introduction générale

La protection de l'environnement est une politique complexe, en raison de la multiplicité des enjeux. Les défis sont nombreux : préservation des espèces et des sites, changement climatique, écotourisme, préservation des ressources (eau, faune et flore,...), gestion des déchets...etc. La responsabilité est très forte vis-à-vis des générations futures qui auront à connaître les effets des décisions qui seront ou ne seront pas prises dans les années à venir. L'inertie de la prise de décision serait lourde de conséquences.

L'Algérie est confrontée à une urbanisation et une industrialisation rapide qui produisent d'énormes quantités de rejets industriels avec peu ou pas de réglementation sur leur manipulation [1]. Ces déchets industriels sont éliminés sur les terres arables et dans les rivières ou la mer [2]. Les rejets contribuent à divers effets toxiques sur les organismes vivants de la chaîne alimentaire par bioaccumulation et bioamplification. Les activités d'exploration et d'exploitation pétrolières ont certainement contribué à la croissance économique de l'Algérie mais a également permis de créer des rejets dangereux sur l'écosystème, l'environnement et la santé [3]. L'accumulation de sous-produits industriels non désirés rejetés dans l'environnement sans traitement est nocive. Un traitement efficace est nécessaire avant que les eaux industrielles polluées ne soient rejetées dans l'environnement ou réutilisées pour l'irrigation, la recharge des eaux souterraines et à de nombreuses autres fins.

L'eau joue un rôle essentiel dans la production de carburant. Dans un contexte de très fortes pressions environnementales, énergétiques et sociales, dont la nécessité de protéger les ressources en eau et de limiter les émissions de gaz à effet de serre, la gestion de l'eau est devenue un enjeu majeur pour l'industrie pétrolière. Ces enjeux sont largement pris en compte dans les plans de gestion intégrée des ressources en eau mis en place lors de la production et du raffinage. Ces programmes sont conçus pour limiter les émissions et les rejets et minimiser les apports d'eau [4, 5].

De grands volumes d'eau douce sont extraits et consommés pour être utilisés par les industries pétrolières dans le processus de raffinage du pétrole brut et comme agent de refroidissement [6]. De même, de grands volumes d'eaux polluées sont générés. Les chercheurs ont signalé que les effluents des raffineries produit pendant le traitement s'élève à 0,4 - 1,6 fois la quantité de pétrole brut traité, et que cette estimation est basée sur le rendement de 13 millions de m³ (84 millions de barils par jour) de pétrole brut et un total de 5,3 millions de m³ d'effluents sont générés dans le monde [7].

Aujourd'hui, la mauvaise gestion des sites industriels a pour conséquences des problèmes de santé publique et d'aménagement du territoire [8]. Les activités humaines telles que les effluents industriels ont alors augmenté le flux de métaux lourds dans les eaux souterraines et de surface, provoquant une immense toxicité. Des scientifiques et des ingénieurs ont étudiés la capacité des plantes en tant qu'alternatives de remédiation pour traiter une grande variété de polluants dans les eaux contaminées [9-11]. De ce fait, l'étude des interactions métaux lourds/plante peut être adoptée comme méthode d'évaluation de la capacité de phytoremédiation des contaminants apportés par les diverses activités industrielles [12].

Le rejet d'effluents de raffineries de pétrole non traités ou partiellement traités dans l'environnement entraîne la pollution des écosystèmes terrestres et aquatiques, un environnement peu esthétique, un coût élevé d'épuration des eaux usées, la perte de terres agricoles, les poissons, l'eau et les moyens de subsistance [4].

Les sites pollués augmentent rapidement et doivent être traités par des technologies peu coûteuses et efficaces telles que les filtres plantés (FP). La technologie de FP est écologique et constitue un moyen plus économique et plus simple de traiter les eaux résiduaires. Cependant, l'utilisation des FP pour traiter les contaminants d'hydrocarbures dans les eaux résiduaires de raffinerie et d'autres types d'eaux usées en Algérie est relativement nouvelle par rapport aux systèmes de traitement conventionnels.

Les FP sont utilisés depuis des décennies pour le traitement de différents types d'eaux usées et ont été reconnues comme une technologie de traitement fiable. Ils représentent une solution appropriée pour le traitement de nombreux types d'eaux usées [13, 14]. Par conséquent, utiliser les FP pour traiter les eaux usées contaminées par le pétrole dans les pays en développement tels que l'Algérie, où la bonne qualité de l'eau et les ressources sont rares et où des stratégies efficaces de traitement des eaux résiduaires à faible coût sont indispensables.

Typha latifolia et *Phragmites australis* sont couramment utilisés pour le traitement des eaux usées pétrolières. Peu de travaux sur le traitement des eaux usées contaminées par le pétrole ont été rapportés sur *Canna Indica* au meilleur de la connaissance de l'auteur. Cette étude vise donc à examiner la pertinence de *C. Indica* pour le traitement des eaux résiduaires des raffineries de pétrole. Ainsi, l'objectif global de cette étude est le polissage des effluents de la raffinerie en dessous des limites de conformité recommandées par les autorités de réglementation avant leur rejet dans l'environnement ou à des fins de réutilisation.

Cette thèse est structurée comme suit :

La première partie donne un aperçu bibliographique et comporte trois Chapitres. L'objectif du chapitre I est la description des systèmes conventionnels pour le traitement des eaux résiduaires des raffineries pétrolières. Dans le chapitre II, la technique d'adsorption et ses différents concepts sera présentée en détails. Le Chapitre III sera consacré à l'utilisation des filtres plantés (FP) pour le traitement des eaux résiduaires industrielles, les principales publications concernant le sujet vont être analysées et discutées.

La deuxième partie sera dédiée aux études expérimentales réalisées dans le cadre de ce projet, composée de trois chapitres. Le chapitre IV présente la caractérisation des effluents des industries de raffinage algériennes. Les données générées donnent des informations de base sur la qualité des effluents rejetés. De plus, la caractérisation de la plante étudiée *Canna Indica* où des analyses physico-chimiques ainsi que des caractérisations structurales ont été réalisées.

Le chapitre V est dédié à l'étude de la capacité d'adsorption des racines de la plante *Canna Indica* pour l'élimination des métaux lourds pouvant être présents dans les eaux contaminées: L'effet de rétention de ces polluants a été évalué grâce à la réalisation des isothermes d'adsorption expérimentales et modélisées pour des systèmes unaires et binaires.

Le chapitre VI décrit la conception, la configuration expérimentale, la transplantation, l'exploitation et la surveillance des filtres plantés à écoulement sous-surfacique vertical. Les données des paramètres de l'influent et de l'effluent de ces filtres, ainsi que les facteurs de bioaccumulation et de translocation de *C. Indica* sont présentés dans ce chapitre.

Et enfin, le chapitre VII intègre les résultats de la thèse, compare et discute les résultats des différents chapitres et fournit quelques conclusions générales.

REFERENCES

- [1] A. Tayeb, M. Chellali, A. Hamou, and S. Debbah, "Impact of urban and industrial effluents on the coastal marine environment in Oran, Algeria," *Marine pollution bulletin*, vol. 98, pp. 281-288, 2015.
- [2] A. Benmecheta and L. Belkhir, "Oil Pollution in the Waters of Algeria," in *Oil Pollution in the Mediterranean Sea: Part II*. Springer, 2016, pp. 247–262.
- [3] A. Gherib, M. Boufendi, A. Temime, and Y. Bedouh, "Applications of phytoremediation in wastewater treatment in Algeria," *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, pp. 23-37, 2016.
- [4] H. Mustapha and P. Lens, "Constructed wetlands to treat wastewater generated in conventional petroleum refining industry: a review," *Treatment of Petroleum Refinery Wastewater with Constructed Wetlands*, pp. 13-70, 2018.
- [5] B. Salim, B. S. Ahmed, A. T. Driss, and R. Mohammed, "Assessment of petroleum hydrocarbon concentrations in intertidal surface sediments of Arzew gulf (West of Algeria)," *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 5, pp. 387-392, 2013.
- [6] K. Ghezali, N. B. Tahar, G. Otmanine, and N. Guettaf, "Environmental Assessment and Compliance of Wastewater from Arzew Oil Refinery for Future Development and Reuse," *Journal of Environmental Treatment Techniques*, vol. 10, pp. 18-23, 2021.
- [7] L. E. Otts, *Water requirements of the petroleum refining industry*: US Government Printing Office, 1963.
- [8] Y. Ho, K. Show, X. Guo, I. Norli, F. A. Abbas, and N. Morad, *Industrial discharge and their effect to the environment*: Industrial waste, 2012.
- [9] A. A. Badejo, M. K. C. Sridhar, A. O. Coker, J. M. Ndambuki, and W. K. Kupolati, "Phytoremediation of Water Using Phragmites karka and Veteveria nigritana in Constructed Wetland," *International Journal of Phytoremediation*, vol. 17, pp. 847-852, 2015/09/02 2015.
- [10] S. Cheng, W. Grosse, F. Karrenbrock, and M. Thoennessen, "Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals," *Ecological Engineering*, vol. 18, pp. 317-325, 2002/01/01/ 2002.
- [11] C. Leto, T. Tuttolomondo, S. La Bella, R. Leone, and M. Licata, "Effects of plant species in a horizontal subsurface flow constructed wetland – phytoremediation of treated urban wastewater with *Cyperus alternifolius* L. and *Typha latifolia* L. in the West of Sicily (Italy)," *Ecological Engineering*, vol. 61, pp. 282-291, 2013.
- [12] M. Abdelwaheb, "Pollution des nappes phréatiques : Etude de l'adsorption des contaminants par les sols," Thèse de doctorat, Université de Monastir, 2020.
- [13] J. Vymazal, "Constructed Wetlands for Wastewater Treatment," *Water*, vol. 2, pp. 530-549, 2010.
- [14] H. Brix and H.-H. Schierup, "The use of aquatic macrophytes in water-pollution control," *Ambio*, vol. 28, pp. 100-107, 1989.

Première partie

Revue Bibliographique

Chapitre I

Systemes conventionnels pour le traitement des eaux résiduairees des raffineries pétrolières

Chapitre I : Systèmes conventionnels pour le traitement des eaux résiduaires des raffineries pétrolières

I.1. Introduction

L'industrie pétrolière peut être grossièrement divisée en quatre secteurs [1] : 1) exploration, développement et production ; 2) traitement des hydrocarbures (raffineries et industries pétrochimiques) ; 3) stockage, transport et distribution ; et 4) vente au détail ou marketing.

L'industrialisation et l'urbanisation affectent simultanément le pétrole et les ressources pétrolières dans le monde entier. Les ressources pétrolières génèrent une grande quantité de déchets huileux, qui infectent les ressources en eau. Les déchets pétroliers contiennent une grande quantité de polluants organiques et inorganiques, de complexes d'huile lourde, de surfactants et de polymères, et leur élimination dans l'environnement est la principale préoccupation des industries de raffinage du pétrole [2]. Les déchets pétroliers contiennent des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, et leur présence a un impact considérable sur tous les aspects. Ils sont très solubles et ont la capacité de migrer facilement dans les eaux souterraines [3] et l'environnement. De plus, ces contaminants ne sont pas facilement dégradés par un traitement conventionnel [4].

I.2. Types d'eaux dans le raffinage de pétrole

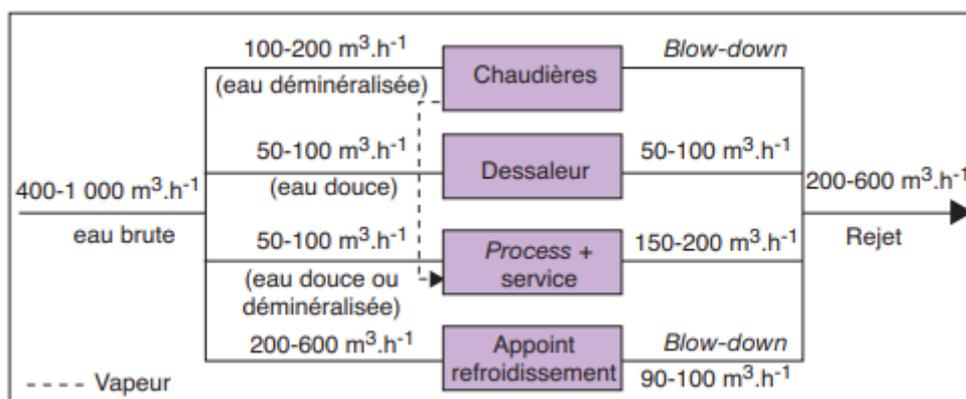
La quantité d'eau nécessaire et d'eaux résiduaires produites dépend de la taille de l'industrie, du type de pétrole brut utilisé, des produits générés et de la complexité de l'exploitation [1]. En effet, un baril d'eau douce est nécessaire à la transformation de deux barils de pétrole brut [5]. On estime que 80 à 90 % de l'eau fournie aux raffineries pétrolières sort sous forme d'eaux résiduaires puisque l'eau n'entre pas dans le produit final. Les utilisations de la plus grande quantité d'eau génèrent également de grandes quantités d'eaux résiduaires, qui, lorsqu'elles sont rejetées dans les plans d'eau, entraîneraient une pollution de l'environnement [6]. Les effets du rejet d'effluents comprennent l'eutrophisation, l'accumulation de composés toxiques dans la biomasse et les sédiments, la perte d'oxygène dissous dans l'eau, la contamination de l'eau potable et des ressources souterraines, mettant ainsi en danger les ressources aquatiques et la santé humaine ainsi que la destruction du paysage naturel [4].

La gestion de l'eau est également devenue un sujet important pour les améliorations de l'industrie du raffinage. Des progrès concrets ont déjà été accomplis au cours des dernières

années puisque la consommation moyenne d'eau d'une raffinerie est passée de quelques mètres cubes par tonne de pétrole brut dans les années 1980 à 200-800 litres par tonne aujourd'hui [5].

La demande en eau des raffineries demeure élevée et est essentielle au fonctionnement des unités de traitement des carburants pétroliers. L'eau est le plus souvent prélevée dans le milieu naturel : nappes phréatiques, canaux, étangs, et même des parties d'eau de mer. En ce qui concerne les circuits d'eau de la raffinerie et leur traitement avant rejet [5], on distinguera (Figure I.1):

- L'eau brute extraite pour satisfaire l'ensemble de ses besoins en eau de la raffinerie,
- L'eau déminéralisée destinée à alimenter toutes les chaudières,
- l'eau de réfrigération qui assure le refroidissement et la condensation des hydrocarbures dans les différentes unités de raffinage,
- L'eau utilisée dans le dessalement pour restreindre la salinité du pétrole brut avant la distillation,
- L'eau récupérée de la condensation de vapeur en contact avec les hydrocarbures lors des procédés de raffinage,
- Les eaux résiduaires correspondant à divers effluents aqueux de la raffinerie,
- l'eau potable avec un réseau autonome.



Source : Mémento technique de l'eau, Degremont-Suez, 2005

Figure I.1 : Exemple d'alimentation en eau d'une raffinerie de 8 à 10 Mt brut.an⁻¹

I.2.1. Les eaux résiduaires (ERI)

Pour ce qui est des eaux résiduaires, il y a une distinction entre les eaux huileuses et non huileuses. Les eaux non huileuses comprennent les purges des circuits des chaudières et des circuits frigorifiques, les effluents neutralisés des chaînes de déminéralisation, les eaux domestiques, de laboratoire et toutes celles réputées "propres". Elles sont envoyées dans un

bassin de contrôle qui permet de piéger les hydrocarbures avant leur rejet dans le milieu naturel. Un analyseur continu de traces d'huile permet de dévier ces eaux vers la partie huileuse en cas de pollution accidentelle (figure I.2). Les eaux huileuses correspondent aux effluents de différentes natures : les eaux usées des procédés de raffinage, les eaux de réfrigération atmosphérique et les eaux provenant du dessaleur. D'autres eaux usées sont également générées par des activités connexes : eaux pluviales, eaux de lavage des sols et des capacités, fuites des échangeurs. Ces derniers peuvent constituer une fraction significative des rejets (plus de 50 l/t de pétrole brut) [7].

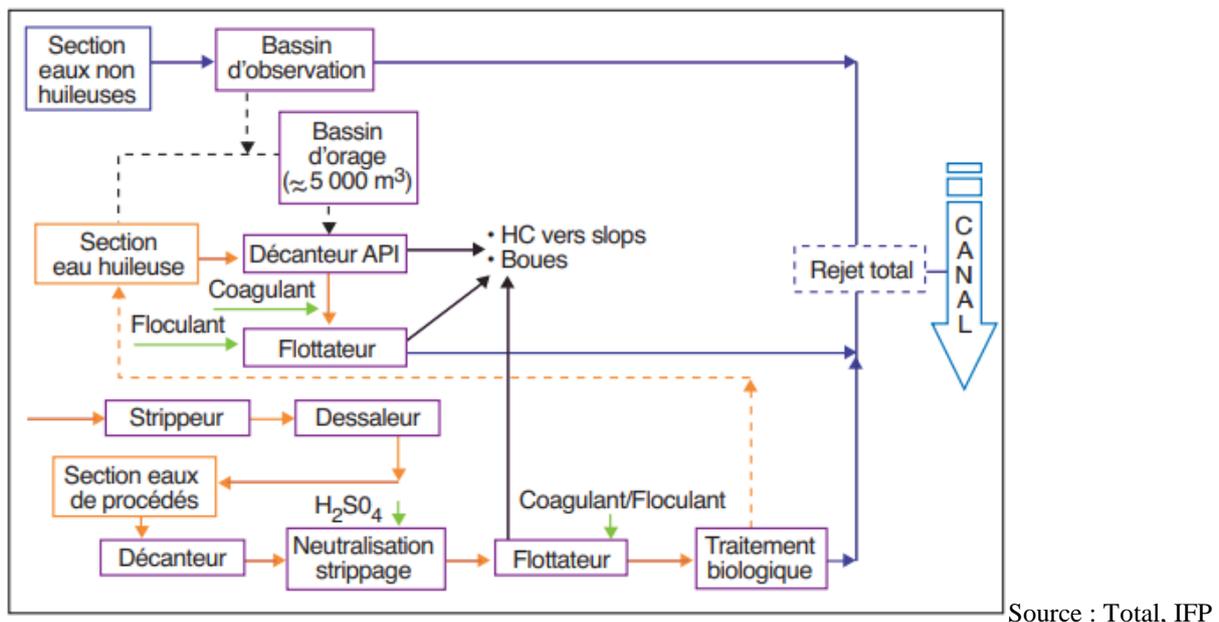


Figure I.2 : Schéma général du système de traitement des eaux de procédés et des eaux résiduaire.

I.3. Technologies de traitements conventionnels

Les différents traitements impliqués dans les eaux usées industrielles de pétrole comprennent plusieurs méthodes conventionnelles telles que la filtration, la coagulation, l'osmose inverse, la floculation [2], oxydation/réduction chimique, complexation, technologie membranaire et traitement électrochimique [8]. La plupart de ces techniques sont très coûteuses, incapables d'éliminer complètement les métaux lourds, moins efficaces que les techniques de biosorption et nécessitent une énergie élevée. En outre, certaines de ces méthodes consistent essentiellement en un transfert de contaminants d'un milieu à un autre ; et ce procédé peut nécessiter l'élimination des composés organiques par une autre méthode de traitement [4, 6].

L'eau huileuse est recueillie et acheminée vers un bassin de décantation. Un "raclage de fond" permet de récupérer les boues épaissies et déshydratées avant leur enfouissement ou incinération. Un "raclage de surface" permet de collecter les hydrocarbures qui sont orientés vers les bacs "slop". L'eau clarifiée et débarrassée de la plus grande partie des hydrocarbures et de matières en suspension est alors dirigée vers le flottateur (figure I.3).

Pour éliminer les hydrocarbures dissous et les particules fines en suspension, des coagulants (sels d'aluminium, de fer, etc.) et des flocculants (polymères) sont utilisés pour former des corpuscules ou des particules suffisamment grosses pour décanter ("flocs"). L'unité de flottation est équipée d'un système de raclage des boues flottantes en surface et décantées dans le fond, qui sont extraites régulièrement et envoyées au traitement des boues [5, 9].

La section de traitement "eaux de procédés de raffinage" est alimentée par les condensats de vapeur ayant eu un contact direct avec les hydrocarbures, mais aussi les eaux récupérées au niveau des purges, les soudes usagés et les eaux de lavage des échangeurs et des aéro-réfrigérants. Ces eaux sont généralement d'abord strippées à la vapeur afin d'éliminer l' H_2S et dans certains cas le NH_3 . Ensuite, elles sont envoyées comme eau de lavage dans les dessaleurs d'unités de distillation atmosphérique (Figure I.2), ce qui réduit la teneur en phénol de l'eau. Les eaux sont alors envoyées vers la station de traitement proprement dite. À la sortie du décanteur, l'eau est strippée avec de l'air. Les sulfures sont éliminés sous forme d' H_2S qui est séparé et envoyé à l'incinérateur. L'eau est ensuite envoyée dans un décanteur/floculateur où de la chaux est injectée pour la floculation. La boue minérale qui en résulte est extraite et acheminée pour traitement de boues. La dernière phase est un traitement biologique : les bactéries utilisent l'oxygène dissous pour transformer le carbone de la matière organique (DCO et DBO_5) en CO_2 [5, 10].

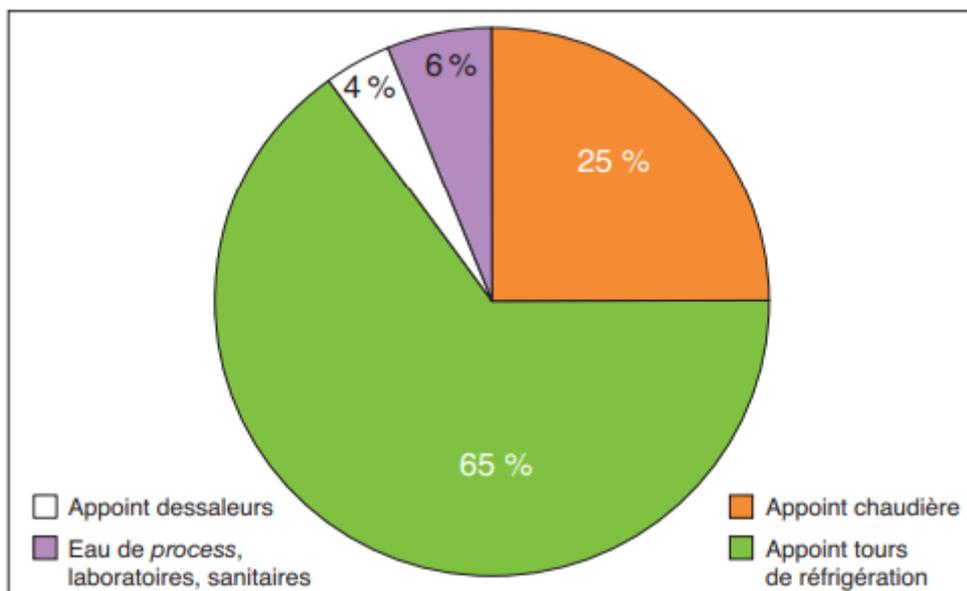


Source : Total, IFP school

Figure I.3 : Exemple de flottateur de raffinerie

I.4. Les perspectives d'améliorations

Les quantités d'eau utilisées en raffinerie sont variables et correspondent, par ordre décroissant de volume, aux appoints d'eau de refroidissement, de chaudière, de procédé et de dessalement (Figure I.4). La réduction de la consommation d'eau passe d'abord par l'amélioration de l'efficacité des équipements et des circuits, et enfin par l'optimisation de l'aménagement global du réseau d'eau de la raffinerie, du traitement et du recyclage. Par définition, le circuit de recyclage en boucle fermée est le plus économique en eau (Figure I.5). La qualité du traitement de l'eau d'appoint a une importance primordiale. Ainsi, recycler les eaux résiduaires après traitement est une solution qui pourrait théoriquement atteindre des rejets proches de zéro [5] (Figure I.6).

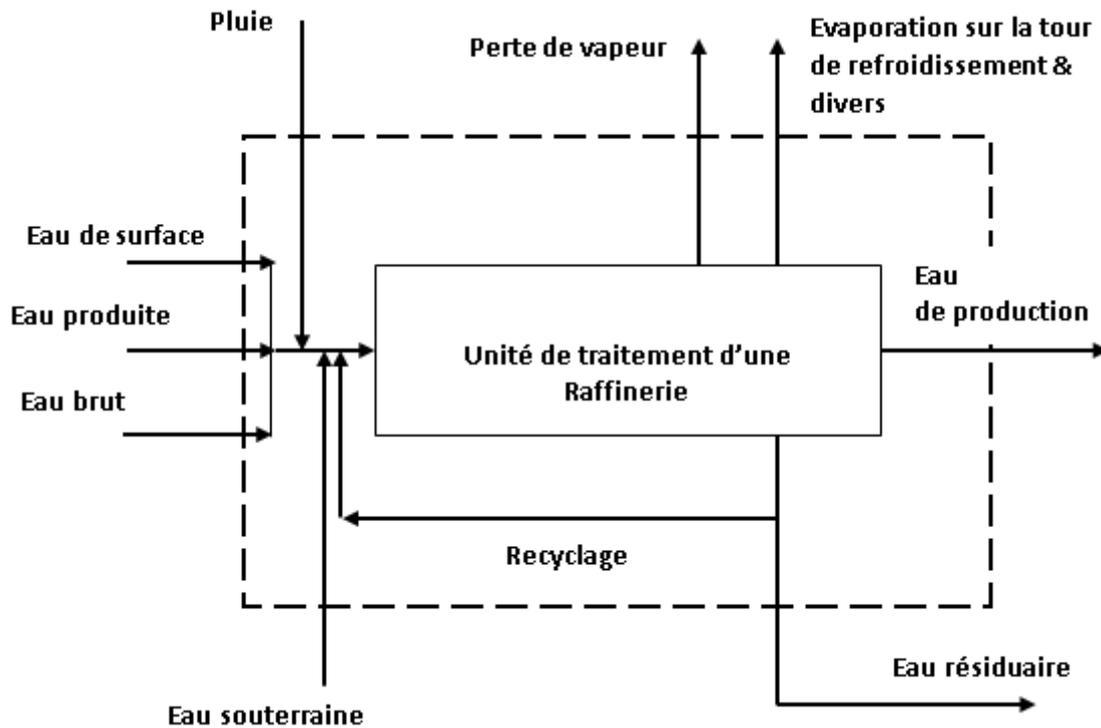


Source : Techniques de l'ingénieur, G1150-9, 2009

Figure I.4 : Distribution moyenne de la consommation d'eau en raffinerie.

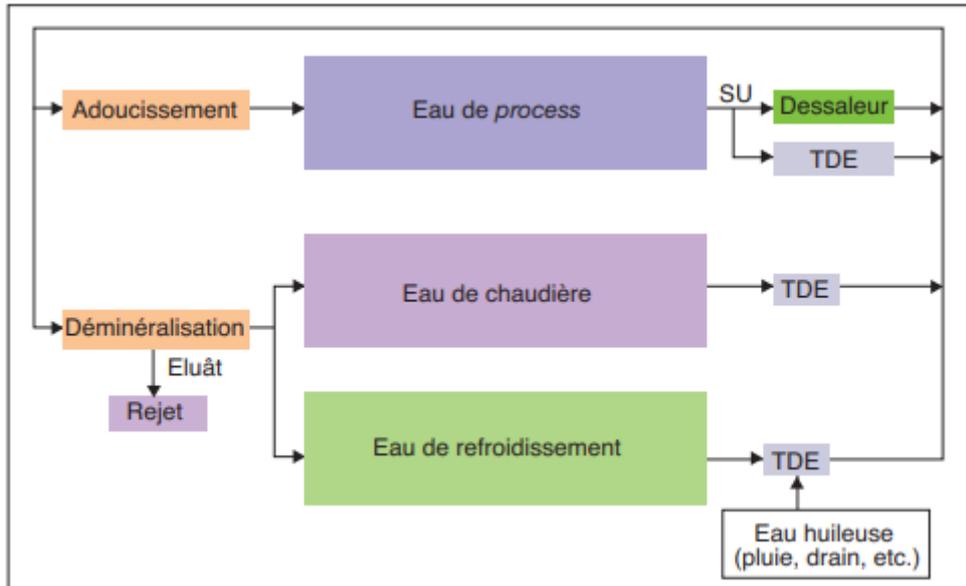
I.5. Les contaminants de pétrole et leurs effets sur le milieu récepteur

En général, les polluants dans les eaux résiduaires industrielles peuvent être divisés en matières organiques telles que l'huile dispersée, l'huile et les graisses, l'huile lourde, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les phénols [11] et matières inorganiques qui comprennent l'azote, le phosphore, l'ammoniac et les chlorures de fer, ainsi que les métaux lourds [9]. Les composés organiques et l'azote ammoniacal sont considérés comme les principales caractéristiques chimiques préoccupantes pour l'environnement dans les eaux usées.



Source : Mémento technique de l'eau, Degremont-Suez, 2005

Figure I.5 : Réseau hydraulique d'une raffinerie



Source : IFP school

Figure I.6 : Optimisation des circuits d'eaux de raffinerie, vers un rejet proche de zéro

La demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène sur 5 jours (DBO₅) sont utilisées comme paramètres pour décrire la matière organique dans les ERI [9]. L'élimination de ces substances est la principale préoccupation des industries de raffinage du pétrole. Les différents types de matières organiques généralement présents dans le pétrole, sont

indiqués dans le tableau I.1. La recherche sur les effets toxiques chroniques des effluents pétroliers a mis en évidence leurs conséquences mutagènes et cancérigènes sur les organismes aquatiques [12, 13]. En raison de leur faible biodégradabilité dans l'environnement, les HAP sont des molécules persistantes qui ont été considérées comme des polluants dangereux pour l'environnement [9]. D'autres hydrocarbures, y compris le benzène et le toluène, appartiennent à la catégorie des composés organiques volatils (COV). Ce type d'hydrocarbure s'évapore rapidement des eaux de surface ou reste piégé dans les eaux souterraines pendant plus ou moins longtemps. Dans les deux cas, en raison de leur caractère toxique et des multiples voies d'accès dans les organismes (inhalation, absorption cutanée ou ingestion) ces hydrocarbures sont nocifs pour les organismes de leur milieu.

Tableau I.1 : Caractéristiques des eaux résiduaires de pétrole déclarées par divers chercheurs [9]

paramètre	La référence												
	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]	[19]	[20]	[21]	[22]	[23]	[24]	[25]	[26]
pH	8.3	6.5-9.5	6.7	7.6	7.0	7.5	8	9.5	9.19-9.22	2.5	6.5-6.8	6.5-8.5	8.48
DCO (mg/L)	1250	550-1600	450	364	1343	1120	80-120	4050	220	21000	500-1000	800	7896
DBO (mg/L)			174		846		40.25			8000	90-300	350	33.78
MES (mg/L)	150		150	105	74	110	22.8	80		2580		100	
Ammoniac (mg/L)										69	10-20		13.5
Phenols (mg/L)							13				15-30	8	
Sulphides (mg/L)								1222	20		150-350	17	
Turbidity (NTU)				42	83						400-1000		
Huiles et graisses (mg/L)			870	946	240					1140	3000-5000	3000	
TDS (mg/L)		1200-1500								37000			
TOC (mg/L)		220-265	119		398								

La contamination par les métaux est un problème environnemental majeur, notamment en milieu aquatique [27]. Certains d'entre eux, dont le cuivre et le zinc sont nécessaires aux organismes vivants, mais en très faibles quantités car ces deux métaux deviennent toxiques à

des concentrations excessives de 1 - 2 mg Cu/L et 3 - 5 mg Zn/L dans les plans d'eau [11]; d'autres, dont le mercure, le chrome, l'arsenic, le cadmium et le plomb, sont en tout temps toxiques. De plus, le fer est important pour toutes les formes de vie [28]. Cependant, des doses excessives de $Fe > 1,6$ mg/L peuvent entraîner des hémorragies et une desquamation des muqueuses de l'estomac chez l'homme. Le nickel peut provoquer des éruptions cutanées par contact et il peut également provoquer des problèmes d'asthme et de sinus ainsi qu'un risque de cancer des voies respiratoires en cas d'inhalation [29]. Bien que le nickel soit un micronutriment essentiel pour les plantes, il peut cependant devenir toxique à des concentrations élevées. Le Cr (VI) présente une toxicité, une mobilité, une solubilité dans l'eau élevée et est cancérigène [30].

Le vanadium peut provoquer une déshydratation, une perte de poids et un ralentissement de la croissance. Il peut également provoquer des difficultés respiratoires et des fonctions cardiaques et rénales irrégulières. La présence de cadmium dans l'environnement est largement répandue. Il est hautement toxique en raison des dommages causés aux membranes de toutes sortes de cellules. Les cellules qui sont alors exposées deviennent sensibles aux attaques par d'autres substances toxiques [29].

Le chrome (VI) peut causer des problèmes nasaux et des ulcères ainsi que des dommages aux reins et au foie, tandis que le chrome (III) est un cancérogène connu [31]. L'intoxication au plomb est connue depuis de nombreuses années. Elle est plus fréquente chez les enfants que chez les adultes. Des millions d'enfants ont souffert des méfaits du plomb [32]. Il peut causer un QI réduit, des troubles d'apprentissage, des problèmes de comportement, un retard de croissance, une altération des capacités auditives et des lésions rénales. En cas d'apport élevé, il peut provoquer un retard mental chez les enfants, les plonger dans le coma et même entraîner la mort. Chez l'adulte, il peut provoquer une hypertension artérielle, l'infertilité et des troubles nerveux [29]. Le cuivre à des concentrations élevées chez les animaux, il peut causer des problèmes du système digestif et peut endommager les globules rouges et peut affecter les fonctions rénales, hépatiques et pancréatiques. Enfin, une trop grande quantité de zinc peut provoquer des vomissements, de la fièvre, de la toux et de la diarrhée [33].

I.6. Conclusion

Pendant la phase de transition énergétique, les hydrocarbures continueront de fournir l'essentiel de l'approvisionnement énergétique, notamment pour répondre aux besoins du secteur des transports. Dans un contexte de changement climatique, de fortes préoccupations

environnementales et de pression sur les ressources hydriques, la gestion de l'eau, le long de la chaîne de production des carburants, demeure donc une nécessité.

La contamination de l'eau et des terres par les produits chimiques du pétrole est un problème mondial qui préoccupe particulièrement les pays en développement, où la pollution industrielle est l'un de ses principaux problèmes.

I.7. REFERENCES

- [1] S. Jafarinejad and S. C. Jiang, "Current technologies and future directions for treating petroleum refineries and petrochemical plants (PRPP) wastewaters," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, p. 103326, 2019.
- [2] S. Seveda, V. K. Garlapati, S. Sharma, U. Bhattacharjee, L. Pandey, and T. R. Sreekrishnan, "7 - Oil and petrochemical industries wastewater treatment in bioelectrochemical systems," in *Integrated Microbial Fuel Cells for Wastewater Treatment*, R. Abbassi, A. K. Yadav, F. Khan, and V. Garaniya, Eds., ed: Butterworth-Heinemann, 2020, pp. 157-173.
- [3] P. E. Eke and M. Scholz, "Benzene removal with vertical-flow constructed treatment wetlands," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 83, pp. 55-63, 2008.
- [4] H. Mustapha and P. Lens, "Constructed wetlands to treat wastewater generated in conventional petroleum refining industry: a review," *Treatment of Petroleum Refinery Wastewater with Constructed Wetlands*, pp. 13-70, 2018.
- [5] L. Nabzar, "Panorama 2011: Water in fuel production Oil production and refining," France2011.
- [6] B. H. Diya'uddeen, W. M. A. W. Daud, and A. R. Abdul Aziz, "Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 89, pp. 95-105, 2011.
- [7] S. Pineault, "Les raffineries de pétrole au Québec. Enjeux environnementaux et réglementation relatifs aux rejets liquides," ISBN 978-2-550-71150-6, 2014.
- [8] T. Ayaz, S. Khan, A. Z. Khan, M. Lei, and M. Alam, "Remediation of industrial wastewater using four hydrophyte species: A comparison of individual (pot experiments) and mix plants (constructed wetland)," *Journal of Environmental Management*, vol. 255, p. 109833, 2020.
- [9] D. Aljuboury, P. Palaniandy, H. Abdul Aziz, and S. Feroz, "Treatment of petroleum wastewater by conventional and new technologies-A review," *Glob. Nest J*, vol. 19, pp. 439-452, 2017.
- [10] S. F. Ahmed, M. Mofijur, S. Nuzhat, A. T. Chowdhury, N. Rafa, M. A. Uddin, *et al.*, "Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 416, p. 125912, 2021.
- [11] H. I. Mustapha, *Treatment of petroleum refinery wastewater with constructed wetlands*, 1st ed ed.: CRC Press, 2018.
- [12] X. Tian, Y. Song, Z. Shen, Y. Zhou, K. Wang, X. Jin, *et al.*, "A comprehensive review on toxic petrochemical wastewater pretreatment and advanced treatment," *Journal of Cleaner Production*, vol. 245, p. 118692, 2020.

- [13] I. Radelyuk, K. Tussupova, K. Zhapargazinova, M. Yelubay, and M. Persson, "Pitfalls of Wastewater Treatment in Oil Refinery Enterprises in Kazakhstan—A System Approach," *Sustainability*, vol. 11, 2019.
- [14] S. Vendramel, J. P. Bassin, M. Dezotti, and G. L. Sant'Anna, "Treatment of petroleum refinery wastewater containing heavily polluting substances in an aerobic submerged fixed-bed reactor," *Environmental Technology*, vol. 36, pp. 2052-2059, 2015.
- [15] D. Aljuboury, P. Palaniandy, H. Abdul Aziz, and S. Feroz, "Organic pollutants removal from petroleum refinery wastewater with nanotitania photo-catalyst and solar irradiation in Sohar oil refinery," *J Innov. Eng.*, vol. 2, 2014.
- [16] A. Saber, H. Hasheminejad, A. Taebi, and G. Ghaffari, "Optimization of Fenton-based treatment of petroleum refinery wastewater with scrap iron using response surface methodology," *Applied Water Science*, vol. 4, pp. 283-290, 2014.
- [17] M. A. Tony, P. J. Purcell, and Y. Zhao, "Oil refinery wastewater treatment using physicochemical, Fenton and Photo-Fenton oxidation processes," *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 47, pp. 435-440, 2012.
- [18] D. u. B. Hasan, A. R. Abdul Aziz, and W. M. A. W. Daud, "Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 90, pp. 298-307, 2012.
- [19] H. Farajnezhad and P. Gharbani, "Coagulation treatment of wastewater in petroleum industry using poly aluminum chloride and ferric chloride," *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*, vol. 13, pp. 306-310, 2012.
- [20] O. Abdelwahab, N. K. Amin, and E. S. Z. El-Ashtoukhy, "Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163, pp. 711-716, 2009.
- [21] M. H. El-Naas, S. Al-Zuhair, and M. A. Alhaija, "Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 173, pp. 750-757, 2010.
- [22] L. Altaş and H. Büyükgüngör, "Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 153, pp. 462-469, 2008.
- [23] Y. Gunes, "Removal of COD from oil recovery industry wastewater by the advanced oxidation processes (AOP) based on H₂O₂," *Global NEST journal*, vol. 10, pp. 31-38, 2008.
- [24] Y. Zeng, C. Yang, J. Zhang, and W. Pu, "Feasibility investigation of oily wastewater treatment by combination of zinc and PAM in coagulation/flocculation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, pp. 991-996, 2007.
- [25] Ş. Demirci, B. ErdoĖan, and R. Özcimder, "Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and Turkish clays as coagulant aids," *Water Research*, vol. 32, pp. 3495-3499, 1998.
- [26] H. Gasim, S. Kutty, M. H. Isa, and L. Alemu, "Optimization of anaerobic treatment of petroleum refinery wastewater using artificial neural networks," *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, vol. 6, pp. 2077-2082, 2013.
- [27] Y. Ho, K. Show, X. Guo, I. Norli, F. A. Abbas, and N. Morad, "Industrial discharge and their effect to the environment," *Industrial waste, Intech*, pp. 1-39, 2012.
- [28] S. Khan, I. Ahmad, M. T. Shah, S. Rehman, and A. Khaliq, "Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater," *Journal of Environmental Management*, vol. 90, pp. 3451-3457, 2009.
- [29] Z. Ismail and A. M. Beddri, "Potential of Water Hyacinth as a Removal Agent for Heavy Metals from Petroleum Refinery Effluents," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 199, pp. 57-65, 2009.

- [30] H. I. Mustapha, J. J. A. van Bruggen, and P. N. L. Lens, "Fate of heavy metals in vertical subsurface flow constructed wetlands treating secondary treated petroleum refinery wastewater in Kaduna, Nigeria," *International Journal of Phytoremediation*, vol. 20, pp. 44-53, 2017.
- [31] A. Mojiri, R. M. Tajuddin, Z. Ahmad, L. Ziyang, H. A. Aziz, and N. M. Amin, "Chromium(VI) and cadmium removal from aqueous solutions using the BAZLSC/cockle shell constructed wetland system: optimization with RSM," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 15, pp. 1949-1956, 2018.
- [32] N. Chaouali, A. Nouioui, M. Aouard, O. Smaoui, D. Amira, and A. Hedhili, "Mise au point et validation d'une méthode de dosage du plomb dans les matrices végétales par spectrométrie d'absorption atomique," *Toxicologie Analytique et Clinique*, vol. 30, pp. 35-42, 2018.
- [33] N. L. Cooper, J. R. Bidwell, and A. Kumar, "Toxicity of copper, lead, and zinc mixtures to *Ceriodaphnia dubia* and *Daphnia carinata*," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 72, pp. 1523-1528, 2009.

Chapitre II

Interactions des contaminants avec les plantes : l'Adsorption

Chapitre II : Interactions des contaminants avec les plantes : l'Adsorption

II.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption, selon l'IUPAC, Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, est définie comme étant l'augmentation, due aux forces de surface, de la concentration d'une substance dissoute (atomes, ions ou molécules), appelée adsorbat, à l'interface d'une phase solide, appelée adsorbant, depuis une phase liquide ou gazeuse [1].

La quantité de substance adsorbée par unité de masse solide, q_e (mg.g^{-1}) est évaluée comme suit :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad \text{Eq.II.1}$$

Où C_0 et C_e (mg.L^{-1}) sont les concentrations initiale et à l'équilibre de l'adsorbat, V (mL) est le volume de la solution (liquide ou gazeuse) et m (g) est la masse de l'adsorbant (solide) [2, 3].

II.2. Différents types d'adsorption

II.2.1. Physisorption

C'est le résultat des interactions de type Van der Waals, électrostatiques ou liaison hydrogène lors de rétention de l'adsorbat par l'adsorbant. Les enthalpies d'adsorption sont faibles et de l'ordre quelques dizaines de KJ.mol^{-1} ce qui rend le processus réversible c'est-à-dire que les molécules adsorbées sont facilement désorbées. Ce type d'interaction, appelé physisorption, se produit sans changement dans la structure moléculaire de surface [4].

II.2.2. Chimisorption

Il s'agit de forces qui s'accompagnent d'un transfert d'électrons tel que celles des liaisons fortes à caractère covalent ou ionique. Les enthalpies d'adsorption sont élevées par rapport à celles qui accompagnent une physisorption et sont de l'ordre de quelques centaines de KJ.mol^{-1} , rendant irréversible ou très lent le processus inverse. La chimisorption est accompagnée d'une modification de la surface moléculaire [4, 5].

II.3 Etude cinétique de l'adsorption

II.3.1. Etude du mécanisme d'adsorption

A l'échelle microscopique, l'adsorption est définie comme étant un processus de transfert de matière d'une phase fluide (liquide ou gazeuse) vers une interface solide. Ce processus fait intervenir plusieurs étapes limitant la vitesse d'accès aux sites d'adsorption (Figure II.1).

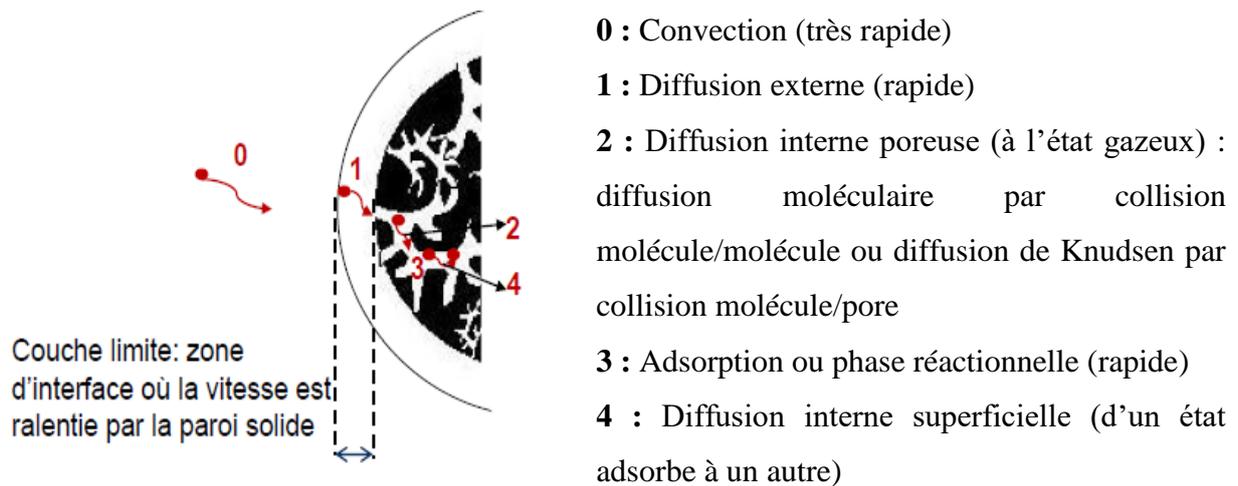


Figure II.1 : Schéma des étapes d'adsorption [4]

II.3.2. Les modèles cinétiques d'adsorption

Afin d'estimer les mécanismes impliqués dans l'adsorption ainsi que l'ordre de la réaction, plusieurs modèles empiriques et mathématiques sont proposés dans la littérature parmi lesquels ceux présentés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Expression et caractéristique des trois modèles cinétiques d’adsorption adoptés dans ce travail

Modèle et Expression	Caractéristique	Référence
<p>Modèle cinétique de pseudo-premier ordre</p> $q_t = q_e [1 - \exp(-K_1 t)]$ <p>K_1 : constante de vitesse de pseudo-premier ordre.</p>	<p>Ce modèle montre que l'adsorption se produit sur des sites localisés sans interaction entre ions adsorbés. L'adsorption maximale correspond à une seule couche d'adsorbant à la surface de l'adsorbat.</p>	[6]
<p>Modèle cinétique de pseudo-second ordre</p> $q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + (K_2 q_e t)}$ <p>K_2 : constante de vitesse de pseudo-second ordre.</p>	<p>L’adsorption est de type chimique mettant en jeu un échange d’électrons entre l’adsorbat et l’absorbant.</p>	[7]
<p>Modèle cinétique de diffusion intra particulaire</p> $q_t = K_{ip} \sqrt{t} + C_{ip}$ <p>K_{ip} : constante diffusion intra particulaire, C_{ip} : constante de diffusion intra particulaire.</p>	<p>Ce modèle est applicable lorsque la diffusion intra particulaire devient l’étape limitante du processus d’adsorption. Il s’agit d’un transfert de masse externe (diffusion de film) et de diffusion intra particule ou diffusion dans les pores qui donnent une idée de l’épaisseur de la couche limite</p>	[7]

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g⁻¹), q_t : capacité d'adsorption à un temps t (mg.g⁻¹).

Dans le cas du modèle cinétique de diffusion intra particulaire, le comportement initial de l'adsorption peut apporter un certain nombre d'informations supplémentaires. Ainsi, en écrivant l'équation générale du modèle comme suit [8] :

$$q_{ref} = K_{ip}\sqrt{t_{ref}} + C_{ip} \quad \text{Eq II.2}$$

Avec t_{ref} , le temps le plus long dans le processus d'adsorption et q_{ref} , la capacité d'adsorption à $t=t_{ref}$, il vient que :

$$q_{ref} - q_t = K_{ip} (\sqrt{t_{ref}} - \sqrt{t}) \quad \text{Eq II.3}$$

Ce qui correspond à :

$$\frac{q_t}{q_{ref}} = 1 - R_{ip} \left(1 - \sqrt{\frac{t}{t_{ref}}} \right) \quad \text{Eq II.4}$$

Où $R_{ip} = \frac{K_{ip}\sqrt{t_{ref}}}{q_{ref}}$ est le facteur d'adsorption initial, ce facteur peut être aussi exprimé par :

$$R_{ip} = \frac{q_{ref}-C_{ip}}{q_{ref}} = 1 - \frac{C_{ip}}{q_{ref}} \quad \text{Eq II.5}$$

Lorsque R_{ip} est proche de 1 ($C_{ip} = 0$), la contribution de l'adsorption initiale rapide est entièrement contrôlée par la diffusion intra particulaire, ou autrement dit, lorsque $R_{ip} = 0$ ou $C_{ip} = q_{ref}$, l'adsorption se produit juste au début du processus.

II.4. Les isothermes d'adsorption

II.4.1. Généralité sur les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes qui lient la quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (q_e) à la concentration de cette même substance en solution à l'équilibre (C_e). C'est un partage, à l'équilibre, de la substance entre la phase solide et liquide.

La forme des isothermes d'adsorption dépend de plusieurs facteurs tels que la nature de la substance, du solide et du solvant. Elle peut renseigner sur les différents mécanismes d'adsorption à la surface du solide. Giles [9] distingue quatre principaux types d'isotherme (Figure II.2) selon l'allure de la courbe.

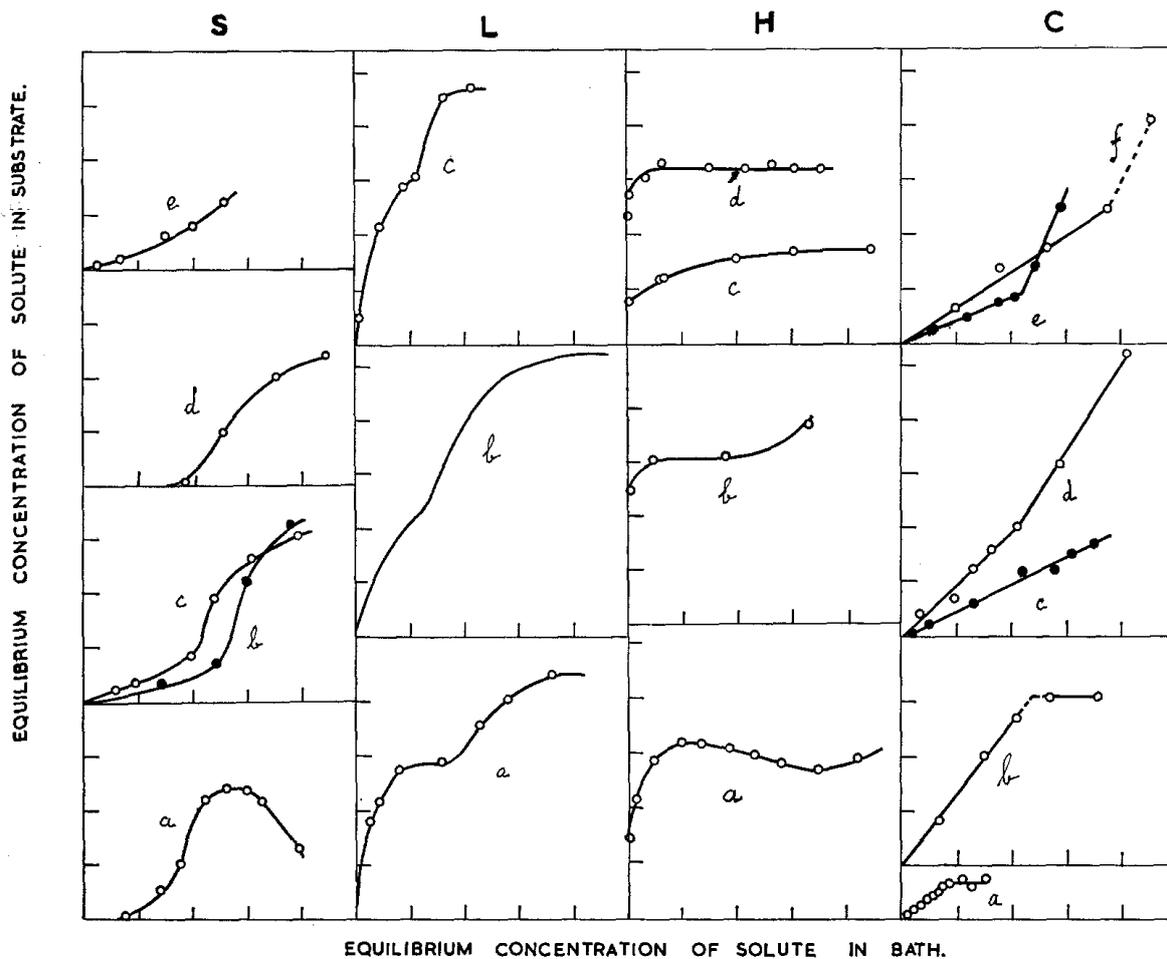


Figure II.2 : Les principales formes d'isothermes d'adsorption selon Giles [10]

Courbe de type L : Plus le nombre de sites occupés par les molécules d'adsorbat augmente, plus l'adsorption de nouvelles molécules est difficile. Les molécules sont adsorbées en une monocouche sur la surface solide de l'adsorbant.

Courbe de type H : C'est un cas particulier de courbe de type L où les molécules d'adsorbat à faible concentration sont totalement adsorbées sur l'adsorbant.

Courbe de type S : C'est une forme qui montre la concurrence entre le soluté et le solvant pour occuper les sites d'adsorption sur la phase solide. Les pentes expriment le taux de variation du nombre de sites disponibles en fonction du nombre de sites occupés par l'adsorbat. Ainsi, les faibles pentes caractéristiques des courbes S, indiquent qu'au fur et à mesure que le nombre de sites occupés augmente, la probabilité que le soluté trouve un site d'adsorption disponible diminue.

Courbe de type C : C'est un partage linéaire de la substance entre la phase liquide et la phase solide. D'autre part, les isothermes peuvent être décrites par des modèles mathématiques afin de permettre de relier l'adsorption des substances en fonction des propriétés des adsorbants et des adsorbats aussi [4].

II.4.2 Modèles d'isotherme unaire

Parmi les modèles les plus connus on peut citer les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Sips ; chaque modèle a ses propres hypothèses (Tableau II.2).

Tableau II.2 : Expression et caractéristique des modèles d'isotherme unaires [11]

Modèle et Expression	Caractéristique	Référence
<p>Langmuir</p> $q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ <p>K_L : constante de Langmuir.</p>	<p>Il s'agit d'une adsorption monocouche. Tous les sites actifs sont équivalents et il n'y pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il est possible de calculer un facteur de séparation, R_L, par la formule :</p> $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$ <p>L'adsorption est dite favorable si R_L tend vers 0 et défavorable si R_L tend vers 1.</p>	[12]
<p>Freundlich</p> $q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$ <p>n_F and K_F : constantes de Freundlich,</p>	<p>C'est un modèle empirique pour une adsorption multicouche sur des sites actifs hétérogènes</p> <p>Ce modèle est favorable lorsque $\frac{1}{n} < 1$ et défavorable lorsque $\frac{1}{n} > 1$. Par contre lorsque $\frac{1}{n}$ tends vers 1, l'isotherme est dite linéaire.</p>	[6]
<p>Sips</p> $q_e = \frac{q_{\max} (K_S C_e)^{n_S}}{1 + (K_S C_e)^{n_S}}$ <p>n_S and K_S : constantes de Sips,</p>	<p>Ce modèle fait la somme des hypothèses entre isothermes de Freundlich et Langmuir. Les sites actifs sont hétérogènes tout en admettant l'existence d'une quantité adsorbée maximale q_{\max}.</p> <p>L'expression tend vers le modèle de Freundlich pour les faibles concentrations d'adsorbat et vers l'expression de Langmuir pour les fortes concentrations</p>	[7]

q_{\max} : quantité maximale adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}), C_e : concentration en solution à l'équilibre (mg.L^{-1})

II.4.3 Modèles d'isotherme binaire

Comme les solutés sont rarement seuls en solution, des modèles d'isotherme multi-constituant, et plus particulièrement binaire, peuvent être utilisés tels que : Langmuir élargie, Freundlich élargi et Sips élargi (Tableau II.3).

Tableau II.3 : Les expressions et les caractéristiques des modèles d'isotherme binaire [13]

Modèles et Expression	Descriptions
<p>Langmuir élargi</p> $q_{e,i} = \frac{q_{\max,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} C_{e,j}}$	<p>$q_{e,i}$ (mg.g⁻¹) : capacité d'adsorption à l'équilibre pour le composé i, $C_{e,i}$: la concentration à l'équilibre du composé i (mg.L⁻¹), $K_{L,j}$ (L.mg⁻¹) constante de Langmuir pour un composé j, $q_{\max,i}$ (mg.g⁻¹) capacité maximale d'adsorption monocouche pour le composant i , N nombre total de composés dans la solution .</p>
<p>Freundlich élargié</p> $q_{e,i} = \frac{K_{F,i} C_{e,i}^{(\frac{1}{n_i})+xi}}{C_{e,i}^{xi} + y_i C_{e,j}^{zi}}$	<p>$q_{e,i}$ (mg.g⁻¹) : capacité d'adsorption à l'équilibre pour le composé i, $C_{e,i}$: la concentration à l'équilibre du composé i (mg.L⁻¹), $K_{F,i}$ et n_i constantes de Freundlich pour le composé i, x , y et z sont des constantes déterminés en minimisant l'erreur dans l'analyse de régression non linéaire.</p>
<p>Sips élargié</p> $q_{e,i} = \frac{q_{m,i} K_{SP,i} C_{e,i}^{\beta_s}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{SP,i} C_{e,i}^{\beta_s}}$	<p>$q_{e,i}$ (mg.g⁻¹) : capacité d'adsorption à l'équilibre pour le composé i, $C_{e,i}$: la concentration à l'équilibre du composé i (mg.L⁻¹), $K_{SP,i}$ (L.mg⁻¹) constante de Sips pour les composé , N nombre total de composants dans la solution, $q_{m,i}$(mg.g⁻¹) capacité maximale d'adsorption monocouche pour le composé i et β_s exposant de Sips variant de 0 à 1.</p>

II.4.4 La modélisation non linéaire

La littérature récente préconise une modélisation des cinétiques et isothermes d'adsorption par régression non linéaire [11, 14] afin d'éliminer les sources d'erreurs induites par la linéarisation des modèles non linéaires présentés dans les Tableaux II.1, II.2 et II.3.

La régression non linéaire a été adoptée pour ajuster le plus précisément possible les paramètres des modèles aux données expérimentales. Le coefficient de régression a ainsi été calculé à l'aide de la formule suivante [11] :

$$R^2 = \frac{\sum |q_e - q_{avr}|^2}{\sum |q_e - q_{avr}|^2 + |q_e - q_{emod}|^2} \quad \text{Eq.II.6}$$

où q_e (mg.g^{-1}) est la quantité adsorbée expérimentale, q_{mod} (mg.g^{-1}) est la quantité adsorbée prédite par le modèle et q_{avr} (mg.g^{-1}) est la moyenne des quantités adsorbées expérimentales.

II.5. Conclusion

La cinétique et l'équilibre d'adsorption ont été présentés étant donné que la phytoremédiation renvoie à une technique de dépollution basée sur les plantes et leurs interactions avec les polluants apportés par l'eau résiduaire industrielle, et est fortement lié au partage de ces derniers entre la phase solide, représentée par les plantes, et la phase liquide, représentée par les eaux résiduaires.

L'adsorption a pour conséquence le partage entre ces phases. Les modèles cinétiques et thermodynamiques donnés dans ce chapitre aideront à l'identification des mécanismes d'adsorption et permettront d'évaluer les risques que représentent les polluants pour le compartiment environnemental « eau ».

II.6. REFERENCES

- [1] A. D. McNaught and A. Wilkinson, *Compendium of chemical terminology*, 2nd ed ed. vol. 1669: Blackwell Science Oxford, 1997.
- [2] N. Karapinar and R. Donat, "Adsorption behaviour of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto natural bentonite," *Desalination*, vol. 249, pp. 123-129, 2009.
- [3] A. Kaya and A. H. Ören, "Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 125, pp. 183-189, 2005.
- [4] M. Abdelwaheb, "Pollution des nappes phréatiques : Etude de l'adsorption des contaminants par les sols," Thèse de doctorat, Université de Monastir, 2020.

- [5] J. L. Whitten and H. Yang, "Theory of chemisorption and reactions on metal surfaces," *Surface Science Reports*, vol. 24, pp. 55-124, 1996.
- [6] N. Dhouibi, H. Binous, H. Dhaouadi, and S. Dridi-Dhaouadi, "Hydrodistillation residues of *Centaurea nicaeensis* plant for copper and zinc ions removal: Novel concept for waste re-use," *Journal of Cleaner Production*, vol. 261, p. 121106, 2020.
- [7] N. Hsini, M. Abdelwaheb, H. Dhaouadi, and S. Dridi-Dhaouadi, "Valorization of solid wastes from *Dittrichia* essential oil extraction as biosorbents for cadmium removal: biosorbent characterizations and isotherm modeling," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 17, pp. 4611-4622, 2020.
- [8] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, and R.-S. Juang, "Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics," *Chemical Engineering Journal*, vol. 153, pp. 1-8, 2009.
- [9] C. Giles, T. MacEwan, S. Nakhwa, and D. Smith, "Studies in adsorption. Part XI. 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," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 3973-3993, 1960.
- [10] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 47, pp. 755-765, 1974.
- [11] M. Abdelwaheb, K. Jebali, H. Dhaouadi, and S. Dridi-Dhaouadi, "Adsorption of nitrate, phosphate, nickel and lead on soils: Risk of groundwater contamination," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 179, pp. 182-187, 2019.
- [12] A. S. ALzaydien, "Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordanian Tripoli," *American Journal of Applied Sciences*, vol. 6, p. 1047, 2009.
- [13] C. Girish, "Various isotherm models for multicomponent adsorption: a review," *Int. J. Civ. Eng. Technol*, vol. 8, pp. 80-86, 2017.
- [14] S. Zakhama, H. Dhaouadi, and F. M'Henni, "Nonlinear modelisation of heavy metal removal from aqueous solution using *Ulva lactuca* algae," *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 786-796, 2011.

Chapitre III

Filtres plantés (FP) pour le traitement des eaux résiduelles de l'industrie de raffinage du pétrole

Chapitre III : Filtres plantés (FP) pour le traitement des eaux résiduaires de l'industrie de raffinage du pétrole

III.1. Présentation des FP

Les FP représentent une façon écologique de traiter les eaux usées, ils sont considérés comme des bioréacteurs issus de l'ingénierie écologique [1]. Les filtres plantés (FP) sont utilisées pour le traitement de diverses eaux usées depuis plus de 50 ans [2, 3]. En raison de sa simplicité, de ses faibles besoins d'entretien et de ses faibles coûts de construction, l'utilisation des filtres plantés comme systèmes de traitement, naturels et respectueux de l'environnement remplaçant les systèmes mécaniques traditionnels pour le traitement des eaux usées devient de plus en plus répandue dans le monde [4-7]. Au début, l'application des FP était principalement utilisée pour le traitement des eaux usées domestiques et municipales. À l'heure actuelle, l'application des FP a été considérablement étendue pour purifier les effluents agricoles, les effluents industriels, le drainage minier, les lixiviats des décharges, les eaux polluées des rivières et des lacs et les eaux de ruissellement urbaines et routières, et a également été développée dans diverses conditions climatiques dans le monde entier, telles que les climats chauds et humides, froid et climat tropical [4, 8]. Les FP sont des processus écologiques où les plantes vivantes peuvent être considérées comme une pompe à énergie solaire pour l'extraction des polluants des eaux usées [7]. La technologie des filtres plantés a un fort potentiel d'application dans les pays en développement, en effet, la plupart de ces pays ont des climats chauds propices à une activité et une productivité biologique plus élevée avec des ressources et des moyens en eau limités [9]. Ces systèmes, principalement composés de végétation, de substrats, de sols, de micro-organismes et d'eau, utilisent des processus complexes impliquant des mécanismes physiques, chimiques et biologiques pour éliminer divers contaminants ou améliorer la qualité de l'eau [8, 10]. Les effluents des systèmes de traitement des filtres plantés construits peuvent être réutilisés comme eau recyclée pour parvenir à une utilisation durable des ressources en eau. Par conséquent, nous pouvons envisager d'utiliser les filtres plantés comme systèmes avancés de traitement des eaux usées à des fins de réutilisation, en particulier pour les industries situées dans la zone qui manquent de ressources en eau douce [11]. Ce chapitre passe en revue la littérature spécifiquement sur l'utilisation des systèmes de FP pour le traitement des eaux contaminées par le pétrole, en abordant l'efficacité des systèmes de traitement en fonction de l'application, ainsi que la composition des polluants organiques et inorganiques de l'influent et

de l'effluent, et en se concentrant sur les trois composants principaux des FP : macrophytes, micro-organismes et le substrat/média filtrant utilisé.

III.2. Classification des différents types de FP

Il existe deux principaux types de FP (Figure III.1) : (i) les filtres plantés à écoulement surfacique (ES) (celles avec de l'eau qui coule au-dessus du substrat) qui imitent les zones humides naturelles à la fois dans les structures et les mécanismes et (ii) les filtres plantés à écoulement sous-surfacique (ESS) (ceux dont les eaux usées traversent le lit de gravier ou les milieux poreux) [7]. Dans les systèmes à ESS, les eaux polluées s'écoulent horizontalement ou verticalement à travers le substrat qui soutient la croissance des plantes ; et selon la direction du mouvement de l'eau dans le système, les filtres plantés construites à ESS peuvent être classées en FP à flux vertical (FV) et à flux horizontal (FH) [8]. Lorsque plus d'un type de FP est combiné dans une installation, cela s'appelle un système hybride de filtres plantés pour atteindre une efficacité élevée d'élimination des polluants [12]. Les différents types de filtres plantés diffèrent dans leurs principales caractéristiques de conception ainsi que dans les processus qui sont responsables de l'élimination de la pollution [13].

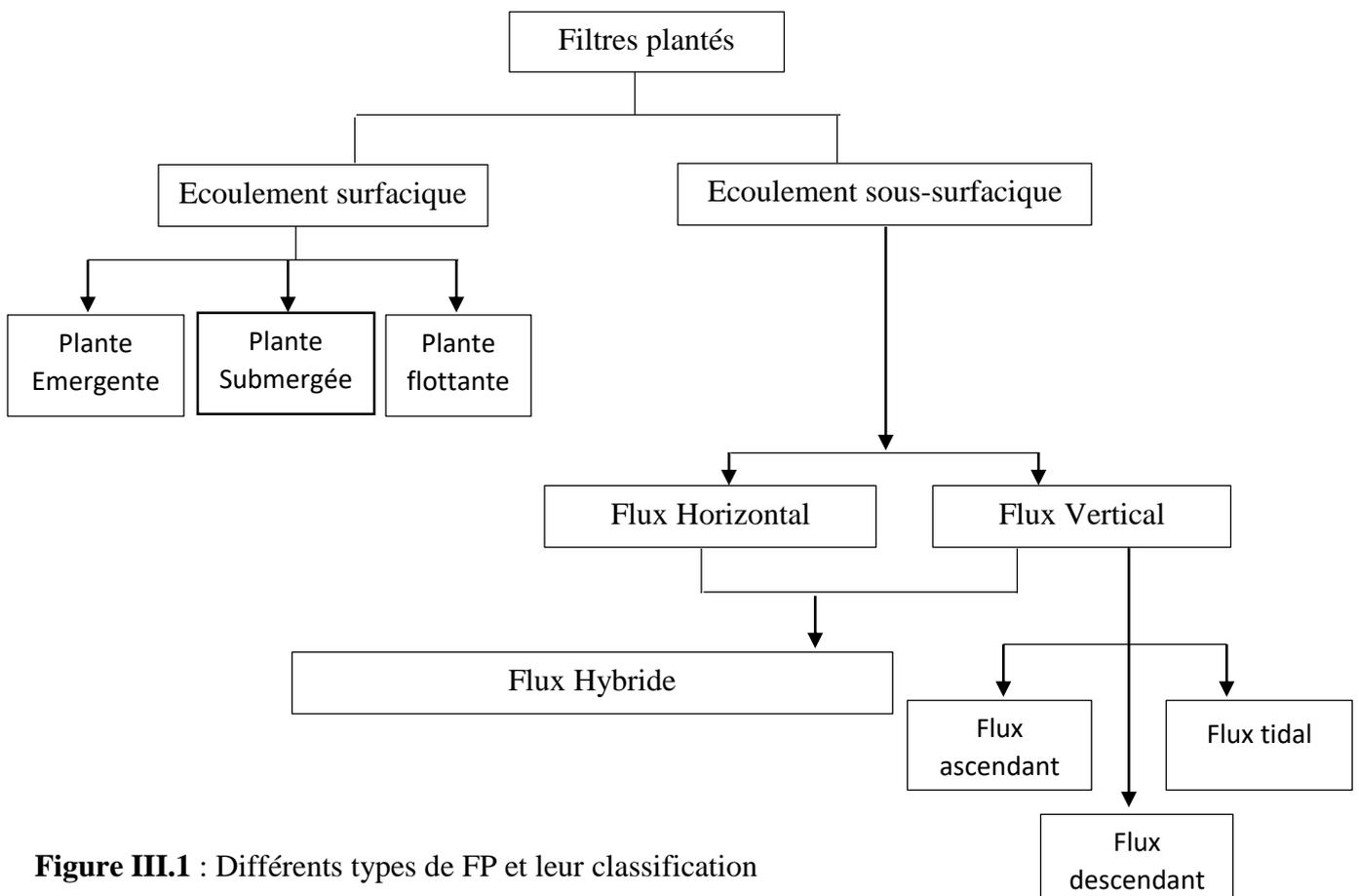


Figure III.1 : Différents types de FP et leur classification

III.2.1. Les filtres plantés à Ecoulement Surfaccique

Les filtres plantés à écoulement libre en surface (Figure. III.2a) sont constituées d'une zone aquatique exposée recouverte de divers types de plantes telles que des macrophytes submergées, flottantes et émergentes [13]. Une différence entre les FP à ES et les FP à ESS réside dans la libération d'oxygène. La libération d'oxygène dans les FP à écoulement surfaccique est insignifiante, car la plupart des processus de traitement se produisent dans la colonne d'eau et dans la couche inférieure [7].

Les filtres plantés à écoulement surfaccique sont rarement utilisés pour le traitement des eaux usées en raison de la forte possibilité d'exposition humaine aux agents pathogènes. En conséquence, ce type de filtres plantés est généralement appliqué pour le traitement avancé des effluents des processus tertiaires tels que les filtres bactériens, les systèmes de boues activées et les lagunes.

III.2.2. Les filtres plantés à Flux Vertical sous surfaccique (FP FVSS)

Les effluents sont apportés au-dessus du filtre et percolés verticalement à travers des couches de granulométrie différente, généralement disposées de manière graduelle de haut en bas (Figure III.2b). La couche de surface (composée de sable ou de gravier) permet une meilleure distribution de l'effluent jusqu'au fond du filtre ce qui permet un bon drainage. L'alimentation est généralement intermittente pour faciliter la filtration et assurer une bonne aération du lit filtrant [1]. Eke et Scholz [6] confirment que l'aération favorise la volatilisation et la dégradation des hydrocarbures. Les filtres plantés à flux vertical atteignent un taux élevé de transfert d'oxygène [12]. Initialement, les eaux polluées sont appliquées en grandes quantités sur la surface du lit, vont inonder toute la surface, puis s'infiltrer et s'écouler verticalement à travers le système par gravité [12-14]. Avec ce mode de fonctionnement, les eaux résiduairees se répandent sur toute la surface du FP et se déplacent vers le bas par gravité, repoussant l'air piégé et aspirant de l'air frais dans le lit. Cela améliorera l'aération et le traitement biologique dans le système [14]. Ce mode d'alimentation est important dans le processus de traitement, car l'augmentation du transfert d'oxygène dans le lit fournit des conditions aérobies améliorées pour l'oxydation de l'azote ammoniacal (nitrification) et la décomposition de la matière organique, par rapport aux FP à flux horizontal [12]. Cependant, ces conditions ne favorisent pas la dénitrification, alors que l'élimination du phosphore est limitée, principalement en raison d'un temps de contact insuffisant entre le milieu poreux et les eaux usées [13].

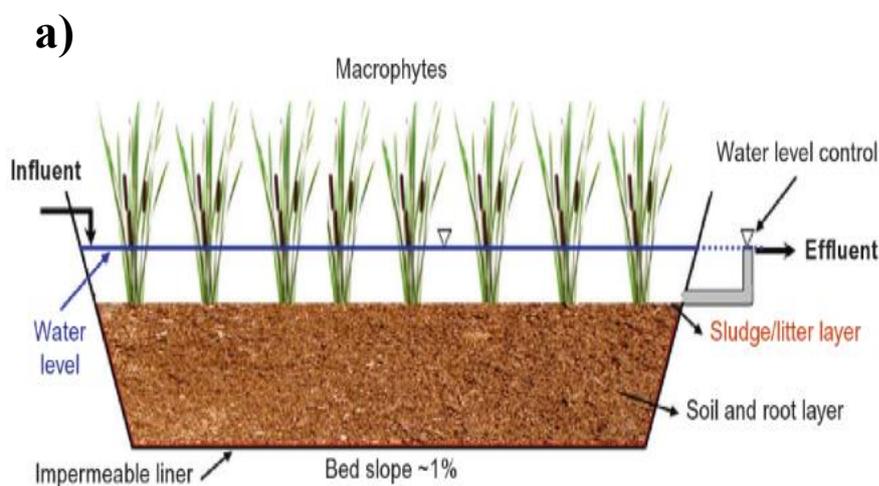
III.2.3. Les Filtres plantés à Flux Horizontal sous surfacique (FP FHSS)

Dans les filtres à flux horizontal sous-surfacique (FHSS), l'eau s'écoule dans la matrice du filtre à travers un flux horizontal sur toute la longueur du filtre jusqu'à la sortie (Figure III.2c).

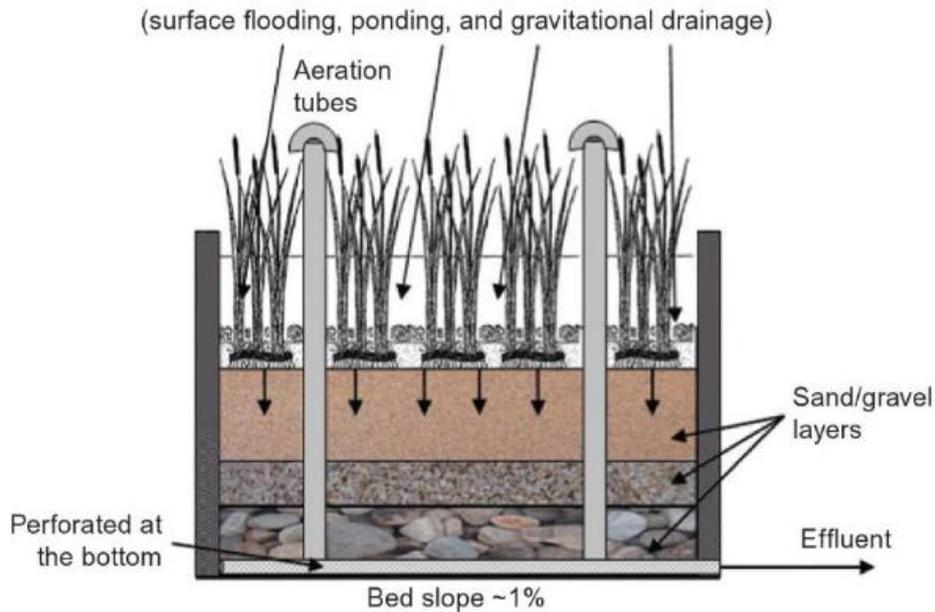
Dans ce système, le traitement des eaux usées, qui inonde les agrégats souterrains, est dû à l'interconnexion des processus biologiques, chimiques et physiques lorsque les eaux usées traversent les zones aérobies, anaérobies et anoxiques [14]. Le principal mécanisme d'élimination de l'azote dans les FP à flux horizontal est la dénitrification. L'élimination de l'ammoniac et les matières en suspension est limitée à cause du manque d'oxygène dans le lit de filtration en raison des conditions permanentes d'engorgement de l'eau [15].

III.2.4. Les filtres Hybrides

Les systèmes hybrides sont des combinaisons de différents types de FP, principalement des FP à flux vertical et horizontal, visant à améliorer l'efficacité globale. Le concept est d'exploiter les avantages d'un type pour contrebalancer les inconvénients de l'autre. Ainsi, le fait que les systèmes FHSS aient une capacité de nitrification plus faible en raison d'une capacité de transfert d'oxygène limitée peut être compensé par des FP à FV qui sont plus efficaces dans la nitrification (capacité de transfert d'oxygène plus élevée). Généralement, il existe deux types courants de systèmes hybrides : (a) un étage avec des unités à FV suivies d'unités à FH en série et (b) un étage à FH suivi d'unités à FV. Aujourd'hui, le premier type est le système hybride le plus utilisé [12].



b)



c)

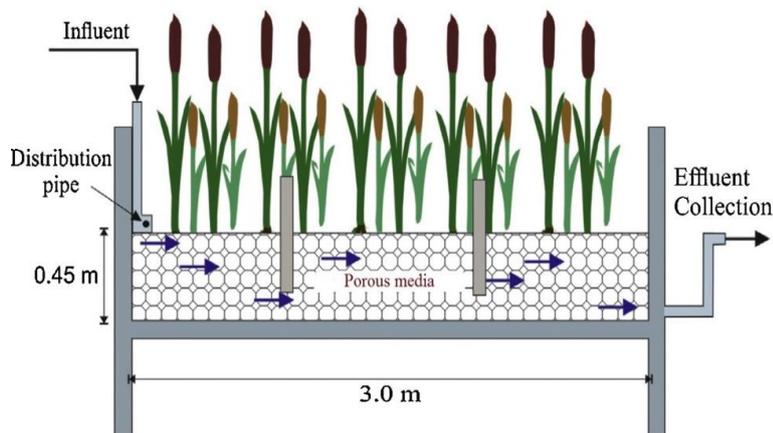


Figure III.2 : (a) Filtres plantés à Ecoulement Surfaccique [12] ; (b) Filtres plantés à Flux Vertical sous surfaccique [12] et (c) Filtres plantés à Flux Horizontal sous surfaccique [16].

III.3. Application des filtres plantés pour les eaux résiduaires des raffineries pétrolières

L'industrie pétrolière s'intéresse de plus en plus à l'utilisation des FP pour gérer les ERI sur divers sites, y compris les raffineries, les puits de pétrole et de gaz et les stations de pompage. En outre, les eaux résiduaires de la raffinerie peuvent être traitées avec des FP et réutilisées à

d'autres fins plutôt que la pratique de certaines raffineries de pomper l'eau dans les aquifères à haute pression, ce qui est énergivore et coûteux [17]. De plus, les systèmes FP protègent les ressources pour les générations futures en préservant l'écosystème ainsi qu'en protégeant la biodiversité. En dépit du potentiel d'utilisation des FP pour le traitement des eaux résiduaires contaminées par le pétrole, la littérature est rare pour les études en Afrique [18]. En revanche, la plupart des recherches sur la dépollution assistée par les plantes des eaux polluées sont plutôt menées dans les régions tempérées. Il est donc nécessaire d'orienter ces recherches vers les régions méditerranéennes, arides et tropicales [19].

Un filtre planté à surface d'eau libre est utilisée depuis 1975 pour traiter les ERI contaminées par les hydrocarbures pétroliers de l'installation d'Amoco à Mandan, dans le nord du Dakota [20]. Les eaux résiduaires s'écoulaient dans un filtre planté à partir d'un séparateur d'huile conventionnel et d'une lagune de 6 ha. La zone humide artificielle se composait de 11 étangs d'une superficie totale de 16,6 ha. Le système de traitement par filtre planté de lagune a obtenu de très bons résultats en termes d'élimination de la DBO (98 %), de la DCO (93 %), de l'ammoniac (84 %), des sulfures (100 %), des phénols (99 %), des huiles et des graisses (99 %). En 1979, une zone humide en surface a été construite pour traiter les eaux résiduaires d'une usine pétrochimique à Tisza en Hongrie. Le système consistait en une série de bassins peu profonds avec des algues et des macrophytes émergents (*Typha* sp. et *P. australis*). Le système occupait une superficie totale de 18 ha et le débit journalier variait entre 2500 et 3000 m³. j⁻¹ [21]. Hawkins et al. [22] ont signalé l'utilisation de filtres plantés surfaciques à la raffinerie Shell Norco à St. Charles Parish, Louisiane, États-Unis. Deux cellules parallèles (30,5 m x 6,1 m) avec un sédiment alluvial de plaine inondable planté de *Scirpus californicus* (Scirpe) ont été utilisées. Au cours d'une période de surveillance de 4,5 mois, les concentrations moyennes d'entrée et de sortie ont indiqué une bonne élimination des métaux lourds, des matières en suspension et des matières organiques à un temps de rétention hydraulique de 46 h.

Gillepsie [23] a évalué dans le même système l'élimination du zinc de l'effluent. Une moyenne de 65 % du zinc soluble ont été éliminés de l'eau avec un temps de rétention hydraulique de 24 h et une profondeur d'eau de 0,3 m. Huddleston et al. [24] ont signalé l'utilisation du mésocosme planté de *Typha latifolia* pour le traitement tertiaire des effluents de raffinerie de pétrole dans le Mississippi, aux États-Unis. Les concentrations respectives de NH₄-N étaient de 4.2 mg.L⁻¹ et 0.25 mg.L⁻¹. Yang et Hu [4] ont étudié les mésocosmes à flux horizontal et surfacique pour le traitement tertiaire des eaux résiduaires des raffineries de pétrole à Taiwan. Les mésocosmes ont été remplis de gravier et plantés de *P. australis*. Les auteurs ont conclu que les filtres plantés

présentaient un effet de polissage évident et que le système de FP à flux horizontal sous surfacique fonctionnait mieux que le système à écoulement surfacique. Des filtres plantés construits à flux vertical remplis de gravier et de compost organique et plantés de *Phragmites karka* ont été utilisés pour traiter les eaux résiduaires de la raffinerie Attock Ltd., Rawalpindi, Pakistan [25].

III.4. Les mécanismes de traitement dans les filtres plantés

Les filtres plantés se composent habituellement d'une zone garnie de matériaux de filtration dans laquelle les plantes aquatiques sont cultivées. Dans ce système, les eaux usées traversent les supports de filtration et entrent en contact avec la rhizosphère des plantes [1].

Les filtres plantés utilisent des processus chimiques, physiques et biologiques naturels (tableau III.1) dans un écosystème de filtres pour traiter les contaminants préoccupants [7], y compris la filtration, la sédimentation, l'adsorption, la volatilisation, la précipitation et l'assimilation par les plantes [1, 3, 7, 26, 27]. Les microorganismes fixés sur les granulats et les rhizomes du massif filtrant jouent un rôle crucial lors du traitement des ERI dans les filtres plantés en permettant la dégradation de la matière organique et de l'azote retenu à la surface et/ou dans les espaces vides à l'intérieur du système filtrant en conditions aérobies.

L'utilisation des plantes et leurs interactions avec les micro-organismes et les substrats dans lesquels elles sont enracinées encourage l'élimination des polluants par divers processus. Toutefois, la dégradation des polluants dans le FP dépend dans une large mesure de l'activité biologique. Ainsi, les FP fournissent une grande diversité de micro-habitats qui génèrent de grandes communautés microbiennes et des processus physicochimiques spécifiques appelés groupes fonctionnels [1, 28].

Les groupes fonctionnels aérobies et anoxiques/anaérobies responsables de la dégradation de l'azote sont présentés dans la Figure III.3. Les formes d'azote dans les eaux résiduaires industrielles sont surtout constituées d'azote organique (ammonifiable et réfractaire) et d'ammonium (NH_4^+). Le regroupement de toutes les formes organiques est mesuré selon la méthode "Kjeldhal" (NTK). Par conséquent, l'azote total comprend le NTK et les formes oxydées [1].

Tableau III.1 : Procédés d'élimination des polluants dans les FP

Polluant	Procédé d'élimination /transformation		
	Physique	Chimique	Biologique
Matière organique	Filtration et décantation (MO particulaire)	Oxydation	Dégradation bactérienne (MO soluble) Consommation microbienne
Matières en suspension (MES)	Filtration Sédimentation	-	Décomposition bactérienne
Azote	Volatilisation	Echange d'ion	Nitrification/ Dénitrification, Consommation microbienne, absorption par les plantes
Phosphore	Filtration	Adsorption, précipitation,	absorption par les plantes, Consommation microbienne
Pathogènes	Filtration	Dégradation UV, adsorption	Prédation, dépérissement naturel
Métaux lourds	Déposition	Adsorption, Echange d'ion	Biodégradation, Phytodégradation, Phytovolatilisation, assimilation par la plante

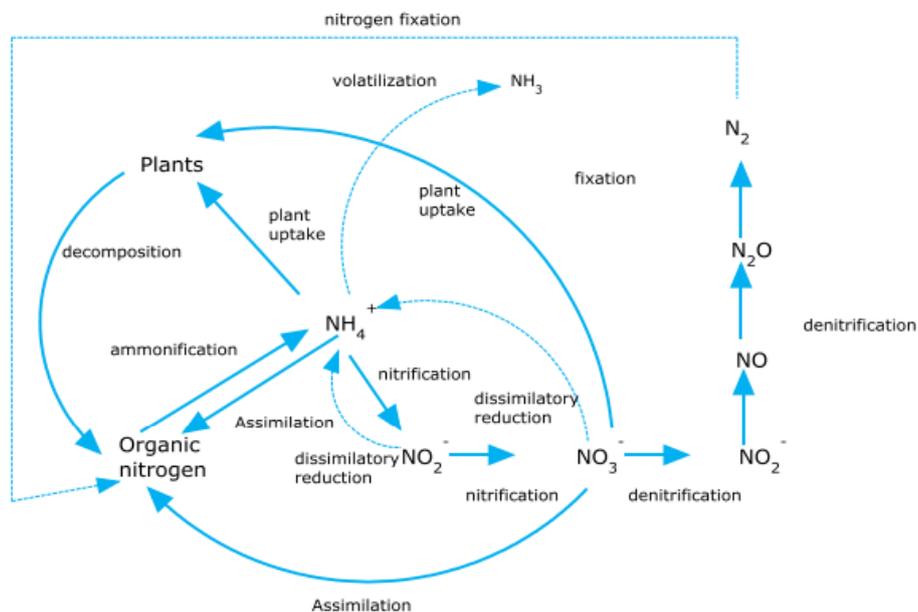


Figure III.3 : Principales voies classiques d'élimination de l'azote dans les FP à écoulement sous-surfacique [29].

Les principaux mécanismes d'élimination de la matière organique sont la volatilisation, l'oxydation photochimique, la sédimentation, la sorption et la dégradation microbienne par fermentation, respiration aérobie et anaérobie. Les mécanismes d'élimination de l'azote dans les FP sont la nitrification, la dénitrification, l'absorption par les plantes, la volatilisation et

l'adsorption. Les principaux processus responsables de l'élimination du phosphore sont généralement l'adsorption, la précipitation et l'absorption par les plantes. La principale voie d'absorption des métaux lourds dans les plantes aquatiques passe par les racines dans le cas des plantes émergentes et flottantes en surface, tandis que les racines ainsi que les feuilles participent à l'élimination des métaux lourds et des nutriments dans les plantes submergées. De nombreux facteurs peuvent influencer sur les processus de remédiation des sites contaminés, notamment le niveau de pH de l'eau et des sédiments, la mobilisation et l'absorption par le sol, la compartimentation et la séquestration au sein de la racine, l'efficacité de la charge et du transport du xylème (facteurs de transfert), la répartition entre les sites métalliques dans les parties aériennes, séquestration et stockage dans les cellules foliaires, taux de croissance et de transpiration des plantes [7].

III.5. Principales composantes de conception des filtres plantés

Les filtres plantés comptent trois composantes ayant un rôle majeur dans le procédé de traitement : les plantes, les microorganismes, et le milieu filtrant (substrat) [14]. La zone racinaire est la zone de réaction active des FP, où les processus physico-chimiques et biologiques sont induits par l'interaction des polluants avec les plantes, les micro-organismes et les particules du sol [30]. Les FP décomposent ou éliminent les différents polluants, grâce aux actions synergiques des composants du système.

III.5.1. La composante macrophyte (végétation)

Les plantes des filtres plantés (macrophytes) poussent généralement dans l'eau ou le sol, soumises à un manque d'oxygène [8]. La présence ou l'absence de ces plantes définit souvent les filtres plantés comme une technologie verte. Les espèces végétales utilisées dans les FP sont généralement les mêmes espèces qui existent dans les zones humides naturelles. De plus, les plantes qui peuvent développer un système racinaire étendu sont préférées, car cela signifie qu'elles peuvent bien pousser dans un substrat saturé [12]. Les plantes qui sont souvent utilisés dans les filtres sont des plantes persistantes émergentes, tel que les Roseaux communs (*Phragmites australis*), Scirpes (*Scirpus spp.*), Joncs (*Juncus spp.*), Cyperus et la massette (*Typha latifolia*)...etc. On peut utiliser des plantes plus ornementales comme les Cannas et la sauge bleue. Toutes les plantes aquatiques sont potentiellement épuratrices car elles développent rapidement un complexe racinaire important. Les espèces doivent être choisies localement parmi les plantes des zones humides qui poussent dans le même contexte naturel.

Les massettes et roseaux ont été utilisés fréquemment en raison de leur grande tolérance pour de nombreux types d'eaux usées.

III.5.1.1. Rôles des plantes utilisées dans filtres plantés

Les macrophytes peuvent absorber les polluants des eaux résiduaires et les accumuler dans leurs tissus en plus de fournir aux micro-organismes du système un environnement de croissance complémentaire [14]. Il est généralement admis que les macrophytes jouent un rôle important dans l'élimination des polluants, on distingue les rôles directs et indirects des macrophytes.

III.5.1.1.1. Rôle direct des plantes

La fonction principale de la plante dans tous les types des FP est l'absorption directe des constituants présents dans les eaux contaminés. Par exemple, les plantes utilisent les nutriments contenus dans les eaux résiduaires (azote et phosphore) pour leur croissance. L'absorption se fait par les racines. L'assimilation des nutriments atteint des niveaux plus élevés pendant la période de croissance (mois de printemps) lorsque les besoins des plantes sont respectivement plus élevés [12, 26]. Les plantes des filtres peuvent incorporer des polluants directement dans leurs tissus, agir comme catalyseurs pour les réactions de purification en augmentant la diversité environnementale dans la rhizosphère, favorisant ainsi différents types de réactions chimiques et biochimiques pouvant améliorer les processus de traitement [7, 31]. De plus, les plantes peuvent absorber des polluants (y compris des hydrocarbures polyaromatiques) dans leur rhizosphère à des degrés divers. Enfin, toutes les plantes ont la capacité d'accumuler des métaux essentiels à partir de la solution du sol pour la croissance et le développement. Ce potentiel permet aux plantes d'absorber également d'autres métaux non essentiels comme Al, As, Cd, Hg, Cr et Pb, qui n'ont aucune fonction biologique [32, 33].

III.5.1.1.2. Rôle indirect des plantes

- **Effets physiques :** Le système racinaire profond, complexe et étendu dans le substrat contribue à la décélération de la vitesse de l'eau, ce qui augmente respectivement le temps de contact entre les eaux pollués, le substrat et les racines. Cela permet à la matière en suspension, la matière organique, les nutriments et les métaux d'intégrer les tissus végétaux. Les parties de la plante (racines, rhizomes et tiges) stabilisent également le substrat et lient les grains de média. De plus, la présence des plantes, combinée au régime de chargement intermittent généralement appliqué dans les FP à FV, empêche le colmatage du support du filtre [12].

- **Développement du biofilm** : Le système racinaire étendu et dense qui se développe progressivement à l'intérieur de la couche de substrat fonctionne comme une zone de fixation attrayante pour la population microbienne. Cette fine couche de biofilm, qui se développe le long des racines et à la surface des grains de substrat, est importante pour l'efficacité du système, car elle affecte et active divers processus de transformation microbienne des polluants présents dans les eaux résiduaires. Autrement dit, au voisinage du système racinaire, sur les milliers de mètres carré de surface offerte par les pores du substrat, des milliards de bactéries aérobies (fonctionnant grâce à l'oxygène) s'activent et transforment la matière organique contenue dans les eaux usées en matière minérale assimilable par les plantes [2, 12, 26].
- **Alimentation en oxygène** : La présence de végétaux assure une meilleure aération du lit. On sait que les plantes sont capables d'absorber l'oxygène de l'atmosphère à travers leurs feuilles et de le transférer vers les couches profondes du substrat via la libération de leurs racines. Cet oxygène apporté par les racines est ensuite consommé par les micro-organismes aérobies du biofilm et permet divers processus aérobies (ex. : nitrification et dégradation aérobie de la matière organique). Il est rapporté que ce mécanisme de transfert d'oxygène via les racines des plantes représente la majorité de la quantité d'oxygène dans la rhizosphère. D'autre part, dans les FP à FV avec chargement intermittent, de grandes quantités d'oxygène sont fournies par le régime d'alimentation qui crée une inondation sur la surface du lit. Par conséquent, le niveau d'importance de chaque mécanisme de transfert est encore discutable. Cependant, il est mentionné qu'en ce qui concerne la décomposition de la matière organique, la contribution des plantes n'est pas importante par rapport à l'activité des micro-organismes [12, 14].
- **Enfin** elles améliorent aussi considérablement **la valeur esthétique du site**.

De nombreuses études ont rapporté une efficacité d'enlèvement des polluants significativement plus élevée et une transformation accrue des contaminants dans les FP végétalisés, par rapport aux filtres non végétalisés. Mustapha et al. [34] ont rapporté les performances des FP à FVSS plantées avec *Cyperus alternifolius* et *Cynodon dactylon* et un filtre FVSS non planté fonctionnant dans les mêmes conditions. Les lits plantés ont obtenu de meilleurs résultats que le lit non planté avec des efficacités d'enlèvement de 54 %, 85 %, 68 %, 65 %, 68 %, 58 % et 43 % pour le TDS, la turbidité, la DBO, la DCO, l'ammonium-N, le nitrate- N et phosphate-P respectivement pour le *C. alternifolius* et 50%,

82%, 70%, 63%, 49%, 54% et 42% pour le *C. dactylon*. Merkl et al. [35] ont rapporté que les macrophytes peuvent améliorer la dégradation microbienne en fournissant de l'oxygène à la zone racinaire le long des agrégats de sol ameublés et que la remédiation des hydrocarbures pétroliers est basée sur la stimulation de la dégradation microbienne dans la rhizosphère. Par exemple, Eke et Scholz [6] ont utilisé *Phragmites australis* dans leur expérience d'élimination du benzène. Ils ont rapporté que *Phragmites australis* ne joue pas un rôle important dans l'élimination du benzène, bien qu'il reçoive de l'oxygène supplémentaire via ses rhizomes, à l'exception des nutriments (y compris les engrais). Une autre étude décrivant la différence entre les unités de traitement plantées avec diverses espèces de macrophytes est celle de Chen et al.[36]. Les unités de mésocosmes d'écoulement sous-surfacique plantées de *Canna indica* ont permis une meilleure élimination des polluants que les filtres plantés de *C. alternifolius* et *P. australis*. Les résultats de cette étude ont également révélé que les assemblages microbiens étaient significativement différents dans les unités avec diverses plantes, en particulier dans l'unité avec *C. alternifolius*.

Pour les filtres plantés construits pour traiter les eaux résiduaires contaminées par le pétrole, un certain nombre de macrophytes se sont avérés efficaces dans la dégradation des contaminants préoccupants. Le tableau III.2 présente différents types de végétation des filtres utilisés pour le traitement des contaminants organiques et inorganiques présents dans les eaux résiduaires de raffinage du pétrole. Il est de plus en plus évident que la sélection de macrophytes est importante pour l'efficacité du traitement d'un filtre planté construit. L'élimination des contaminants variait pour différents contaminants ainsi que pour les différentes plantes [7].

Tableau III.2 : Exemples de macrophytes utilisés dans le traitement des eaux résiduaires contaminées par le pétrole

Macrophytes	influent	effluent	Référence
Vetiveria zizanoides,	132mg/L DCO, 41mg/L DBO, 36mg/L Huiles, 8.972mg/L benzène	30.9m g/L DCO, 4.4mg/L DBO, 1.30mg/L Huiles, 0.005 mg/L benzène	[5]
Phragmites karka	160–245 mg/L MES, 200-258 mg/L DCO, 109–197 mg/L DBO	Compost:81 MES, 85 DCO, 78 DBO Gravel: 93 MES, 92 DCO, 85 DBO	[25]
Cyperus alternifolius- Cynodon dactylon (L.) Pers.	255.5mg/L TDS, 60.8 mg/L MES, 95.3 mg/L DBO, 164 mg/L DCO, 1.81 mg/L NH ₄ ⁺ , 1.62 mg/L NO ₃ ⁻ et 4 mg/L PO ₄ ³⁻ -P	116.6-127 TDS, 25.6-26.2 MES, 32.8-28.7 DBO, 55.3-62.1 DCO, 0.49-1 NH ₄ ⁺ , 0.63-0.75 NO ₃ ⁻ et 2.4-2.2 PO ₄ ³⁻ -P	[34]
Phragmites australis	1.3 g/L Benzene	E. Enlèvement : 85%	[6]
Canna indica, Phragmites australis	1200 mg/L DCO	E.Enlèvement : 98.75%, 97.67%, et 97.83%	[37]
Roseaux	5000 mg/L Zn, 5000 mg/L Al, 100 mg/L Pb, 1000 mg/L Fe, 50 mg/L Cr, 500 mg/L Cu	31.8 Zn, 141 Al, 7 Pb, 1716 Fe, 5.2 Cr, 16 Cu	[38]
Schoenoplectus spp. & Salix spp.	0.3 mg/L Benzene, 1.26 mg/L BTEX, 44.3 mg/L TPH, 1.26 mg/L MTBE	0.04 Benzene, 0.14 BTEX, 2.2 TPH, 0.87 MTBE	[39]

III.5.2. Microorganismes

Les micro-organismes jouent un rôle crucial lors du traitement des eaux résiduaires dans les filtres plantés, en particulier lors de l'élimination des matières organiques et de l'azote [2]. En effet, les matières organiques dans le système des filtres plantés sont éliminées par des processus de dégradation aérobie et anaérobie, tandis que l'azote peut être éliminé via le métabolisme microbien tel que la nitrification, l'ammonification, la dénitrification et d'autres processus [14]. Les micro-organismes aérobies produisent des enzymes dioxygénases et monooxygénases qui induisent la transformation et la minéralisation des hydrocarbures pétroliers [30]. Les micro-organismes indigènes utilisent les contaminants pétroliers du pétrole brut comme source de carbone et d'énergie, décomposant ainsi les hydrocarbures en composés

simples non toxiques tels que le CO₂ et le H₂O [7]. Les pétrohiles sont des micro-organismes uniques qui utilisent ces hydrocarbures comme source d'énergie et de carbone [40]. La biodégradation de la matière organique a lieu dans le biofilm (population microbienne attachée) le long des racines et des tiges des plantes et à la surface des grains du substrat [12]. Les bactéries, les champignons, les algues et les protozoaires peuvent être considérés comme les principaux groupes de micro-organismes disponibles dans les zones aérobies et anaérobies d'un système de filtre planté [14], capables de dégrader les matières organiques volatiles telles que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le p-xylène [6]. Nikolopoulou et al. [41] ont étudié la remédiation d'un déversement de pétrole brut en combinant la biostimulation avec des engrais agricoles. Ils ont conclu qu'une dégradation accrue des hydrocarbures pétroliers peut être obtenue par l'ajout de nutriments et d'oxygène. Selon Meng et al. [42], la biodégradation chimique par des micro-organismes entreprise dans un système de FP consiste en des processus biochimiques complexes, qui diffèrent selon les groupes microbiens actifs.

La recherche sur les micro-organismes dans les filtres plantés traite également l'ajout de bactéries spécifiques afin d'améliorer l'élimination de polluants spécifiques [7]. Des exemples de ces diverses espèces de la communauté capables d'utiliser le pétrole brut comme source de carbone et d'énergie comprennent : *Pseudomonas putida*, *Flavobacterium* spp [43]; Fluorescence de *Pseudomonas* [44]; *Pseudomonas aeruginosa*, *Penicillium janthinellum* [40]; *Mycobacterium parafortuitum*, *Sphingobium yanoikuyae* [45]; *Bacillus* spp. [46]; et *Bacillus cereus* [47]. Les composés BTX sont hautement solubles et extrêmement mobiles dans les eaux souterraines [48]. Le benzène est le composé BTX le plus toxique et soluble dans l'eau alors qu'il peut être dégradé par de nombreux micro-organismes dans des conditions oxygènes et hypoxiques [48]. Ojumu et al. [44] ont étudié *Pseudomonas aeruginosa* et *Pseudomonas fluorescence* pour leur potentiel de bioremédiation pour la biodégradation du phénol dans les effluents de raffinerie. Le phénol a été complètement dégradé par *P. aeruginosa* et *P. fluorescence* en 60 et 84 h, respectivement. Les espèces de *Pseudomonas* sont également responsables d'environ 87 % de la dégradation de l'essence dans les aquifères contaminés [6]. Weyens et al. [49] ont souligné l'importance de l'association plantes-microbes pour une élimination réussie des contaminants organiques. Ils ont également démontré comment les plantes dépendent de leurs micro-organismes associés pour éliminer efficacement les composés organiques. Ces micro-organismes associés améliorent la capacité de transformation progressive des contaminants organiques (pétrole) par des consortiums et fournissent un environnement favorable aux échanges et aux réarrangements génétiques [49].

Vymazal et al. [2] ont rapporté que leurs résultats ont révélé qu'il existe de nombreux facteurs tels que la composition des eaux usées, la présence de composés spécifiques dans les eaux usées, la composition des matériaux de filtration, l'impact de diverses espèces de macrophytes, le type de filtre planté, le niveau d'oxygénation, y compris l'aération artificielle ou la variation saisonnière [2].

III.5.3. Rôle des matériaux de substrat des FP

Les matériaux utilisés dans les filtres plantés sont nommés substrat ou agrégat. Le substrat est le paramètre de conception critique dans les FP en particulier les FP sous-surfacique, car il peut fournir un milieu de culture approprié pour les plantes et également permettre un mouvement réussi des eaux résiduaires [8]. Le choix du matériau de filtration est important pour la conductivité hydraulique, la croissance des plantes, la filtration des solides organiques en suspension et colloïdaux et l'élimination du phosphore [2]. Dans le passé, le sol était presque exclusivement utilisé comme média filtrant dans les FP. Cette pratique entraînait cependant souvent des problèmes de colmatage dus à la conductivité relativement faible de ce matériau [12]. Aujourd'hui, la plupart des systèmes contiennent des couches de gravier de différents types et tailles comme média filtrant, généralement avec une couche supérieure de sable, qui fournit le principal support pour les plantes des filtres et la croissance des micro-organismes, améliorant la biodégradation des polluants des eaux résiduaires [14]. Il offre une surface de fixation attractive pour les différents micro-organismes (création de biofilm) qui interviennent dans les processus d'élimination des polluants [12]. De plus, la sorption du substrat peut jouer le rôle le plus important dans l'absorption de divers polluants tels que les contaminants pétroliers s'ils ne sont pas dégradés [7]. Il favorise la croissance des macrophytes plantés et stabilise le lit.

La granulométrie joue aussi un rôle clé sur la filtration des matières en suspension présentes dans les eaux usées brutes c'est pourquoi une granulométrie avec un ordre croissant du haut vers le bas est employée [1]. Ainsi, le 1^{er} étage est constitué d'une couche de filtration de gravier avec une granulométrie 6-16 mm pour le gravier fin, 24-32 mm pour le gravier moyen and 60-130 mm pour le gravier grossier (galets). Le deuxième étage est constitué par une couche de filtration de sable avec une granulométrie 0.2-0.6 mm. Le drain d'aération placé au fond du filtre couplé à une granulométrie assez large permet une bonne diffusion de l'air au sein du filtre. Une autre caractéristique importante du matériau de filtration est son coût. La recherche de matériaux de filtration bon marché et efficaces, qui offrent à la fois des conditions

d'enracinement appropriées, une perméabilité hydraulique élevée et une capacité de sorption importante, est très souvent axée sur les produits naturels et les déchets [2].

III.6. Coûts d'investissement, d'exploitation et d'entretien

Les coûts d'investissement de base pour les filtres plantés comprennent :

- le terrain,
- l'étude du site,
- la conception du système,
- le terrassement,
- les revêtements,
- les médias de filtration poreux ou les supports d'enracinement,
- la végétation
- tubes de distribution des eaux usées, tubes de drainage, tubes d'aération
- les structures de contrôle hydraulique
- équipements hydrauliques (pompes, vannes, systèmes de pression)
- et les coûts divers (par exemple clôtures, routes d'accès).

Cependant, les proportions des coûts individuels varient considérablement dans les différentes parties du monde [13]. L'étape nécessaire pour l'estimation détaillée du coût total d'une installation de filtres plantés est l'achèvement et la finalisation de la conception du système, y compris toutes les étapes de traitement avec tous les paramètres respectifs (dimensions de tous les articles et unités, etc.). En pratique, une fois la conception finale est prête, le calcul du coût final inclut tous les paramètres mentionnés ci-dessus. S'il y a un terrain facilement disponible, par exemple, si l'installation est prévue pour une raffinerie, le coût d'achat du terrain peut être faible ou totalement évité [12].

Vymazal and Kröpfelová [15] ont résumé les données disponibles des FP à FH aux États-Unis, en République tchèque, en Espagne et au Portugal ont découvert que les coûts d'excavation variaient entre 7 et 27,4 % du coût total en capital, tandis que le gravier variait entre 27 et 53 %, revêtement (13-33 %), les plantes (2–12%), la plomberie (6–12%), les structures de contrôle (3,1–5,7%) et divers (1,8–12%). Les coûts d'investissement totaux varient encore plus, et le coût peut être aussi bas que 29 USD par m² en Inde ou 33 USD par m² au Costa Rica, ou aussi

élevé que 257 EUR par m² en Belgique [13]. Les travaux de terrassement, les médias filtrants et les plantes sont généralement fournis par le marché local.

Les filtres plantés ont des coûts d'exploitation et d'entretien très faibles, y compris l'énergie de pompage (si nécessaire), la surveillance de la conformité, l'entretien des routes d'accès et des bermes, l'entretien du prétraitement (y compris le nettoyage régulier et le vidange de la fosse septique), la récolte de la végétation et le remplacement et la réparation des équipements. Les coûts de base sont bien inférieurs à ceux des technologies concurrentes du béton et de l'acier, d'un facteur 2 à 10. Cela repose sur le fait que la plupart des méthodes mécaniques courantes ont des besoins énergétiques élevés pour leur fonctionnement par rapport au FP où l'énergie peut être consommée principalement pour l'utilisation de pompes pour le transfert des eaux résiduaires entre les différentes étapes de l'installation. Cela signifie qu'en termes de cycle de vie d'un projet de FP, la valeur actuelle des coûts d'investissement et d'exploitation devient très attractive par rapport aux technologies de traitement alternatives courantes [3].

Cependant, le principal argument en faveur de la mise en œuvre des FP est la viabilité financière qu'ils offrent, qui découle de la fiabilité à long terme concernant les performances techniques et l'efficacité globale. Il est connu que les méthodes mécaniques conventionnelles courantes sont soumises à des pannes fréquentes et graves au cours de leur durée de vie. Cela signifie qu'elles ont besoin d'un support de réparation et d'entretien et donc d'une maintenance régulière et fréquente, ce qui augmente respectivement les coûts d'exploitation et d'entretien. Les principales dépenses d'entretien dans les FP concernent le système de distribution/collecte des flux, la tuyauterie, et les pompes. Les expériences actuelles des différentes FP étudiés ont montré que la construction d'installations de FP peut en effet être moins chère que les stations d'épuration conventionnelles, malgré les variations de coût d'un pays à l'autre [12].

De plus, comme les filtres ont un taux d'activité biologique plus élevé que la plupart des écosystèmes, elles peuvent transformer les polluants courants présents dans les eaux usées conventionnelles en sous-produits inoffensifs ou en nutriments essentiels pouvant être utilisés pour une productivité biologique supplémentaire. Ces transformations sont accomplies en vertu de la superficie terrestre du filtre planté, avec les énergies environnementales naturelles inhérentes du soleil, du vent, du sol, et des plantes. En raison des énergies environnementales naturelles à l'œuvre dans les filtres plantés de traitement, un minimum d'énergie fossile et de produits chimiques est généralement nécessaire pour atteindre les objectifs de traitement [13].

III.7. Conclusion

Les filtres plantés à écoulement surfacique et sous-surfacique ont été utilisées avec succès pour la remédiation des eaux résiduaires contaminées par le pétrole. Ils ont traité simultanément de multiples contaminants (DCO, hydrocarbures, huiles et graisses, métaux lourds, nutriments et matières en suspension) dans les ERI pétrolières avec un haut niveau d'efficacité (> 70 %). Ils constituent donc un substitut durable aux systèmes de traitement mécaniques pour remédier les eaux résiduaires des raffineries de pétrole.

La capacité des filtres plantés à purifier les ERI dépend des processus physiques, chimiques et biologiques naturels induits par l'interaction des plantes, des micro-organismes et des particules du sol qui se déroulent dans le système en utilisant le métabolisme des plantes pour accumuler, transformer, dégrader, concentrer, stabiliser ou volatiliser ces polluants.

Chacune des composantes des filtres plantés (plantes, substrats, biomasse microbienne et phase aqueuse) joue un rôle crucial dans la transformation et la minéralisation des nutriments et des polluants organiques. Les micro-organismes jouent le rôle le plus vital. Le substrat est le principal piège des polluants présents dans le milieu aquatique.

Dans l'ensemble, les processus de remédiation sont renforcés par des températures et une humidité plus élevées, favorisés par les conditions climatiques chaudes et arides.

III.8. REFERENCES

- [1] H. Ruiz, "Optimization of French Vertical Flow Treatment Wetlands applied to domestic wastewater treatment for different levels of performances," Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique, 2017.
- [2] J. Vymazal, Y. Zhao, and Ü. Mander, "Recent research challenges in constructed wetlands for wastewater treatment: A review," *Ecological Engineering*, vol. 169, p. 106318, 2021.
- [3] R. H. Kadlec and S. Wallace, *Treatment wetlands*, (2nd ed.) ed.: CRC press, 2008.
- [4] L. Yang and C. C. Hu, "Treatments of oil-refinery and steel-mill wastewaters by mesocosm constructed wetland systems," *Water Science and Technology*, vol. 51, pp. 157-164, 2005.
- [5] H. Xia, H. Ke, Z. Deng, P. Tan, and S. Liu, "Ecological effectiveness of vetiver constructed wetlands in treating oil-refined wastewater," in *Proceedings of the Third International Conference on Vetiver and Exhibition, Guangzhou, China*, 2003.
- [6] P. E. Eke and M. Scholz, "Benzene removal with vertical-flow constructed treatment wetlands," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 83, pp. 55-63, 2008.

- [7] H. Mustapha and P. Lens, "Constructed wetlands to treat wastewater generated in conventional petroleum refining industry: a review," *Treatment of Petroleum Refinery Wastewater with Constructed Wetlands*, pp. 13-70, 2018.
- [8] H. Wu, J. Zhang, H. H. Ngo, W. Guo, Z. Hu, S. Liang, *et al.*, "A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: Design and operation," *Bioresource Technology*, vol. 175, pp. 594-601, 2015.
- [9] A. K. Kivaisi, "The potential for constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in developing countries: a review," *Ecological Engineering*, vol. 16, pp. 545-560, 2001.
- [10] J. Vymazal, "Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Five Decades of Experience," *Environmental Science & Technology*, vol. 45, pp. 61-69, 2011.
- [11] Q. Yang, Z.-H. Chen, J.-G. Zhao, and B.-H. Gu, "Contaminant Removal of Domestic Wastewater by Constructed Wetlands: Effects of Plant Species," *Journal of Integrative Plant Biology*, vol. 49, pp. 437-446, 2007.
- [12] A. Stefanakis, C. S. Akrotos, and V. A. Tsihrintzis, *Vertical flow constructed wetlands: eco-engineering systems for wastewater and sludge treatment*: Newnes, 2014.
- [13] J. Vymazal, "Constructed Wetlands for Wastewater Treatment," *Water*, vol. 2, pp. 530-549, 2010.
- [14] S. A. A. N. Almuktar, S. N. Abed, and M. Scholz, "Wetlands for wastewater treatment and subsequent recycling of treated effluent: a review," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, pp. 23595-23623, 2018/08/01 2018.
- [15] J. Vymazal and L. Kröpfelová, *Wastewater treatment in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow* vol. 14: Springer science & business media, 2008.
- [16] V. A. Papaevangelou, G. D. Gikas, and V. A. Tsihrintzis, "Chromium removal from wastewater using HSF and VF pilot-scale constructed wetlands: Overall performance, and fate and distribution of this element within the wetland environment," *Chemosphere*, vol. 168, pp. 716-730, 2017.
- [17] R. Shpiner, G. Liu, and D. C. Stuckey, "Treatment of oilfield produced water by waste stabilization ponds: Biodegradation of petroleum-derived materials," *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 6229-6235, 2009.
- [18] B. H. Diya'uddeen, W. M. A. W. Daud, and A. R. Abdul Aziz, "Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 89, pp. 95-105, 2011.
- [19] M. Milani and A. Toscano, "Evapotranspiration from pilot-scale constructed wetlands planted with *Phragmites australis* in a Mediterranean environment," *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 48, pp. 568-580, 2013/04/01 2013.
- [20] D. K. Litchfield, "CONSTRUCTED WETLANDS FOR WASTEWATER TREATMENT AT AMOCO OIL COMPANY'S MANDAN, NORTH DAKOTA, REFINERY," in *Constructed Wetlands in Water Pollution Control*, P. F. Cooper and B. C. Findlater, Eds., ed: Pergamon, 1990, pp. 399-402.
- [21] J. Vymazal, *Constructed wetlands for wastewater treatment in Europe*: Backhuys Publ., 1998.
- [22] W. B. Hawkins, J. H. Rodgers, W. B. Gillespie, A. W. Dunn, P. B. Dorn, and M. L. Cano, "Design and Construction of Wetlands for Aqueous Transfers and Transformations of Selected Metals," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 36, pp. 238-248, 1997/04/01/ 1997.
- [23] W. B. Gillespie, W. B. Hawkins, J. H. Rodgers, M. L. Cano, and P. B. Dorn, "Transfers and transformations of zinc in constructed wetlands: Mitigation of a refinery effluent," *Ecological Engineering*, vol. 14, pp. 279-292, 2000/02/01/ 2000.

- [24] G. M. Huddleston, W. B. Gillespie, and J. H. Rodgers, "Using Constructed Wetlands to Treat Biochemical Oxygen Demand and Ammonia Associated with a Refinery Effluent," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 45, pp. 188-193, 2000/02/01/ 2000.
- [25] M. M. Aslam, M. Malik, M. A. Baig, I. A. Qazi, and J. Iqbal, "Treatment performances of compost-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for refinery wastewater treatment in Pakistan," *Ecological Engineering*, vol. 30, pp. 34-42, 2007.
- [26] H. Brix and H.-H. Schierup, "The use of aquatic macrophytes in water-pollution control," *Ambio*, vol. 28, pp. 100-107, 1989.
- [27] X. Zhang, T. Wang, Z. Xu, L. Zhang, Y. Dai, X. Tang, *et al.*, "Effect of heavy metals in mixed domestic-industrial wastewater on performance of recirculating standing hybrid constructed wetlands (RSHCWs) and their removal," *Chemical Engineering Journal*, vol. 379, p. 122363, 2020.
- [28] F. Chazarenc, G. Merlin, and Y. Gonthier, "Hydrodynamics of horizontal subsurface flow constructed wetlands," *Ecological Engineering*, vol. 21, pp. 165-173, 2003.
- [29] T. Saeed and G. Sun, "A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: Dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media," *Journal of Environmental Management*, vol. 112, pp. 429-448, 2012/12/15/ 2012.
- [30] P. McIntosh, C. P. Schulthess, Y. A. Kuzovkina, and K. Guillard, "Bioremediation and phytoremediation of total petroleum hydrocarbons (TPH) under various conditions," *International Journal of Phytoremediation*, vol. 19, pp. 755-764, 2017/08/03 2017.
- [31] M. A. Maine, N. Suñe, H. Hadad, G. Sánchez, and C. Bonetto, "Removal efficiency of a constructed wetland for wastewater treatment according to vegetation dominance," *Chemosphere*, vol. 68, pp. 1105-1113, 2007/06/01/ 2007.
- [32] B. V. Tangahu, S. R. Sheikh Abdullah, H. Basri, M. Idris, N. Anuar, and M. Mukhlisin, "A Review on Heavy Metals (As, Pb, and Hg) Uptake by Plants through Phytoremediation," *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2011, p. 939161, 2011.
- [33] S. Cheng, W. Grosse, F. Karrenbrock, and M. Thoennesen, "Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals," *Ecological Engineering*, vol. 18, pp. 317-325, 2002/01/01/ 2002.
- [34] H. I. Mustapha, J. J. A. van Bruggen, and P. N. L. Lens, "Vertical subsurface flow constructed wetlands for polishing secondary Kaduna refinery wastewater in Nigeria," *Ecological Engineering*, vol. 84, pp. 588-595, 2015.
- [35] N. Merkl, R. Schultze-Kraft, and M. Arias, "Effect of the tropical grass *Brachiaria brizantha* (Hochst. ex A. Rich.) Stapf on microbial population and activity in petroleum-contaminated soil," *Microbiological Research*, vol. 161, pp. 80-91, 2006/01/01/ 2006.
- [36] X. Chen, H. Zhu, B. Yan, B. Shutes, D. Xing, G. Banuelos, *et al.*, "Greenhouse gas emissions and wastewater treatment performance by three plant species in subsurface flow constructed wetland mesocosms," *Chemosphere*, vol. 239, p. 124795, 2020/01/01/ 2020.
- [37] T. Hussain and Z. Ismail, "Effect of petroleum refinery wastewater on plant growth in integrated microbial fuel cell-constructed wetlands systems," *The Iraqi Journal of Agricultural Science*, vol. 51, pp. 1239-1248, 2020.
- [38] A. Al Mahruki, B. Alloway, and H. Patzelt, "Reed-bed technology for treating oil-production water in the Sultanate of Oman," *Journal of petroleum technology*, vol. 58, pp. 47-48, 2006.

- [39] R. Haberl, S. Grego, G. Langergraber, R. H. Kadlec, A.-R. Cicalini, S. M. Dias, *et al.*, "Constructed wetlands for the treatment of organic pollutants," *Journal of Soils and Sediments*, vol. 3, p. 109, 2003/06/01 2003.
- [40] S. Bako, D. Chukwunonso, and A. Adamu, "Bio-remediation of refinery effluents by strains of *Pseudomonas aeruginosa* and *Penicillium janthinellum*," *Applied Ecology and Environmental Research*, vol. 6, pp. 49-60, 2008.
- [41] M. Nikolopoulou and N. Kalogerakis, "Enhanced bioremediation of crude oil utilizing lipophilic fertilizers combined with biosurfactants and molasses," *Marine pollution bulletin*, vol. 56, pp. 1855-61, 10/01 2008.
- [42] P. Meng, H. Pei, W. Hu, Y. Shao, and Z. Li, "How to increase microbial degradation in constructed wetlands: Influencing factors and improvement measures," *Bioresource Technology*, vol. 157, pp. 316-326, 2014/04/01/ 2014.
- [43] X.-D. Huang, Y. El-Alawi, J. Gurska, B. R. Glick, and B. M. Greenberg, "A multi-process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soils," *Microchemical Journal*, vol. 81, pp. 139-147, 2005/08/01/ 2005.
- [44] T. Ojumu, O. Bello, J. Sonibare, and B. Solomon, "Evaluation of microbial systems for bioremediation of petroleum refinery effluents in Nigeria," *African Journal of Biotechnology*, vol. 4, pp. 31-35, 2005.
- [45] N. F. Y. Tam and Y. S. Wong, "Effectiveness of bacterial inoculum and mangrove plants on remediation of sediment contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 57, pp. 716-726, 2008.
- [46] S. A. AKHAVAN, G. P. I. DEZHBAN, M. Emami, and A. Nakhoda, "Isolation and characterization of Crude oil degrading *Bacillus* spp," 2008.
- [47] O. Idise, J. Ameh, S. Yakubu, and C. Okuofu, "Biodegradation of a refinery effluent treated with organic fertilizer by modified strains of *Bacillus cereus* and *Pseudomonas aeruginosa*," *African Journal of Biotechnology*, vol. 9, pp. 3298-3302, 2010.
- [48] S. Jechalke, C. Vogt, N. Reiche, A. G. Franchini, H. Borsdorf, T. R. Neu, *et al.*, "Aerated treatment pond technology with biofilm promoting mats for the bioremediation of benzene, MTBE and ammonium contaminated groundwater," *Water research*, vol. 44, pp. 1785-1796, 2010.
- [49] N. Weyens, D. van der Lelie, S. Taghavi, and J. Vangronsveld, "Phytoremediation: plant-endophyte partnerships take the challenge," *Curr Opin Biotechnol*, vol. 20, pp. 248-54, Apr 2009.

Deuxième partie

Partie Expérimentale

Chapitre IV

Caractérisation des eaux et de la plante

Chapitre IV : Caractérisation des eaux et de la plante

IV.1. Caractérisation des effluents résiduaux des raffineries

IV.1.1. Introduction

Les sols et les eaux à proximité des sites industriels sont sujets à l'accumulation de composés organiques et inorganiques [1]. Cette accumulation peut être importante autour des sites industriels, et le seul aménagement est l'excavation et le retraitement [2, 3]. Lorsque la contamination est diffuse, la décontamination reste coûteuse et souvent peu efficace. Ces résultats provoquent une désoxygénation de l'eau, ce qui peut entraîner une mortalité gigantesque des poissons et de l'environnement [4, 5]. Pour des raisons administratives, financières et écologiques, les entreprises s'inquiètent de plus en plus de la diminution de l'impression environnementale de leurs exercices, ces usines auraient été plus performantes si elles avaient commencé à mettre en œuvre des technologies d'approche intégrée telles que le recyclage et la réutilisation dans la gestion des déchets de construction [6].

La caractérisation des eaux résiduaux dans l'influent de la station opérationnelle est importante pour faire fonctionner le système en toute sécurité et pour fournir des informations sur la structure microbiologique [7]. L'Algérie est classée parmi les pays pauvres en ressources hydriques [8]. Le pétrole est l'une des composantes clés de l'économie algérienne. Ainsi, le raffinage du pétrole brut en produits finis nécessite des quantités d'eau particulièrement importantes [9, 10]. Les niveaux croissants de pollution par les hydrocarbures dans les zones côtières causent de graves dommages aux écosystèmes marins [11-13]. En effet, l'examen de la structure des fractions pétrolières lourdes montre la nature multiforme de la matière première d'origine [14]. En comprenant la complexité des raffineries, l'évaluation des eaux résiduaux est d'une importance vitale pour le processus de traitement.

Le traitement des eaux résiduaux est propre à chaque raffinerie. Quelques usines de traitement traitent chaque flux de déchets à sa source, et d'autres rassemblent tous les effluents pour traitement dans une station unique. La plupart des raffineries modernes isolent leurs effluents dans le but que les déchets similaires soient collectés pour traitement dans une station déterminée, et les effluents pollués nécessitant un traitement spécial soient traités à la source [15, 16]. Le traitement sous-jacent des eaux résiduaux de raffinerie consiste généralement à évacuer les huiles à l'aide d'un séparateur gravitationnel API, et le reste de l'eau huileuse est

traité pour briser l'émulsion [17]. Un traitement biologique est fréquemment prescrit pour l'élimination des hydrocarbures et des composés dérivés du pétrole [7, 18]. Cependant, le traitement des ERI par phytoremédiation semble être une méthode réussie et efficace pour remédier à une telle contamination [19].

IV.1.2. Matériels et méthodes

IV.1.2.1. Description des stations d'épuration des raffineries algériennes

a)- Raffinerie d'Arzew : la raffinerie d'Arzew est dotée de deux stations d'épuration (unité 27 et 1800) et cela dans le but de satisfaire le traitement des rejets liquides provenant des unités de production P1, P2 et P3. La station de traitement U1800 a pour but de traiter les effluents P1 et P2 de capacité $83 \text{ m}^3 / \text{h}$ et dispose les quatre modes de traitement :

- Prétraitement (traitement physique) ;
- Traitement primaire (ou traitement physico-chimique) ;
- Traitement secondaire (traitement biologique) ;
- et Traitement tertiaire.

La zone 27 de capacité $200 \text{ m}^3 / \text{h}$, a pour objet le traitement des rejets liquides qui proviennent des unités de production P1. Cette zone dispose d'un réseau d'assainissement de type séparatif qui collecte les eaux résiduaires de process et les eaux pluviales, ainsi que les drainages vers la station d'épuration.

Comme le montre la Figure IV.1, la station d'épuration de la zone 27 est conçue comme suit : Déversoir d'orage, bassin d'orage, bac tampon, déshuileurs API, flottateur, bac de rétention, réacteurs biologiques séquentiels (SBR), filtres à sable anthracite, épaisseur, déshydratation des boues et incinérateur de boues. L'installation a été prévu pour l'épuration des eaux résiduaires de la raffinerie par des procédés physiques, physico-chimiques et biologiques afin d'obtenir une eau traitée dont une partie pourra être rejetée dans le circuit de refroidissement et l'autre sera rejetée à la mer [19].

b)- Raffinerie d'Alger (RA1G) : L'unité de traitement de la raffinerie d'Alger reçoit environ $4800 \text{ m}^3 / \text{jour}$ d'effluent de raffinerie pendant la saison sèche et $14\,400 \text{ m}^3 / \text{jour}$ pendant la saison humide.

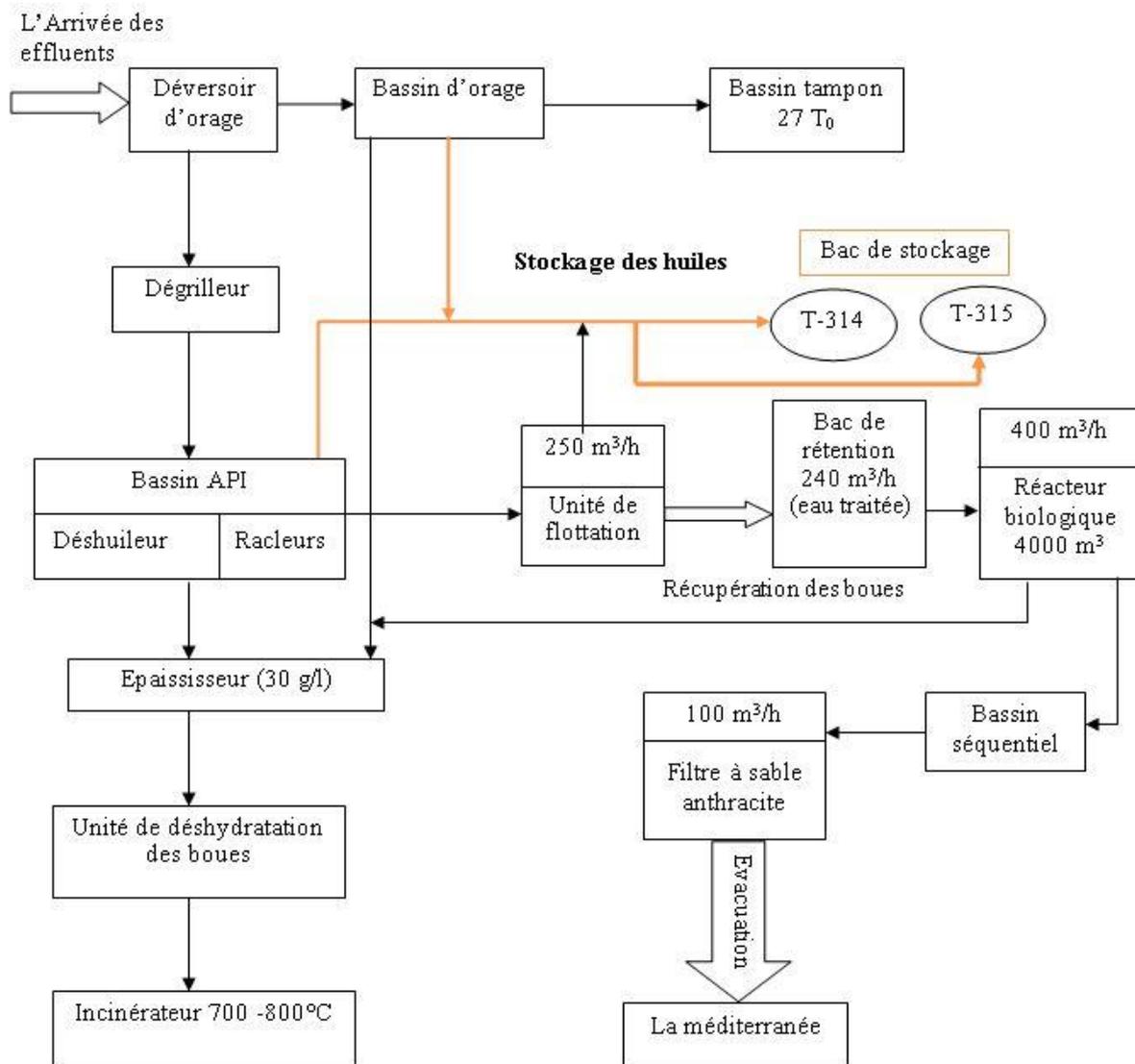


Figure IV.1 : Le système de traitement des effluents huileux de la station d'épuration de la raffinerie d'Arzew.

Au niveau de la raffinerie, les eaux usées proviennent de diverses sources :

- les effluents des unités de traitement.
- du dessalage,
- de purge des bacs de brut,
- de purge des bacs de stockage des produits finis,
- de purge des ballons de séparation dans les unités,
- des eaux de refroidissement des pompes,
- des utilités (purge des chaudières, eaux de régénération et de lavage des adoucisseurs).

Les eaux de pluies et de ruissellement au niveau de la raffinerie sont collectées dans un bassin d'orage. Elles sont mélangées aux eaux des bassins API ayant déjà subies les opérations mécaniques d'écumage et de filtration sur le foin. Le mélange est réalisé dans une fosse dite «fosse A». Cette fosse constitue le rejet principal de la raffinerie avant l'évacuation dans le milieu récepteur (oued Adda) [20].

c)- Raffinerie de Skikda : Cette eau polluée parvient à l'unité de traitement au moyen d'un réseau de canalisations évacuant la charge hydraulique dans le bassin de la collecte B1. Le débit en période normale est de $200 \text{ m}^3 / \text{h}$, alors qu'il peut atteindre $2600 \text{ m}^3 / \text{h}$ en période pluviale. Les procédés de traitement des eaux usées inclut : un bassin de déshuilage (API), bassin de coagulation (par FeSO_4), bassin de contrôle du pH, bassin de floculation (par addition de polyélectrolyte), Bassin de flottation à air dissous, Bassin de correction du pH, addition de floculant et dosage des nutriments, bassin de traitement biologique à boue active, Filtration sur sable (4 filtres) (affinage) et Filtration sur charbon actif (4 filtres).

La boue huileuse produite par le prétraitement, la boue chimique générée par le système de flottation et la boue biologique rejetée par le système de séparation dans le traitement biologique sont dirigées après chaque traitement vers le puisard, ensuite elles sont acheminées vers le déhydrateur centrifuge pour le séchage [21].

Une investigation sur la qualité des effluents rejetés par les trois raffineries a été menée pendant six mois pour permettre la conception des filtres plantés utilisés dans cette étude (Chapitre VI).

IV.1.2.2. Caractérisation de la qualité physico-chimique

Des échantillons d'eaux usées de chaque raffinerie ont été collectés quotidiennement au cours de la période entre 2018 et 2021 du canal de rejet des effluents des raffineries avant leur rejet dans l'environnement. Des bouteilles inoxydables et opaques ont été utilisées pour collecter les échantillons d'eaux contaminées. Après la collecte, les échantillons prélevés sur les sites de prélèvement ont été conservés dans des bouteilles en polyéthylène, étiquetées et ont ensuite été soigneusement expédiés au laboratoire pour analyse. Le pH, la conductivité, les matières en suspension (MES), les hydrocarbures totaux (TPH), la demande biologique en oxygène (DBO_5), la demande chimique en oxygène (DCO), et les métaux lourds ont été mesurés.

Divers équipements ont été utilisés pour évaluer la qualité des eaux résiduelles. Le pH a été effectué à 20°C à l'aide d'un pH-mètre de paillasse. Pour tester la conductivité électrique (EC)

des échantillons d'effluents, un conductimètre a été utilisé. Les mesures de DBO ont été effectuées à l'aide d'un test de DBO standard (OXITOP) par la méthode d'incubation de 5 jours. La DCO a été analysée par la méthode de digestion au dichromate. La détermination des solides en suspension était basée sur la méthode gravimétrique. La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour mesurer la teneur en hydrocarbures dans les eaux usées en utilisant le solvant S-316 (trichlorotrifluor éthylène). Une méthode gravimétrique impliquant une extraction au n-hexane a été utilisée pour les analyses d'huiles et de graisses. Des échantillons d'eau ont été analysés pour les métaux lourds suivants : Pb, Cu, Zn, Cr total, Cd et Fe, à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) (AA 240FS Agilent) réalisée au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico – Chimiques (CRAPC), Bousmail. Le détail du principe de fonctionnement de cet instrument est donné dans l'Annexe AII. Le tableau IV.1 présente l'équipement analytique et les méthodes utilisées pour la caractérisation des eaux de rejet des raffineries.

Tableau IV.1 : Equipements analytique et méthodes de caractérisation des effluents des raffineries

Tests	Symbole	Méthodes d'analyses	Equipement
pH	pH	ASTM D1293	PH-mètre, METROHM 632
Température	T°C	ASTM D1293	PH-mètre, METROHM 632
Conductivité, µS/cm	EC	ASTM D 1125	Conductimètre, WTW-NF 191
Demande biologique en oxygène, mg/L	DBO ₅	AFNOR NF T90-103	Incubation de 5 jours
Demande chimique en oxygène, mg/L	DCO	ISO 15705	Méthode de digestion au bichromate
Matières en suspension, mg/L	MES	ASTM-(M-PROD- L (50))	Gravimétrie après filtration
Indice d'hydrocarbures totaux, mg/L	TPH	AFNOR NF M07-203	Spectrométrie Infra-rouge
Fer, mg/L	Fe	-	Spectrophotométrie d'Absorption Atomique
Cuivre, mg/L	Cu	-	Spectrophotométrie d'Absorption Atomique
Plomb, mg/L	Pb	-	Spectrophotométrie d'Absorption Atomique
Cadmium, mg/L	Cd	-	Spectrophotométrie d'Absorption Atomique
Chrome total, mg/L	Cr	-	Spectrophotométrie d'Absorption Atomique
Zinc, mg/L	Zn	-	Spectrophotométrie d'Absorption Atomique

IV.1.3. Résultats et discussion

IV.1.3.1. Caractérisation des eaux résiduaires des raffineries Algériennes

Les spécifications des effluents émises par les trois raffineries de pétrole algériennes ont été établies. Les mesures ont été effectuées quotidiennement et étudiées dans le laboratoire de la raffinerie.

Le tableau IV.2 résume les paramètres de qualité des effluents des raffineries de pétrole par rapport aux normes limites algériennes pour les rejets d'effluents de raffinage du pétrole. Cela nous permet de comparer les performances des systèmes de traitement des trois raffineries et les efforts déployés pour réduire à la source les contaminants dans leurs effluents.

Le pH variait entre 6,95 et 7,6, ce qui reflète simplement que la nature des eaux usées des raffineries traitées primaire ou tertiaire varie entre neutre et faiblement basique [19]. La température variait de 24.5 à 30.3°C où la raffinerie d'Alger ayant la température la plus élevée. La conductivité des trois raffineries étudiées est jugée élevée car les eaux usées sont chargées en sels provenant surtout du dessaleur, qui sert à limiter la teneur en sel du pétrole brut avant sa distillation pour protéger les équipements contre la corrosion. Les matières en suspension (MES) dans la raffinerie d'Arzew et Skikda ont été généralement observées au-dessous de la limite (<25 mg/L) fixée par le Journal Officiel de la République Algérienne (JORA) (Annexe I). Cependant, Ces MES sont supérieures aux normes pour la raffinerie d'Alger (RA1G), cela est dû à l'absence des processus de coagulation et de floculation qui sont utilisés pour mélanger les solides en suspension en floes suffisamment gros pour se déposer. La DBO des eaux usées de raffinerie de pétrole est généralement plus faible que celle des eaux usées urbaines. Les résultats de l'effluent de la raffinerie d'Alger ont montré une concentration élevée en DBO d'environ 79 mg/l, et les résultats étaient supérieurs aux normes admissibles (25 mg/l). En revanche, la DBO des effluents marins rejetés par les autres raffineries était inférieure aux limites admissibles grâce à l'application du traitement biologique. Les effluents de la raffinerie ont une concentration moyenne en DCO qui atteint 50,75 mg/L pour la raffinerie d'Arzew et chute à 7,35 mg/L pour la raffinerie de Skikda, alors qu'elle atteint une valeur significative dans les eaux résiduaires de la raffinerie d'Alger dépassant le seuil de la norme nationale (100 mg/l) [19]. Le rejet d'effluents dans l'environnement avec des niveaux élevés de DBO₅ et de DCO implique que moins d'oxygène est disponible pour les organismes vivants. De plus, cela peut indiquer des conditions toxiques et la présence de substances organiques biologiquement résistantes dans l'effluent [9].

Les concentrations moyennes d'hydrocarbures dans les eaux résiduaires rejetés par la RA1G étaient supérieures à la valeur minimale recommandée de 5 mg/L. Si l'on se tourne maintenant vers les eaux usées traitées par les raffineries restantes, on constate que la concentration en HC est très faible ; environ 1,05 mg/l pour la raffinerie d'Arzew et 0,1 mg/L pour celle de Skikda, inférieurs aux limites autorisées.

Les concentrations moyennes de phosphate n'ont été déterminées que dans les eaux usées de la raffinerie de Skikda et étaient généralement faibles d'environ 0,93 mg/L. Aucune des raffineries étudiées n'examine la teneur en nitrate et en ammonium dans leurs effluents industrielles. Les nutriments sont nécessaires aux plantes pour leur croissance ; cependant, les fortes concentrations de nutriments sont largement responsables de l'eutrophisation, de l'épuisement de l'oxygène dissous et de la pollution des masses d'eau. Cette étude a montré qu'il est primordial de polir davantage ces contaminants dans les effluents traités ou partiellement traités pour protéger l'écosystème aquatique et les personnes en aval de la rivière qui utilisent la rivière comme source d'eau à des fins domestiques et agricoles.

Tableau IV.2 : Concentrations moyennes des paramètres physico-chimiques de la qualité de l'eau des effluents des raffineries pétrolières algériennes

Paramètre	Raffinerie d'Arzew	Raffinerie de Skikda	Raffinerie d'Alger	Normes algériennes
pH	6.95-7.6	7.5	7.6	5.5-8.5
EC (μ S/cm)	489	1093.2	1960	-
BOD (mg/l)	11.5	3.63	78.73	25
COD (mg/l)	50.75	7.35	210.48	100
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	-	0.93	-	10
MES (mg/l)	16.25	4.36	31.14	25
TPH (mg/l)	1.05	0.1	12.76	5
Température (°C)	29.8	24.5	30.3	30

IV.1.3.2. Concentrations des métaux lourds dans les eaux résiduaires des raffineries

Les métaux lourds dans les effluents de raffinerie proviennent principalement de la charge d'alimentation (matière première). D'autres proviennent de produits de corrosion des équipements et des pipes, d'additifs chimiques des procédés, de matériaux comme les

catalyseurs et autres utilisés dans les procédés en aval de la distillation primaire [22]. Certains des plus courants d'entre eux sont le cadmium, le cuivre, le plomb, le zinc, le fer et le chrome.

Les résultats des effluents des raffineries d'Arzew et Alger sont présentés dans le tableau IV.3. Les concentrations moyennes de métaux lourds dans les eaux résiduelles des raffineries d'Alger et d'Arzew ont montré que Cd, Cr, Cu, Fe, Pb et Zn étaient dans les limites de sécurité des rejets d'effluents. La concentration des métaux lourds s'est avérée être généralement dans cet ordre de grandeur croissant de Cd<Cu<Pb<Cr<Fe<Zn pour la raffinerie d'Arzew et d'Alger de manière synchrone. Zn a le niveau de concentration le plus élevé dans les eaux usées rejetées, cependant, il est resté dans la limite fixée par le JORA de 3 mg/l, mais les accumulations dans les corps récepteurs avec le temps seront problématiques pour les écosystèmes aquatiques. Il convient de noter que ces limites peuvent ne pas s'appliquer à tous les pays et autorités qui établissent des normes et des directives plus strictes pour les eaux usées traitées rejetées dans l'environnement. Les composés du chrome (III) sont moins nocifs pour la santé en raison de leurs absorptions limitées par l'organisme (<1%). Cependant, les composés du chrome (VI) sont extrêmement toxiques et au contact de la peau, ils provoquent des dermatites, des allergies et des irritations, ils sont donc considérés comme cancérogènes pour l'homme. Le Fe est un nutriment essentiel pour le sang et le squelette, mais avec une concentration très élevée dans le corps entraîne des lésions tissulaires et une hyperhémoglobularie. Les concentrations de Pb étaient toutes inférieures aux limites recommandées. Bien sûr, l'accumulation de plomb avec le temps, si l'effluent rejeté n'est pas bien traité, entraînera des lésions neurologiques des fœtus, des avortements et d'autres complications chez les enfants de moins de trois ans [23]. Il convient de tenir davantage compte du fait qu'aucune des industries n'effectue de surveillance des métaux lourds dans leurs effluents rejetés [19].

Tableau IV.3 : Caractéristiques des métaux lourds dans les effluents liquides des raffineries d'Arzew et d'Alger

Paramètre	Raffinerie d'Arzew	Raffinerie d'Alger	Normes algériennes
Cu (mg/l)	<0.1	0.064	0.5
Pb (mg/l)	<0.15	0.14	0.5
Cd (mg/l)	0.1	0.002	0.2
Cr (mg/l)	<0.5	0.16	0.5
Zn (mg/l)	2.3	0.56	3
Fe (mg/l)	<0.82	0.17	3

Globalement, concernant les effluents d'eau des raffineries d'Arzew et de Skikda, les résultats sont conformes aux normes de la réglementation. Aucun dépassement des exigences normalisées dans les effluents n'a été observé. La raffinerie de Skikda, quant à elle, avait un taux de conformité de 100 % pour ses eaux usées traitées. Concernant les eaux rejetées de la raffinerie d'Alger, les concentrations des charges de DBO, DCO, MES et TPH, qui sont rejetées dans l'environnement, sont particulièrement élevées. Cette observation suggère que la méthode de traitement utilisée dans cette raffinerie n'est pas reconnue et qu'elle pourrait engendrer une importante source industrielle de contamination nocive pour les animaux et les plantes des écosystèmes aquatiques naturels. La raffinerie doit mettre à jour ses technologies et appliquer des techniques efficaces de gestion des eaux résiduaires pour se conformer aux directives de rejet des effluents liquides industrielles, comme indiqué dans la discussion ci-dessus [19].

IV.1.4. Conclusion

- La caractérisation des effluents traités rejetés de trois raffineries de pétrole existantes en Algérie a été étudiée pour évaluer la capacité des technologies actuelles de traitement des eaux résiduaires à éliminer les polluants. Les technologies de traitement appliquées par la raffinerie d'Arzew et de Skikda réduisent la composition de la plupart des contaminants aux normes acceptables souhaitées. En revanche, les méthodes de traitement employées par la raffinerie d'Alger ne peuvent pas éliminer suffisamment les contaminants dans les limites recommandées.
- Les effluents liquides des raffineries de pétrole contiennent des composés dangereux qui nuisent à l'écosystème s'ils étaient rejetés dans l'environnement.
- La concentration de métaux lourds dans les effluents caractérisés était inférieure aux seuils limites mais ne peut toujours pas être dégradée dans les eaux traitées rejetées, ce qui nécessite un traitement avancé.

IV.2. Caractérisation des racines de la plante *Canna Indica* (RCI)

IV.2.1. Introduction

Canna indica L. (Cannaceae) (Fig. IV.2) est une plante ornementale vivace ; originaire des régions tropicales d'Amérique mais également présent dans d'autres pays tropicaux du monde [24]. La plante a une seule tige avec de larges feuilles et peut atteindre environ 0,5 à 2,5 m de haut [25]. Les racines de *C. indica* L. sont épaisses, cylindriques et de couleur blanc crème ou rosé. Les RCI mesurent environ 2 à 5 mm de diamètre avec de nombreux poils absorbants. Les rhizomes peuvent être sympodiaux, stolonifères ou tubéreux. Des racines latérales secondaires sont également présentes. Il a été démontré que ses racines présentent une variété d'activités pharmacologiques [24]. Les plantes utilisées dans la phytoremédiation ont des caractéristiques particulières, qui leur permettent d'absorber et d'accumuler des polluants dans leurs racines ou de les précipiter dans la rhizosphère. Les métaux sont généralement très préoccupants car ils sont principalement éliminés par des méthodes physico-chimiques telles que l'adsorption, la précipitation, l'échange d'ions, etc. [25].

Depuis quelques décennies, elle est utilisée dans les filtres plantés pour l'élimination des polluants organiques, de l'azote, du phosphore et des métaux lourds [25, 26]. *Canna indica* présente un taux de croissance rapide et une production élevée de biomasse qui fournit un système racinaire profond, fibreux et une surface pour la croissance du biofilm [27].

La sorption, le transfert d'ions d'une phase soluble à une phase solide, est un mécanisme important pour l'élimination des métaux dans les filtres plantés. Des études antérieures menées par d'autres chercheurs ont montré que diverses parties de cette biomasse ont la capacité d'accumuler des métaux lourds dans des environnements liquides sans endommager gravement leurs tissus. Il a été rapporté que l'absorption d'ions métalliques par cette plante est la plus élevée dans la section des racines [28]. Jusqu'à présent, toutes les études pertinentes visaient à déterminer la grande capacité de *C. Indica* à prélever des ions métalliques à partir d'eau contaminée. Dans tous les cas, les résultats ont indiqué que la canna a une capacité considérable à adsorber et à tolérer la pollution de l'environnement [29]. Ainsi, le but de cette étude est de caractériser les racines de la plante *Canna Indica* où des analyses physico-chimiques ainsi que des caractérisations structurales ont été réalisées.



Figure. IV.2 : La plante *Canna indica* L.

IV.2.2. Matériels et méthodes de caractérisation

IV.2.2.1. Analyses physico-chimiques

IV.2.2.1.1. Mesure du pH et du pH de charge nulle

Le pH a été déterminé en mettant 2 g de matériau solide en contact de 50 ml d'eau distillée. La solution a alors été agitée pendant une minute puis laissée au repos pendant deux heures avant d'en relever la valeur du pH.

Le pH de charge nulle (pH_{pzc}) ou pH piézoélectrique d'un matériau correspond à la valeur du pH de la solution en contact avec ce matériau et pour laquelle la charge de la surface solide est nulle. Le pH de charge nulle des racines de Canna Indica a été évalué selon le protocole décrit par Lopez-Ramona [30], comme suit :

Dans 6 béchers différents, 2 g de biomasse ont été mis en contact avec 50 ml de chlorure de sodium (0,01 M). Une valeur de pH initiale (de 2 à 12), pH_i , a été fixée pour chaque bêtecher (de 2 à 12) en ajoutant les quantités nécessaires d'acide chlorhydrique 0.1M ou d'hydroxyde de sodium 0.1M. Après 24 heures d'agitation à température constante (20 ± 1 °C), le pH final, pH_f , a été mesuré. L'intersection de la courbe pH_f en fonction de pH_i avec la droite $pH_i = pH_f$ correspond à pH_{pzc} .

IV.2.2.1.2. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique a été déterminée selon la méthode colorimétrique de Meier et Kahr [31]. Son principe est basé sur la formation d'un complexe bleu entre la triéthylènetétramine (TETA) et le cation métallique Cu^{2+} , complexe susceptible d'être évaluée par spectrophotométrie visible.

➤ Synthèse du complexe Cu-TETA (0.05 mol.L⁻¹)

Une masse de 1,463 g de triéthylènetétramine ont été dissous dans 100 ml d'eau distillée. Une autre solution a été préparée en mélangeant 1,596 g de sulfate de Cu(II) sec avec l'eau distillée pour donner 1L de solution.

Ainsi, 0.5g de racines de plantes (granulométrie < 50 μ m) sont mélangés avec la solution de complexe Cu-TETA (0.05 mol.L⁻¹) dont on a relevé l'absorbance initiale à 450 nm. Le mélange est agité pendant 4 heures puis laissé au repos pendant 24 heures. L'absorbance du surnageant est alors relevée et la CEC calculée comme suit :

$$CEC \left(\frac{\text{mmol}}{100\text{g}} \right) = \frac{Abs_i - Abs_f}{Abs_i} \times 100 \quad \text{Eq.IV.1}$$

Avec Abs_i : absorbance sans échantillon (valeur à blanc) et Abs_f : l'absorbance de la solution surnageante.

IV.2.2.1.3. Surface spécifique

La surface spécifique des racines a été évaluée par la méthode de Sears [32]. Cette méthode est rapide et relativement précise pour les particules de très haute surface spécifique. Pour des surfaces à faibles aires spécifiques, la méthode de Sears peut être utilisée à titre indicatif lorsque les outils instrumentaux ne sont pas disponibles.

La méthode de Sears consiste à acidifier 1,5 g de matériau par une solution d'acide chlorhydrique 0,1M jusqu'à pH 3,0 - 3,5. A ce mélange sont ajoutés 30 g de chlorure de sodium

(NaCl) puis 150 ml d'eau distillée. Un dosage acido-basique est alors effectué à température constante ($25\pm 1^\circ\text{C}$) avec une solution de soude (NaOH 0.1M) jusqu'à pH 4,0 puis 9,0.

La surface spécifique peut alors être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$S (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = 32V - 25 \quad \text{Eq. IV.2}$$

où V est le volume (mL) de NaOH 0,1M nécessaire pour augmenter le pH de 4,0 à 9,0 pour 1,5 g de biosorbant.

IV.2.2.2. Analyses spectroscopiques

IV.2.2.2.1. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette technique d'analyse permet de déterminer les principales fonctions présentes dans le matériau par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Lorsqu'une liaison absorbe les radiations IR à des fréquences correspondant à celles de ses propres vibrations (d'élongation, de rotation, de cisaillement...), il en résulte une augmentation de l'amplitude de ses fréquences. Les analyses FT-IR des biomatériaux végétaux ont été réalisées dans la plage de 400 à 4400 cm^{-1} pour identifier les groupes fonctionnels chimiques présents à la surface des racines natives à l'aide du spectrophotomètre Thermo Scientific™ Nicolet™ iS10 (Laboratoire Traitement et Mise en Forme des Polymères Fibreux, Département Génie des Procédés Industriels, de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur). Le détail du fonctionnement du spectrophotomètre FTIR est donné dans l'Annexe AII.

IV.2.2.2.2. Microscopie électronique à balayage couplée à la Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (MEB-EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le MEB est généralement utilisé pour étudier la morphologie en 3D en très hautes résolution du fait du grandissement allant jusqu'à x1 000 000 d'une surface ou d'un objet. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie à la science des matériaux. En couplant la spectrométrie à dispersion d'énergie au MEB, il est possible de déterminer la composition chimique de l'élément analysé.

L'analyse a été réalisée au sein du laboratoire des microscopes de l'université "vasile Alecsandri" de Bacău (Roumanie). La morphologie de la surface externe des racines, ainsi que l'analyse élémentaire ont été étudiés par MEB-EDX (TESCAN MIRA LMU). Le détail du principe de fonctionnement de cet instrument est donné dans l'Annexe III.

IV.2.3. Résultats et discussion

IV.2.3.1. Analyses physico-chimiques

L'analyse physico-chimique des racines est une étape nécessaire à la caractérisation de ces biomatériaux appelés à jouer le rôle d'adsorbant. Le Tableau IV.4 présente les différents résultats de la caractérisation physico-chimique des racines issues de *C. Indica*.

Tableau IV.4 : Caractérisation physico-chimique des racines de la plante étudiée

paramètres	valeurs
pH	7.30
Surface spécifique (m ² /g)	13.4
CEC (mmol/100g)	40.51
pH _{pzc}	6.80

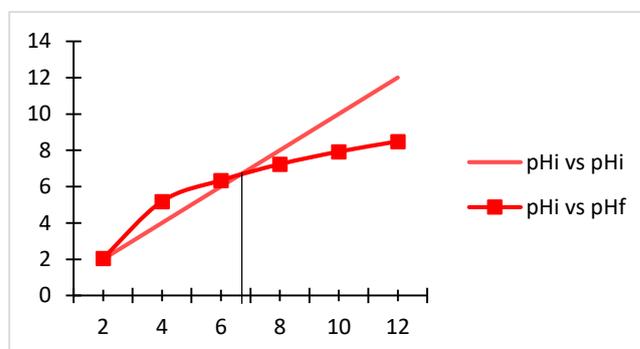


Figure IV.3 : Détermination du pH_{PZC} des RCI

Les paramètres physico-chimiques présentés dans le Tableau IV.4 peuvent être classés en deux catégories selon le type d'information donné par ces paramètres :

- comportement des racines en solution : pH, pH_{pzc}
- activité de surface : Capacité d'échange cationique et Surface spécifique

Ainsi, en analysant les paramètres qui renseignent sur le comportement des racines de plante en solution aqueuse, il s'avère que la surface solide est plutôt chargée négativement. En effet, le pH de charge nulle, pH_{PZC}, atteint 6.8 sur les racines alors que leurs pH en solution étant 7,30 ; ceci indique que la surface a un caractère légèrement acide.

La valeur du pH_{PZC} détermine le caractère des RCI, c'est-à-dire acide ou basique, selon le pH de la solution. Pour un pH < 6,6 (pH_{PZC} > pH), le matériau a une surface chargée positivement. A l'inverse, si pH > 6,6 (pH_{PZC} < pH), RCI a une surface chargée négativement. Ceci suggère

que des interactions électrostatiques entre surfaces solides et espèces-cationiques sont à prendre en compte lorsque ces dernières constituent une pollution qui est adsorbée par les racines de plante lors du processus de Phytoremédiation.

L'analyse de la surface spécifique et de la capacité d'échange cationique (CEC) permettent d'évaluer la réactivité des surfaces solides vis-à-vis des polluants susceptibles d'être retenus par ces surfaces. Plusieurs chercheurs ont souligné l'importance des propriétés d'échange de surface des racines des plantes. De grandes valeurs de surface indiquent que les surfaces sont complexes et poreuses. En effet, une grande superficie de la surface spécifique des racines est nécessaire, pour fournir suffisamment d'espace pour transporter toutes les charges en surface responsables de la capacité élevée d'échange cationique. La surface spécifique et la capacité d'échange cationique (CEC) des racines de *Canna indica* étaient respectivement de 13,4 m²/g et 40,51 mmol/100 g. Ceci suggère que les propriétés d'échange de la racine permettent à la plante, par échange de contact, de s'alimenter directement à partir de la phase liquide d'eau contaminée en polluants cationiques susceptibles d'échanger avec les ions fixés sur les sites superficiels. Cependant, les propriétés de charge des racines diffèrent selon les espèces végétales en raison de divers groupes fonctionnels [33]. De nombreuses publications rapportent que les racines des plantes portent la charge négative due à la membrane cytoplasmique [33], qui est impliquée dans l'échange d'ions avec les cations de l'eau. La charge superficielle des racines est générée par un certain nombre de groupes fonctionnels divers (carboxyliques, phénoliques, thioliques, phosphates) présents dans différents composés tels que les acides organiques, les pectines, d'autres polysaccharides, les hormones végétales et les protéines.

En conclusion, tous les paramètres physico-chimiques discutés ci-dessus sont intrinsèquement liés et contribuent, de concert, à donner aux racines des propriétés qui lui sont uniques. En complément de ces paramètres, les analyses spectroscopiques de la surface de ces racines peuvent apporter des informations supplémentaires et/ou valider les résultats de la caractérisation physico-chimique.

IV.2.3.2. Analyses spectroscopiques

Le spectre FTIR de l'échantillon de racines natives est illustré à la Fig. IV.3. Le large pic à 3345 cm⁻¹ est attribué à la vibration d'élongation du groupement O-H des groupes hydroxyle attribués aux groupes alcooliques dans les racines des plantes. La fraction polysaccharidique est considérée comme le principal contributeur à cette bande.

Une bande d'absorption autour de 2925 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation CH_2 asymétrique et symétrique des acides aliphatiques [34]. La bande observée à 1629 cm^{-1} est liée à la vibration d'étirement du groupe carboxyle ($\text{C}=\text{O}$).

La présence des groupes alcooliques et des acides carboxyliques est mise en évidence par les pics intenses à 1012 cm^{-1} dus à la vibration de déformation C-O [35]. Les groupes fonctionnels fortement acides détectés dans les fonctions de distribution de surface apparentes peuvent provenir de groupes carboxyliques de l'acide polygalacturonique des pectines [33]. Ces fonctions révélées par l'IR valident l'électronégativité de la surface RCI comme le montre la valeur pH_{PZC} .

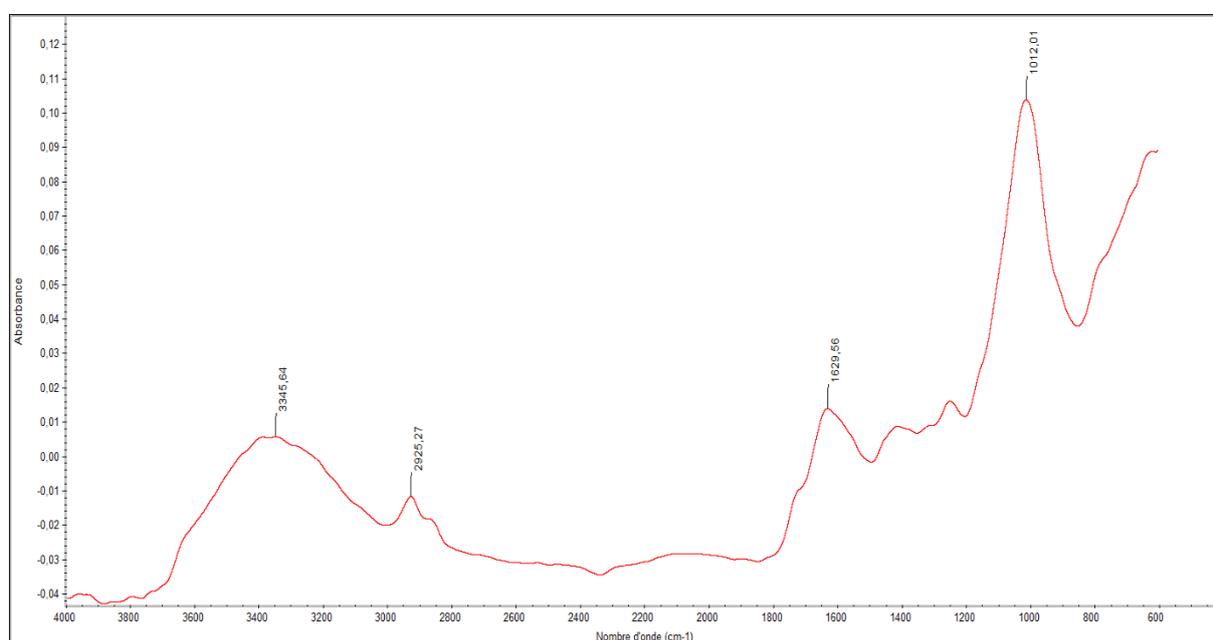


Figure. IV.4 : Spectre FTIR des racines de Canna Indica

Tableau IV.5 : Bandes d'absorption IR des liaisons chimiques

Nombre d'onde (cm^{-1})	Type de liaison	Intensité
3100-3700	O-H hydroxyle (alcool lié)	Forte, large
3100-3700	O-H acide carboxylique	forte à moyenne, large
2900-3000	C-H, CH_2	Moyenne
1630-1740	$\text{C}=\text{O}$ carboxyl	Forte
1000-1100	C-O	Forte

La présence de ces fonctions est confirmée par la composition chimique détaillée des RCI par la spectroscopie de rayons X à dispersion (EDX) et les résultats, exprimés en % sont présentés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.6 : Résultats de la microanalyse dans les RCI (% en poids)

Eléments	Al	C	Cl	F	Mg	N	O	P	K	Si	Na	Fe
% (mass.)	0.32	58.49	1	1.44	0.83	7.02	23.75	0.08	4.6	0.69	1.54	0.29

La tableau IV.5 présente la microanalyse par RX des RCI et montre que ces derniers sont constitués majoritairement de carbone (58.49%) et d'oxygène (23.75%). La présence de ces éléments est confirmée par le spectre IR des RCI (Figure IV.3) qui fait référence aux liaisons inter- et intramoléculaire de composés polymériques, tels que les alcools et les acides carboxyliques présents dans les polysaccharides, notamment la cellulose et les pectines, biomolécules caractéristiques des plantes. De plus, l'analyse élémentaire présentée dans ce même Tableau IV.5, montre que des espèces métalliques (Na^+ , Mg^+ , Al^{3+}) et des éléments nutritifs, plus particulièrement (N, P, K), sont présents en quantité variable. Ces espèces contribueront probablement aux échanges ioniques avec les métaux des eaux polluées, comme l'indique la valeur élevée de la capacité d'échange cationique.

Les images MEB des racines à différents niveaux de grossissement illustrées à la Fig. IV.4 indiquent que les racines de *C. indica* sont constituées de tissus longitudinaux qui rendent la surface rugueuse et emmêlée. La section du poil racinaire montre un tissu fibreux contenant une multitude de pores qui pourraient fournir de nombreux sites pour l'adsorption. Lorsque le facteur de grossissement est augmenté de 800 à 3000, on distingue l'apparition de creux et de fibres émergeant des racines les plus épaisses. Les résultats montrent que les racines des plantes ont une morphologie de surface intéressante avec un caractère poreux qui pourrait être utilisé pour piéger des ions de différents polluants. Sur la base de ce fait, on peut conclure que l'adsorbant a une morphologie adéquate pour l'adsorption.

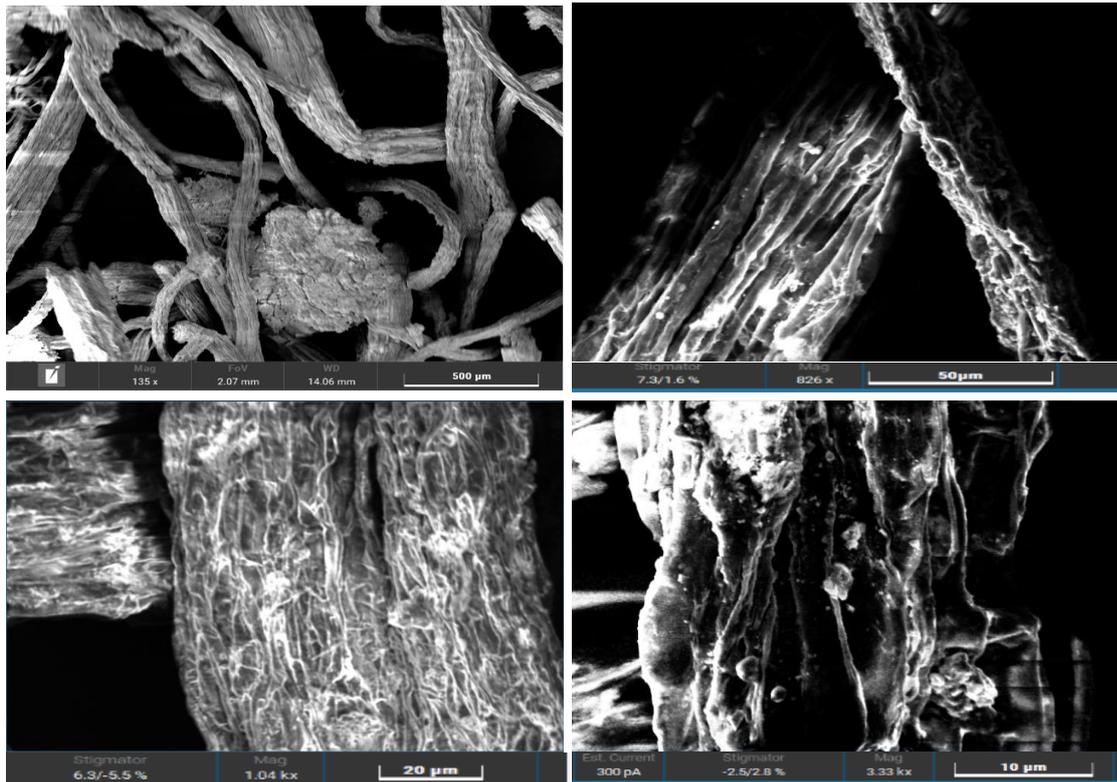


Figure. IV.5 : Images d'analyses MEB de racines de C. Indica

IV.2.4. Conclusion

L'objectif de ce travail étant d'étudier les interactions plante/polluant, il a été nécessaire de commencer par une étape de caractérisation des racines de Canna Indica objet de l'étude.

La caractérisation physico-chimique de ces racines a permis de tirer un certain nombre de conclusions dont les plus importantes sont :

- Un pH de charge nulle, pH_{PZC} , inférieur aux pH en solution ce qui suggère que les surfaces des racines sont globalement chargées négativement.
- Une capacité d'échange cationique relativement élevée (40.51 mmol/100g), due à la présence de groupes acides qui contribuent à la charge de surface totale.
- Une surface spécifique ayant une valeur élevée de $13.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ suite au degré «d'argilosité» composant les racines de plantes.

En complément des caractérisations physico-chimiques, la spectrométrie infra-rouge (FTIR), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le spectre FTIR a montré que les principaux sites fonctionnels survenus à la surface de la biomasse sont attribués à la combinaison de déformation C-O et d'élongation O-H, C-H et C=O générés par un certain nombre de groupes fonctionnels divers (carboxyliques, alcooliques) présents dans différents composés de polysaccharides.
- Dans les photos de MEB, on a mis en évidence l'existence de porosité intra-granulaire, des surfaces rugueuses et emmêlée avec une structure filamenteuse et fibreuse. Une analyse chimique qualitative et élémentaire des biomatériaux obtenue à partir de MEB-EDX a confirmé les résultats de FTIR composés principalement de carbone et oxygène ; pareillement, l'analyse a révélé la présence de silicium (Si) et d'aluminium (Al), avec des petites traces de magnésium (Mg), sodium (Na) potassium (K) et fer (Fe), ceux-ci sont des éléments chimiques caractéristiques des minéraux provenant du sol.

IV.3. REFERENCES:

- [1] Y. Ho, K. Show, X. Guo, I. Norli, F. A. Abbas, and N. Morad, *Industrial discharge and their effect to the environment: Industrial waste*, 2012.
- [2] B. V. Tangahu, S. R. Sheikh Abdullah, H. Basri, M. Idris, N. Anuar, and M. Mukhlisin, "A Review on Heavy Metals (As, Pb, and Hg) Uptake by Plants through Phytoremediation," *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2011, p. 939161, 2011.
- [3] M. Ahmad, A. S. Bajahlan, and W. S. Hammad, "Industrial effluent quality, pollution monitoring and environmental management," *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 147, pp. 297-306, 2008.
- [4] A. Benmecheta and L. Belkhir, "Oil Pollution in the Waters of Algeria," in *Oil Pollution in the Mediterranean Sea: Part II*. Springer, 2016, pp. 247–262.
- [5] H. Wake, "Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment," *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 62, pp. 131-140, 2005.
- [6] E. Manoharan, N. Othman, R. Mohammad, S. Chelliapan, and S. Tobi, "Integrated approach as sustainable environmental technique for managing construction waste: A review," *Journal of Environmental Treatment Techniques*, vol. 8, pp. 560-566, 2020.
- [7] B. H. Diya'uddeen, W. M. A. W. Daud, and A. R. Abdul Aziz, "Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 89, pp. 95-105, 2011.

- [8] A. Gherib, M. Boufendi, A. Temime, and Y. Bedouh, "Applications of phytoremediation in wastewater treatment in Algeria," *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, pp. 23-37, 2016.
- [9] H. I. Mustapha, J. J. A. van Bruggen, and P. N. L. Lens, "Vertical subsurface flow constructed wetlands for polishing secondary Kaduna refinery wastewater in Nigeria," *Ecological Engineering*, vol. 84, pp. 588-595, 2015.
- [10] L. Nabzar, "Panorama 2011: Water in fuel production Oil production and refining," France2011.
- [11] A. Tayeb, M. Chellali, A. Hamou, and S. Debbah, "Impact of urban and industrial effluents on the coastal marine environment in Oran, Algeria," *Marine pollution bulletin*, vol. 98, pp. 281-288, 2015.
- [12] B. Salim, B. S. Ahmed, A. T. Driss, and R. Mohammed, "Assessment of petroleum hydrocarbon concentrations in intertidal surface sediments of Arzew gulf (West of Algeria)," *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 5, pp. 387-392, 2013.
- [13] F. Redouane and L. Mourad, "Determination of the sea waters quality of Arzew-Algeria Gulf," *J. Pollut. Eff. Control*, vol. 5, p. 1000188, 2017.
- [14] G. Otmanine, N. Bentahar, and M. Otmanine, "New upgrading options of heavy oil fractions from Algerian refineries," *Petroleum Science and Technology*, vol. 34, pp. 693-701, 2016.
- [15] L. E. Otts, *Water requirements of the petroleum refining industry*: US Government Printing Office, 1963.
- [16] F. Benyahia, M. Abdulkarim, A. Embaby, and M. Rao, "Refinery wastewater treatment: a true technological challenge," in *The Seventh Annual UAE University Research Conference. UAE University*, 2006.
- [17] M. Al Zarooni and W. Elshorbagy, "Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater," *Journal of hazardous materials*, vol. 136, pp. 398-405, 2006.
- [18] D. Aljuboury, P. Palaniandy, H. Abdul Aziz, and S. Feroz, "Treatment of petroleum wastewater by conventional and new technologies-A review," *Glob. Nest J*, vol. 19, pp. 439-452, 2017.
- [19] K. Ghezali, N. B. Tahar, G. Otmanine, and N. Guettaf, "Environmental Assessment and Compliance of Wastewater from Arzew Oil Refinery for Future Development and Reuse," *Journal of Environmental Treatment Techniques*, vol. 10, pp. 18-23, 2021.
- [20] A. CHERFAOUI, "Etude de traitement des eaux résiduaires de la raffinerie de pétrole d'Alger," in *International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management*, Tunis, 2002, pp. 847-856.
- [21] M. LAOUBI and M. BENSABAHA, "Etude de la qualité des eaux usées industrielles de rejet de la raffinerie RA1/K à la zone de SKIKDA," 2020, جامعة غرداية.
- [22] Z. Ismail and A. M. Beddri, "Potential of Water Hyacinth as a Removal Agent for Heavy Metals from Petroleum Refinery Effluents," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 199, pp. 57-65, 2009.
- [23] H. I. Mustapha, H. J. J. A. van Bruggen, and P. N. L. Lens, "Vertical subsurface flow constructed wetlands for the removal of petroleum contaminants from secondary refinery effluent at the Kaduna refining plant (Kaduna, Nigeria)," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, pp. 30451-30462, 2018.
- [24] S. T. Kumbhar, S. P. Patil, and H. D. Une, "Phytochemical analysis of Canna indica L. roots and rhizomes extract," *Biochemistry and Biophysics Reports*, vol. 16, pp. 50-55, 2018/12/01/ 2018.
- [25] O. Olawale, D. O. Raphael, C. O. Akinbile, and K. Ishuwa, "Comparison of heavy metal and nutrients removal in Canna indica and Oryza sativa L. based constructed wetlands

- for piggery effluent treatment in north-central Nigeria," *International Journal of Phytoremediation*, vol. 23, pp. 1382-1390, 2021/11/10 2021.
- [26] L. Cui, Y. Ouyang, Q. Lou, F. Yang, Y. Chen, W. Zhu, *et al.*, "Removal of nutrients from wastewater with *Canna indica* L. under different vertical-flow constructed wetland conditions," *Ecological Engineering*, vol. 36, pp. 1083-1088, 2010/08/01/ 2010.
- [27] P. Jamwal, A. V. Raj, L. Raveendran, S. Shirin, S. Connelly, J. Yeluripati, *et al.*, "Evaluating the performance of horizontal sub-surface flow constructed wetlands: A case study from southern India," *Ecological Engineering*, vol. 162, p. 106170, 2021.
- [28] G. Ebrahimzadeh Rajaei, H. Aghaie, K. Zare, and M. Aghaie, "Adsorption of Cu(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions onto fine powder of *Typha latifolia* L. root: kinetics and isotherm studies," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 39, pp. 3579-3594, 2013/10/01 2013.
- [29] Q. Yang, Z.-H. Chen, J.-G. Zhao, and B.-H. Gu, "Contaminant Removal of Domestic Wastewater by Constructed Wetlands: Effects of Plant Species," *Journal of Integrative Plant Biology*, vol. 49, pp. 437-446, 2007/04/01 2007.
- [30] M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, and F. Carrasco-Marin, "On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques," *Carbon*, vol. 37, pp. 1215-1221, 1999/01/01/ 1999.
- [31] P. Lorenz, L. Meier, and G. Kahr, "Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine," *Clays and clay minerals*, vol. 47, pp. 386-388, 1999.
- [32] G. W. Sears, "Determination of Specific Surface Area of Colloidal Silica by Titration with Sodium Hydroxide," *Analytical Chemistry*, vol. 28, pp. 1981-1983, 1956/12/01 1956.
- [33] A. Szatanik-Kloc, J. Szerement, and G. Józefaciuk, "The role of cell walls and pectins in cation exchange and surface area of plant roots," *Journal of Plant Physiology*, vol. 215, pp. 85-90, 2017/08/01/ 2017.
- [34] M. Iqbal, A. Saeed, and S. I. Zafar, "FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, pp. 161-171, 2009.
- [35] P. S. Kumar, S. Ramalingam, V. Sathyaselvabala, S. D. Kirupha, A. Murugesan, and S. Sivanesan, "Removal of cadmium(II) from aqueous solution by agricultural waste cashew nut shell," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 29, pp. 756-768, 2012/06/01 2012.

Chapitre V

**Etude de la capacité
d'adsorption des racines de la
plante Canna Indica pour
l'élimination des métaux
lourds des eaux industrielles
contaminées : concept de
phytoremédiation**

Chapitre V : Etude de la capacité d'adsorption des racines de la plante *Canna Indica* pour l'élimination des métaux lourds des eaux industrielles contaminées : concept de phytoremédiation

V.1. Introduction

Les métaux lourds existent dans les flux de rejets aqueux de nombreuses industries telles que la métallurgie, la fabrication de produits chimiques, le papier, le textile, le raffinage et la pétrochimie, l'industrie des engrais et des pesticides [1]. Les métaux lourds ont des effets cumulatifs et ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants provoquant diverses maladies et troubles [2]. En effet, les métaux lourds ne sont pas biodégradables et peuvent s'accumuler facilement dans les tissus vivants, et peuvent donc être facilement adsorbés dans le corps humain tout au long de la chaîne alimentaire. Un niveau excessif d'ions cadmium dans l'eau peut affecter les biosystèmes et constituer une menace pour les êtres humains. La toxicité du cadmium provoque divers types de cancers tels que les cancers du sein, du poumon, de la prostate, du nasopharynx, du pancréas et du rein [3]. Le zinc est nécessaire aux organismes vivants, cependant, il peut devenir toxique à des concentrations excessives dans les plans d'eau [4]. Sa consommation entraîne une déshydratation, des nausées, un déséquilibre électrolytique, des vomissements, des douleurs abdominales, des étourdissements, une insuffisance rénale aiguë, une déchirure musculaire et des lésions du parenchyme hépatique [5]. Ainsi, la pollution des plans d'eau par ces éléments est un grave problème environnemental, menaçant non seulement les écosystèmes aquatiques mais aussi les populations humaines par la contamination de l'eau potable et des cultures agricoles. Diverses procédures de traitement, telles que l'échange d'ions, la séparation électrochimique, l'oxydation chimique, la filtration sur membrane, la précipitation chimique et la coagulation sont disponibles pour l'élimination des métaux lourds dans les effluents et les eaux usées industrielles [6]. Cependant, ces techniques sont coûteuses et consommatrices d'énergie, ce qui limite leur application à grande échelle.

L'adsorption par divers matériaux est fréquemment étudiée comme méthode potentielle pour le traitement de l'eau et des effluents industriels [7, 8] . L'adsorption présente plusieurs avantages par rapport aux procédures de traitement conventionnelles, notamment de faibles coûts d'exploitation, des temps de réponse rapides, moins d'ajout de produits chimiques, aucune exigence nutritionnelle, la régénération du biosorbant et la récupération des métaux [9]. Récemment, diverses études ont étudié les performances de matériaux alternatifs tels que l'alginate, les sous-produits agricoles, le chitosane plutôt que le charbon actif comme adsorbant

alternatif à faible coût pour l'élimination des métaux lourds des systèmes d'eau et d'eaux usées. Les espèces végétales sont des biomatériaux efficaces et abordables pour le processus d'adsorption en raison de leur composition chimique unique [10]. Nous choisissons les racines comme étant les plus importants accumulateurs de métaux lourds et sont en contact direct avec les eaux polluées dans les filtres plantés.

Canna indica est une espèce végétale qui est très efficace pour éliminer les nutriments et les métaux lourds des eaux usées [11]. *Canna indica* présente un taux de croissance rapide et une production élevée de biomasse qui fournit un système racinaire profond fibreux et une surface pour la croissance du biofilm [12]. *Canna indica* agit également comme une bonne espèce pour l'accumulation de métaux lourds dans une étude de Subhashini et al. [13] ce qui la rend idéal pour la phytoremédiation [14]. Cette étude serait d'une grande importance pour évaluer le potentiel d'application des racines des plantes comme adsorbant afin d'éliminer des métaux toxiques à des niveaux acceptables pour l'environnement à un coût abordable.

L'objectif de ce chapitre est donc d'estimer la capacité de phytoépuration étudiée à la surface des racines de la plante *Canna Indica* pour l'élimination des métaux lourds apportés par les eaux industrielles. L'étude de cette capacité a été réalisée grâce à des expériences d'adsorption des métaux de Zn et de Cd par les racines de *Canna Indica*. La modélisation des cinétiques et isothermes d'adsorption expérimentales a permis la prédiction du potentiel du traitement des eaux industrielles au cours du passage à travers les filtres plantés.

V.2. Protocole expérimental et Méthodes

V.2.1. Préparation d'adsorbant et d'adsorbat

L'adsorbant utilisé dans cette étude est le système racinaire de la plante *Canna Indica*. La plante a été fournie par une pépinière, les racines ont été séparées des parties aériennes, correctement lavées à l'eau du robinet, puis à l'eau déionisée pour éliminer toutes les particules de sol. Les échantillons de racines ont été exposés à l'air libre jusqu'à déshydratation totale. Les échantillons séchés ont ensuite été broyés et stockés pour analyses ultérieures.

Les solutions mères de cations métalliques ont été préparées à partir de sulfate de cadmium anhydre (CdSO_4 , 99% Alfa Aesar, Allemagne) et de sulfate de zinc heptahydraté ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 99,7 %; VWR, Belgique). Les solides ont été dissous dans de l'eau déionisée pour obtenir des concentrations ioniques de $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Une dilution supplémentaire des solutions mères a été

effectuée avec de l'eau distillée afin d'obtenir les concentrations souhaitées pour les essais d'adsorption. La préparation des solutions mères et filles est détaillée dans l'Annexe AIV.

V.2.2. Expériences d'adsorption

Des expériences d'adsorption ont été réalisées en mode batch pour Zn^{2+} et Cd^{2+} sur les racines brutes de *Canna Indica* afin d'estimer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Ces expériences ont été réalisées en mélangeant 2 g de racines lavées et séchées de la plante étudiée avec un volume de 200 mL d'une solution de métaux lourds à 1 mg.L^{-1} . Les tubes ont été agités à l'aide d'un agitateur électronique (Heidolph RZR 2102) réglé à 250 rpm à température constante ($21 \pm 1^\circ\text{C}$), pendant 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300 et 360 min.

Les isothermes d'adsorption ont été évaluées pour le Zn et le Cd sous agitation constante à 250 rpm, les concentrations initiales en métal varient de 0,2 à 5 mg.L^{-1} . L'agitation a été maintenue pendant 7 h à température constante ($20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Après filtration, les teneurs en Zn et Cd ont été déterminées par ICP-MS (Agilent Technologies série 7500). Le principe de fonctionnement est détaillé dans l'Annexe AIV. Les concentrations résiduelles en ions ont alors été déterminées afin d'en déduire la quantité de polluant retenu par les racines de plante selon l'équation Eq.II.1 établi en chapitre II.

La Figure VI.1 illustre le montage expérimental adopté au cours de cette étude d'adsorption. Les isothermes d'adsorption expérimentales consistent à tracer la courbe d'évolution de la quantité de polluant retenu à l'équilibre (q_e en mg. ou en méq par gramme de racines) en fonction de la quantité résiduelle de ce même polluant à l'équilibre (C_e en mg. ou en méq. par litre de solution). Tandis que la courbe représentative de la cinétique d'adsorption est en fonction du temps.

L'analyse élémentaire de la surface des RCI a été déterminée avant et après le processus d'adsorption par un appareil MEB-EDX (TESCAN MIRA LMU).

V.2.3. Modélisation des cinétiques et isothermes d'adsorption

Afin de prédire le potentiel du traitement des eaux industrielles par les filtres plantés de *Canna indica*, objet de cette étude, trois modèles cinétiques et six modèles isothermes d'adsorption ont été utilisés afin de représenter au mieux les données expérimentales. Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire, dont les définitions et

expressions sont données dans le Tableau II.1 (Chapitre II), ont été utilisés pour évaluer la cinétique d'adsorption.

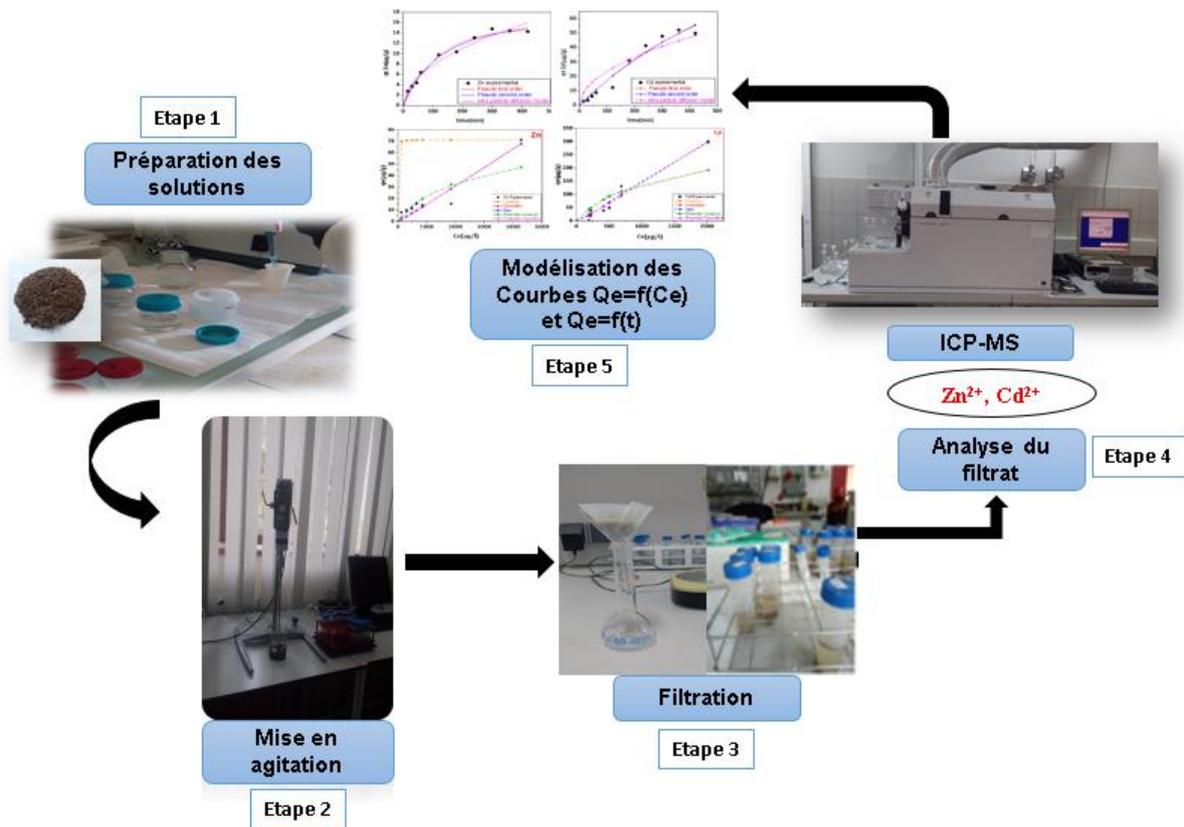


Figure V.1 : Montage expérimental pour la détermination des isothermes de rétention des polluants métalliques

La modélisation des isothermes expérimentales d'adsorption binaire a été effectuée. D'un côté, les modèles classiques de Langmuir, Freundlich, et Sips ont été appliqués pour estimer les paramètres de ces modèles d'adsorption unaire, les définitions et expressions sont données dans le Tableau II.2 (Chapitre II). Ces modèles permettent d'accéder aux mécanismes d'adsorption et prédire le devenir du polluant en fonction de la composition de la racine avec laquelle il est en contact. De l'autre, les modèles d'adsorption binaire de Langmuir élargie, Freundlich élargie et Sips élargie sont appliqués. Les paramètres des modèles binaires sont évalués sur la base des paramètres des modèles unaires. La régression non linéaire a été adoptée pour minimiser les erreurs entre les données expérimentales et modélisées. L'expression du coefficient de régression est donnée dans le Chapitre II.

V.3. Résultats et discussion

V.3.1. Les cinétiques d'adsorption

Les modèles cinétiques d'adsorption des contaminants métalliques (Cd^{2+} et Zn^{2+}) sont illustrés dans les Figures V.2 ci-dessous, les marqueurs étant expérimentaux et les courbes représentant les modèles. Les trois modèles cités plus haut (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire) ont été testés.

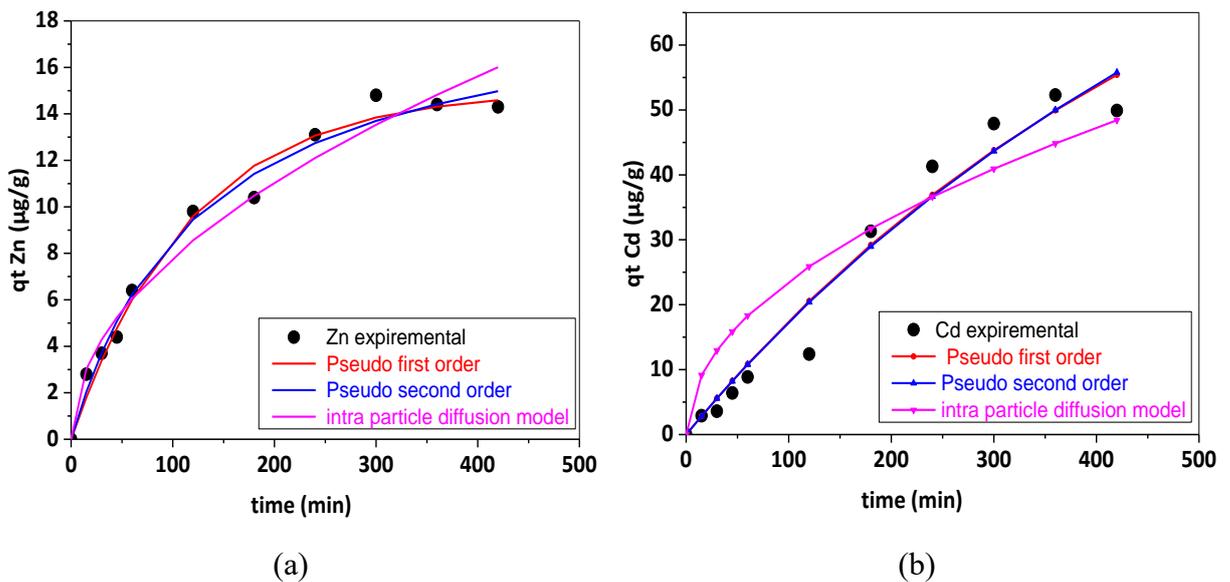


Figure V.2 : Modélisation cinétique de l'adsorption des ions de Zn(II) (a) et de Cd(II) (b) ($C_0=1 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=2 \text{ g}$, pH naturel, température ambiante).

La quantité adsorbée q_t ($\mu\text{g.g}^{-1}$) a augmenté progressivement avec le temps de contact pour les deux ions métalliques et s'est approchée de l'équilibre en près de 300 min dans l'ensemble donné de conditions expérimentales. L'efficacité maximale de sorption a été atteinte à 350 min. Les courbes de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour Cd sont superposées. Une sorption rapide s'est produite au cours des 2 premières heures (environ 60 % de la sorption finale s'est produite). Le taux d'adsorption sur la couche de surface était initialement élevé, mais il a diminué à mesure que les sites étaient remplis d'ions métalliques. Les ions métalliques sont transportés de la phase liquide à l'interface adsorbant-adsorbat. Au fur et à mesure que la période de contact augmente, la cinétique des interactions est susceptible d'être influencée par des mécanismes de vitesse distincts [15]. Les données expérimentales ont été ajustées à l'aide des modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et de diffusion intraparticulaire avec un format non linéaire. Ces modèles cinétiques ont été évalués en analysant la différence entre

les données expérimentales et les valeurs prédites du modèle, décrites en termes de coefficient de corrélation (R^2). Les paramètres ajustés ont été résumés dans le tableau V.1. Le pseudo premier ordre, le pseudo second ordre et la diffusion intraparticulaire sont bien ajustés avec un coefficient de régression supérieur à 0,96. Dans la littérature, le pseudo premier ordre convient à la première étape du processus d'adsorption lorsque le nombre de sites inoccupés est principalement constant avec une faible couverture des sites d'adsorption. D'autres ions en solution peuvent occuper de nombreux sites, puis le processus d'adsorption suit le modèle du pseudo second ordre.

Le tableau V.1 montre que le pseudo second ordre fournit le meilleur R^2 , égale à 97,81% pour Cd et $R^2 = 98,61\%$ pour Zn. Les valeurs théoriques de q_t et calculées à l'aide du modèle de pseudo-second ordre sont très proches de celles déterminées expérimentalement, ce qui montre que la capacité maximale d'adsorption estimée à partir du pseudo second ordre concorde mieux avec la capacité expérimentale. Rajaei [16] a également trouvé que le modèle cinétique de pseudo-second ordre était en bon accord avec l'ensemble des données expérimentales par rapport aux autres modèles étudiés dans son étude d'adsorption des ions Cu(II) et Zn(II) à partir de solutions sur poudre fine de racine de *Typha latifolia* L.

Le modèle de diffusion intra-particule est fréquemment appliqué pour décrire la cinétique d'adsorption linéairement ou en plusieurs étapes. La première étape représente une adsorption sur la surface externe (adsorption instantanée). La deuxième étape est l'adsorption progressive et est contrôlée par la diffusion intraparticulaire. La troisième étape est l'équilibre lorsque la quantité adsorbée est égale à la capacité maximale d'adsorption [17].

Le modèle de diffusion intra-particule avait un coefficient de 0,97 et 0,91 pour Zn et Cd respectivement. Les deux tracés (q_t en fonction de $t^{1/2}$) (Annexe AIV) ont donné une courbe linéaire et passent par l'origine, ce qui indique que la diffusion intraparticulaire est une étape de contrôle. Lorsque les courbes ne passent pas par l'origine, cela indique un certain degré de contrôle de la couche limite et cela montre en outre que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape de contrôle de la vitesse, mais que d'autres processus peuvent également contrôler la vitesse d'adsorption.

Il est intéressant de noter que l'équation représentative du modèle de diffusion intra particulaire ($q_t = K_{ip}\sqrt{t} + C_{ip}$), tient compte d'une constante C_{ip} qui est en relation avec l'épaisseur de la couche limite solution/solide. En effet, le tableau V.1 montre que les valeurs de C_{ip} sont proches de zéro, ce qui correspond à l'absence de couche limite. Par conséquent, la diffusion du film

pourrait être ignorée en raison de l'absence ou de la moindre épaisseur et ainsi la diffusion intraparticulaire ne constitue pas, de ce fait, un obstacle à l'adsorption.

En général, l'équilibre de Zn et Cd a été réalisé lentement car les solutions mixtes ont besoin de plus de temps pour atteindre l'équilibre [18], ce qui était le même résultat qu'avec les modèles de pseudo-premier et second ordre. Comme le Zn(II) présente une taille ionique (0,74 Å par rapport à 0,83 Å pour le Cd) et un poids moléculaire plus faibles que le Cd(II), cela explique le transport plus rapide dans le temps d'adsorption initial qui est clairement observé dans les différentes figures de courbes cinétiques.

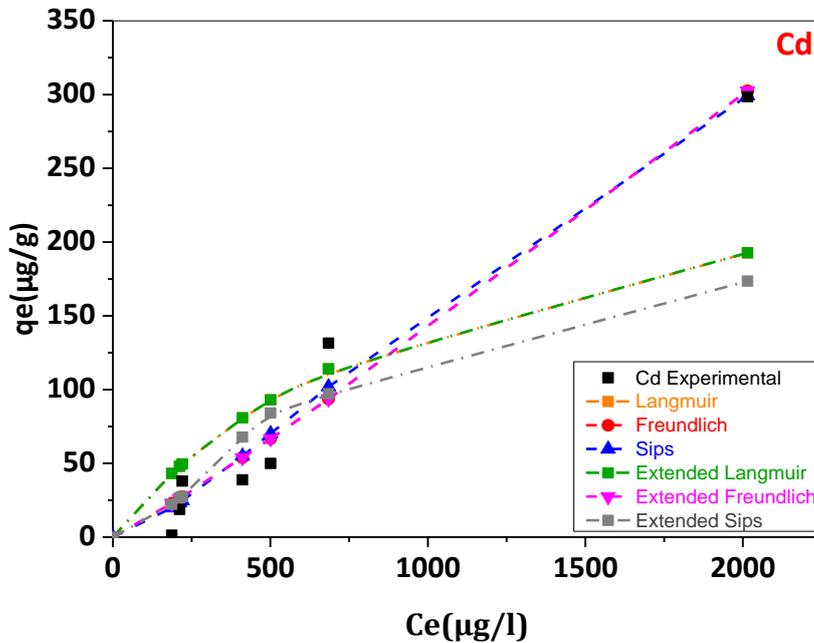
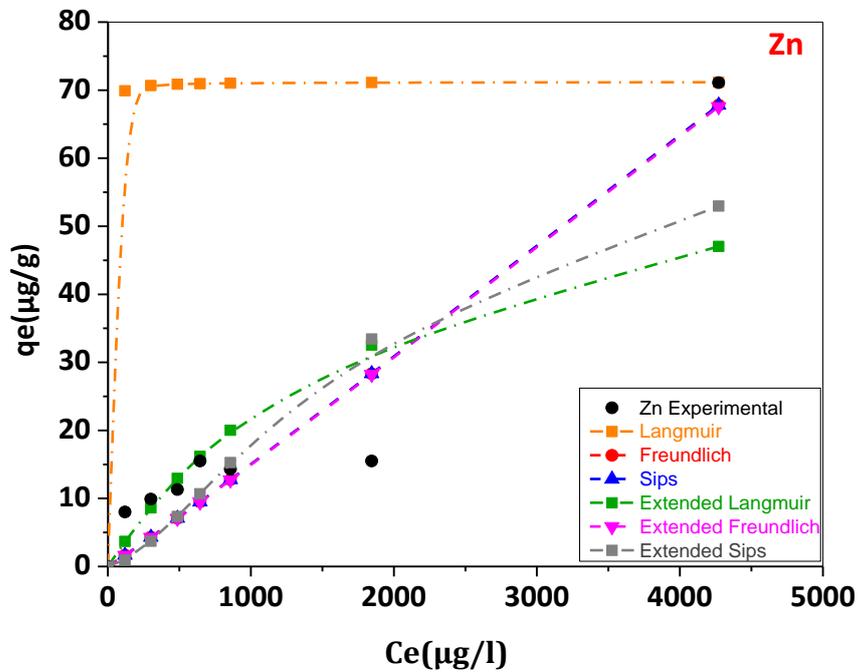
Tableau V.1 : Paramètres cinétiques d'adsorption du Zn(II) et du Cd(II) sur les racines de *C. indica* (pH= 7,3, T=21,4°C, 250 rpm, C₀= 1 mg L⁻¹)

Métal	modèle cinétique	Coefficients des modèles	R ²
Zn	Pseudo premier ordre	q _e = 15.01 µg/g k ₁ = 0.009 min ⁻¹	0.9856
	Pseudo second ordre	q _e = 19.54 µg/g k ₂ = 0.0004 g µg ⁻¹ min ⁻¹	0.9861
	Diffusion intraparticulaire	k _{ip} = 0.78 µg g ⁻¹ min ^{-1/2} C _{ip} = 0.002 µg g ⁻¹	0.9701
Cd	Pseudo premier ordre	q _e = 100.53 µg/g k ₁ = 0.002 min ⁻¹	0.9632
	Pseudo second ordre	q _e = 182.73 µg/g k ₂ = 5.72 10 ⁻⁶ g µg ⁻¹ min ⁻¹	0.9781
	Diffusion intraparticulaire	k _{ip} = 2.36 µg g ⁻¹ min ^{-1/2} C _{ip} = 0.0 µg g ⁻¹	0.9109

V.3.2. Les isothermes d'adsorption

Le système d'adsorption peut être conçu par des isothermes d'adsorption communément appelées isothermes d'équilibre pour décrire la capacité des racines de *C. Indica* à absorber les ions métalliques. Ils représentent la quantité de soluté adsorbé par unité de poids de sorbant. Dans cette étude, trois modèles classiques ; Langmuir, Freundlich, Sips, plus leur homologues élargi ont été testés pour s'adapter correctement aux données expérimentales. La sorption a été réalisée en utilisant des modèles d'adsorption non linéaires en faisant varier la concentration

initiale de 200 à 5000 $\mu\text{g/L}$. Les figures V.3 (a) et (b) montrent le tracé de q_e en fonction de C_e pour les isothermes d'adsorption du système de zinc et de cadmium adsorbé sur les racines examinées. Les points marqueurs étant expérimentaux et les courbes représentant les modèles. Les paramètres ajustés correspondants sont donnés dans le tableau V.2.



Figures V.3 : Isothermes d'adsorption expérimentales et modélisées des ions de zinc (a) et cadmium (b) sur RCI

Selon C.H. Giles [19], la forme d'une isotherme peut donner d'intéressantes informations sur le mécanisme d'adsorption. Il classe ainsi les isothermes en quatre groupes principaux (S, L, H et C) selon la pente de la courbe à l'origine, chaque groupe étant subdivisé en sous-groupes (1, 2, 3 et 4) selon l'évolution de cette pente en fonction de la concentration en soluté (voir figure II.2, chapitre II). Étant donné que les points de données des modèles de Freundlich, Sips et Freundlich élargi sont répartis autour de la ligne 45° (Fig.V.3), cela suggère que ces modèles d'isothermes pourraient refléter les données d'adsorption expérimentales pour les systèmes binaires avec des degrés variables.

Ainsi, les courbes Zn (II) et Cd (II) sont classées selon Giles dans le groupe des isothermes en forme de "S" ou de type VI avec plusieurs points d'inflexion, indiquant la présence de différents sites potentiels de sorption et d'adsorbats multicouches par étapes. Ceci suggère que, plus le nombre de sites occupés augmente, plus la probabilité de trouver un site approprié à l'adsorption augmente. Giles [19] appelle ce type d'adsorption : «adsorption coopérative».

L'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose une adsorption monocouche sur un nombre fixe de sites localisés définis, identiques et équivalents ; l'énergie d'adsorption est constante sur tous les sites et aucune interaction entre les espèces adsorbées [20]. De plus, les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être décrites par un facteur de séparation, R_L défini par l'équation : $R_L = \frac{1}{1+K_L C_0}$ utilisée pour prédire la forme de l'isotherme comme étant soit défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) ou irréversible ($R_L = 0$). D'après les données du tableau V.2, les valeurs R_L pour les ions Zn (II) et Cd (II) sont respectivement de 0,011 et 0,847, ce qui indique que le processus d'adsorption est favorable. La capacité d'adsorption maximale de la monocouche s'est avérée être de 71,20 et 298,6 $\mu\text{g/g}$ pour le Zn et le Cd respectivement, cela indique que la quantité maximale d'ions Cd (II) formant une monocouche complète à la surface du RCI était supérieure à celle du Zn (II).

Les valeurs des coefficients de régression non linéaire évaluées pour le modèle de Langmuir (tableau V.2) montrent que l'isotherme expérimentale ne peut pas être corrélée avec le modèle de Langmuir pour un système binaire. En fait, les coefficients de corrélation de ce modèle atteignent 0,98 pour le zinc, mais n'atteignent que 0,57 pour le cadmium. La raison pour laquelle les données expérimentales ne correspondaient pas à l'isotherme de Langmuir pour les deux ions simultanément est que l'adsorption des ions Zn, se produisant au niveau des sites de liaison à la surface du biomatériau, était considérée comme une couverture monocouche. Cela suggère

que les sites de surface du bioadsorbant RCI sont hétérogènes et que certains sites peuvent être spécifiques à certains métaux.

Le modèle de Freundlich peut être appliqué à l'adsorption multicouche, sur la surface hétérogène et que l'énergie de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation du site [20]. La valeur du paramètre d'intensité $1/n$ est telle que lorsque $n = 1$ l'adsorption est linéaire, les sites sont homogènes et sans interaction entre les molécules adsorbées. Lorsque $1/n < 1$; l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. A l'inverse, si $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [21]. En utilisant l'équation de Freundlich non linéaire (tableau II.2, section 4.2, chapitre II), les résultats ont montré que : $1/n = 0,96$ pour Zn et $1/n = 0,92$ pour Cd. Cela indique que les deux ions métalliques sont favorablement sorbés par les RCI. Le modèle présente un ajustement acceptable avec des coefficients de corrélation de 0,92 pour Zn et 0,96 pour Cd. Ceci suggère que le modèle de Freundlich était capable de décrire la relation entre la quantité d'ions métalliques adsorbés par la biomasse et sa concentration à l'équilibre dans la solution. Ce modèle prend en charge les images MEB de la figure IV.4 (chapitre IV), qui montrent clairement l'hétérogénéité de la structure racinaire. Néanmoins, les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) ne sont pas assez élevées et peuvent être optimisées, ce qui implique que le modèle est utilisé pour un système à un seul composant et n'est pas appliqué au système à plusieurs composants. En conséquence, les modèles isothermes à un seul composant sont transformés en systèmes à plusieurs composants, qui sont explorés plus loin. Fawzy et al. [9] ont étudié l'efficacité de biosorption des ions Cd(II) d'une solution aqueuse sur la biomasse de *Typha domingensis* et ont découvert que l'adsorption de Cd(II) était bien décrite avec les deux isothermes de Langmuir et Freundlich

L'isotherme de Sips est une combinaison de modèles de Langmuir et de Freundlich prédisant des surfaces hétérogènes et non uniformes sur un système d'adsorption. Le modèle Sips est ajusté raisonnablement bien aux données d'adsorption binaires de Cd(II) et Zn(II) sur les RCI, avec des coefficients de régression de 0,92 pour Zn(II) et 0,97 pour Cd(II) (Tableau V.2). Le modèle Sips présente à la fois une adsorption sur des sites hétérogènes, comme c'est le cas pour le modèle de Freundlich et une adsorption quantitativement limitée, comme c'est le cas pour le modèle de Langmuir.

Comme les métaux lourds sont souvent présents simultanément dans les eaux usées, il est possible qu'il y ait compétition entre eux. Les modèles multi composant qui ont été utilisés pour lisser les isothermes expérimentales sont : Langmuir élargi, Freundlich élargi et Sips élargi.

L'isotherme multiparamétrique de Langmuir élargi suppose qu'il existe une similarité entre tous les sites actifs présents sur la surface de l'adsorbant, et qu'il existe une concurrence égale entre les espèces présentes dans le milieu pour les mêmes sites actifs [22]. Les valeurs des constantes d'isotherme d'adsorption à deux composants sont présentées dans le tableau V.2. Le coefficient de corrélation R^2 indique que l'isotherme de Langmuir élargi ne peut pas s'adapter de manière adéquate aux données expérimentales et montre un mauvais ajustement aux données expérimentales. Ce résultat peut s'expliquer en rappelant que les modèles de Langmuir reposent sur l'hypothèse que les sites de liaison doivent être répartis de manière homogène sur la surface de l'adsorbant ainsi il n'y a pas d'interaction ou d'interaction compétitive entre les molécules adsorbées [23].

L'isotherme multiparamétrique de Freundlich élargi peut être appliqué dans des systèmes non idéaux et un meilleur ajustement de ce modèle dépend de l'hétérogénéité des surfaces adsorbantes permettant divers types d'interactions avec les espèces existantes dans la solution.

Le modèle de Freundlich a été élargi pour décrire la sorption dans un système à deux composants et compenser le manque de modèles à un seul composant. Trois paramètres d'ajustement supplémentaires liés aux interactions multi composants sont nécessaires. Les constantes résultant du calcul MS Excel sont présentées dans le tableau V.2. Les résultats montrent une certaine amélioration de R^2 du modèle de Freundlich élargi par rapport au modèle classique et prouvent que l'isotherme de Freundlich élargi décrit adéquatement l'adsorption du métal cationique sur les racines des plantes avec d'excellents coefficients de corrélation atteignant 0,99 et 0,97 pour Zn et Cd respectivement. Ce modèle décrit une adsorption sur des surfaces hétérogènes confirmée par le MEB, qui sont caractéristique des isothermes d'adsorption correctement ajustées au modèle d'adsorption de Freundlich. Srivastava et al. [24] ont appliqué divers modèles d'isothermes multi-composants pour étudier le meilleur modèle d'ajustement pour l'adsorption de Cd (II) et de Zn (II) par la balle de riz à partir d'une solution aqueuse binaire et a constaté que le modèle Freundlich élargi était le modèle le mieux ajusté pour les données expérimentales examinées par rapport aux autres modèles étudiés, y compris Langmuir élargi.

Le modèle de Sips élargi, bien que, dans sa forme simple, donne un bon ajustement des isothermes de soluté unique des ions Zn^{2+} et Cd^{2+} , ne parvient pas à prédire l'isotherme d'adsorption binaire. Cela confirme que les paramètres d'adsorption d'un seul composant de Sips peut être utilisé efficacement pour la prédiction des performances d'adsorption de matériaux dans des solutions d'ions métalliques binaires [25].

Tableau V.2 : Les paramètres de modélisation des isothermes pour l'adsorption de Zn et Cd

Modèle isotherme	Paramètres	Zinc	Cadmium
Langmuir	K_L	0.44	0.0009
	q_{max} (µg/g)	71.20	298.6
	R²	0.98	0.57
Freundlich	K_F	0.01	0.07
	1/n_F	0.96	0.92
	R²	0.92	0.96
Sips	K_s	0.01	0.02
	n_s	1.04	1.35
	R²	0.92	0.97
Langmuir élargi	R²	0.64	0.57
Freundlich élargi	x_i	0.13	2.69
	y_i	0.01	4.27
	z_i	0.01	0.1
	R²	0.99	0.97
Sips élargi	β_S	1.54	1.76
	R²	0.76	0.54

Les valeurs des coefficients de régression non linéaire évaluées pour tous les modèles montrent que ceux de Freundlich, Sips et Freundlich élargi sont les plus aptes à décrire les isothermes expérimentales des deux polluants, bien que l'ajustement pour le modèle de Freundlich élargi soit meilleur puisqu'il présente un bon accord avec les données expérimentales.

Il est évident que la modification de l'équation de Freundlich donnée par le modèle de Freundlich élargi prend raisonnablement bien en compte les effets interactifs des ions métalliques individuels les uns avec les autres. Par conséquent, l'adsorption binaire des ions métalliques sur le RCI peut être représentée de manière satisfaisante et adéquate par le modèle de Freundlich élargi.

Les sites actifs avec le potentiel d'adsorption le plus élevé sont préférentiellement occupés par le composé le plus affiné, restant moins de sites d'adsorption avec des potentiels d'adsorption disponibles pour les molécules les moins favorisées. Ainsi, la présence d'une molécule modifie le champ énergétique dans les sites actifs pour un autre micropolluant, provoquant l'effet de compétition qui tourne à l'avantage de l'ion ayant le plus grand rayon ionique ; les deux cations ayant la même valence.

En général, le cation Zn a une capacité d'adsorption inférieure à celle du Cd. Un tel comportement peut s'expliquer par la taille ionique inférieure du zinc ainsi que par la

distribution de la taille des pores de l'adsorbant, qui sont des facteurs pertinents influençant le processus d'adsorption. Par conséquent, les tailles ioniques des micro-contaminants couplées à la distribution de taille et à la forme des micropores jouent un rôle important dans leur sorption par les racines. De même pour l'électronégativité qui, pour le cadmium (1.69) est plus élevée que celle du zinc (1.65). Pour les mécanismes d'adsorption de type électrostatique, l'électronégativité de l'adsorbat peut constituer un paramètre significatif pour expliquer son affinité pour les biomatériaux.

V.3.3. Mécanismes d'adsorption

Proposer un mécanisme de sorption des ions métalliques de Cd et Zn sur les RCI, repose sur les résultats précédents basés sur les paramètres de caractérisation les plus fondamentaux évoqués dans le chapitre IV ; le pH de la solution, le pH_{PZC} et les fonctions de surface du RCI. Le pH_{PZC} a été trouvé égal à 6,8 (tableau IV.4). C'est-à-dire que pour des valeurs de pH supérieures à 6,8, la surface totale du RCI est chargée négativement ce qui explique la fixation du Zn^{2+} et du Cd^{2+} sur les sites de l'adsorbant par interactions électrostatiques. De plus, des groupes carbonyl-oxygène sont également détectés dans la caractérisation de la plante (analyse FTIR (figure. IV.3) et EDX (tableau IV.5)), donnant un caractère polaire capable d'adsorber des composés polaires tels que des cations, résultant en une interaction électrostatique entre des ions chargés positivement Zn^{2+} et du Cd^{2+} et des groupes chargés négativement dans la plante par la formation de la liaison ionique.

D'autre part, d'après les résultats de cinétique et isothermes, on peut affirmer que le type d'adsorption tend à l'adsorption chimique. Pour une confirmation supplémentaire de l'implication du mécanisme d'échange ionique déjà évoqué au chapitre IV dans la capacité d'échange cationique (CEC), une analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été effectuée. Le tableau V.3 montre l'analyse EDX quantitative typique pour les RCI, avant et après adsorption du Cd(II) et du Zn(II).

L'analyse de la distribution élémentaire a révélé que la surface des racines est recouverte de cadmium ainsi que de zinc. Dans le cas des racines non chargées, aucun cadmium et zinc n'a été trouvé à la surface. Comme le montre le tableau V.3, la microanalyse EDX confirme qu'il y a une augmentation de la quantité d'ions de métaux lourds dans les échantillons après adsorption des composants binaires. Dans l'ensemble, les teneurs relatives en Cd^{2+} et Zn^{2+} étaient de 0,01 % chacune, et ces valeurs ont augmenté à 0,55 % et 0,88 % après l'adsorption.

Tableau V.3 : Résultats de la microanalyse des RCI avant et après adsorption (% massique)

Eléments	RCI brut	RCI Epuisé
Cd	0.01	0.55
C	58.49	49.98
Cl	1	0.01
F	1.44	0.89
Mg	0.83	0.2
N	7.02	6.13
O	23.75	34.14
K	4.6	0.85
Si	0.69	0.04
Na	1.54	0.09
S	0.17	0.01
Zn	0.01	0.88

Selon Luo [23], l'azote est lié au groupe imino ($-NH-$), probablement parce qu'un atome N partage sa seule paire d'électrons avec des ions de métaux lourds pour former une liaison. On observe également que les pourcentages de Na^+ , K^+ et Mg^{2+} sont faiblement détectés dans le spectre des racines chargées après adsorption. Ce phénomène intéressant est dû au fait que les ions Zn^{2+} ou Cd^{2+} remplacent les ions cationiques de la RCI. De ce résultat, nous avons déduit que pendant le processus d'adsorption, les ions zinc et cadmium étaient adsorbés à la surface des racines. Ces résultats de l'analyse EDX indiquent l'implication du mécanisme d'échange ionique pour l'enlèvement des ions métalliques de la solution aqueuse par les racines des plantes. En effet, l'échange se produit entre les ions métalliques de la solution et un autre ion de la biomasse indiquant que l'échange d'ions, à la fois en surface et à l'intérieur de la biomasse, joue un rôle important lors du processus de biosorption.

Cette chimisorption, par échange ionique, a ensuite été confirmée par des études de cinétique et d'équilibre.

Les résultats de l'expérience cinétique indiquent que le processus d'adsorption est de pseudo-second ordre et que l'adsorption peut également être contrôlée par diffusion intraparticulaire, indiquant que le processus d'adsorption est principalement associé à la chimisorption en tant

que mécanisme de contrôle de la vitesse, impliquant des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat [26].

Des études antérieures évaluant les isothermes d'adsorption des métaux lourds sur divers adsorbants dans différentes conditions de fonctionnement ont rapporté que les paramètres d'isotherme diffèrent largement dans leurs valeurs pour divers adsorbants. En effet, il existe des effets d'interactions possibles entre plusieurs espèces dans la solution et notamment des interactions potentielles sur la surface en fonction du mécanisme d'adsorption. Les facteurs qui affectent la préférence de sorption d'un adsorbant pour différents types d'adsorbats peuvent être liés aux [24]:

- Caractéristiques des sites de liaison (groupes fonctionnels, structure, propriétés de surface, etc.) ;
- propriétés des adsorbats (concentration, taille ionique, poids ionique, charge ionique, structure moléculaire, nature ionique ou potentiel redox standard, etc.)
- et la chimie de la solution (ex. pH, force ionique, etc.).

V.4. Conclusion

Ce chapitre a présenté les résultats de l'étude de l'élimination potentielle des ions Zn^{2+} et Cd^{2+} par adsorption sur les racines de *Canna Indica* (RCI) à partir d'une solution aqueuse.

Dans cette étude, le modèle de Freundlich élargi a montré le meilleur ajustement qui a simulé les données expérimentales d'adsorption avec une très bonne précision, indiquant les propriétés texturales hétérogènes du bioadsorbant RCI. La chimisorption contrôle principalement l'ensemble du processus d'adsorption, mais la physisorption montre également une contribution particulière.

Les cations métalliques, dont le mécanisme de rétention principal est l'échange cationique, présentent deux formes d'isotherme avec affinité différentes qui s'expliquent par leurs différences de taille ($0,74 \text{ \AA}$ pour le zinc et à $0,83 \text{ \AA}$ pour le Cadmium) et d'électronégativité (1,65 pour le zinc et à 1,69 pour le Cadmium). Ces caractéristiques expliquent l'affinité du Cd, relativement au Zn, pour les surfaces échangeuses des racines de la plante étudiée dans la solution binaire des métaux, montrant l'effet concurrentiel pour les sites d'adsorption disponibles.

En général, la biomasse de *C. indica* est un matériau prometteur à utiliser comme sorbant de métaux lourds présentant une capacité d'adsorption élevée pour les métaux divalents et un comportement prévisible dans les alimentations complexes en eaux usées.

V.5. REFERENCES

- [1] F. S. A. Khan, N. M. Mubarak, Y. H. Tan, M. Khalid, R. R. Karri, R. Walvekar, *et al.*, "A comprehensive review on magnetic carbon nanotubes and carbon nanotube-based buckypaper for removal of heavy metals and dyes," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 413, p. 125375, 2021.
- [2] S. Mishra, R. N. Bharagava, N. More, A. Yadav, S. Zainith, S. Mani, *et al.*, "Heavy Metal Contamination: An Alarming Threat to Environment and Human Health," in *Environmental Biotechnology: For Sustainable Future*, R. C. Sobti, N. K. Arora, and R. Kothari, Eds., ed Singapore: Springer Singapore, 2019, pp. 103-125.
- [3] G. Genchi, M. S. Sinicropi, G. Lauria, A. Carocci, and A. Catalano, "The Effects of Cadmium Toxicity," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 17, 2020.
- [4] H. I. Mustapha, J. J. A. van Bruggen, and P. N. L. Lens, "Fate of heavy metals in vertical subsurface flow constructed wetlands treating secondary treated petroleum refinery wastewater in Kaduna, Nigeria," *International Journal of Phytoremediation*, vol. 20, pp. 44-53, 2017.
- [5] M. Girdhar, Z. Tabassum, K. Singh, and A. Mohan, "A Review on the Resistance and Accumulation of Heavy Metals by Different Microbial Strains," *Biodegradation Technology of Organic and Inorganic Pollutants*, p. 219, 2022.
- [6] R. Shrestha, S. Ban, S. Devkota, S. Sharma, R. Joshi, A. P. Tiwari, *et al.*, "Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, p. 105688, 2021.
- [7] S. Velusamy, A. Roy, S. Sundaram, and T. Kumar Mallick, "A Review on Heavy Metal Ions and Containing Dyes Removal Through Graphene Oxide-Based Adsorption Strategies for Textile Wastewater Treatment," *The Chemical Record*, vol. 21, pp. 1570-1610, 2021.
- [8] J.-P. Simonin, "On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics," *Chemical Engineering Journal*, vol. 300, pp. 254-263, 2016.
- [9] M. Fawzy, M. Nasr, S. Adel, H. Nagy, and S. Helmi, "Environmental approach and artificial intelligence for Ni(II) and Cd(II) biosorption from aqueous solution using *Typha domingensis* biomass," *Ecological Engineering*, vol. 95, pp. 743-752, 2016.
- [10] M. Iqbal, A. Saeed, and S. I. Zafar, "FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, pp. 161-171, 2009.
- [11] K. Ghezali, N. Bentahar, N. Barsan, V. Nedeff, and E. Moşneguţu, "Potential of *Canna indica* in Vertical Flow Constructed Wetlands for Heavy Metals and Nitrogen Removal from Algiers Refinery Wastewater," *Sustainability*, vol. 14, p. 4394, 2022.
- [12] P. Jamwal, A. V. Raj, L. Raveendran, S. Shirin, S. Connelly, J. Yeluripati, *et al.*, "Evaluating the performance of horizontal sub-surface flow constructed wetlands: A case study from southern India," *Ecological Engineering*, vol. 162, p. 106170, 2021.

- [13] V. Subhashini, C. Rani, D. Harika, and A. Swamy, "Phytoremediation of heavy metal contaminated Soils using canna indica L," *International Journal of Applied Biosciences*, vol. 1, pp. 09-13, 2013.
- [14] B. Nedjimi, "Phytoremediation: a sustainable environmental technology for heavy metals decontamination," *SN Applied Sciences*, vol. 3, p. 286, 2021.
- [15] S. Sen Gupta and K. G. Bhattacharyya, "Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium," *Journal of Environmental Management*, vol. 87, pp. 46-58, 2008.
- [16] G. Ebrahimzadeh Rajaei, H. Aghaie, K. Zare, and M. Aghaie, "Adsorption of Cu(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions onto fine powder of Typha latifolia L. root: kinetics and isotherm studies," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 39, pp. 3579-3594, 2013/10/01 2013.
- [17] M. Abdelwaheb, "Pollution des nappes phréatiques : Etude de l'adsorption des contaminants par les sols," Thèse de doctorat, Université de Monastir, 2020.
- [18] B. An, "Cu(II) and As(V) Adsorption Kinetic Characteristic of the Multifunctional Amino Groups in Chitosan," *Processes*, vol. 8, p. 1194, 2020.
- [19] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 47, pp. 755-765, 1974.
- [20] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, pp. 2-10, 2010.
- [21] N. Dhouibi, H. Binous, H. Dhaouadi, and S. Dridi-Dhaouadi, "Hydrodistillation residues of Centaurea nicaeensis plant for copper and zinc ions removal: Novel concept for waste re-use," *Journal of Cleaner Production*, vol. 261, p. 121106, 2020.
- [22] M. A. Al-Ghouti and D. A. Da'ana, "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 393, p. 122383, 2020.
- [23] X. Luo, Z. Zhang, P. Zhou, Y. Liu, G. Ma, and Z. Lei, "Synergic adsorption of acid blue 80 and heavy metal ions (Cu²⁺/Ni²⁺) onto activated carbon and its mechanisms," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 27, pp. 164-174, 2015.
- [24] V. C. Srivastava, I. D. Mall, and I. M. Mishra, "Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 312, pp. 172-184, 2008.
- [25] S. K. Papageorgiou, F. K. Katsaros, E. P. Kouvelos, and N. K. Kanellopoulos, "Prediction of binary adsorption isotherms of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ on calcium alginate beads from single adsorption data," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, pp. 1347-1354, 2009.
- [26] A. S. ALzaydien, "Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordanian Tripoli," *American Journal of Applied Sciences*, vol. 6, p. 1047, 2009.

Chapitre VI

**Les filtres plantés de Canna
Indica (FPC) à flux vertical
pour l'épuration des eaux
résiduaires industrielles de
la Raffinerie d'Alger,
Algérie**

Chapitre VI : Les filtres plantés de *Canna Indica* (FPC) à flux vertical pour l'épuration des eaux résiduaires industrielles de la Raffinerie d'Alger, Algérie.

VI.1. Introduction

Ces dernières années, les chercheurs et les écologues ont montré un intérêt accru pour le traitement des eaux usées, en particulier dans les activités industrielles qui libèrent des polluants tels que les métaux et les composés organiques [1, 2]. La présence de ces contaminants toxiques provenant des rejets industriels dans l'eau peut réduire le rendement des cultures et la croissance des plantes, et peut également être nocive pour les organismes aquatiques [3, 4]. Les raffineries de pétrole nécessitent de grandes quantités d'eau. La quantité et les propriétés des eaux résiduaires produites dépendent de la configuration des procédés [5]. Les complexes pétrochimiques et les raffineries génèrent des eaux usées polluées contenant des matières organiques et inorganiques, en particulier des hydrocarbures et des métaux lourds tels que le cuivre (Cu), le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le fer (Fe), le zinc (Zn), le nickel (Ni), l'aluminium (Al), le baryum (Ba) et le molybdène (Mo) [6, 7]. Cependant, la plupart des stations d'épuration conventionnelles sont difficiles, coûteuses et loin de leurs performances optimales [8].

Les filtres plantés (FP) ont été bien testés, à des degrés divers, comme une alternative intéressante pour différents types d'eaux usées industrielles [9, 10]. Ces dernières sont généralement traitées par des procédés de traitement physiques, chimiques et biologiques. Les FP sont très efficaces dans la biosorption des métaux lourds dans les eaux usées industrielles [11-13]. De plus, ils peuvent induire une dégradation aérobie des micro-organismes et stimuler les bactéries nitrifiantes [4, 14]. Les filtres plantés ne nécessitent pas d'apport d'énergie ; ainsi, leurs coûts d'exploitation et de maintenance sont nettement inférieurs à ceux des systèmes de traitement conventionnels [15]. De plus, le FP permet le recyclage de plus de 60% de l'eau entrante pour d'autres usages, notamment l'irrigation [16]. Les données de plusieurs études suggèrent que les filtres plantés à flux vertical (FPFV) conviennent à différents types d'eaux usées, y compris les effluents de raffinerie [17-20]. Généralement, les FP à flux vertical sous-surfacique exigent un pompage intermittent des eaux polluées, nécessitent moins de terrain et sont très efficaces pour éliminer les matières organiques et les solides en suspension [21, 22]. De nombreux facteurs tels que les matériaux du substrat, les espèces de macrophytes, les interactions des micro-organismes dans les FP [23, 24]; le temps de

rétenion hydraulique et la hauteur d'eau [25] peuvent affecter le processus de dépollution des effluents pollués.

Typha latifolia et *Phragmites australis* sont des plantes émergentes hyper-accumulatrices bien connues [26] qui s'adaptent à différentes conditions environnementales. De même, *Canna indica* est facile à propager et à croître rapidement, ce qui en fait une espèce de phytoremédiation privilégiée et peut atteindre des facteurs de bioaccumulation et de translocation élevés pour les métaux lourds [27-31]. À ce jour, des études publiées précédemment ont démontré le potentiel de *C. Indica* pour l'élimination de certains contaminants des eaux usées domestiques ; cependant, peu d'études ont été réalisées pour examiner le potentiel de leur épuration sur une composition très variable d'eaux usées industrielles, principalement des eaux résiduaire de l'industrie pétrolière. Divers matériaux de substrat ont été appliqués dans les FP pour le traitement des eaux usées [32]. L'un des matériaux peu documenté à ce jour est les granulats légers d'argile expansée (LECA), un substrat potentiel de purification des polluants, basé sur son efficacité rapportée pour l'adsorption d'azote [33] et d'élimination des contaminants organiques émergents [34]. Par conséquent, l'objectif principal de cette étude était d'évaluer l'efficacité de la combinaison du macrophyte *Canna indica* et du substrat LECA pour le traitement des eaux résiduaire contaminées, en utilisant les filtres plantés comme une technologie prometteuse, rentable et respectueuse de l'environnement.

Dans cette étude, les performances des FP à flux vertical plantées de *Canna Indica* et fixées sur un substrat (granulats d'argile + sable) sur l'élimination de la DCO, MES, Azote total (TN), Nitrates (NO_3^-), ammonium (NH_4^+), nitrites (NO_2^-), COT, phosphore total (TP), de la turbidité et des métaux lourds (Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Cr, Fe et Cd) des eaux résiduaire de la raffinerie d'Alger et qui ont été évalués et comparés à un système sans végétation. Les capacités d'accumulation et de translocation des métaux lourds dans les différentes parties de la plante ont également été déterminées.

VI.2. Matériels et Méthodes

VI.2.1. Conception Expérimentale

Des pilotes cylindriques en polyéthylène noir de 38 cm de hauteur et 30 cm de diamètre ont été utilisés pour construire des filtres plantés à écoulement vertical. Pour faciliter les opérations

d'échantillonnage et de drainage, des vannes ont été placées au centre de la partie inférieure de chaque unité du filtre planté, et les drains de fond installés à l'intérieur de la couche de gravier aboutissaient à ces exutoires, de manière à collecter complètement les eaux traitées de la surface du fond du FP. Un tuyau en PVC perforé a été placé verticalement pour favoriser une pénétration rapide de l'air à travers le lit des pilotes et favoriser l'activité des bactéries aérobies. Le substrat était composé de bas en haut de 5 cm de galets + 20 cm d'agrégats légers d'argile expansée (LECA,) de 16-25 mm + 20 cm de sable grossier. La plantation a été réalisée au printemps 2021 ; deux des unités FPFV ont été plantés avec *C. Indica* obtenu auprès d'un fournisseur local et un lit (non planté) a été utilisé comme témoin (control). Les systèmes ont ensuite été placés dans une serre climatisée (figure VI.1). La température moyenne a été maintenue entre 25-33°C. Quatre pousses de plantes avec racines et rhizomes ont été plantées directement dans le substrat de sable et de LECA (les caractéristiques géométriques et physico-chimiques du matériau des granulats sont données dans l'Annexe AVII). Après la transplantation, les FP ont été nourris avec de l'eau propre pendant la période d'acclimatation d'un mois. Pour optimiser la croissance de la biomasse, des amendements d'engrais liquides N, P, K (Omex) ont été appliqués au début de la transplantation. Les microcosmes du filtre végétal ont reçu pendant trois mois les eaux résiduaires polluées de la raffinerie. La stratégie d'alimentation consistait en un mode d'écoulement discontinu (batch) à la surface du lit. Les eaux polluées ont inondé toute la surface du filtre planté, ont percolé à travers le milieu LECA et sable, et ont été retenues dans le lit, avant d'être entièrement drainées par gravité.



Figure VI.1. Filtrés plantés à flux vertical avec la plante *Canna indica* en pleine croissance.

2.2. Echantillonnage des eaux et des plantes

Des échantillons d'eaux résiduaires de raffinerie ayant subi un traitement primaire issus du bassin API ont été prélevés de la raffinerie d'Alger et collectés dans des conteneurs en polyéthylène étiquetés. Les échantillons liquides de l'influent, du contrôle et de l'effluent FPC des unités pilotes ont été collectés deux fois par semaine (jours 3 et 5) pour déterminer l'efficacité du traitement de ces filtres dans la réduction des niveaux de matières en suspension (MES), demande chimique en oxygène (DCO), carbone organique total (COT), phosphore total (TP), azote total (TN), nitrate-N (NO_3^- -N), ammonium-N (NH_4^+ -N) et nitrite-N (NO_2^- -N). Le pH et la turbidité ont également été analysés.

VI.2.3. Méthodes d'analyse

Un spectrophotomètre UV-Vis HACH DR3900 a été utilisé pour déterminer la DCO, MES, COT, les composés azotés et le phosphore (le principe de fonctionnement et d'analyse est détaillé dans l'Annexe AV). Le pH a été mesuré à l'aide d'un WTW inolab-IDS Multi 9420 et la turbidité à l'aide d'un instrument WTW Turb430IR. Les concentrations de Pb, Cr, Fe, Cd, Al, Cu, Ni et Zn dans les échantillons d'influents et d'effluents de toutes les unités de filtres plantés ont été mesurées après acidification avec 2,5 ml d'acide nitrique (HNO_3). Les échantillons de plantes ont été récoltés, lavés puis séparés en feuilles, tiges, rhizomes et racines. La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour effectuer la caractérisation morphologique de différents tissus végétaux ainsi que l'analyse élémentaire sur un MIRA II LMU (TESCAN s.r.o. Brno). Pour évaluer la capacité de phytoextraction de *Canna Indica* vers l'élimination des métaux lourds ; les racines, les feuilles, les tiges et les rhizomes ont été séchés dans un four jusqu'à un poids constant à 70°C [12]. Les tissus séchés ont été pesés et réduits en poudre, puis 0,5 g d'échantillons secs ont été extraits par digestion acide en utilisant 10 mL de HNO_3 concentré à 100°C comme décrit par Khan et al. [35]. Après refroidissement et filtration, les solutions ont été diluées avec de l'eau déionisée à 50 ml, suivies d'une analyse de tous les métaux d'intérêt par ICP-MS (Agilent Technologies série 7500, Allemagne).

VI.2.4. Efficacité de traitement des FPC à flux vertical sous- surfacique

L'efficacité d'enlèvement des paramètres (DCO, MES, TN, NH_4^+ -N, NO_3^- -N et COT) des eaux résiduaires de la raffinerie et des effluents des FP a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Efficacité d'enlèvement (\%)} = \frac{C_{inf} - C_{eff}}{C_{inf}} * 100 \quad (\text{Eq. VI.1})$$

Où : C_{inf} : fait référence aux concentrations de contaminants dans l'influent du filtre planté.

C_{eff} : fait référence aux concentrations de polluants dans le flux sortant de C. Indica et du filtre vertical témoin.

VI.2.5. Facteur de bioaccumulation dans les parties de plante

Le facteur de bioaccumulation (BAF) des métaux lourds dans la plante *Canna Indica* a été calculé comme suit :

$$BAF = \frac{\text{teneur en métal dans les plantes}}{\text{Concentration en métal dans l'influent}} \quad (\text{Eq VI.2})$$

Où : les concentrations de métaux dans l'influent ont été mesurées en mg/L et la teneur en métaux dans la plante a été mesurée en mg/kg de poids sec.

VI.2.6. Facteur de translocation

Le facteur de translocation (TF) est le quotient de la concentration en métaux lourds dans les parties aériennes de la plante (tige et feuilles) par sa concentration dans les parties souterraines (racines et rhizomes), et a été déterminé comme suit :

$$TF = \frac{C_{\text{partie aérienne}}}{C_{\text{partie souterraine}}} * 100 \quad (\text{Eq VI.3})$$

Où : $C_{\text{partie aérienne}}$ est la concentration de métal dans les parties aériennes de la plante (mg/kg) tandis que $C_{\text{partie souterraine}}$ est la concentration de métal dans les parties souterraines de la plante (mg/kg).

VI.3. Résultats et discussion

VI.3.1. Performances de traitement des filtres plantés de *Canna Indica* à flux vertical sous- surfacique

Le tableau VI.1 résume les valeurs moyennes des caractéristiques physico-chimiques de l'influent (eaux résiduaires du bassin API de la raffinerie d'Alger) et des eaux traitées par les FPFV plantés et non plantés. Les résultats ont été comparés par rapport aux limites standard locales (Annexe AI)

et aux directives du Groupe de la Banque mondiale (GBM) pour les rejets des effluents du raffinage du pétrole [36, 37]. Le pH de tous les échantillons variait entre 6,6 et 7,5. Les valeurs de turbidité ont été réduites de 52,26 dans l'influent à 5,47 NTU dans les expériences des FP et 8,56 NTU dans le contrôle. La DCO de l'influent était élevée, reflétant les caractéristiques des eaux usées industrielles. La concentration moyenne de DCO dans l'influent était de 330 mg/L. Les effluents des filtres plantés de *C. Indica* ont varié entre 81,8 mg/L et 89,8 mg/L, les niveaux de la DCO ont été abaissés en dessous de la ligne directrice de 100 mg/L fixée par les autorités. Cependant, la concentration moyenne de DCO dans les effluents était légèrement supérieure à celle des non plantés (68,5 mg/L). Cela pourrait s'expliquer par une diffusion suffisante d'oxygène dans le substrat du pilote conformément à la conception du filtre planté, et donc une dégradation aérobie [17]. De plus, les performances de traitement DCO du système LECA et sable ont montré de bons effets en raison de la composition argileuse et de la porosité du matériau impliquant un traitement biologique élevé. Pour les paramètres de qualité organique de l'eau (MES, DCO, TN, Nitrates-N, Ammonium-N et COT), les efficacités d'enlèvement en tenant compte des effluents FP et témoins ont été estimées et sont présentées dans la figure VI.2. La concentration des matières en suspension à la sortie des FP a été largement plus faible que celle du contrôle et de l'entrée, avec un taux d'élimination moyen d'environ 85 %, par suite de la sédimentation, filtration, décomposition bactérienne et de l'adsorption sur le matériau des filtres.

Le traitement du COT dans le témoin non planté avait une efficacité de purification plus élevée (78,63 %) que le FP planté (17,9 %) en raison de la libération de carbone organique dissous (DOC) par les macrophytes submergés associés au processus de photosynthèse [38]. Fait intéressant, l'effluent des pilotes FPC à flux vertical avait une teneur totale en phosphore plus élevée que le témoin non planté et l'influent. Ces résultats pourraient être attribués à l'ajout d'engrais pendant la période d'acclimatation. Malgré ces proportions inattendues, les valeurs moyennes de TP étaient inférieures au seuil limite tout au long de la période expérimentale. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Mustapha et al. [39], observés pour les effluents de raffinerie secondaire dans l'étude des chercheurs sur l'élimination des contaminants pétroliers dans l'écoulement sous surfacique vertical planté de *Typha latifolia*, en particulier avec DCO, TP et MES.

Tableau VI.1 : Concentrations moyennes dans les influents, les effluents et les témoins des FP verticales traitant les eaux résiduaires de la raffinerie d'Alger.

Paramètre	Influent	Canna FV effluent	control	Normes algériennes	GBM
pH	7.3 ± 0.4	6.68 ± 0.09	6.79 ± 0.285	5.5-8.5	6.0-9.0
Turbidité (NTU)	52.26 ± 39.5	5.47 ± 1.8	8.56 ± 4.6	-	30
DCO (mg/L)	330 ± 10.9	85.8 ± 8.0	68.5 ± 1.8	100	125
MES (mg/L)	253.3 ± 1.0	39.9 ± 0.0	173.3 ± 1.0	25	25
COT (mg/L)	391 ± 52.3	321 ± 71.0	83.55 ± 46.9	-	/
TP (mg/L)	0.98 ± 0.4	1.5 ± 0.7	0.88 ± 0.4	10	2
TN (mg/L)	18.8 ± 4.5	0.68 ± 0.458	17.5 ± 3.9	20	10
Nitrates (mg/L)	7.28 ± 2.5	0.28 ± 0.06	7.04 ± 2.0	-	/
Ammonium (mg/L)	9.5 ± 0.12	0.08 ± 0.02	0.472 ± 0.01	-	/
Nitrites (mg/L)	1.18 ± 1.0	0.0015 ± 0.001	1.1 ± 0.24	-	/
Chrome total (mg/L)	2.33 ± 0.13	0.314 ± 0.016	2.27 ± 0.02	0.5	0.5
Cuivre (mg/L)	0.86 ± 0.12	0.079 ± 0.018	0.59 ± 0.07	0.5	0.5
Fer (mg/L)	2.28 ± 0.26	0.8 ± 0.007	1.3 ± 0.03	3	3
Plomb (mg/L)	2.06 ± 0.07	0.48 ± 0.009	1.56 ± 0.01	0.5	0.1
Zinc (mg/L)	7.56 ± 0.05	0.26 ± 0.011	6.27 ± 0.06	3	/
Aluminium (mg/L)	1.92 ± 0.05	0.53 ± 0.03	1.33 ± 0.03	-	/
Nickel (mg/L)	1.03 ± 0.2	0.46 ± 0.016	1 ± 0.02	0.5	0.5
Cadmium (mg/L)	0.031 ± 0.08	0.002 ± 0.001	0.021 ± 0.01	0.2	/

Les concentrations d'azote total (TN) dans l'influent ont atteint une moyenne de 18,8 mg/L et ont été réduites à 0,68 mg/L dans l'effluent ; en conséquence, les FPC à flux vertical ont pu atteindre des taux d'enlèvement élevés des composants azotés (ammonium, nitrite et nitrate). En effet, les pilotes végétalisés ont éliminé près de 96 % du NO_3^- , mais le pilote témoin n'en a retiré que 3,3 %. De même, les NO_2^- a également diminué de 99 % dans l'effluent du FPC contre 6,8 % dans l'expérience témoin. Pendant ce temps, 95% et 99% de l'azote ammoniacal ont disparu respectivement des pilotes de contrôle et de Canna. Ces valeurs étaient similaires à celles rapportées par [27] sur leur étude de l'élimination des nutriments des eaux usées par des systèmes

plantés de *C. indica* à écoulement vertical, ce qui confirme le potentiel de la plante *Canna indica* dans le traitement des composés azotés. Par conséquent, les racines de *Canna Indica* avaient une capacité de sorption élevée pour les nutriments azotés, ainsi, le matériau du substrat joue un rôle important dans l'adsorption des ions ammonium.

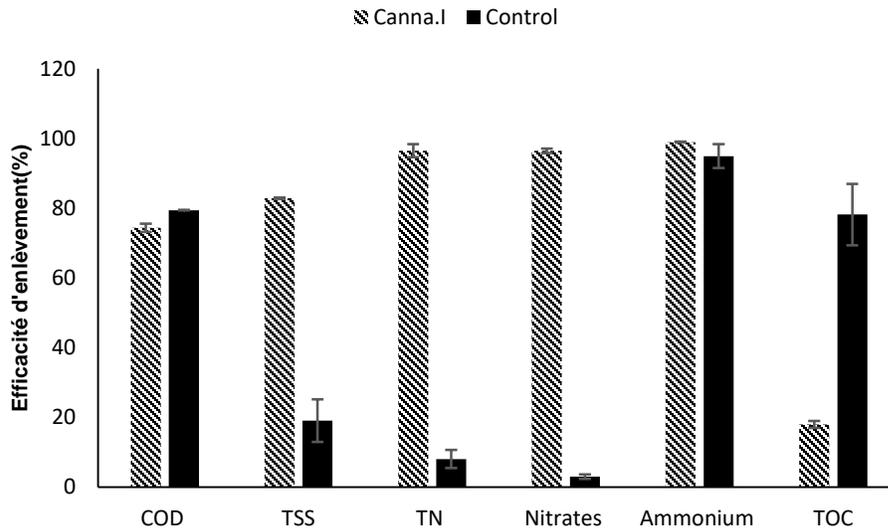


Figure VI.2 : Efficacité d'enlèvement de la DCO, MES, TN, nitrates, ammonium et COT par les FPFV de *Canna* contre le contrôle non planté.

Selon les résultats, *Canna Indica* semble jouer un rôle essentiel dans le traitement biologique des eaux résiduaires. On pense que l'élimination de diverses substances organiques et nutriments dans les filtres plantés de traitement est le résultat de plusieurs mécanismes, tels que la sédimentation, l'absorption directe par les plantes, les précipitations, la volatilisation et la dégradation du NH_3 [40]. De plus, les canalisations de drainage et d'aération ont joué un rôle essentiel dans la diffusion de l'oxygène dans le substrat tout en favorisant la minéralisation et la nitrification, étape essentielle dans l'élimination de l'azote.

VI.3.2. Élimination des métaux lourds des eaux résiduaires de la raffinerie par les FPC

Les concentrations de métaux lourds dans les échantillons d'influent, de contrôle et d'effluent obtenus à partir des filtres plantés verticaux sont répertoriées dans le tableau VI.1. Les teneurs en Cr, Cu, Fe, Pb, Zn, Al, Ni et Cd dans les échantillons d'effluents prélevés des filtres plantées de *C. Indica* étaient inférieures à celles de l'effluent témoin. La teneur moyenne en Cr dans l'influent était

de 2,33 mg/L, tandis que les valeurs moyennes de chrome dans l'effluent des FPC et le témoin sans végétation étaient de 0,314 mg/L et 2,27 mg/L respectivement. Olawale et al. [41], dans leurs études, ont également constaté que les systèmes plantés étaient plus efficaces que les systèmes non plantés.

Dans l'ensemble, les concentrations de métaux dans les effluents traités des filtres plantés se situaient dans les niveaux prescrits. Les efficacités d'enlèvement des métaux (Cr, Cu, Fe, Pb, Zn, Al, Ni et Cd) des eaux résiduaires de la raffinerie par les FPFV plantés et non plantés sont illustrées à la Fig. VI.3. La plante a montré une absorption substantielle de tous les métaux lourds. L'ordre d'enlèvement des métaux dans les FPC verticales était $Zn > Cd > Cu > Cr > Pb > Al > Fe > Ni$.

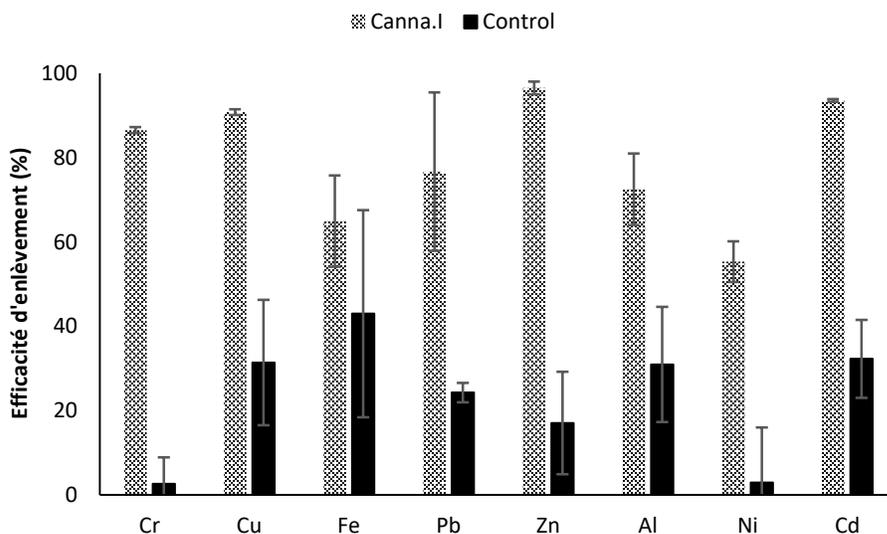


Figure VI.3 : Efficacité d'enlèvement des métaux lourds des FP verticales plantées de *C. Indica* à partir des eaux résiduaires de la raffinerie

Une comparaison des huit métaux étudiés a révélé que le Zn avait l'efficacité d'enlèvement la plus élevée (96,5 %), suivi du Cd (93,5 %). Les résultats concordent avec les conclusions de Yadav [29] où le zinc a montré l'élimination la plus élevée dans les FPC (efficacité d'élimination de 93,0%). En revanche, le fer et le nickel étaient les métaux les moins éliminés, comme le confirment Mustapha [42] pour Fe et Terzakis [43] pour Ni. En général, les mécanismes internes de tolérance des plantes à la détoxification des métaux peut être attribué aux différents types d'eaux usées, aux concentrations de métaux lourds utilisées, à la conception du FP ou aux macrophytes utilisés [42, 44].

VI.3.3. Concentration de métaux lourds dans les tissus de la plante

Le tableau VI.2 présente les teneurs en métaux lourds dans les tissus de *Canna indica* après traitement des eaux polluées de la raffinerie. Les concentrations estimées de métaux lourds dans les différents segments de la plante variaient de 10,5 à 710 mg/kg, de 4,3 à 565 mg/kg, de 10,5 à 600 mg/kg et de 4,8 à 475 mg/kg dans les racines, les rhizomes, les tiges et les feuilles respectivement. Les racines ont conservé la teneur la plus élevée en métaux lourds et la plus faible a été trouvée dans les feuilles.

Tableau VI.2 : Concentrations de métaux lourds dans les parties de plantes (mg/kg)

Elément	Concentrations [mg/kg]			
	Racines	Rhizomes	Tiges	Feuilles
Al	102	29	36	26
Cr	450	615	250	70
Ni	131	29	23	24
Fe	645	480	170	46.5
Cu	520	325	290	240
Zn	710	565	600	475
Cd	10.5	4.3	10.5	4.8
Pb	222	36	51.5	61.5

VI.3.4. Potentiel de la plante pour la bioaccumulation et la translocation des métaux

La figure VI.4-a montre la bioaccumulation des métaux pour *Canna Indica* (cultivée dans les FP expérimentales) analysée dans les parties souterraines (racines et rhizomes) et comparée aux valeurs dans les parties aériennes (tiges et feuilles). Les valeurs de tous les facteurs de bioaccumulation (BAF) calculés pour chaque métal dans chaque partie de la plante sont données dans l'Annexe AVI. Dans la plupart des cas, la teneur en métaux lourds dans la biomasse souterraine (principalement dans les tissus racinaires) est toujours supérieure à celle dans les parties aériennes avec de grandes variations observées pour Fe, Cu, Cr et Ni. L'accumulation de métaux la plus élevée dans les tissus de *Canna* a été observée pour Cu qui avait le facteur de bioaccumulation le plus élevé, suivi de Cd ; alors que le BAF le plus faible a été observé pour l'aluminium. Cela peut être dû au fait que l'accumulation dépendait des propriétés physicochimiques des métaux ; le cuivre a des forces de liaison relatives plus élevées et s'accumule

plus que les autres métaux lourds, en particulier lorsque les sites de liaison d'absorption sont limités [45].

Les BAF de Cu et Cd dans les racines de *Canna* étaient ≥ 300 fois supérieures à celles de l'influent fourni, et 50 à 190 fois supérieures aux concentrations des autres métaux testés. La forte accumulation des métaux lourds chez *C. indica* pourrait être liée à la conception et au mode de fonctionnement des filtres plantés à écoulement vertical actuels. En effet, l'environnement aérobie créé dans les FPFV pourrait également favoriser la formation d'oxydes, d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes, qui permettent l'élimination du métal cationique par complexation, comme proposé par Zhang et al. [30]. Les ions métalliques peuvent être retenus dans les racines des plantes par d'autres processus, notamment l'adsorption. Les métaux sont mobilisés à partir de la phase aqueuse sous forme soluble ou colloïdale, puis transportés vers la plante à travers la membrane racinaire, impliquant une circulation au sein de la plante vers les pousses, augmentant ainsi l'accumulation dans les tissus aériens. Le degré et la quantité de translocation de métaux dans les espèces végétales sont influencés par le type de métal et le type de plante. Vymazal & Brezinová [46] ont rapporté que la quantité de métaux lourds entrant les FP et leur accumulation dans la biomasse aérienne ne sont pas liées. Cela peut être dû aux métaux lourds qui se déposent dans le lit filtrant anaérobie, les rendant inaccessibles pour l'absorption par les plantes.

La capacité de translocation de *C. Indica* suit l'ordre $Cd > Zn > Cu > Al \geq Pb > Cr > Ni > Fe$ (Fig. VI.4-b), variant de 19,24 à 103,6 % (Les valeurs calculées sont données dans l'Annexe AVI). Les données présentées indiquent que les métaux accumulés par les espèces étudiées ont été majoritairement retenus dans les tissus racinaires, comme le montre le TF général < 1 , ce qui rend cette plante tolérante à la phytoimmobilisation [47]. Cependant, la concentration de Cd dans les parties aériennes de *C. Indica* était plus élevée que celle dans les parties souterraines, indiquant une phytoextraction de Cd et une bonne mobilité des racines vers les tiges, correspondant à $TF > 1$. Le Zn était également facilement absorbé par les racines et transporté vers les pousses avec un TF proche de l'unité. Les comportements d'accumulation et de translocation sont caractérisés par une grande variabilité dans la plupart des recherches sur l'élimination des métaux lourds par les filtres plantés pour le traitement des eaux polluées.

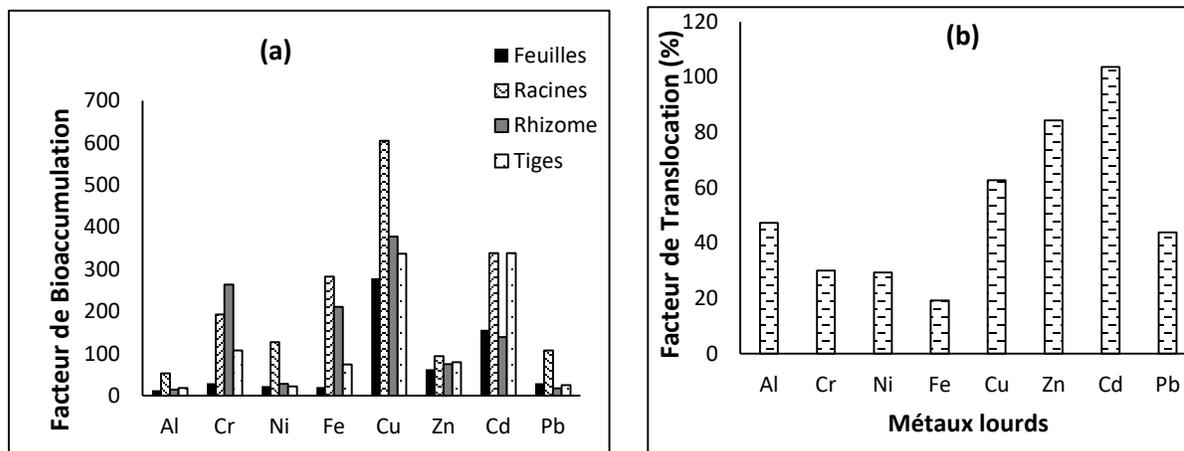


Figure VI.4 : Variation du facteur de bioaccumulation (a) et du facteur de translocation (b) des métaux lourds dans les tissus de *Canna indica*

VI.3.5. Résultats MEB-EDX

Les morphologies de surface des différentes structures végétales ont été étudiées par microscopie électronique à balayage. Par ailleurs, une analyse EDX a été effectuée pour vérifier que les métaux lourds et d'autres éléments étaient attachés au biofilm de la plante. Cette étude s'intéresse à la localisation éventuelle des contaminants dans la plante et fournit des données sur les liaisons entre les éléments essentiels qui aideront à comprendre les mécanismes qui affectent l'absorption des métaux par les racines et la migration vers les parties supérieures de la plante.

La figure VI.5 révèle les quatre parties des tissus de *C. Indica*, à différents niveaux de grossissement. L'image R-1 montre que les racines du canna sont composées de fibres longitudinales et allongées qui rendent la surface poreuse offrant de multiples sites pour le processus d'adsorption. Lorsque le facteur de grossissement passe de 800X à 5000X (R-2), les zones internes des fibres de la racine se distinguent ainsi que des poils absorbants avec un aspect creux qui émerge des racines les plus épaisses. La microanalyse effectuée dans la zone racinaire (tableau VI.3, R-a, R-b) a indiqué la présence de plusieurs éléments, où de fortes concentrations de Cd, Cr, Ca, Pb, Na et Cl ont été détectés.

Les observations faites sur le rhizome montrent une forte rugosité avec des cavités creuses de forme irrégulière à 500X (Z-1) ainsi qu'une microphotographie à un grossissement plus grand 900X (Z-2). Les points d'observation situés sur la section enchevêtrée du rhizome correspondent aux colonnes (Z-a) et (Z-b) du tableau VI.3 ont montré des quantités significatives de Cl, S et Mg.

Un fragment de tige de *Canna Indica* observé à 370X (S-1), et un détail à 920X (S-2) correspondent à une zone fibreuse et rugueuse, et à des structures linéaires formant des tissus longitudinaux, qui coïncident avec une forte concentration de Cr et Cu (tableau VI.4, S-a et S-b). Les teneurs en zinc et cuivre ont atteint des valeurs significatives dans la première section, ainsi que Cl. Ces valeurs sont cohérentes avec le facteur de translocation calculé ci-dessus.

L'image L-1 montre une vue d'ensemble de la section de la feuille à un grossissement de 500X. L'image met en évidence de nombreuses cellules rectangulaires qui forment un réseau longitudinal, et les pores sont clairement différenciés dans une zone agrandie (L-2). Les points (L-a) et (L-b) du tableau VI.4 sont caractérisés par des quantités élevées d'éléments essentiels tels que Na⁺ et K⁺. Les résultats ont révélé que les feuilles représentent la plus faible quantité d'éléments, d'où une faible translocation intracellulaire.

En général, l'accumulation d'un métal est déterminée par sa capacité d'absorption et ses sites de liaisons intracellulaires. Les différences spécifiques aux tissus et aux cellules, ainsi que le transfert intercellulaire, compliquent la situation. On pense que la mobilisation et l'absorption à partir du milieu, la compartimentation et la séquestration dans la racine, l'efficacité du chargement et du transit, la répartition entre les sites métalliques, la séquestration et le stockage dans les cellules des parties aériennes influencent les taux d'accumulation des métaux dans les plantes. Des interactions complexes des activités de transport et de chélation contrôlent les taux d'absorption et de stockage des métaux. Les métaux sont initialement liés par la paroi cellulaire, qui est un échangeur d'ions à faible affinité et faible sélectivité. L'absorption est ensuite conduite à travers la membrane plasmique par des mécanismes de transport et des sites de liaison intracellulaires de haute affinité [48]. Le potentiel membranaire, qui est négatif à l'intérieur de la membrane plasmique des cellules épidermiques racinaires [49], est un puissant moteur de l'absorption des métaux lourds. Les éléments retenus sur les surfaces racinaires sont ensuite transloqués dans les tiges en traversant la membrane des cellules racinaires et enfin séquestrés dans les vacuoles des cellules foliaires. Il est à noter que les formes de transport et de stockage des métaux de transition sont largement inconnues. De nombreux systèmes de transport doivent encore être analysés du point de vue du mécanisme, de la localisation, de la fonction et de la structure.

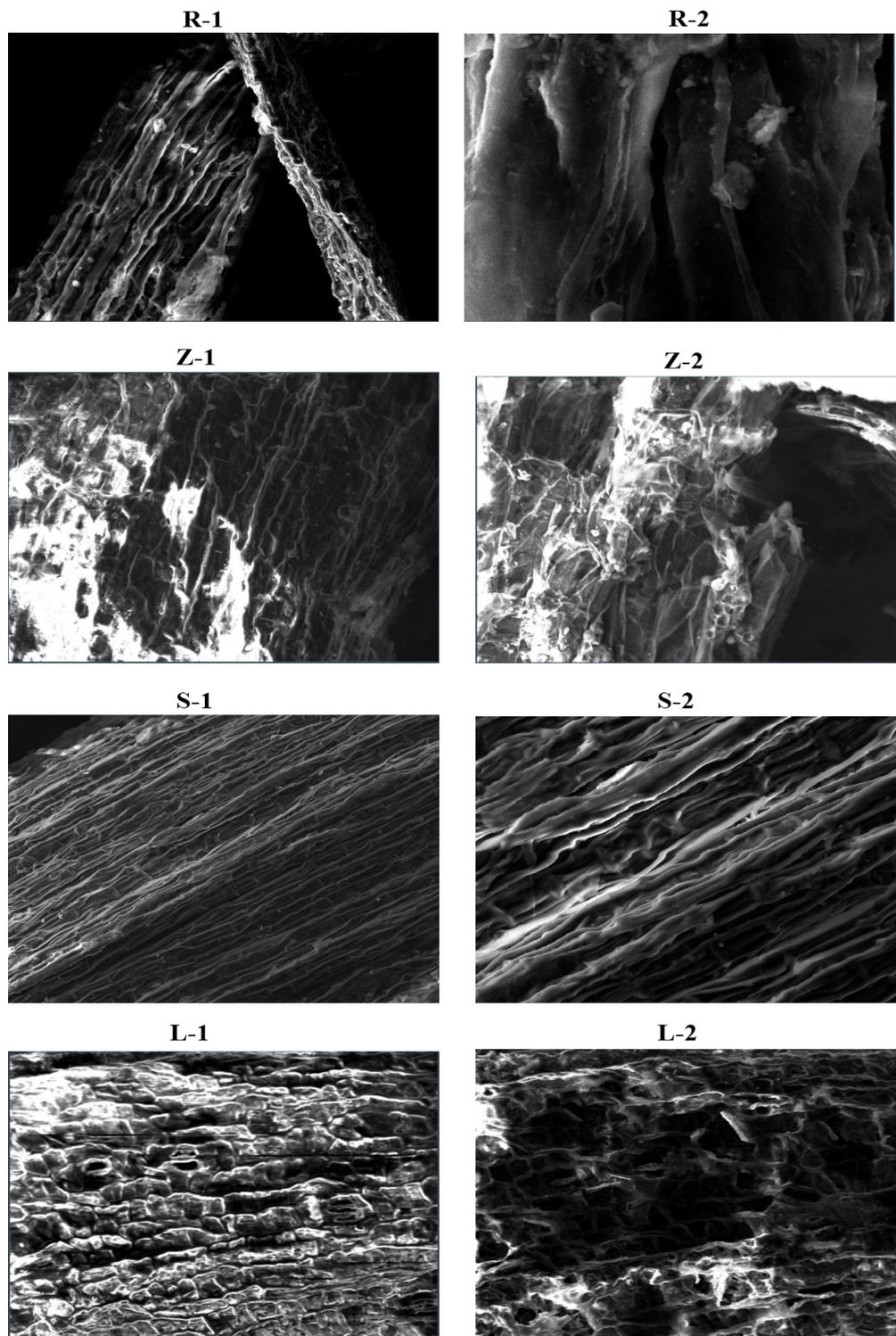


Figure VI.5 : Images des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) de la racine (R-1, R-2), du rhizome (Z-1, Z-2), de la tige (S-1, S-2) et de la feuille (L-1, L-2) de *Canna Indica*.

Tableau VI.3 : Résultats de l'analyse quantitative dans les racines et les rhizomes (% massique)

Elément	R-a	R-b	Z-a	Z-b
Aluminium	0.28	0.22	0.01	0.01
Arsenic	0.01	0.01	0.01	0.01
Cadmium	0.49	0.01	0.05	0.08
Calcium	2.09	4.02	0.75	1.23
Carbone	58.47	53.14	56.09	58.12
Chlore	1.76	1.41	0.95	2.03
Chrome	0.02	0.22	0.06	0.03
Cuivre	0.12	0.4	0.12	0.07
Fluor	nd	nd	0.38	nd
Fer	1.94	1.75	0.05	0.31
Plomb	0.01	0.27	0.01	0.01
Magnésium	1.63	0.73	2.97	0.78
Mercure	nd	0.2	0.01	0.01
Nickel	0.04	0.17	0.07	0.04
Azote	5.76	6.89	-	3.66
Oxygène	22.36	26.39	29.74	28.49
Phosphore	0.2	0.58	0.15	0.16
Potassium	0.46	0.33	0.76	0.33
Silicone	0.53	0.5	0.17	0.15
Sodium	3.47	2.16	6.59	4.08
Soufre	0.35	0.25	1.02	0.17
Vanadium	0.01	0.14	0.03	0.01
Zinc	0.01	0.22	0.01	0.01

*nd : Non détecté

Tableau VI.4 : Résultats de l'analyse quantitative dans les tiges et les feuilles (% massique)

Elément	S-a	S-b	L-a	L-b
Aluminium	0.28	0.23	0.11	0.08
Arsenic	0.45	0.12	0.01	0.01
Cadmium	0.01	0.01	0.01	0.01
Calcium	nd	0.37	nd	nd
Carbone	64.8	65.14	68.33	66.92
Chlore	2.43	2.74	0.76	0.58
Chrome	0.31	0.21	0.01	0.01
Cobalt	0.32	0.24	0.05	0.14
Copper	0.56	0.28	0.01	0.01
Fluorine	0.12	0.33	0.89	1.01
Fer	0.43	0.28	0.01	0.01
Lead	0.01	0.01	0.01	0.01
Magnésium	0.01	0.01	0.18	0.15
Mercure	0.11	0.01	0.01	0.01
Nickel	nd	0.17	0.01	0.01
Azote	0.27	3.67	4.55	4.56
Oxygène	24.08	22.88	22.21	24.16
Phosphore	0.01	0.01	0.13	0.06
Potassium	0.77	0.98	1.16	0.82
Silicone	0.01	0.01	0.11	0.07
Sodium	1.05	1.92	1.43	1.36
Soufre	0.01	0.01	0.02	0.01
Vanadium	0.15	0.13	0.01	0.01
Zinc	0.6	0.23	0.01	0.01

*nd : Non détecté

VI.4. Conclusion

Ce projet a été entrepris pour concevoir un système expérimental de filtre planté de *C. Indica* à flux vertical inondé par intermittence en présence d'oxygène et évaluer la capacité de ces FP à éliminer les contaminants organiques, les nutriments et les métaux lourds des eaux résiduaires de la raffinerie d'Alger. Les résultats de cette étude montrent que les FP plantés de *C. Indica* ont réduit les métaux lourds et les nutriments d'une manière efficace ainsi que les contaminants organiques dans les effluents épurés. La découverte la plus évidente de cette étude est que la capacité de remédiation des composés azotés par les FP testés était très élevée avec un taux d'enlèvement supérieur à 96 %. L'application d'engrais a amélioré la croissance des plantes, mais simultanément augmenté la teneur en phosphore qui a été maintenue dans la rhizosphère. D'autre part, les métaux lourds ont été absorbés par les racines, les rhizomes, les tiges et les feuilles des plantes, avec les racines donnant les meilleurs résultats. Suite à des liaisons aux sites d'échange électrostatique et à l'échange ionique, *Canna* était efficace dans l'accumulation de métaux lourds dans ses tissus, démontrant une tolérance élevée à la toxicité des métaux lourds. Ces résultats suggèrent qu'en général, l'accumulation de métaux et le taux de translocation dépendent du type de métal et des corps tissulaires. La principale force de cette étude est que *Canna indica* est une bonne espèce de plante candidate pour éliminer les composés azotés, les métaux lourds et les divers polluants des eaux usées, elle peut être utilisée dans les filtres plantés pour le traitement des eaux résiduaires de raffineries et/ou d'autres eaux usées industrielles, en particulier dans les pays en développement en tant qu'écotechnologie rentable et nécessitant peu d'entretien.

VI.5. REFERENCES

- [1] A. Ashar, N. Naeem, N. Afshan, M. Mohsin, and Z. A. Bhutta, "Remediation of Metal Pollutants in the Environment," in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, ed: CRC Press, 2022, pp. 223-234.
- [2] S. Noor, A. Ashar, M. B. Taj, and Z. A. Bhutta, "Advanced Oxidation Processes for Remediation of Persistent Organic Pollutants," in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, ed: CRC Press, 2022, pp. 203-212.
- [3] P. Sharma and S. P. Singh, "Pollutants Characterization and Toxicity Assessment of Pulp and Paper Industry Sludge for Safe Environmental Disposal," in *Emerging Treatment Technologies for Waste Management*, I. Haq and A. S. Kalamdhad, Eds., ed Singapore: Springer Singapore, 2021, pp. 207-223.

- [4] Y. Ho, K. Show, X. Guo, I. Norli, F. A. Abbas, and N. Morad, *Industrial discharge and their effect to the environment: Industrial waste*, 2012.
- [5] M. N. Rahi, A. J. Jaeel, and A. J. Abbas, "Treatment of petroleum refinery effluents and wastewater in Iraq: A mini review," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 1058, p. 012072, 2021.
- [6] K. Ghezali, N. B. Tahar, G. Otmanine, and N. Guettaf, "Environmental Assessment and Compliance of Wastewater from Arzew Oil Refinery for Future Development and Reuse," *Journal of Environmental Treatment Techniques*, vol. 10, pp. 18-23, 2021.
- [7] J. Li, F. Lin, K. Li, F. Zheng, B. Yan, L. Che, *et al.*, "A critical review on energy recovery and non-hazardous disposal of oily sludge from petroleum industry by pyrolysis," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 406, p. 124706, 2021.
- [8] S. F. Ahmed, M. Mofijur, S. Nuzhat, A. T. Chowdhury, N. Rafa, M. A. Uddin, *et al.*, "Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 416, p. 125912, 2021.
- [9] C. S. C. Calheiros, A. O. S. S. Rangel, and P. M. L. Castro, "Treatment of industrial wastewater with two-stage constructed wetlands planted with *Typha latifolia* and *Phragmites australis*," *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 3205-3213, 2009.
- [10] K. Skrzypiec and M. H. Gajewska, "The use of constructed wetlands for the treatment of industrial wastewater," *Journal of Water and Land Development*, 2017.
- [11] T. Ayaz, S. Khan, A. Z. Khan, M. Lei, and M. Alam, "Remediation of industrial wastewater using four hydrophyte species: A comparison of individual (pot experiments) and mix plants (constructed wetland)," *Journal of Environmental Management*, vol. 255, p. 109833, 2020.
- [12] S. Khan, I. Ahmad, M. T. Shah, S. Rehman, and A. Khaliq, "Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater," *Journal of Environmental Management*, vol. 90, pp. 3451-3457, 2009.
- [13] S. Rezanian, S. M. Taib, M. F. Md Din, F. A. Dahalan, and H. Kamyab, "Comprehensive review on phytotechnology: Heavy metals removal by diverse aquatic plants species from wastewater," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 318, pp. 587-599, 2016.
- [14] Z. Tao, Z. Jing, M. Tao, H. Luo, and Y. Wang, "Advanced treatment of sewage plant effluent by horizontal subsurface flow constructed wetlands: effect of coupling with cellulosic carbon sources," *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, vol. 189, pp. 53-65, 2020.
- [15] A. I. Stefanakis, "The Role of Constructed Wetlands as Green Infrastructure for Sustainable Urban Water Management," *Sustainability*, vol. 11, p. 6981, 2019.
- [16] T. Avellán and P. Gremillion, "Constructed wetlands for resource recovery in developing countries," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 99, pp. 42-57, 2019.
- [17] M. M. Aslam, M. Malik, M. A. Baig, I. A. Qazi, and J. Iqbal, "Treatment performances of compost-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for refinery wastewater treatment in Pakistan," *Ecological Engineering*, vol. 30, pp. 34-42, 2007.
- [18] H. I. Mustapha, J. J. A. van Bruggen, and P. N. L. Lens, "Vertical subsurface flow constructed wetlands for polishing secondary Kaduna refinery wastewater in Nigeria," *Ecological Engineering*, vol. 84, pp. 588-595, 2015.
- [19] J. Vymazal, "Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review," *Ecological Engineering*, vol. 73, pp. 724-751, 2014.

- [20] M. Varma, A. K. Gupta, P. S. Ghosal, and A. Majumder, "A review on performance of constructed wetlands in tropical and cold climate: Insights of mechanism, role of influencing factors, and system modification in low temperature," *Science of The Total Environment*, vol. 755, p. 142540, 2021.
- [21] A. Yadav, F. Chazarenc, and S. Mutnuri, "Development of the "French system" vertical flow constructed wetland to treat raw domestic wastewater in India," *Ecological Engineering*, vol. 113, pp. 88-93, 2018.
- [22] J. Vymazal, Y. Zhao, and Ü. Mander, "Recent research challenges in constructed wetlands for wastewater treatment: A review," *Ecological Engineering*, vol. 169, p. 106318, 2021.
- [23] L. Marchand, M. Mench, D. L. Jacob, and M. L. Otte, "Metal and metalloid removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of plants and standardized measurements: A review," *Environmental Pollution*, vol. 158, pp. 3447-3461, 2010.
- [24] L. C. Sandoval-Herazo, A. Alvarado-Lassman, J. L. Marín-Muñiz, J. M. Méndez-Contreras, and S. A. Zamora-Castro, "Effects of the Use of Ornamental Plants and Different Substrates in the Removal of Wastewater Pollutants through Microcosms of Constructed Wetlands," *Sustainability*, vol. 10, p. 1594, 2018.
- [25] H. Wu, J. Zhang, H. H. Ngo, W. Guo, Z. Hu, S. Liang, *et al.*, "A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: Design and operation," *Bioresource Technology*, vol. 175, pp. 594-601, 2015.
- [26] M. Kumari and B. D. Tripathi, "Efficiency of *Phragmites australis* and *Typha latifolia* for heavy metal removal from wastewater," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 112, pp. 80-86, 2015.
- [27] L. Cui, Y. Ouyang, Q. Lou, F. Yang, Y. Chen, W. Zhu, *et al.*, "Removal of nutrients from wastewater with *Canna indica* L. under different vertical-flow constructed wetland conditions," *Ecological Engineering*, vol. 36, pp. 1083-1088, 2010.
- [28] P. Jamwal, A. V. Raj, L. Raveendran, S. Shirin, S. Connelly, J. Yeluripati, *et al.*, "Evaluating the performance of horizontal sub-surface flow constructed wetlands: A case study from southern India," *Ecological Engineering*, vol. 162, p. 106170, 2021.
- [29] A. K. Yadav, R. Abbassi, N. Kumar, S. Satya, T. R. Sreekrishnan, and B. K. Mishra, "The removal of heavy metals in wetland microcosms: Effects of bed depth, plant species, and metal mobility," *Chemical Engineering Journal*, vol. 211-212, pp. 501-507, 2012.
- [30] X. Zhang, T. Wang, Z. Xu, L. Zhang, Y. Dai, X. Tang, *et al.*, "Effect of heavy metals in mixed domestic-industrial wastewater on performance of recirculating standing hybrid constructed wetlands (RSHCWs) and their removal," *Chemical Engineering Journal*, vol. 379, p. 122363, 2020.
- [31] R. Pinninti, V. Kasi, L. K. S. V. P. Sallangi, S. R. Landa, M. Rathinasamy, C. Sangamreddi, *et al.*, "Performance of *Canna Indica* based microscale vertical flow constructed wetland under tropical conditions for domestic wastewater treatment," *International Journal of Phytoremediation*, pp. 1-11, 2021.
- [32] Y. Wang, Z. Cai, S. Sheng, F. Pan, F. Chen, and J. Fu, "Comprehensive evaluation of substrate materials for contaminants removal in constructed wetlands," *Science of The Total Environment*, vol. 701, p. 134736, 2020.
- [33] M. X. Lima, K. Q. Carvalho, F. H. Passig, A. C. Borges, T. C. Filippe, J. C. R. Azevedo, *et al.*, "Performance of different substrates in constructed wetlands planted with E.

- crassipes treating low-strength sewage under subtropical conditions," *Science of The Total Environment*, vol. 630, pp. 1365-1373, 2018.
- [34] A. R. Ferreira, P. Guedes, E. P. Mateus, A. B. Ribeiro, and N. Couto, "Comparative assessment of LECA and *Spartina maritima* to remove emerging organic contaminants from wastewater," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, pp. 7208-7215, 2017.
- [35] X. Huang, F. Zhao, G. Yu, C. Song, Z. Geng, and P. Zhuang, "Removal of Cu, Zn, Pb, and Cr from Yangtze Estuary Using the *Phragmites australis* Artificial Floating Wetlands," *BioMed Research International*, vol. 2017, p. 6201048, 2017.
- [36] S. Jafarnejad and S. C. Jiang, "Current technologies and future directions for treating petroleum refineries and petrochemical plants (PRPP) wastewaters," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, p. 103326, 2019.
- [37] W. B. Group, "Environmental, Health, and Safety Guidelines Petroleum Refining," ed: World Bank Group Washington, DC, USA, 2016.
- [38] M. Demarty and Y. T. Prairie, "In situ dissolved organic carbon (DOC) release by submerged macrophyte–epiphyte communities in southern Quebec lakes," *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol. 66, pp. 1522-1531, 2009.
- [39] H. I. Mustapha, H. J. J. A. van Bruggen, and P. N. L. Lens, "Vertical subsurface flow constructed wetlands for the removal of petroleum contaminants from secondary refinery effluent at the Kaduna refining plant (Kaduna, Nigeria)," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, pp. 30451-30462, 2018.
- [40] Q. Yang, Z.-H. Chen, J.-G. Zhao, and B.-H. Gu, "Contaminant Removal of Domestic Wastewater by Constructed Wetlands: Effects of Plant Species," *Journal of Integrative Plant Biology*, vol. 49, pp. 437-446, 2007.
- [41] O. Olawale, D. O. Raphael, C. O. Akinbile, and K. Ishuwa, "Comparison of heavy metal and nutrients removal in *Canna indica* and *Oryza sativa* L. based constructed wetlands for piggery effluent treatment in north-central Nigeria," *International Journal of Phytoremediation*, vol. 23, pp. 1382-1390, 2021.
- [42] H. I. Mustapha, J. J. A. van Bruggen, and P. N. L. Lens, "Fate of heavy metals in vertical subsurface flow constructed wetlands treating secondary treated petroleum refinery wastewater in Kaduna, Nigeria," *International Journal of Phytoremediation*, vol. 20, pp. 44-53, 2017.
- [43] S. Terzakis, M. S. Fountoulakis, I. Georgaki, D. Albantakis, I. Sabathianakis, A. D. Karathanasis, *et al.*, "Constructed wetlands treating highway runoff in the central Mediterranean region," *Chemosphere*, vol. 72, pp. 141-149, 2008.
- [44] H. Deng, Z. H. Ye, and M. H. Wong, "Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetland plant species thriving in metal-contaminated sites in China," *Environmental Pollution*, vol. 132, pp. 29-40, 2004.
- [45] T. B. Kinraide and U. Yermiyahu, "A scale of metal ion binding strengths correlating with ionic charge, Pauling electronegativity, toxicity, and other physiological effects," *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 101, pp. 1201-1213, 2007.
- [46] J. Vymazal and T. Březinová, "Accumulation of heavy metals in aboveground biomass of *Phragmites australis* in horizontal flow constructed wetlands for wastewater treatment: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 290, pp. 232-242, 2016.
- [47] C. Hernández-Pérez, M. J. Martínez-Sánchez, M. L. García-Lorenzo, J. Bech, and C. Pérez-Sirvent, "Phytoremediation of potentially toxic elements using constructed

- wetlands in coastal areas with a mining influence," *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 43, pp. 1385-1400, 2021.
- [48] S. Clemens, M. G. Palmgren, and U. Krämer, "A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation," *Trends in Plant Science*, vol. 7, pp. 309-315, 2002.
- [49] J. Dindas, S. Scherzer, M. R. G. Roelfsema, K. von Meyer, H. M. Müller, K. A. S. Al-Rasheid, *et al.*, "AUX1-mediated root hair auxin influx governs SCFTIR1/AFB-type Ca²⁺ signaling," *Nature Communications*, vol. 9, p. 1174, 2018.

Chapitre VII

Discussion générale et perspectives

Chapitre VII : Discussion générale et perspectives

VII .1. Introduction

Dans les pays tempérés et développés, la recherche et les applications des filtres plantés (FP) ont été largement mises en œuvre au cours des trois dernières décennies. Ce n'est pas le cas dans les pays en développement [1]. Les informations sur la conception, l'exploitation et la maintenance des FP traitant les eaux résiduelles de raffinage du pétrole et utilisant *Canna indica* comme macrophyte sont rares. Cette étude de doctorat est la première étude documentée en Algérie pour ce type d'eaux usées et de macrophyte dans le procédé de phytoépuration.

Cette thèse de doctorat s'est concentrée sur l'utilisation de l'écoulement sous surfacique (ESS) à flux vertical pour le polissage des eaux résiduelles prétraitées de la raffinerie d'Alger. La première partie de cette recherche était une étude préliminaire visant à identifier les objectifs spécifiques en rapport avec l'objet principal de ce travail de recherche. La deuxième partie a été consacrée aux études expérimentales visant à étudier les potentiels de traitement des eaux résiduelles de raffinerie dans les filtres plantés pour examiner l'efficacité de l'élimination des contaminants. Pour atteindre cet objectif, il a été nécessaire de commencer, en premier lieu, par une étape de caractérisation de l'eau de raffinerie et de la plante *Canna Indica* (Chapitre IV). En deuxième lieu, la rétention binaire des cations Zn^{2+} et Cd^{2+} par les racines de la plante a mis en évidence le potentiel de *Canna Indica* en tant que biomatériau sorbant prometteur pour l'élimination des ions métalliques d'une solution aqueuse (Chapitre V). En troisième et dernier lieu (Chapitre VI), l'étude a été menée sur les essais de l'efficacité des filtres remplis du sable avec granulats d'argile expansée et plantés de *Canna Indica* à éliminer les polluants organiques (MES, DCO, COT), les nutriments (TN , NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- , PO_4^{3-}) et les métaux lourds (Cr, Cd, Ni, Pb, Cu, Zn, Al et Fe) des eaux résiduelles de la RAIG. Les facteurs de bioaccumulation et de translocation de *C. Indica* ont été déterminés, dont les résultats ont été confirmés par la MEB-EDX.

Les résultats de ces études sont discutés dans ce chapitre. En outre, la plante utilisée, les implications pour l'application des FP pour les raffineries, la mise à l'échelle de la conception expérimentale pour répondre aux effluents rejetés par la raffinerie d'Alger et des recommandations pour de futures recherches sont également discutées.

VII .2. Caractérisation des eaux résiduelles de raffineries de pétrole

Les processus de raffinage du pétrole brut en divers produits nécessitent de grands volumes d'eau. La raffinerie d'Alger rejette environ 4800 m³ d'effluent de raffinerie par jour pendant la saison sèche et 14 400 m³/jour pendant la saison humide. Les informations sur les eaux usées générées sont présentées dans le tableau VII.1. La caractérisation des effluents traités rejetés des trois raffineries de pétrole existantes en Algérie a été étudiée pour avoir des informations de base sur la qualité des effluents rejetés. Les eaux usées de raffinerie traitées caractérisées étaient chargées de contaminants organiques et inorganiques avec une forte variation de composition (Chapitre IV). Cela est dû aux différences dans les processus de raffinage du pétrole brut [2].

Tableau VII.1 : Eaux résiduaires générées par la raffinerie d'Alger

Désignation	Débit (m ³ /h)	
	Temps sec	Temps humide
Effluent existant (eau huileuse pompée) (SY+HY)	50	900
saumure de dessalement	26.6	52
Eau acide de Stripping	12.6	12.6
Nouveau SY+ HY (gravité)	50 (SY) + 30 (HY)	2700 (total)
Caustique usagé	11	16
Huile de vidange (Slop oil)	0.5	1
Eaux usées traitées	200	600

Cette étude est basée sur une sélection de contaminants préoccupants : matières organiques, solides en suspension, métaux lourds et phosphore. La composition d'effluent de la raffinerie d'Alger atteint 7.6 (pH), 30.3 °C (température), 210.48 mg/L DCO, 78.7 mg/L DBO, 31.14 mg/L MES, 12.76 mg/L HC, 0.064 mg/L Cu, 0.002 mg/L Cd, 0.16 mg/L Cr, 0.56 mg/L Zn, 0.17 mg/L Fe et 0.14 mg/L Pb. Les eaux usées traitées de la raffinerie ont été comparées aux normes nationales (Journal Officiel de la République Algérienne (JORA)) et internationales (GBM) pour confirmer leur conformité. Les eaux résiduaires traitées de la raffinerie d'Alger ne répondaient pas aux exigences des normes algériennes pour la DBO, DCO, MES, HC, ainsi que la température des eaux résiduaires à rejeter dans l'environnement. Par conséquent, un traitement supplémentaire par une technologie à faible coût est nécessaire pour épurer les eaux industrielles afin qu'elles puissent être évacuées en toute sécurité dans l'environnement.

Les filtres plantés ont été efficacement utilisées pour traiter les eaux résiduaires contaminées par le pétrole dans le monde développé, à la fois à grande [3, 4] et à petite échelle [2, 5] jusqu'aux limites de sécurité. Malheureusement, la technologie a été largement ignorée dans les pays en développement où des stratégies efficaces et peu coûteuses de traitement des eaux usées sont absolument nécessaires [1, 6]. Ainsi, l'installation de FP au point de rejet des effluents de la raffinerie pour le polissage empêcherait le rejet de contaminants dépassant les normes de qualité de l'eau sur une base cumulative, améliorant ainsi la qualité des ERI rejetées dans la rivière ou la méditerranée.

VII .3. Traitement des eaux résiduaires par les filtres plantés

Les FP ont un faible besoin énergétique, sont écologiques et sont des systèmes de traitement naturels. Les autres avantages des FP sont l'approche moins intrusive, le faible entretien et les processus biologiques à énergie solaires (chapitre III). Les systèmes FP protègent les ressources hydriques pour les générations futures en préservant l'écosystème ainsi qu'en protégeant la biodiversité [7]. Ils sont également économiquement viables [8], en particulier pour les pays en développement qui ont des ressources et des moyens limités en eau [2]. Par conséquent, ils peuvent être utilisés comme alternative au traitement conventionnel des eaux résiduaires ou comme traitement tertiaire pour une meilleure qualité des eaux usées finales.

Ce chapitre présente les principales conclusions sur le potentiel de *C. indica* et la performance des pilotes FVSS, les répercussions du rejet d'eaux résiduaires dans l'environnement et les critères de conception d'une installation à grande échelle située au point de rejet de l'effluent. Ainsi, les perspectives sur les possibilités d'utilisation et de recherche des FP pour le traitement des ERI des raffineries sont présentées.

VII .3.1. Filtres plantés à flux vertical sous- surfacique (FP FVSS)

Le potentiel des FP pour l'élimination de la DBO₅, de la DCO, des matières en suspension et des nutriments des eaux usées domestiques est bien documenté [9]. Cependant, il n'y a que peu d'études sur les eaux usées contaminées par le pétrole. Ainsi, des FP FVSS plantées de *C. indica* ont été utilisées pour étudier l'élimination de la DCO, MES, COT, turbidité, azote total, nitrates, nitrites, ammonium, phosphate-P et des métaux lourds des eaux résiduaires de la raffinerie d'Alger (chapitre VI). Le FP FVSS a montré une efficacité d'élimination dans la plage de 74 à 99% pour la majorité des paramètres étudiés. Ceci suggère que le système d'aération et de drainage créé dans les pilotes a pu oxygéner les systèmes de traitement qui conduisent à la dégradation aérobie des charges organiques. L'efficacité d'enlèvement du COT dans le pilote

non planté est supérieure que celui planté est expliquée par le phénomène de rhizodéposition qui se rapporte ici à l'ensemble des composés organiques libérés par les racines vivantes. Ces composés se regroupent sous le terme exsudats et sont constitués majoritairement de sucres, d'acides carboxyliques et d'acides aminés [10].

Les deux FP FVSS plantées n'étaient pas significativement différentes l'une de l'autre. Les FP ont obtenu une excellente efficacité d'enlèvement pour l'azote et ses dérivés avec un taux d'enlèvement supérieur à 96 % permettant aux eaux résiduaires traitées d'atteindre les limites de rejet. [11].

Les FP ont démontré l'efficacité de l'élimination des métaux lourds des ERI des raffineries de pétrole [12-14] ; Chapitre VI). Des FP FVSS plantées de *C. indica* ont été utilisées pour éliminer le Ni, Cu, Cr, Zn, Pb, Al, Fe et Cd des eaux résiduaires de la raffinerie d'Alger dans des conditions tempérées (Chapitre VI). Les résultats ont montré une variabilité d'un métal à l'autre, suggérant que le système planté a une tolérance élevée mais variable pour l'enlèvement de métaux.

VII .3.2. La macrophyte *Canna indica*

Les rôles des macrophytes des filtres plantés et leurs fonctions en tant que composante essentielle de la conception des systèmes de FP sont examinés (chapitre III). Ils se sont montrés capables d'éliminer les polluants des eaux résiduaires des raffineries de pétrole ([15]; Chapitre VI). Le choix du type de macrophyte utilisé dans cette étude était basé sur la tolérance aux charges d'eaux usées élevées et faibles (fluctuantes), la productivité de la plante, la profondeur d'enracinement, la disponibilité et l'abondance dans sa localité. Les principales macrophytes qui poussait autour de la région de raffinerie étaient les roseaux commun (*Phragmites australis*), mais *Canna indica* est également considérée comme une espèce indigène, originale et à croissance élevée. Sa pertinence potentielle pour différents types d'eaux usées a été récemment rapportée dans de nombreux articles [16-18], bien que seules quelques études soient disponibles pour le traitement des ERI des raffineries de pétrole.

La caractérisation de la plante *C. indica* montre une capacité d'échange ionique forte et une bonne surface spécifique. Ces résultats ont été corroborés par la microscopie électronique à balayage en combinaison avec la microanalyse à rayons X (MEB-EDX) et la spectrométrie infra-rouge (FT-IR) (Chapitre IV), qui ont révélé la présence de charges négatives à la surface racinaire, qui sont impliqués dans l'interaction d'ions avec les métaux de l'eau. D'autre part, la rétention binaire des métaux Cd^{2+} et Zn^{2+} par adsorption sur les racines de *C. indica* a été évaluée

(Chapitre V). L'ajustement des isothermes d'adsorption par le modèles multi-paramètre et l'analyse de la forme des courbes de rétention selon le classement de Giles ont permis de valider les mécanismes d'échanges ioniques qui expliquent les différences de comportement entre les différents polluants inorganiques (Chapitre V). Ce type de rétention a été révélé par des cinétiques et isothermes d'adsorption.

Les FP plantés de *C. indica* avaient des efficacités d'enlèvement constamment élevées pour tous les métaux mesurés (Chapitre VI). Cela peut être dû aux interactions complexes des activités de transport et de chélation suivant la pénétration dans les racines de plante et à la biomasse plus importante, d'où une plus grande surface racinaire. Ainsi, sur la base des performances des chapitres précédents (IV, V et VI), *C. indica* a été considérée comme un bon choix et sélectionnée pour un traitement ultérieur de contaminants pétroliers spécifiques. Les eaux résiduaires de raffinerie résultant du traitement contenaient une concentration plus faible de TN, MES, métaux lourds et de DCO, en dessous des limites de détection. Cependant, afin d'améliorer les performances du FP FVSS pour le traitement des eaux résiduaires de raffinerie prétraitées, des amendements de fertilisant a été ajouté au substrat en tant que supplément nutritif pour faciliter les processus de phytoremédiation. Bien que le fertilisant ait stimulé la biomasse végétale et amélioré l'efficacité du processus d'assainissement, il a augmenté la teneur en phosphore des ERI traitées par les FP FVSS. La performance des systèmes de traitement de filtres plantés était significativement plus élevée que les FP témoins non plantés pour tous les métaux lourds mesurés (Chapitres VI).

Les FP ont pu éliminer efficacement Cd, Al, Cr, Cu, Ni, Zn, Fe et Pb des eaux résiduaires de la RA1G prétraitées avec une efficacité d'enlèvement allant de 60 à 96 % (Chapitre VI) et les stocker dans la biomasse aérienne et souterraine de *C. indica*. Les métaux lourds ont été absorbés par les racines, les rhizomes, les feuilles et les tiges de plante, avec les racines étant les plus significatives. Ceci a été confirmé lors des tests d'adsorption évoqués au chapitre V, qui valident davantage la haute performance et l'efficacité de la plante proposée qui pourrait être utilisée avec succès en phytoépuration.

La température élevée dans la zone de la raffinerie favorise la croissance des plantes toute l'année dans les FP. Par conséquent, la contribution de l'absorption par les plantes à l'élimination globale des éléments nutritifs est importante avec la récolte subséquente de biomasse en surface [2]. L'importance des plantes était également évidente lors de l'enlèvement de MES : *C. indica* avait des racines étendues qui pénétraient dans l'ensemble des lits des filtres plantés, elles avaient donc une efficacité d'enlèvement des matières en suspension plus élevée.

Les racines étendues offrent une plus grande surface, diminuent la vitesse de l'eau, améliorant les processus de sédimentation et de filtration [19, 20]. La biomasse de *C. indica* a augmenté au cours de l'expérience avec une mortalité végétale négligeable d'où les micronutriments (Cu, Zn, Ni et Fe) ainsi que les nutriments essentiels (N et P) dans les eaux résiduaires de la raffinerie peuvent avoir amélioré la croissance des plantes dans le FP.

De manière générale, Les FP-FVSS présente de meilleures performances en termes d'élimination de l'azote total, des matières en suspension et des métaux lourds, et les filtres verticales non plantés sont efficaces pour éliminer la DCO et le COT.

VII .3.3. Implications pour l'application par l'industrie de raffinage du pétrole

Les eaux résiduaires caractérisées de la raffinerie d'Alger contenaient des polluants qui étaient au-dessus des limites de rejet autorisées (Chapitre VI) par les autorités de régulation (JORA, GBM).

L'effet du rejet d'effluents pétroliers partiellement ou mal traités dans l'environnement entraîne une pollution des écosystèmes terrestres et aquatiques, ainsi qu'une détérioration de la qualité de l'eau qui peut entraîner des problèmes de santé et des maladies en raison de l'augmentation des niveaux de constituants dangereux dans les plans d'eau (Chapitre VI ;[21]). Par conséquent, le rejet d'effluents dans le flux récepteur avec une teneur élevée en nutriments, en métaux toxiques et en polluants organiques entraînent une toxicité chronique par l'augmentation de la salinité, des changements dans la composition ionique de l'eau et la toxicité de composés individuels, tandis que la DBO, la DCO, l'ammonium et le phosphate provoquent un appauvrissement en oxygène [2, 22]. Les métaux lourds dans les eaux usées rejetées sont dangereux pour la santé publique [23-25] et sont toxiques pour les poissons. Bien que les eaux résiduaires prétraitées de la raffinerie d'Alger contiennent des nutriments de concentration moyenne, en raison du grand volume de rejet des ERI, il existe un potentiel d'eutrophisation du milieu récepteur, y compris le fleuve en aval.

Les autres effets du rejet d'eaux usées partiellement traitées comprennent un environnement inesthétique, cela peut entraîner des coûts élevés de traitement des eaux usées, la perte de terres agricoles, de poissons, d'eau potable et des moyens de subsistance de la communauté touchée en particulier. Ainsi, l'élimination de la DBO, de la DCO, des nutriments, des métaux lourds, des hydrocarbures des eaux résiduaires de raffinerie rejetées est très importante. Cependant, les approches physico-chimiques conventionnelles sont coûteuses surtout à grande échelle ([26]; Chapitre IV). De plus, les méthodes conventionnelles utilisées par la raffinerie d'Alger ne

peuvent pas éliminer suffisamment les contaminants préoccupants aux limites de conformité. Afin d'améliorer la qualité des eaux résiduaires, de respecter les directives strictes ainsi que de protéger les cours d'eau récepteurs (oued Adda et rivières en aval), l'installation de FP au point de rejet des effluents de la raffinerie d'Alger est fortement recommandée.

VII .3.4. Mise à l'échelle d'un filtre planté construit pour le traitement des effluents de la raffinerie d'Alger

VII .3.4.1. Les paramètres de conception

Le bilan hydrique et la caractérisation des affluents sont nécessaires pour la conception d'un filtre planté à grande échelle. Il s'agit d'une quantification de toute l'eau entrant et sortant des filtres plantés. L'afflux comprend les débits naturels, les débits des procédés, les eaux de ruissellement pluviales, précipitations...etc. Les flux sortants sont l'évaporation, la transpiration et le système de sortie des filtres plantés [27]. Le bilan hydrique est calculé sur la base de l'équation donnée par Leto et al. [28]:

$$Q_0 = Q_i + (P - ET)A \quad \text{Eq VII.1}$$

Où Q_0 est le débit sortant des eaux résiduaires (m^3/j), Q_i est le débit entrant des eaux résiduaires (m^3/j), P est le taux de précipitation (m/j), ET est le taux d'évapotranspiration (m/j) et A est la surface supérieure du filtre planté (m^2).

L'entrée et la sortie moyennes ont été données à $4800 m^3/jour$ et $4336 m^3/jour$ respectivement, en temps sec sur la base de l'équation (VII.1). En temps humide, 14400 et $13936 m^3/jour$ à l'entrée et sortie respectivement.

Caractérisation de l'influent

Il s'agit de la quantité et de la qualité de l'eau à traiter. La quantité d'eaux résiduaires a été déterminée (tableau VII.1). La raffinerie d'Alger peut générer environ $4800 m^3$ (temps sec) et $14400 m^3$ (en temps humide) d'eaux usées par jour à partir de différentes sources, notamment les opérations de traitement, la purge de la tour de refroidissement, le drainage des réservoirs et le ruissellement des eaux pluviales. La répartition du volume d'eaux résiduaires générées est présentée dans le tableau VII.1. A partir du chapitre IV de cette thèse, l'influent a été caractérisé, les concentrations des paramètres d'intérêt sont présentées dans le tableau IV.2 (Chapitre IV). L'objectif du traitement est de respecter les normes de rejet (JORA (Algérie) et GBM).

La concentration cible de l'influent et l'effluent, mg/L

La DBO₅ est choisie comme contaminant d'intérêt pour la conception du FP à grande échelle, sur la base de ses concentrations (valeur moyenne). DBO₅ = 130 mg/L en temps humide et 315 mg/L en temps sec sur la base du résultat de caractérisation recueilli (Chapitre IV).

L'objectif de rejet d'effluents est choisi à 25 mg/L sur la base de la limite de rejet admissible du journal officiel (JORA), de la république algérienne et de l'objectif de rejet d'effluents de la raffinerie.

Hydraulique

Temps de rétention hydraulique, HRT, jours :

$$\text{HRT} = (\text{Volume du filtre, m}^3) / (\text{Débit moyen, m}^3/\text{jour}) \quad \text{Eq VII.2}$$

Taux de charge hydraulique, HLR m³/m².jour ou m/jour

$$\text{HLR} = (\text{Débit moyen, m}^3/\text{jour}) / (\text{superficie du filtre, m}^2) \quad \text{Eq VII.3}$$

Profondeur, m

Sur la base des résultats de la longueur des racines de C. indica dans cette étude, et pour une élimination efficace ou complète des MES et de la DBO, la profondeur du milieu de 0,8 à 1,0 m et la profondeur de l'eau de 0,6 à 0,8 m sont recommandées pour la pleine échelle des FP.

Adéquation du site

Les filtres plantés nécessitent une grande surface. La raffinerie d'Alger dispose d'une vaste zone pour l'implantation de filtres plantés à grande échelle. Le climat à l'intérieur de la raffinerie est chaud, ce qui favorise la croissance des plantes. La température moyenne de l'eau est de 30°C (tableau IV.2, chapitre IV).

Dimensionnement des FP à pleine échelle

La zone de traitement requise effective peut être calculée sur la base d'informations préliminaires. Le débit des eaux résiduaires est de 4800 m³/j en été et de 14400 m³/j en hiver.

La cinétique d'écoulement de pseudo premier ordre peut être utilisée pour estimer l'élimination de la DBO₅ dans les FP ESS [29]. Cette équation peut être réarrangée pour estimer la surface requise pour un système FP à écoulement souterrain.

$$C_e/C_0 = \exp(-K_T t) \quad \text{Eq VII.4}$$

$$A_s = \frac{[Q (\ln C_0 - \ln C_e)]}{K_T d n} \quad \text{Eq VII.5}$$

Où :

A_s = surface du système, m^2

Q = débit moyen à travers le système

C_e = effluent DBO_5 , mg/L

C_0 = influent DBO_5 , mg/L

K_T = constante de vitesse de réaction de premier ordre dépendant de la température, j^{-1} ,

d = profondeur de submersion, m

n = porosité du lit, en fraction

t = temps de séjour hydraulique, j

Les paramètres de conception sont les suivants :

1. C_e est choisi pour cette considération de design, la profondeur des racines a été mesurée à 0,3 m à la récolte.
2. Une pente de lit de 1 % est sélectionnée pour faciliter la construction ($s = 0,01$)
3. Reed et al. [30] ont indiqué la nécessité de vérifier la valeur $k_s.S < 8,60$. Le choix d'un support de sable grossier donne les paramètres connus suivants, $n = 0,39$, $k_s = 480$ et $K_{20} = 1,28$. (k_s = conductivité hydraulique du milieu, $m^3/m^2.j$; S = pente du lit ou du gradient hydraulique (en fraction ou en décimal) :

$$K_s S \quad \text{Eq VII.6}$$

$$K_s.S = (480) (0.01) = 4.8 < 8.60$$

4. La constante de vitesse dépendant de la température est calculée à partir de la constante de vitesse pour $20^\circ C$ et du facteur de correction de 1,1. La constante de vitesse K_T (en j^{-1}) à la température de l'eau T ($^\circ C$) peut donc être définie par :

$$K_T = K_{20} (1.1)^{T-20} \quad \text{Eq VII.7}$$

Où K_{20} est la constante de vitesse à $20^\circ C$.

Temps sec :

$$K_T = 1.28 (1.1)^{32-20} = 4.02 j^{-1}$$

Temps humide :

$$K_T = 1.28 (1.1)^{30-20} = 3.32 \text{ j}^{-1}$$

5. La surface (A_S) nécessaire peut être calculée à partir de l'équation VII.5, aux températures minimale et maximale, $K_T = 3.32$ et 4.02 , respectivement.

Temps sec :

$$A_S = \frac{[4800(\ln 315 - \ln 25)]}{4.02 \times 0.3 \times 0.39}$$

$$A_S = \frac{[4800(5.75 - 3.22)]}{4.02 \times 0.3 \times 0.39} = \frac{12156.35}{0.47} = 25864.6 \text{ m}^2 = 2.6 \text{ ha}$$

Temps humide :

$$A_S = \frac{[14400(\ln 130 - \ln 25)]}{3.32 \times 0.3 \times 0.39}$$

$$A_S = \frac{[14400(4.65 - 3.22)]}{3.32 \times 0.3 \times 0.39} = \frac{20592}{0.388} = 53072.16 \text{ m}^2 = 5.3 \text{ ha}$$

Pour ce plan, nous choisirons la température la plus basse correspondant à la plus grande surface (5.3 ha).

6. L'aire de la section transversale (A_C) du lit est donnée par :

$$A_C = Q \div k_s S \quad \text{Eq VII.8}$$

$$A_C = 14400 \div (480) (0.01) = 3000 \text{ m}^2$$

7. La largeur du lit (W) est donnée par :

$$W = A_C \div d \quad \text{Eq VII.9}$$

$$W = 3000 \div 0.3 = 10000 \text{ m}$$

8. La longueur du lit (L) et le temps de séjour (t) sont donnés par :

$$L = A_S \div W \quad \text{Eq VII.10}$$

$$L = 53072.16 \div 10000 = 5.30 \text{ m}$$

$$t = \frac{V_v}{Q} = \frac{LWdn}{Q} \quad \text{Eq VII.11}$$

$$t = \frac{(5.3)(10000)(0.3)(0.39)}{14400} = 0.43 \text{ j (Temps humide)}$$

$$t = \frac{(5.3)(10000)(0.3)(0.39)}{4800} = 1.3 \text{ j (Temps sec)}$$

9. La largeur requise sera divisée en cellules individuelles de 500 m de large pour un meilleur contrôle hydraulique à la zone d'entrée. 20 cellules seront construites, chacune de 500 m x 5.3 m.

Les 20 cellules sont nécessaires en hiver. En été, plusieurs cellules peuvent être desséchées pour être régénérées ou brûlées (printemps ou automne). Toutes les cellules doivent rester en service pendant toute l'année, sauf pour un drainage bref à des fins d'entretien car le taux de récupération d'une cellule qui a été laissée en dormance et qui s'assèche complètement est lent.

Macrophytes

C. indica est une espèce végétale disponible localement. L'adaptation de *C. indica* pour les FP à grande échelle est recommandée, car la plante a été efficace dans le traitement des eaux résiduaires de raffinerie. De plus, elle a un taux de croissance rapide, une bonne profondeur d'enracinement et est une plante vivace. De plus, l'utilisation de plantes de culture multiples est recommandée puisque les différentes plantes jouent des rôles différents dans l'épuration des polluants.

Support de substrat

Le milieu de traitement utilisé dans cette étude était des granulats d'argile (LECA) mélangé à du sable grossier, ce qui constitue un milieu avec porosité élevée. Cela a produit des taux de vides avec un temps de rétention suffisant pour atteindre les taux d'élimination ciblés des contaminants (chapitres VI). Par conséquent, le gravier argileux mélangé à du sable grossier est recommandé pour les filtres plantés construites à grande échelle.

VII .3.4.2. Opération et maintenance

Mode d'écoulement

Le mode d'écoulement continu est recommandé pour la pleine échelle de FP pour le traitement des eaux résiduaires de raffinerie rejetées par RA1G. Bien que seul le mode d'écoulement discontinu ait été utilisé dans cette étude, Mustapha (2018) [23] a recommandé un mode

d'écoulement continu pour le traitement des eaux usées à grande échelle pour des volumes importants d'alimentation.

Entretien

On s'attend à ce qu'un entretien continu soit nécessaire pour maintenir une efficacité de purification élevée ainsi que pour prolonger la durée de vie des systèmes de filtres plantés [2]. Les activités d'entretien potentielles comprennent les structures d'entrée et de sortie pour assurer l'uniformité de l'eau, le contrôle du niveau d'eau (détermine le fonctionnement du filtre), la gestion de la végétation et l'entretien des structures de contrôle de l'eau.

Tableau VII.2 : Résumé des critères de conception pour les filtres plantés construits à écoulement sous surfacique pour le traitement des eaux résiduaires prétraitées de la RA1G.

Paramètre	Critère	
Bilan hydrique	Temps sec	Temps humide
Q_i (m ³ /jour)	4800	14400
Q_0 (m ³ /jour)	4336	13936
Concentration d'influent mg DBO/L	315	130
Concentrations d'effluents mg/L	< 25	
Superficie	Basée sur les concentrations moyennes de DBO dans l'influent	
Surface requise (ha)	5.3 ha	
Profondeur racine :	0.3 m	
Média	0.8 - 1.0 m	
Eau	0.6 – 0.8 m	
Substrat :	Arrangement substrat :	
	Couche supérieure (entrée) : 6 – 10 mm	
Gravier mélangé à du sable grossier	Couche intermédiaire : 16 – 25 mm	
	Couche inférieure (sortie) : 25 – 36 mm	
Construction des filtres plantés	Utiliser 20 FP ESS en parallèle et en série	
Mode d'écoulement	Continu	
Macrophytes	Canna indica Phragmites australis (Roseaux) Typha latifolia	
Divers	Utiliser un dispositif d'entrée et de sortie réglable pour équilibrer le débit	

(Source : Modifié à partir de l'ITRC [27] et Mustapha [2]).

Surveillance

Afin d'assurer un fonctionnement adéquat et continu des filtres, un suivi régulier des systèmes humides est recommandé. Les mesures nécessaires seront mises en place pour s'assurer que le

système de traitement des filtres plantés fonctionne bien et que les effluents rejetés respectent les limites de conformité. Surveillance hebdomadaire (pH, Oxygène dissous, température et conductivité électrique), bimensuelle (DBO, DCO, MES), mensuelle (TPH, BTEX, phénol, huiles et graisses et certains métaux lourds) et annuelle (couvert végétal) des différents paramètres concernés est recommandée pour la zone humide construite à grande échelle.

Macrophytes récoltés

Les macrophytes récoltés peuvent être utilisés à d'autres fins, comme la matière première pour les produits industriels, tel que l'industrie de papier, le biocarburant de la biomasse végétale comme source d'énergie supplémentaire, le compostage et le paillage. L'étude des macrophytes multi-cultures pour le polissage des effluents de raffinerie ou des combinaisons de *C. indica*, *T. latifolia*, et *P. australis* (ex. *C. indica* + *T. latifolia*, *C. indica* + *P. australis*, *T. latifolia* + *P. australis*) dans l'élimination efficace des polluants des eaux résiduaires des raffineries de pétrole devraient être étudiées, car différentes plantes ont des capacités différentes [31, 32]. Les effets combinés d'un filtre planté poly-cultivé pourraient améliorer sa traitabilité. De plus, il existe peu d'études sur les filtres plantés construits en polycultures, ce qui en fait une bonne occasion de recherche.

L'élimination de la biomasse de *C. indica* et d'autres macrophytes après le traitement des eaux usées est également un domaine de recherche critique à considérer. La biomasse récoltée à partir du FP peut fournir des rendements économiques aux communautés pour la production de biogaz, de biofertilisants et de biomatériaux [33] ainsi que de fibres pour la fabrication de papier et de compost [2]. La biomasse récoltée est une bonne source de combustible biomasse, selon Cui et al. [34], le contenu énergétique de la biomasse aérienne de *C. indica* est compris entre 18.4 et 24.4 MJ/kg selon Zhejiang (Chine). Ces avantages économiques des FP sont une considération importante dans les pays en développement où des incitations supplémentaires sont nécessaires pour encourager les communautés à maintenir les filtres plantés de traitement.

VII .3.4.3. Implication des coûts pour l'implantation d'un filtre planté à écoulement sous-surfacique pour le traitement des eaux résiduaires de la raffinerie

Les filtres plantés construits ont des coûts de construction faibles par rapport aux technologies conventionnelles de traitement des eaux usées (Chapitre III). Les principaux coûts d'investissement à prendre en considération pour la construction de filtres plantés sont les

besoins en terrain, l'étude du site, la conception du système, les préparations du site, les revêtements en PVC pour la prévention de la contamination des eaux souterraines, la filtration, les supports d'enracinement, la végétation, les structures de contrôle hydraulique et les coûts divers qui peuvent inclure les clôtures et les routes d'accès (chapitre III). Le tableau VII.3 présente une estimation approximative des coûts pour un filtre planté à écoulement sous surfacique de 4 645 m².

La disponibilité des terres n'est pas une contrainte pour les raffineries Algériennes. Le coût du gravier est relativement élevé. Le coût du gravier est d'environ 40 - 50% du système pour un système de 4645 m² avec le pourcentage augmentant à mesure que le système devient plus grand [27]. La doublure représente environ 15 à 25 % des coûts totaux, et ce pourcentage diminue à mesure que le système s'agrandit [27]. L'excavation/le terrassement est estimé comme le troisième ou le quatrième coût le plus important du coût du projet, les terrains plats étant moins coûteux. Les plantes représentent un coût minimale, car les macrophytes émergents aquatiques sont généralement disponibles (chapitres VI). Par ailleurs, les plantes peuvent être achetées dans des pépinières capables de fournir la quantité, les espèces et la qualité des plantes nécessaires. La plantation dans le gravier est facile. Les autres coûts comprennent la tuyauterie, les structures de contrôle du niveau, les structures de distribution du débit, les débitmètres et la clôture [2].

Tableau VII.3 : Coût d'un filtre planté construit à écoulement sous surfacique de 4645 m²

Composant	Prix/ Unité (\$)*	Total (\$)	%
Excavation/compactage	1.75 /m ³	13000	10.7
Gravier	16 /m ³	51900	42.6
Doublure PVC	35 centimes/m ²	19250	15.8
Plantes	60 cent/chacune	13330	10.9
Plomberie		7500	6.1
ouvrages de régulation		7000	5.7
Divers		10000	8.2
Total		121980	

*(Source : Modifié à partir de l'ITRC [27]).

VII .3.5. Perspectives : Application de la technologie de traitement des filtres plantés aux effluents des raffineries algériennes

La technologie de traitement des FP est simple, rentable et peut être facilement entretenue par rapport aux méthodes conventionnelles. La technologie peut être adoptée pour être utilisée par les raffineries algériennes et d'autres pays en développement où des stratégies de traitement des eaux résiduaires efficaces et à faible coût sont indispensables. Par conséquent, l'application des FP pour le polissage des eaux résiduaires des raffineries aidera à réduire le niveau de constituants dangereux dans les plans d'eau ainsi que dans le sol et assurera une meilleure qualité de l'eau par le rejet des ERI traitées dans l'environnement. Les eaux usées traitées de manière adéquate provenant des systèmes plantés peuvent être réutilisées et/ou rejetées en toute sécurité dans les plans d'eau, ce qui peut réduire considérablement le coût de la production d'eau potable. En outre, moins de masses d'eau polluées assureront un environnement propice aux poissons et à toutes les formes de vie aquatique et amélioreront les moyens de subsistance de la communauté touchée. Ainsi, les problèmes de santé et les maladies associés au rejet d'eaux usées non traitées ou insuffisamment traitées seront minimisés. L'élimination de la biomasse de *C. indica* après le traitement des eaux résiduaires est également un domaine de recherche critique à considérer.

VII.4. REFERENCES

- [1] A. K. Kivaisi, "The potential for constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in developing countries: a review," *Ecological Engineering*, vol. 16, pp. 545-560, 2001.
- [2] H. I. Mustapha, *Treatment of petroleum refinery wastewater with constructed wetlands*, 1st ed.: CRC Press, 2018.
- [3] S. Wallace, M. Schmidt, and E. Larson, "Long Term Hydrocarbon Removal Using Treatment Wetlands," in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 2011.
- [4] M. Al-Rawahi, S. Prigent, T. Headley, R. Breuer, and R. Paetzelt, "Constructing Wetlands in the Desert: An Example of Sustainable Produced Water Management in Oman," in *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference*, 2014.
- [5] J. E. Horner, J. W. Castle, J. H. Rodgers, C. M. Gulde, and J. E. Myers, "Design and Performance of Pilot-Scale Constructed Wetland Treatment Systems for Treating Oilfield Produced Water from Sub-Saharan Africa," *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 223, pp. 1945-1957, 2012.

- [6] T. Avellán and P. Gremillion, "Constructed wetlands for resource recovery in developing countries," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 99, pp. 42-57, 2019.
- [7] A. I. Stefanakis, "The Role of Constructed Wetlands as Green Infrastructure for Sustainable Urban Water Management," *Sustainability*, vol. 11, p. 6981, 2019.
- [8] R. Shpiner, G. Liu, and D. C. Stuckey, "Treatment of oilfield produced water by waste stabilization ponds: Biodegradation of petroleum-derived materials," *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 6229-6235, 2009.
- [9] C. S. C. Calheiros, A. O. S. S. Rangel, and P. M. L. Castro, "Treatment of industrial wastewater with two-stage constructed wetlands planted with *Typha latifolia* and *Phragmites australis*," *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 3205-3213, 2009.
- [10] C. Nguyen, "La libération de composés organiques par les racines (rhizodéposition): modélisation et impact sur la biodisponibilité des éléments minéraux pour les plantes," 2007.
- [11] Q. Zhang, J. Huang, M. Dzakpasu, Z. Gao, W. Zhou, R. Zhu, *et al.*, "Assessment of plants radial oxygen loss for nutrients and organic matter removal in full-scale constructed wetlands treating municipal effluents," *Bioresource Technology*, vol. 360, p. 127545, 2022.
- [12] H. I. Mustapha, J. J. A. van Bruggen, and P. N. L. Lens, "Fate of heavy metals in vertical subsurface flow constructed wetlands treating secondary treated petroleum refinery wastewater in Kaduna, Nigeria," *International Journal of Phytoremediation*, vol. 20, pp. 44-53, 2017.
- [13] Z. Ismail and A. M. Beddri, "Potential of Water Hyacinth as a Removal Agent for Heavy Metals from Petroleum Refinery Effluents," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 199, pp. 57-65, 2009.
- [14] M. M. Aslam, M. Malik, M. A. Baig, I. A. Qazi, and J. Iqbal, "Treatment performances of compost-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for refinery wastewater treatment in Pakistan," *Ecological Engineering*, vol. 30, pp. 34-42, 2007.
- [15] K. Ghezali, N. Bentahar, N. Barsan, V. Nedeff, and E. Moşneguţu, "Potential of *Canna indica* in Vertical Flow Constructed Wetlands for Heavy Metals and Nitrogen Removal from Algiers Refinery Wastewater," *Sustainability*, vol. 14, p. 4394, 2022.
- [16] X. Zhang, T. Wang, Z. Xu, L. Zhang, Y. Dai, X. Tang, *et al.*, "Effect of heavy metals in mixed domestic-industrial wastewater on performance of recirculating standing hybrid constructed wetlands (RSHCWs) and their removal," *Chemical Engineering Journal*, vol. 379, p. 122363, 2020.
- [17] L. Cui, Y. Ouyang, Q. Lou, F. Yang, Y. Chen, W. Zhu, *et al.*, "Removal of nutrients from wastewater with *Canna indica* L. under different vertical-flow constructed wetland conditions," *Ecological Engineering*, vol. 36, pp. 1083-1088, 2010.
- [18] O. Olawale, D. O. Raphael, C. O. Akinbile, and K. Ishuwa, "Comparison of heavy metal and nutrients removal in *Canna indica* and *Oryza sativa* L. based constructed wetlands for piggery effluent treatment in north-central Nigeria," *International Journal of Phytoremediation*, vol. 23, pp. 1382-1390, 2021.
- [19] F. Chazarenc, G. Merlin, and Y. Gonthier, "Hydrodynamics of horizontal subsurface flow constructed wetlands," *Ecological Engineering*, vol. 21, pp. 165-173, 2003.
- [20] A. Stefanakis, C. S. Akrotas, and V. A. Tsihrintzis, *Vertical flow constructed wetlands: eco-engineering systems for wastewater and sludge treatment*: Newnes, 2014.
- [21] H. Wake, "Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment," *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 62, pp. 131-140, 2005.

- [22] J. Vymazal, "Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Five Decades of Experience," *Environmental Science & Technology*, vol. 45, pp. 61-69, 2011.
- [23] H. Mustapha and P. Lens, "Constructed wetlands to treat wastewater generated in conventional petroleum refining industry: a review," *Treatment of Petroleum Refinery Wastewater with Constructed Wetlands*, pp. 13-70, 2018.
- [24] V. A. Papaevangelou, G. D. Gikas, and V. A. Tsihrintzis, "Chromium removal from wastewater using HSF and VF pilot-scale constructed wetlands: Overall performance, and fate and distribution of this element within the wetland environment," *Chemosphere*, vol. 168, pp. 716-730, 2017.
- [25] B. V. Tangahu, S. R. Sheikh Abdullah, H. Basri, M. Idris, N. Anuar, and M. Mukhlisin, "A Review on Heavy Metals (As, Pb, and Hg) Uptake by Plants through Phytoremediation," *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2011, p. 939161, 2011.
- [26] D. Aljuboury, P. Palaniandy, H. Abdul Aziz, and S. Feroz, "Treatment of petroleum wastewater by conventional and new technologies-A review," *Glob. Nest J*, vol. 19, pp. 439-452, 2017.
- [27] B. Mueller, F. Payer, D. Goswami, S. Kastury, J. Kornuc, C. Harman, *et al.*, "Technical and regulatory guidance document for constructed treatment wetlands," INTERSTATE TECHNOLOGY AND REGULATORY COUNCIL WETLANDS TEAM WASHINGTON DC2003.
- [28] C. Leto, T. Tuttolomondo, S. La Bella, R. Leone, and M. Licata, "Effects of plant species in a horizontal subsurface flow constructed wetland – phytoremediation of treated urban wastewater with *Cyperus alternifolius* L. and *Typha latifolia* L. in the West of Sicily (Italy)," *Ecological Engineering*, vol. 61, pp. 282-291, 2013.
- [29] R. W. Crites, *Design manual: constructed wetlands and aquatic plant systems for municipal wastewater treatment*: US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development ..., 1988.
- [30] S. C. Reed, R. W. Crites, and E. J. Middlebrooks, *Natural systems for waste management and treatment*: McGraw-Hill, Inc., 1995.
- [31] C. R. Steinmann, S. Weinhart, and A. Melzer, "A combined system of lagoon and constructed wetland for an effective wastewater treatment," *Water Research*, vol. 37, pp. 2035-2042, 2003.
- [32] M. Greenway, "The role of constructed wetlands in secondary effluent treatment and water reuse in subtropical and arid Australia," *Ecological Engineering*, vol. 25, pp. 501-509, 2005.
- [33] S. Raikova, M. Piccini, M. K. Surman, M. J. Allen, and C. J. Chuck, "Making light work of heavy metal contamination: the potential for coupling bioremediation with bioenergy production," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 94, pp. 3064-3072, 2019.
- [34] X. Cui, M. Lu, M. B. Khan, C. Lai, X. Yang, Z. He, *et al.*, "Hydrothermal carbonization of different wetland biomass wastes: Phosphorus reclamation and hydrochar production," *Waste Management*, vol. 102, pp. 106-113, 2020.

Annexes

Liste des Annexes

Annexe AI : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels

Annexe AII : Principe de fonctionnement instrumental : SAA, FTIR, MEB-EDX et ICP.

Annexe AIII: Dosage du zinc et de cadmium par ICP-MS

Annexe AIV: le tracé de q_e en fonction de \sqrt{t} pour le zinc et le cadmium

Annexe AV: Détermination des indicateurs de qualité de l'eau (usées et épurées) par Spectrophotomètre UV-visible

Annexe AVI: Les facteurs de bioaccumulation et de translocation des métaux lourds dans la plante *Canna indica*

Annexe AVII : Caractérisation des granulats légers d'argile expansée (LECA)

Annexe AI

24 Rabie El Aouel 1427
23 avril 2006

JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N° 26

5

Art. 11. — Les opérations de contrôle, telles que définies ci-dessus, donnent lieu à la rédaction d'un procès-verbal établi à cet effet.

Le procès-verbal comporte :

— les noms, prénoms et qualité des personnes ayant effectué le contrôle,

— la désignation du ou des générateurs du rejet d'effluents liquides industriels et de la nature de leur activité,

— la date, l'heure, l'emplacement et les circonstances de l'examen des lieux et des mesures faites sur place,

— les constatations relatives à l'aspect, la couleur, l'odeur du rejet, l'état apparent de la faune et de la flore à proximité du lieu de rejet et les résultats des mesures et des analyses opérées sur place,

— l'identification de chaque échantillon prélevé, accompagné de l'indication de l'emplacement, de l'heure et des circonstances de prélèvement,

— le nom du ou des laboratoires destinataires de l'échantillon prélevé.

Art. 12. — Les méthodes d'échantillonnage, de conservation et de manipulation des échantillons ainsi que les modalités d'analyses sont effectuées selon les normes algériennes en vigueur.

Art. 13. — Toutes dispositions contraires au présent décret et notamment les dispositions du décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993, susvisé, sont abrogées.

Art. 14. — Le présent décret sera publié au *Journal officiel* de la République algérienne démocratique et populaire.

Fait à Alger, le 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006.

Ahmed OUYAHIA.

ANNEXE I

VALEURS LIMITES DES PARAMETRES DE REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS

N°	PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCES AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
1	Température	°C	30	30
2	PH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
3	MES	mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl	"	30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO ₅	"	35	40
8	Aluminium	"	3	5
9	Substances toxiques bioaccumulables	"	0,005	0,01
10	Cyanures	"	0,1	0,15
11	Fluor et composés	"	15	20
12	Indice de phénols	"	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	"	10	15
14	Huiles et graisses	"	20	30
15	Cadmium	"	0,2	0,25
16	Cuivre total	"	0,5	1
17	Mercure total	"	0,01	0,05
18	Plomb total	"	0,5	0,75
19	Chrome Total	"	0,5	0,75
20	Étain total	"	2	2,5
21	Manganèse	"	1	1,5
22	Nickel total	"	0,5	0,75
23	Zinc total	"	3	5
24	Fer	"	3	5
25	Composés organiques chlorés	"	5	7

PH : Potentiel d'hydrogène
 DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
 DCO : Demande chimique en oxygène
 MES : Matière en suspension

e - Corps Gras :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	30
PH	-	5,5 - 8,5	6-9
DBO ₅	g/t	200	250
DCO	"	700	800
MES	"	150	200

2 - Industrie de l'Energie :

a - Raffinage de pétrole :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Débit d'eau	m ³ /t	1	1,2
Température	°C	30	35
PH	-	5,5 - 8,5	5,5 - 8,5
DBO ₅	g/t	25	30
DCO	"	100	120
MES	"	25	30
Azote total	"	20	25
Huiles et graisses	mg/l	15	20
Phénol	g/t	0,25	0,5
Hydrocarbures	g/t	5	10
Plomb	mg/l	0,5	1
Chrome 3+	"	0,05	0,3
Chrome 6+	"	0,1	0,5

b - Cokéfaction :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
DBO ₅	mg/l	30	40
DCO	"	120	200
Phosphores	"	2	2
Cyanures	"	0,1	0,1
Composés d'Azote	"	35	40
Indice Phénols	"	0,3	0,5
Benzène, Toluène, Xylène	"	0,08	0,1
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	"	0,08	0,1
Sulfure	"	0,08	0,1
Substances filtrables	"	40	50

PH : Potentiel d'hydrogène
 DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
 DCO : Demande chimique en oxygène
 MES : Matière en suspension

Annexe AII

Principe de fonctionnement instrumental I : SAA, FTIR, et MEB-EDX

Principe de fonctionnement de la SAA : La spectrométrie d'absorption atomique est une technique servant à déterminer la concentration de certains métaux dans un échantillon. Basée sur des méthodes optiques, elle conduit aussi bien à des résultats qualitatifs qu'à des données quantitatives. L'absorption est utilisée pour faire un dosage sur un élément connu. La solution contenant les ions à doser est aspirée à débit constant dans un nébuliseur pneumatique. La solution est ainsi envoyée sous la forme d'un brouillard dans une flamme (acétylène/air, ou acétylène/air/protoxyde d'azote). Les ions en solution vont alors passer à l'état d'atome. On envoie sur la flamme un rayonnement de longueur d'onde spécifique de l'atome à analyser. On mesure l'absorbance, celle-ci étant proportionnelle à la quantité d'atome dans la flamme donc d'ion en solution. Cela permet le dosage de l'analyte (après avoir réalisé une courbe de calibration).



Figure AII.1 : Spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme 200 série AA 'AGILENT Technologies'

Principe de fonctionnement de FTIR : Le spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier Nicolet™ iS10 utilisé est équipé d'un détecteur de tantalate de lithium (LiTaO_3) qui permet

d'enregistrer des spectres dans la région $4000-450\text{ cm}^{-1}$ avec une accumulation de 100 balayages, une résolution de 4 cm^{-1} et une vitesse de $0,5\text{ balayage s}^{-1}$.



Figure AII.2 : Spectromètre IRTF Nicolet™ iS10

Principe de fonctionnement MEB-EDX : En microscopie électronique à balayage, un faisceau d'électrons incident de quelques dizaines de kilovolts balaye la surface de l'échantillon qui réémet tout un spectre de particules et de rayonnement : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et rayons X. La détection (synchronisée avec le balayage du faisceau primaire) de ces différentes particules ou rayonnement permet d'obtenir une image de la surface de l'échantillon, les informations apportées par cette image dépendant de l'émission détectée.

Électrons secondaires

Lors d'une collision entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome cible, provoquant l'éjection de ce dernier (appelé électron secondaire). Les électrons secondaires ont une faible énergie (inférieure à 50 eV) et sont émis en très grand nombre. Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles (profondeur d'échappement inférieure à quelques nanomètres), les électrons secondaires sont très sensibles à la topographie de l'échantillon, c'est pourquoi leur détection fournit une image dont le contraste est lié à la topographie.

Electrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de la diffusion quasi élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes en surface de l'échantillon. Ces électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible

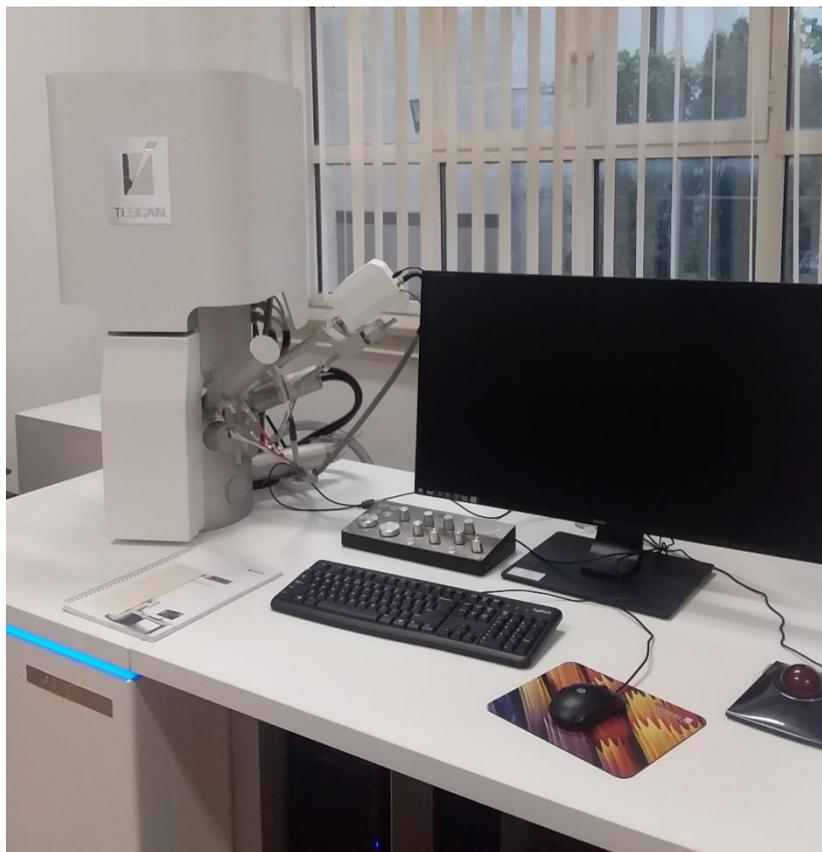
perte d'énergie. Les électrons rétrodiffusés ont donc une énergie proche de l'énergie du faisceau primaire et ont une profondeur d'échappement de l'ordre de 100 nm. Le taux de rétrodiffusion étant directement lié au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon, la détection des électrons rétrodiffusés fournit une image dont le contraste est lié à la composition chimique de l'échantillon. Cette particularité permet une analyse qualitative de l'homogénéité chimique d'un échantillon.

Electrons Auger

Lors de la collision entre un atome de l'échantillon et un électron primaire, un électron d'une couche profonde de l'atome cible peut être éjecté (électron Auger). Les électrons Auger possèdent une énergie caractéristique de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la **composition chimique** de la surface de l'échantillon.

Microanalyse X

Le bombardement de la surface d'un échantillon par des électrons primaires de haute énergie conduit également à l'émission de rayons X, dont la longueur d'onde est caractéristique des atomes cibles. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la **nature chimique de l'atome**.



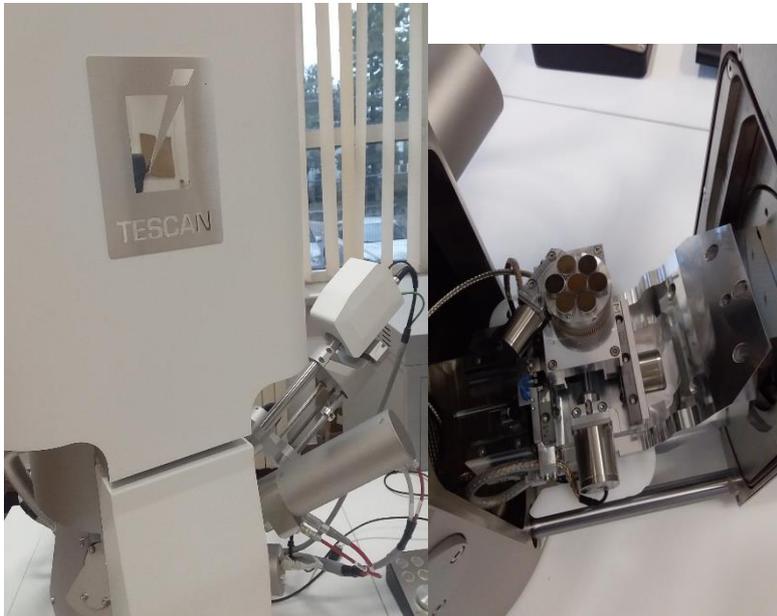


Figure AII.3 : Le microscope électronique à balayage couplée à la Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X : TESCAN MIRA.

Annexe AIII

Dosage du zinc et de cadmium par ICP-MS :

Principe de fonctionnement : Le spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) est une technique largement reconnue pour l'analyse de traces métalliques favorisant une détection simultanée d'une grande partie des éléments du tableau périodique. Elle permet d'atteindre des limites de détection plus basses que celles de l'ICP optique et des cadences analytiques plus importantes que l'absorption atomique. L'ICP-MS répond à ces deux critères, pour une très large gamme d'analyses. Elle repose sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. Elle est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse qui sépare ces ions en masse. L'analyse des échantillons par ICP-MS peut être divisée en quatre étapes : introduction-nébulisation, ionisation, séparation en masse, détection.



Figure AII.4 : Le spectromètre de masse à plasma à couplage inductif ICP-MS (Agilent Technologies Série 7500).

➤ Préparation des solutions mères

Pour la préparation de solution mère de zinc et de cadmium de concentration 20 mg/L chacun, on dissout dans une fiole jaugée de 100 ml, une masse 0.0088 g de sulfate de zinc heptahydraté ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 99,7 % ; VWR, Belgique) et de 0.0037 g de sulfate de cadmium anhydre (CdSO_4 , 99 % ; Alfa Aesar, Allemagne). A partir de la solution de mère, on transvase un volume de 10 ml de chaque solution dans une fiole de 200mL pour préparer des concentrations de 1 mg/L (solution cinétique).

Les mêmes solutions mère sont utilisé pour préparer la gamme d'isotherme d'adsorption de chaque métal en transvasant à l'aide d'une pipette ou micropipette un volume V_0 ml de la solution mère dans une fiole volumétrique de 200 ml afin d'avoir une concentration entre 0.2 mg/L et 5 mg/L pour le zinc et le cadmium simultanément.

Annexe AIV

La figure AVI.1 présente le tracé de q_e en fonction de \sqrt{t} pour le zinc et le cadmium

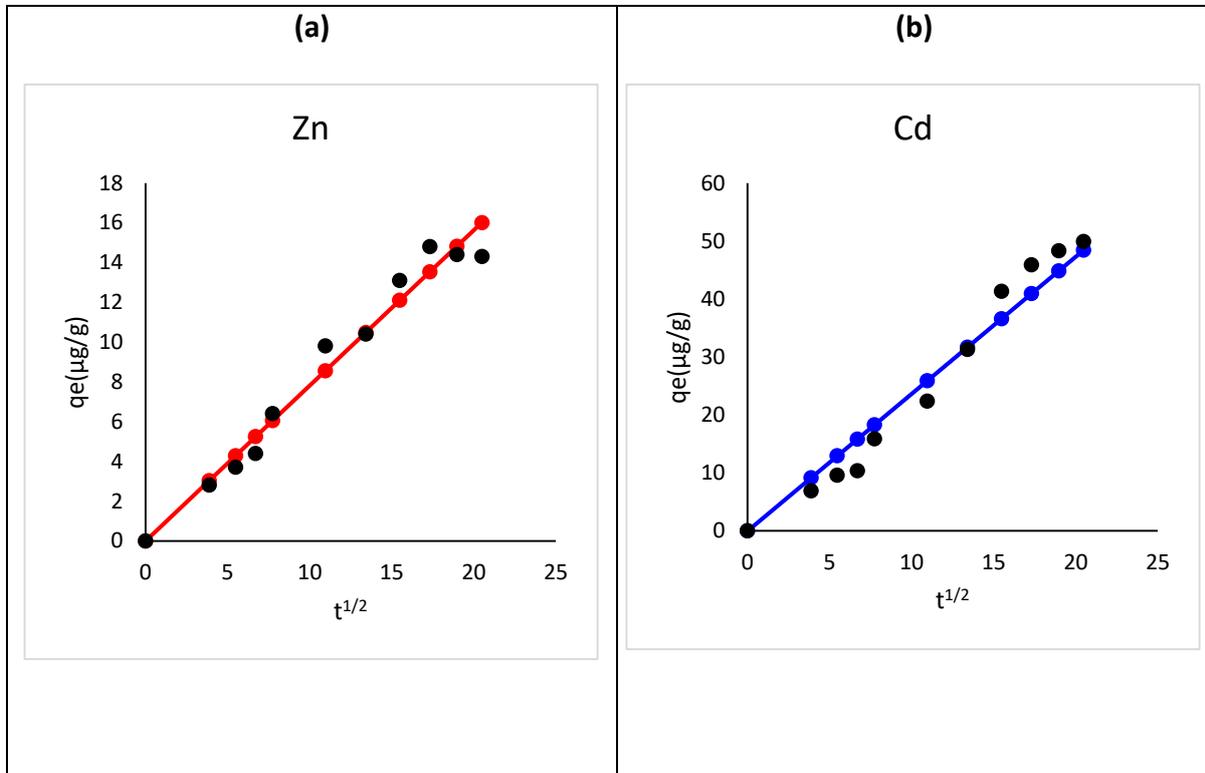


Figure AIV.1 : Tracés de diffusion intraparticulaire de (a) Zn et (b) Cd

Annexe AV

Détermination des indicateurs de qualité de l'eau (usées et épurées) par Spectrophotomètre UV-visible

Spectrophotomètre DR3900

Il s'agit d'un appareil de laboratoire haut performances, capable de déterminer des échantillons dans une plage de longueurs d'onde comprise entre 320 et 1100 nm. Le spectrophotomètre DR3900 contient une interface complexe avec de multiples acquisitions et programmes d'exploitation, notamment : programmes stockés, programmes de codes à barres, programmes utilisateur, favoris, longueur d'onde unique et multiple et courbe de temps.

Il effectue également la lecture numérique des échantillons en unités de concentration, d'absorption ou en pourcentage de transmission et donc les résultats obtenus sont automatiquement enregistrés et transférés sur l'appareil de l'opérateur.

Représentation des composants du spectrophotomètre DR3900

Le spectrophotomètre DR3900 est composé de plusieurs entrées et sorties, qui sont mises en évidence dans le profil suivant. En fig.1 la vue tridimensionnelle du spectrophotomètre est montrée.

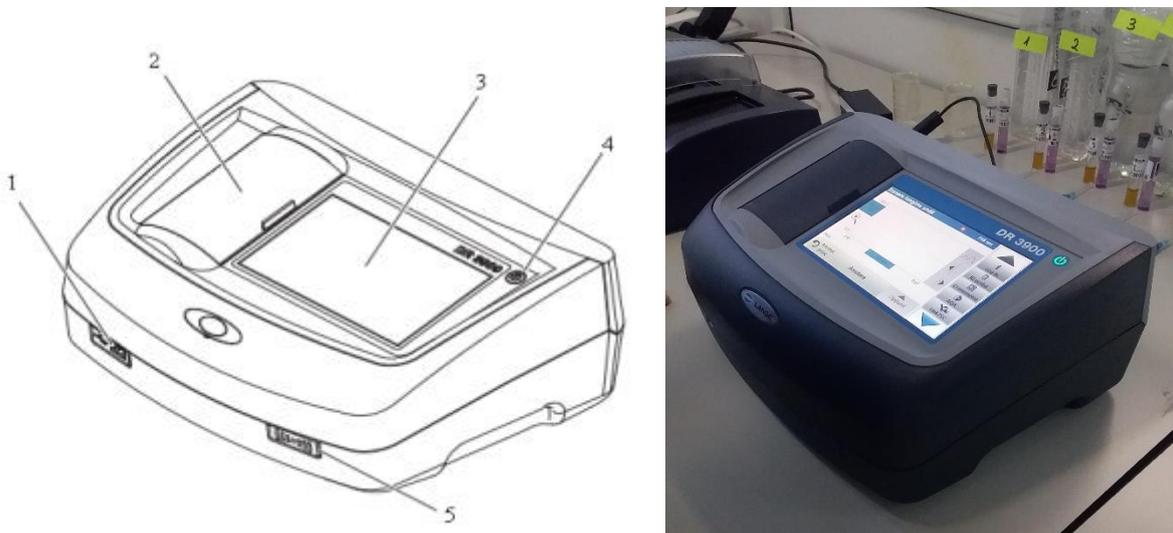


Figure AV.1 : Représentation tridimensionnelle des principaux composants. 1. Port USB, 2. Couvercle du compartiment avec cuvettes de détermination, 3. Interface d'exploitation, 4. Bouton de démarrage et d'arrêt de l'appareil, 5. Module RFID.

Thermoréacteur LT200

C'est un appareil à travers lequel se produisent des processus de digestion thermique. Certaines procédures nécessitent un traitement thermique. C'est pratiquement une partie intégrante du processus pour déterminer certains indicateurs à l'aide du spectrophotomètre DR3900.

Le turboréacteur LT200 est équipé d'un bloc chauffant, composé de 11 cuvettes à l'intérieur desquelles les tubes de détermination peuvent être insérés. Le processus de thermoréaction aura lieu après programmation du temps et des températures nécessaires à la détermination. Le réglage de la température et du temps se fait à l'aide de boutons et de l'écran, où de nombreux programmes peuvent être réglés et programmés automatiquement.



Figure AV.2 : Thermoréacteur LT 200.

Tableau AV.1 : Les méthodes utilisées pour la détermination des paramètres analysés dans le spectrophotomètre HACH DR3900

Test	Référence	Méthode
DCO	LCK1014	Dichromate
MES	8006	Méthode Photométrique
NH4	LCK303	Bleu Indophénol
NO3	LCK339	2,6-Diméthyl phénol
TN	LCK138	Digestion Koroleff (au peroxydisulfate) et détection photométrique au 2,6-diméthylphénol
NO2	LCK342	Diazotisation

Annexe AVI

Les facteurs de bioaccumulation et de translocation des métaux lourds dans la plante *Canna indica*

Tableau AV.1 : Les facteurs de bioaccumulation (BAF) et translocation (TF) calculés pour chaque métal dans la plante *C. indica*

Element	TF	BAF			
		Racines	Rhizomes	Tiges	Feuilles
Al	47.33	52.96	15.06	18.7	13.5
Cr	30.05	193.13	263.95	107.3	30.04
Ni	29.38	127.18	28.15	22.33	23.3
Fe	19.24	282.9	210.53	74.56	20.39
Cu	62.72	604.65	377.91	337.21	279.07
Zn	84.31	93.92	74.73	79.36	62.83
Cd	103.65	338.71	138.92	338.71	156.33
Pb	43.8	107.77	17.47	25	29.85

Annexe AVII

Caractérisation des granulats légers d'argile expansée (LECA)

AN 15/25 - 450	Val. Déclarée	
Essais	DE 450-550	Norme
Forme de granulat	A.C	EN 13055-1
Résistance à l'écrasement en vrac	2.37	EN 13055-1
Masse volumique en vrac	500 kg/m ³	EN 1097-3
Masse volumique réelle	835 kg/m ³	EN 1097-6
Résistance au gel/dégel	PPD	EN 13055-1
Le coefficient de corrélation	1.67	/
L'Humidité En été	<3%	EN 1097-5
Absorption d'eau (5')	5.08%	EN 1097-6
Absorption d'eau (30')	6.76%	EN 1097-6
Absorption d'eau (24h)	14.46%	EN 1097-6

Analyse chimique de l'argile schisteuse de Bouinan (ALGEXPAN-ALGERIE)

Composé	Teneurs en %	
SiO ₂	56.68	58.37
Al ₂ O ₃	19.49	18.18
Fe ₂ O ₃	7.77	7.53
CaO	1.09	0.93
MgO	2.59	2.86
SO ₃	0.53	0.71
K ₂ O	3.85	3.51
Na ₂ O	0.71	0.93
P ₂ O ₅	0.1	0.09
TiO ₂	0.73	0.72
PF	6.36	6.18

