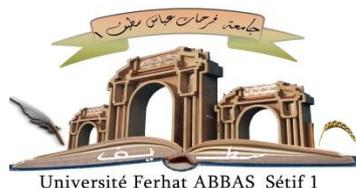


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1**

**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

## **THÈSE**

**Présentée au Département de Génie des Procédés**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT**

**Domaine : Sciences et Technologie**

**Filière: Génie des Procédés**

**Option: Génie Chimique**

**Par**

**OUCHENE Abdelali**

## **THÈME**

**Efficacité de l'élimination des composés organiques  
simples par des procédés physicochimiques de  
traitement des eaux de surface**

**Soutenue le 13 / 02 / 2022 devant le Jury:**

<b>OUARI Kamel</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Président</b>
<b>KHELILI Hinda</b>	<b>M.C.A.</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>GUELLAL Messaoud</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Co-Directeur</b>
<b>ZAGHOUANE Hassina</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Examineur</b>
<b>REFFAS Abdelbaki</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Mohamed Boudiaf M'sila</b>	<b>Examineur</b>

# Remerciements

*En premier lieu je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce travail.*

*Je tiens à remercier ma directrice de thèse Mlle **KHELILI Hinda**, Maitre de Conférences à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, pour ses conseils et de m'avoir guidé pas à pas dans mon travail.*

*Je souhaite exprimer ma profonde gratitude et mon estime à M. **GUELLAL Messaoud**, professeur à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, co-directeur de ma thèse, pour avoir dirigé mes recherches et aussi pour son soutien.*

*Je tiens à remercier également le Professeur **OUARI Kamel** d'avoir accepté de présider mon jury.*

*Je remercie ceux qui m'ont fait l'honneur de lire ce manuscrit, de le juger et d'accepter de faire partie du jury, Professeur **ZAGHOUANE Hassina** et Professeur **REFFAS Abdelbaki**.*

*Je ne peux pas oublier Dr. **Zouaoui Nabila**, Maitre de Conférences à l'Université de Haute Alsace (France), pour son aide inestimable et ses précieux conseils.*

*Enfin, il m'est agréable de remercier vivement tous ceux qui ont contribué de près ou de loin et à tous les niveaux à la réalisation de ce travail.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à mes très chers parents Abd Elhamid et Hayet, source de vie et de bonheur et d'amour, qui ont toujours répondu tant à mes attentes qu'à mes souhaits et particulièrement pour leur soutien et pour n'avoir jamais cessé de m'encourager d'aller de l'avant dans mes études.*

*A mes chers frères Soufiane, Nassim, Faouzi et bien sûr mon petit cher frère Raouf*

*A ma chère sœur Samiha, source de joie*

*A ma chère femme, source de motivation et d'espoir*

*A tous mes amis (Abdelkarim, Ala, Mohamed ...)*

*A vous chers lecteurs*

*OUCHENE Abdelali*

## SOMMAIRE

	Page
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	vii
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	xii
<b>NOMENCLATURE</b> .....	xiv
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	01

### *CHAPITRE I*

#### **GENERALITES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA MATIERE ORGANIQUE ET LES PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX**

<b>I.1 Introduction</b> .....	05
<b>I.2 Principales catégories des matières organiques azotées naturelles</b> .....	06
I.2.1 Propriétés des acides aminés.....	06
I.2.1.1 Propriétés chimiques.....	06
I.2.1.2 Propriétés physiques.....	10
I.2.2 Acides aminés dans les eaux.....	10
I.2.3 Origine de la pollution azotée des eaux de surface.....	11
I.2.3.1 Dans le monde.....	13
I.2.3.2 En Algérie.....	14
I.2.4 Eau de mer.....	15
I.2.5 Composition de l'eau de mer.....	15
<b>I.3 Coagulation-floculation</b> .....	16
I.3.1 Généralités sur la coagulation-floculation.....	16
I.3.1.1 Coagulation.....	17
I.3.1.2 Floculation.....	18
I.3.2 Rôle de la coagulation-floculation.....	19
I.3.3 Mécanisme de la coagulation-floculation.....	20
I.3.4 Types de la coagulation.....	20
I.3.4.1 Coagulation chimique.....	20
I.3.4.2 Electrocoagulation.....	21
I.3.4.3 Bio-coagulation.....	21
I.3.5 Facteurs influençant la coagulation-floculation.....	22

---

I.3.5.1 Influence du pH.....	22
I.3.5.2 Influence de la dose de coagulant.....	22
I.3.5.3 Influence de la température.....	22
I.3.5.4 Influence de la turbidité.....	22
I.3.5.5 Influence des conditions de mélange.....	23
I.3.6 Paramètres liés à la coagulation.....	23
I.3.6.1 Sulfate d'aluminium.....	23
I.3.6.2 Sels de fer.....	24
I.3.7 Domaines d'application.....	24
I.3.7.1 Eaux naturelles.....	24
I.3.7.2 Coagulation-floculation des matières organiques et des acides aminés.....	24
<b>I.4 Adsorption.....</b>	<b>25</b>
I.4.1 Types d'adsorption.....	26
I.4.1.1 Physisorption.....	26
I.4.1.2 Chimisorption.....	27
I.4.2 Description du mécanisme d'adsorption.....	27
I.4.3 Paramètres influençant l'adsorption.....	28
I.4.4 Matériaux adsorbants.....	28
I.4.5 Résidus ligno-cellulosiques ou bio-adsorbants.....	29
I.4.6 Différentes formes de charbon actif.....	30
I.4.6.1 Charbon actif extrudé.....	30
I.4.6.2 Charbon actif en poudre.....	30
I.4.6.3 Charbon actif granulaire.....	31
I.4.7 Propriétés physiques.....	31
I.4.7.1 Structure du charbon actif.....	31
I.4.7.2 Surface spécifique (aire massique).....	32
I.4.7.3 Porosité.....	32
I.4.8 Sources du charbon actif.....	32
I.4.9 Transformation d'un matériau végétal en charbon actif.....	36
I.4.9.1 Carbonisation.....	36
I.4.9.2 Activation.....	37

I.4.10 Travaux réalisés sur l'élimination des matières organiques par le procédé d'adsorption.....	38
<b>I.5 Chloration</b> .....	38
I.5.1 Chlore.....	39
I.5.2 Etapes liées à la chloration.....	40
I.5.2.1 Pré-chloration.....	40
I.5.2.2 Post-chloration (désinfection finale).....	40
I.5.3 Propriétés physico-chimiques du chlore.....	40
I.5.3.1 Chimie du chlore.....	41
I.5.3.2 Chlore gazeux.....	41
I.5.4 Hypochlorite de sodium (eau de javel).....	42
I.5.4.1 Propriétés physico-chimiques du NaClO.....	43
I.5.4.2 Hypochlorite de calcium.....	43
I.5.5 Principales applications de la chloration.....	44
I.5.5.1 Application de la chloration dans le traitement des eaux potables.....	44
I.5.5.2 Réactivité sur les composés organiques aromatiques.....	44
I.5.5.3 Effet de la chloration sur la matière organique.....	45
I.5.5.4 Travaux réalisés sur la chloration dans des eaux algériennes.....	45
<b>I.6 Conclusion</b> .....	46
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>MATÉRIELS ET MÉTHODES</b>	
<b>II.1 Introduction</b> .....	49
<b>II.2 Préparation des solutions</b> .....	49
II.2.1 Composés organiques.....	49
II.2.1.1 Tryptophane.....	49
II.2.1.2 L-tyrosine.....	50
II.2.1.3 Acide 5-Aminosalicylique.....	51
II.2.2 Adsorbants.....	52
II.2.2.1 Charbon actif commerciale (CAC).....	52
II.2.2.2 Matériaux bruts issus de l'agriculture.....	52
II.2.3 Préparation des charbons actifs.....	53
II.2.3.1 Activation avec l'acide phosphorique.....	54
II.2.3.2 Calcination.....	54

<b>II.3 Caractérisation des adsorbants</b> .....	55
II.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	55
II.3.2 Surface spécifique, méthode BET (Brauner, Emmett et Teller).....	55
II.3.3 Thermogravimétrie (ATG).....	56
II.3.4 Détermination de la teneur en humidité.....	56
II.3.5 Détermination de la teneur en cendre.....	56
II.3.6 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	57
<b>II.4 Milieux de dilution</b> .....	57
II.4.1 Eau distillée.....	57
II.4.2 Eau de surface.....	57
II.4.3 Eau de mer.....	58
<b>II.5 Méthodes d'analyse</b> .....	58
II.5.1 Analyse par spectrophotométrie UV-visible.....	58
II.5.2 Préparation de la solution d'étalonnage.....	59
<b>II.6 Préparation des solutions</b> .....	62
II.6.1 Solution du coagulant.....	62
II.6.2 Solutions des composés organiques.....	62
II.6.3 Préparation des solutions de chlore.....	62
II.6.4 Dosage du chlore résiduel.....	63
<b>II.7 Description des essais de coagulation-floculation</b> .....	63
<b>II.8 Description des essais de coagulation /adsorption</b> .....	64
<b>II.9 Description des essais de chloration</b> .....	64
<b>II.10 Essais réalisés</b> .....	65
II.10.1 Essais de coagulation.....	65
II.10.2 Essais de coagulation /adsorption.....	66
II.10.3 Essais de chloration.....	67
<b>II.11 Conclusion</b> .....	68

## CHAPITRE III

### SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

<b>III.1 Introduction</b> .....	69
<b>III.2 Spectroscopie infrarouge IRTF</b> .....	69

<b>III.3 Détermination de la surface spécifique, méthode de Brauner, Emmet et Teller (BET)</b> .....	71
III.3.1 Types d'isotherme.....	71
III.3.2 Surface spécifique .....	74
<b>III.4 Thermogravimétrie (TG)</b> .....	75
<b>III.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)</b> .....	78
<b>III.6 Conclusion</b> .....	83

#### CHAPITRE IV

#### EFFET DU COUPLAGE COAGULATION-FLOCCULATION /ADSORPTION /CHLORATION SUR L'ELIMINATION DES COMPOSES ORGANIQUES EN EAU DISTILLEE

<b>IV.1 Introduction</b> .....	85
<b>IV.2 Etude de l'effet de la dose du coagulant seul</b> .....	85
<b>IV.3 Influence des paramètres réactionnels sur la stœchiométrie sulfate d'aluminium /composés organiques</b> .....	88
<b>IV.4 Influence du pH sur l'élimination des composés Tryptophane, L-tyrosine et l'acide 5-Amino salicylique par coagulation floculation</b> .....	88
<b>IV.5 Résultats de la coagulation-floculation /Adsorption par le charbon actif commercial (CAC)</b> .....	90
<b>IV.6 Effet du pH sur la combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif commercial</b> .....	91
<b>IV.7 Effet de la combinaison coagulation (SA) /adsorption par CAPPP et CAPF</b> .....	93
<b>IV.8 Etude comparative de la position de l'injection de chlore dans la chaîne de traitement sur l'élimination des composés organiques</b> .....	95
IV.8.1 Etude de la coagulation-floculation/post-chloration.....	95
IV.8.2 Etude de la pré-chloration /coagulation-floculation.....	99
<b>IV.9 Application du couplage coagulation (SA) /adsorption (CAC)/chloration sur l'élimination des composés organiques</b> .....	102
<b>IV.10 Conclusion</b> .....	104

<b>CHAPITRE V</b>	
<b>EFFET DU COUPLAGE COAGULATION-FLOCCULATION /ADSORPTION/CHLORATION SUR L'ELIMINATION DES COMPOSES ORGANIQUES EN EAU DE BARRAGE ET EAU DE MER</b>	
<b>V.1 Introduction</b> .....	106
<b>V.2 Élimination par le sulfate d'aluminium seul</b> .....	106
<b>V.3 Influence des paramètres réactionnels sur la stœchiométrie sulfate d'aluminium /composés organiques</b> .....	110
<b>V.4 Essais de la coagulation-floculation/Adsorption</b> .....	111
V.4.1 Effet de la masse du charbon actif commercial en eau de barrage.....	111
V.4.2 Effet de la masse des charbons actifs préparés à partir des pelures de fève (CAPF) et de petits pois (CAPPP) en eau de barrage.....	112
V.4.3 Effet de la masse du charbon actif commercial en eau de mer.....	114
V.4.4 Effet de la masse des charbons actifs (CAPF, CAPPP) en eau de mer.....	115
<b>V.5 Etude comparative de la position de l'injection du chlore dans la chaîne de traitement sur l'élimination des composés organique en eau de barrage</b> .....	117
V.5.1 Résultats de la coagulation-floculation/post-chloration.....	117
V.5.2 Résultats de la pré-chloration/coagulation-floculation.....	119
V.5.3 Comparaison des résultats de coagulation-floculation / post-chloration et pré-chloration/coagulation-floculation en eau de barrage .....	121
<b>V.6 Effet du couplage SA avec le charbon actif commercial (CAC) et le chlore sur l'élimination des composés organiques en eau de barrage</b> .....	122
<b>V.7 Conclusion</b> .....	125
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	126
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	129

## LISTE DES FIGURES

	Page
<i>CHAPITRE I</i>	
<b>Figure I.1:</b> Structure générale d'un $\alpha$ -acide aminé [22] .....	06
<b>Figure I.2:</b> Structure des acides L- $\alpha$ aminés. Forme neutre (Gauche), forme zwitter-ionique (Droite) [22] .....	07
<b>Figure I.3:</b> Spectre absorption des $\alpha$ -acides aminés aromatiques [32] .....	10
<b>Figure I.4:</b> Principe de la coagulation [53] .....	18
<b>Figure I.5:</b> Principe de la floculation [53] .....	19
<b>Figure I.6:</b> Processus de coagulation, floculation et de sédimentation.....	19
<b>Figure I.7:</b> Processus de coagulation- floculation et de décantation.....	20
<b>Figure I.8:</b> Coagulation floculation [57] .....	21
<b>Figure I.9:</b> Catalyse hétérogène [72] .....	26
<b>Figure I.10:</b> Représentation de l'adsorption de l'adsorbant à la surface d'un adsorbant.....	26
<b>Figure I.11:</b> Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux, d'après Weber et Smith in De Laat.....	27
<b>Figure I.12:</b> Surface (A) et production (B) des agrumes par rapport aux autres espèces en Algérie [84] .....	29
<b>Figure I.13:</b> Charbon actif en extrudé.....	30
<b>Figure I.14:</b> Charbon actif en poudre.....	30
<b>Figure I.15:</b> Charbon actif en grain.....	31
<b>Figure I.16:</b> Structure du charbon actif .....	32
<b>Figure I.17:</b> Représentation schématique d'une liaison $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4) de glucose (cellulose) [90] .....	34
<b>Figure I.18:</b> Structure et interconnexions des polymères majoritaires dans la paroi de cellules végétales.....	35
<b>Figure I.19:</b> Structure de l'hémicellulose. Unités de glucose (rose); quelques exemples de bifurcations des différents sucres (bleu) [93] .....	35
<b>Figure I.20:</b> Diagramme schématique de processus de la production du charbon actif [96] .....	37
<b>Figure I.21:</b> Différentes formes du chlore selon le pH de l'eau chlorée [108] .....	42

**CHAPITRE II**

<b>Figure II.1:</b>	Photo de fèves (gauche) et composition moyenne pour 100g des fèves (droite).....	52
<b>Figure II.2:</b>	Photo de petits pois (gauche) et composition moyenne pour 100g de petits pois (droite).....	53
<b>Figure II.3:</b>	Etapes de préparation du matériau adsorbant des pelures de fèves (PF).....	54
<b>Figure II.4:</b>	Etapes de préparation du matériau adsorbant des pelures de petits pois (PPP).....	54
<b>Figure II.5:</b>	Spectrophotomètre UV/visible.....	59
<b>Figure II.6:</b>	Courbes d'étalonnage pour tryptophane dans différent milieux de dilution.....	60
<b>Figure II.7:</b>	Courbes des étalonnages pour L-tyrosine dans différent milieux de dilution.....	61
<b>Figure II.8:</b>	Courbes des étalonnages pour l'acide 5-Amino salicylique dans différent milieux de dilution.....	62

**CHAPITRE III**

<b>Figure III.1:</b>	Spectres IR des matériaux bruts et des charbons actifs étudiés.....	71
<b>Figure III.2:</b>	Isothermes adsorption-désorption de N <sub>2</sub> à 77 K des (PF) et des (PPP).....	72
<b>Figure III.3:</b>	Isothermes adsorption-désorption de N <sub>2</sub> à 77 K de (CAC), (CAPF) et de (CAPPP).....	73
<b>Figure III.4:</b>	Analyse thermique (ATG/DTG) des pelures de petits pois (PPP) et (CAPPP).....	76
<b>Figure III.5:</b>	Analyse thermique (ATG/DTG) des pelures de fèves (PF) et (CAPF)..	77
<b>Figure III.6:</b>	Analyse thermique (ATG/DTG) du CAC.....	78
<b>Figure III.7:</b>	Microscopie électronique à balayage des PPP avec une résolution de l'image entre 50 et 200 µm.....	79
<b>Figure III.8:</b>	Microscopie électronique à balayage du CAPPP avec une résolution de l'image entre 50 et 500 µm.....	80
<b>Figure III.9:</b>	Microscopie électronique à balayage des PF avec une résolution de l'image entre 50 et 200 µm.....	81
<b>Figure III.10:</b>	Microscopie électronique à balayage du CAPF avec une résolution de l'image entre 50 et 500 µm.....	82
<b>Figure III.11:</b>	Microscopie électronique à balayage du CAC avec une résolution de l'image entre 200 et 1000 µm.....	83

**CHAPITRE IV**

<b>Figure IV.1:</b>	Evolution du rendement d'élimination des composés Try, Tyr et 5-ASA en fonction de la dose de coagulant ( $T = 24^{\circ}\text{C} \pm 1$ ; Agitation = 200 rpm pendant 3min ; Agitation = 60 rpm pendant 30 min ; Décantation 1h).....	86
<b>Figure IV.2:</b>	Evolution du rendement d'élimination en fonction du pH pour différentes valeurs de la dose optimale de coagulant ( $T = 24^{\circ}\text{C} \pm 1$ ; Décantation 1h).....	89
<b>Figure IV.3:</b>	Evolution du rendement d'élimination en fonction de la masse du charbon actif commercial CAC ( $T = 24^{\circ}\text{C} \pm 1$ ; $\text{pH} = 7$ ; décantation 1h).....	91
<b>Figure IV.4:</b>	Évolution du rendement d'élimination R% en fonction du pH pour différentes valeurs de la DOSA et de la masse optimale du CAC ( $T = 24^{\circ}\text{C} \pm 1$ ; Décantation 1h).....	93
<b>Figure IV.5:</b>	Evolution du rendement d'élimination de la Tyr en fonction de la masse du charbon actif (CAPPP, CAPF) pour différentes valeurs de la dose S.A ( $T = 24^{\circ}\text{C} \pm 1$ ; $\text{pH} = 7$ ; décantation 1h).....	94
<b>Figure IV.6:</b>	Evolution du rendement d'élimination du Try en fonction de la masse du charbon actif (CAPPP, CAPF) pour différentes valeurs de la dose S.A ( $T = 24^{\circ}\text{C} \pm 1$ ; $\text{pH} = 7$ ; décantation 1h).....	95
<b>Figure IV.7:</b>	Evolution du rendement d'élimination de 5-ASA en fonction de la masse du charbon actif (CAPPP, CAPF) pour différentes valeurs de la dose S.A ( $T = 24^{\circ}\text{C} \pm 1$ ; $\text{pH} = 7$ ; décantation 1h).....	95
<b>Figure IV.8:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Try par coagulation-floculation/post-chloration ( $T = 19^{\circ}\text{C} \pm 1$ ; $\text{pH}=7$ ; $t= 1-24\text{h}$ ).....	97
<b>Figure IV.9:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Tyr par coagulation-floculation/post-chloration ( $T = 19^{\circ}\text{C} \pm 1$ ; $\text{pH}=7$ ; $t= 1-24\text{h}$ ).....	97
<b>Figure IV.10:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé 5-ASA par coagulation-floculation/post-chloration ( $T = 19^{\circ}\text{C} \pm 1$ ; $\text{pH}=7$ ; $t= 1-24\text{h}$ ).....	98
<b>Figure IV.11:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Try par près-chloration /coagulation-floculation ( $T = 19^{\circ}\text{C} \pm 1$ ; $\text{pH}=7$ ; $t= 1-24\text{h}$ ).....	99
<b>Figure IV.12:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Tyr par près-chloration /coagulation-floculation ( $T = 19^{\circ}\text{C} \pm 1$ ; $\text{pH}=7$ ; $t= 1-24\text{h}$ ).....	100

<b>Figure IV.13:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé 5-ASA par près-chloration /coagulation-floculation (T = 19°C ± 1 ; pH=7 ; t= 1-24h).....	100
<b>Figure IV.14:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Try par coagulation/adsorption/chloration (T = 19°C ± 1 ; m <sub>CAC</sub> =300-400 mg/L ; C=10-20 mg/L; pH=7 ; t= 1-24h).....	103
<b>Figure IV.15:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Tyr par coagulation/adsorption/chloration (T = 19°C ± 1 ; m <sub>CAC</sub> =300-400 mg/L ; C=10-20 mg/L; pH=7 ; t= 1-24h).....	104
<b>Figure IV.16:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé 5-ASA par coagulation/adsorption/chloration(T = 19°C ± 1 ; m <sub>CAC</sub> =300-400 mg/L ; C=10-20 mg/L; pH=7 ; t= 1-24h).....	104

### *CHAPITRE V*

<b>Figure V.1:</b>	Influence de la dose de coagulant sur le rendement d'élimination de Try .....	108
<b>Figure V.2:</b>	Influence de la dose de coagulant sur le rendement d'élimination de Tyr.....	108
<b>Figure V.3:</b>	Influence de la dose de coagulant sur le rendement d'élimination de 5-ASA.....	108
<b>Figure V.4:</b>	Effet de la masse du charbon actif commercial sur le rendement d'élimination des composés organiques en eau de barrage.....	112
<b>Figure V.5:</b>	Effet de la masse des charbons actifs (CAPF) et (CAPPP) sur le rendement d'élimination du composé organique Try en eau de barrage.....	113
<b>Figure V.6:</b>	Effet de la masse des charbons actifs (CAPF) et (CAPPP) sur le rendement d'élimination du composé organique 5-ASA en eau de barrage.....	114
<b>Figure V.7:</b>	Effet de la masse du charbon actif commercial (CAC) sur le rendement d'élimination des composés organiques en eau de mer.....	115
<b>Figure V.8:</b>	Effet de la masse des charbons actifs (CAPF) et (CAPPP) sur le rendement d'élimination du composé organique Try en eau de mer ...	116
<b>Figure V.9:</b>	Effet de la masse des charbons actifs (CAPF) et (CAPPP) sur le rendement d'élimination du composé organique Tyr en eau de mer....	116
<b>Figure V.10:</b>	Effet de la masse des charbons actifs (CAPF) et (CAPPP) sur le rendement d'élimination du composé organique 5-ASA en eau de mer.....	117

---

<b>Figure V.11:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Try par coagulation-floculation/post-chloration en eau de barrage.....	118
<b>Figure V.12:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Tyr par coagulation-floculation/post-chloration en eau de barrage.....	119
<b>Figure V.13:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé 5-ASA par coagulation-floculation/post-chloration en eau de barrage.....	119
<b>Figure V.14:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Try par pré-chloration /coagulation-floculation en eau de barrage.....	120
<b>Figure V.15:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Tyr par pré-chloration /coagulation-floculation en eau de barrage.....	121
<b>Figure V.16:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé 5-ASA par pré-chloration /coagulation-floculation en eau de barrage.....	121
<b>Figure V.17:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Try par coagulation/adsorption/chloration en eau de barrage pour $m_{CAC}=300-400$ mg/L.....	123
<b>Figure V.18:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Tyr par coagulation/adsorption/chloration en eau de barrage pour $m_{CAC}=300-500$ mg/L.....	123
<b>Figure V.19:</b>	Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé 5-ASA par coagulation/adsorption/chloration en eau de barrage pour $m_{CAC}=300-600$ mg/L.....	124

## LISTE DES TABLEAUX

		Page
<b>CHAPITRE I</b>		
<b>Tableau I.1:</b>	Caractéristiques physicochimiques des acides aminés [31] .....	08
<b>Tableau I.2:</b>	Caractéristiques des eaux de surface et des eaux souterraines [39] ....	12
<b>Tableau I.3:</b>	Charges organiques de quelques eaux de surface à travers le monde.....	13
<b>Tableau I.4:</b>	Bulletin mensuel de la qualité des eaux de barrage ( <i>Agence Nationale des Ressources hydrauliques en 2006</i> ).....	14
<b>Tableau I.5:</b>	Principaux constituants de l'eau de mer.....	16
<b>Tableau I.6:</b>	Dérivés des sels d'aluminium et de fer [62] .....	23
<b>Tableau I.7:</b>	Classification de porosité.....	32
<b>Tableau I.8:</b>	Production agricole dans quelques pays (Ton/ année) [89] .....	33
<b>Tableau I.9:</b>	Composition de certaines biomasses ligno-cellulosiques utilisées pour la production du charbon actif.....	36
<b>Tableau I.10:</b>	Quelques caractéristiques du chlore gazeux [109] .....	42
<b>Tableau I.11:</b>	Potentiels de consommation en chlore des eaux testées (Cl <sub>2</sub> , 20 mg /L ; t = 72 heures).....	46
<b>CHAPITRE II</b>		
<b>Tableau II.1:</b>	Principales caractéristiques physico-chimiques du tryptophane [31]	50
<b>Tableau II.2:</b>	Principales caractéristiques physico-chimiques de la L-tyrosine [31]	51
<b>Tableau II.3:</b>	Principales caractéristiques physico-chimiques de l'acide 5-Aminosalicyle [114] .....	51
<b>Tableau II.4:</b>	Propriétés physico-chimiques de l'eau de barrage et de l'eau de mer utilisées.....	58
<b>Tableau II.5:</b>	Densités optiques pour chaque composé en fonctions du milieu de dilution.....	60
<b>Tableau II.6:</b>	Conditions expérimentales des essais de coagulation-floculation en eau distillée.....	65
<b>Tableau II.7:</b>	Conditions expérimentales des essais de coagulation-floculation en eau de barrage.....	66
<b>Tableau II.8:</b>	Conditions expérimentales des essais de coagulation-floculation en eau de mer.....	66
<b>Tableau II.9:</b>	Conditions expérimentales des essais de combinaison sulfate d'aluminium / charbon actif en eau distillée.....	66
<b>Tableau II.10:</b>	Conditions expérimentales des essais de combinaison Sulfate d'aluminium / charbon actif en eau de barrage.....	67

<b>Tableau II.11:</b> Conditions expérimentales des essais de combinaison Sulfate d'aluminium / charbon actif en eau de mer.....	67
<b>Tableau II.12:</b> Conditions expérimentales des essais de coagulation-floculation/adsorption/ chloration en eau distillée.....	68
<b>Tableau II.13:</b> Conditions expérimentales des essais de coagulation-floculation/adsorption/ chloration en eau du barrage.....	68
<b>CHAPITRE III</b>	
<b>Tableau III.1:</b> Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF des différents matériaux.....	71
<b>Tableau III.2:</b> Propriétés texturales obtenues par des études d'adsorption/désorption de N <sub>2</sub> sur les charbons actifs.....	74
<b>Tableau III.3:</b> Humidité et taux de cendre dans les PPP, CAPPP, PF, CAPF et CAC.....	78
<b>CHAPITRE IV</b>	
<b>Tableau IV.1:</b> Résultats optimaux des essais de coagulation-floculation en eau distillée .....	87
<b>Tableau IV.2:</b> Relation entre la concentration initiale et la dose optimale de coagulant (loi stœchiométrique).....	88
<b>Tableau IV.3:</b> Potentiels de consommation de chlore par coagulation-floculation /post-chloration.....	98
<b>Tableau IV.4:</b> Potentiels de consommation de chlore prés-chloration/coagulation-floculation.....	101
<b>CHAPITRE V</b>	
<b>Tableau V.1:</b> Résultats optimaux des essais de coagulation-floculation dans l'eau de barrage.....	109
<b>Tableau V.2:</b> Résultats optimaux des essais de coagulation-floculation dans l'eau de mer.....	110
<b>Tableau V.3:</b> Relation entre la concentration initiale et la dose optimale de coagulant (loi stœchiométrique).....	110
<b>Tableau V.4 :</b> Potentiel de consommation de chlore injecté en fonction du temps de contact.....	124

## NOMENCLATURE

### Notations et Abréviations

<b>5-ASA</b>	: Acide 5-Aminosalicylique
<b>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,18H<sub>2</sub>O</b>	: Sulfate d'aluminium
<b>CO</b>	: Composé organique
<b>BET</b>	: Méthode Brunauer, Emmet et Teller, Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
<b>CAC</b>	: Charbon actif commerciale
<b>CAPF</b>	: Charbon actif des pelures de fèves
<b>CAPPP</b>	: Charbon actif des pelures de petits pois
<b>COD</b>	: Carbone organique dissous
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	: Acide acétique
<b>COT</b>	: Carbone organique total
<b>DO</b>	: Densité optique
<b>DO<sub>e</sub>SA</b>	: Dose de sulfate d'aluminium optimale pour les essais
<b>DO<sub>1</sub>SA</b>	: Dose de sulfate d'aluminium optimale pour la concentration égale 1 mg/L
<b>DSA</b>	: Dose de sulfate d'aluminium
<b>DOSA</b>	: Dose optimale de sulfate d'aluminium
<b>EB</b>	: Eau de barrage
<b>EM</b>	: Eau de mer
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	: Acide phosphorique
<b>HCl</b>	: Acide chlorhydrique
<b>IRTF</b>	: Spectroscopie infrarouge à Transformer de Fourier
<b>KI</b>	: Potassium iodide
<b>MEB</b>	: Microscopie électronique à balayage
<b>MES</b>	: Matières en suspension
<b>NaClO</b>	: Eau de javel (32°) (hypochlorite de sodium)
<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5H<sub>2</sub>O</b>	: Thiosulfate de sodium
<b>NaOH</b>	: Hydroxyde de sodium
<b>PF</b>	: Pelures de fèves
<b>PPP</b>	: Pelures de petits pois
<b>TG</b>	: Thermogravimétrie
<b>Try</b>	: Tryptophane
<b>Tyr</b>	: Tyrosine
<b>UV-Vis</b>	: Spectrophotomètre UV-Visible

**Grandeurs**

<b>Abs</b>	: Absorbance
<b>C</b>	: Concentration massique du composé organique (mg/L)
<b>C<sub>0</sub></b>	: Concentration initiale de composé organique (mg/L)
<b>C<sub>f</sub></b>	: Concentration finale de composé organique (mg/L)
<b>I</b>	: Intensité du faisceau émergent
<b>I<sub>0</sub></b>	: Intensité du faisceau incident
<b>K</b>	: Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ( $L \cdot cm^{-1} \cdot g^{-1}$ )
<b>L</b>	: Epaisseur de la cuve (cm)
<b>M</b>	: Masse de l'adsorbant (mg)
<b>N<sub>1</sub></b>	: Normalité de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3, 5H_2O$ .
<b>mCAC</b>	: Masse de charbon actif commerciale (mg)
<b>mCAPF</b>	: Masse de charbon actif des pelures de fèves (mg)
<b>mCAPPP</b>	: Masse de charbon actif des pelures de petits pois (mg)
<b>PC, Cl<sub>2</sub></b>	: Potentiel de consommation en chlore (mg/L)
<b>pH<sub>pzc</sub></b>	: Point isoélectrique
<b>P/P<sub>0</sub></b>	: Pression relative
<b>R%</b>	: Rendement d'élimination
<b>S<sub>ext</sub></b>	: Surface externe ( $m^2/g$ )
<b>t</b>	: Temps (s, h)
<b>T</b>	: Température ( $^{\circ}C$ , K)
<b>V</b>	: Volume de la solution de l'adsorbat (ml)
<b>V<sub>1</sub></b>	: Volume de thiosulfate de sodium versé (ml)
<b>V<sub>2</sub></b>	: Volume de prise d'essais (ml)
<b>V<sub>tp</sub></b>	: Volume total des pores ( $cm^3/g$ )
<b>V<sub>mic</sub></b>	: Volume microporeux ( $cm^3/g$ )
<b>V<sub>més</sub></b>	: Volume mésoporeux ( $cm^3/g$ )
<b><math>\Lambda</math></b>	: Longueur d'onde (nm)

*INTRODUCTION*  
*GÉNÉRALE*

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les ressources en eau sont menacées par la pollution, principalement générée par des facteurs humains. Le secteur agricole, la production industrielle, l'exploitation minière, la production d'énergie et d'autres secteurs contribuent à la pollution des masses d'eau, qui finira par affecter les humains en général. Comme les maladies : choléra, diarrhée, dysenterie, hépatite A, etc. sont directement liées à l'eau potable contaminée et non hygiénique, on estime que chaque année, plus de 842 000 personnes meurent de diarrhée dans le monde [1, 2].

Avec l'explosion démographique et le développement de la technologie, la production et l'utilisation des produits chimiques couramment employés en médecine, dans l'industrie, dans l'agriculture et même dans les commodités domestiques courantes ont conduit à l'apparition généralisée de polluants organiques. Le rejet incontrôlé de ces substances dans l'environnement, même à des concentrations infimes (c'est-à-dire  $\text{ng. L}^{-1}$ ,  $\mu\text{g. L}^{-1}$ , connues sous le nom de micropolluants), contribue à l'accumulation de certaines d'entre elles dans les compartiments aquatiques, avec des effets potentiellement néfastes sur les écosystèmes aquatiques et sur la santé humaine. En ce qui concerne plus particulièrement les produits pharmaceutiques et les œstrogènes, ils atteignent les stations d'épuration des eaux usées urbaines par le biais du réseau d'égouts.

Dans l'environnement, existent, généralement, de multiples polluants organiques comme par exemple les benzènes, les antioxydants, les sulfamides et les tétracyclines dans les produits cosmétiques, le bleu de méthylène (MB) et la Rhodamine B (RhB) dans les teintures pour vêtements, et plus particulièrement les polluants organiques persistants (POP). Etant donné que l'accumulation des déchets industriels et agricoles dans l'environnement provoque la pollution des réserves disponibles d'eaux souterraines, de surface ou de mer, l'exploitation irrationnelle des ressources naturelles, constitue non seulement une menace énorme pour les écosystèmes, mais présentent également des risques démesurés pour la santé humaine.

La recherche de stratégies appropriées de pollution organique-dégradation est devenue un défi important pour résoudre le problème du traitement des polluants organiques dans les eaux usées. En conséquence, de nombreux pays en pénurie d'eau ont eu recours à des technologies avancées pour le traitement et l'exploitation des ressources en eau, qui comprennent : l'eau de pluie, les eaux usées recyclées (eaux usées générées par les secteurs domestique, commercial et industriel), l'eau de mer et les eaux souterraines saumâtres. La récupération et la réutilisation des eaux usées

ont le potentiel de réduire considérablement la pollution, atténuant ainsi en partie la crise des ressources en eau. Plusieurs types de traitements ont été proposés dans ce contexte, notamment le procédé d'oxydation avancée (POA) [3], la coagulation [4], l'ultrafiltration [5], la technique de photo-catalyse [6] et l'adsorption [7].

Parmi les techniques de clarification des eaux résiduaires, la coagulation-floculation est le traitement chimique le plus utilisé. C'est une étape indispensable au traitement des eaux chargées en particules colloïdales, assez petites pour se décanter sous l'effet de la gravité et qui sont à l'origine de la couleur et de la turbidité des eaux. Les essais de coagulation-floculation, souvent appelés Jar-Test, se font en laboratoire et permettent la sélection du meilleur jeu de conditions opératoires en vue de séparer les matières en suspension et les colloïdes par des systèmes de décantation.

Le procédé d'adsorption est un procédé très facile, très efficace et peut être rentable économiquement si l'adsorbant est du charbon actif, puisque ce dernier a une grande surface spécifique et une grande porosité, qui sont des facteurs très utiles pour augmenter le rendement et la quantité d'élimination. Cependant, les charbons actifs commerciaux sont très coûteux, en raison de la nature limitée et non renouvelable du charbon.

Le développement du charbon actif à partir d'autres ressources renouvelables à faible coût, comme la biomasse ou tout déchet solide riche en carbone, est au cœur d'un nombre croissant de d'études scientifiques et de projets de recherche portant sur la valorisation et le recyclage des déchets agricoles ou industriels.

De nombreux chercheurs se sont récemment intéressés à la préparation de nouveaux adsorbants à partir de résidus végétaux comme les pelures de fruit, la sciure de bois [8], la paille de maïs, la balle de riz, la coque de noix de coco, la bagasse de canne à sucre, la tige de blé, les copeaux de bois, les feuilles, etc. [9, 10].

La chloration de l'eau potable est largement répandue dans le monde afin de prévenir et de limiter le risque infectieux véhiculé par l'eau du robinet. Elle consiste à éliminer et/ou rendre inactifs les microorganismes tels que les virus, les bactéries et les protozoaires susceptibles de transmettre de graves maladies. La chloration est un procédé qui a été utilisé il y a plusieurs siècles et elle est encore le procédé de délignification le plus répandu pour le traitement final de l'eau destinée à la consommation humaine. Le chlore est un agent oxydant fort qui réagit facilement

avec plusieurs substances organiques et inorganiques trouvées dans l'eau de barrage et l'eau distillée.

Ce travail vise à trouver des solutions de purification de l'eau chargée de quelques composés organiques comme le tryptophane, la L-tyrosine et l'acide 5-Amino salicylique qui affectent la santé des organismes vivants sur terre, y compris la santé humaine. Ces produits toxiques, lorsqu'ils sont présents dans l'eau, même à faibles concentrations, affectent l'environnement en général et l'homme en particulier. Pour remédier à ce problème, nous avons utilisé plusieurs procédés d'élimination de ces polluants en eau distillée, en eau de mer et en eau de barrage.

Dans le procédé de coagulation-floculation, le sulfate d'aluminium est utilisé comme coagulant pour l'élimination des trois composés organiques, le tryptophane, la L-tyrosine et l'acide 5-Amino salicylique. La dose optimale du coagulant et le pH du milieu de dilution peuvent affecter sensiblement le rendement d'élimination, et sont des paramètres à étudier et analyser.

Dans le procédé d'adsorption, trois adsorbants ont été utilisés, le charbon actif commercial, le charbon actif préparé à partir des pelures des petits pois et le charbon actif préparé à partir des pelures de fève. L'objectif ici est de déterminer les paramètres et les caractéristiques des charbons actifs, commercial ou d'origine végétale, influant sur la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination des composés organiques testés.

La chloration est une technique particulièrement efficace pour détruire les bactéries et les composés organiques, mais il est moins efficace contre les virus. C'est un procédé d'oxydation et de désinfection de l'eau avec de l'hypochlorite de sodium (eau de Javel). L'objectif de cette phase de traitement est la destruction des composés organiques et l'élimination des sous-produits de la chloration (SPC) dans l'eau qui sont générés lors de la réaction chimique du chlore avec la matière organique dissoute. Pour ce faire, trois procédés sont combinés, la coagulation, l'absorption et la chloration, en utilisant des doses optimales de coagulant, une valeur massique optimale des charbons actifs et des doses variables de chlore afin d'améliorer le rendement d'élimination des composés organiques.

Ce manuscrit est articulé en cinq chapitres.

Le premier chapitre est un état de l'art étendu sur les procédés de traitement et de purification de l'eau polluée par la matière organique. Il présente les généralités et les définitions liées aux

phénomènes étudiés, à savoir la coagulation-floculation, l'adsorption et la chloration, avant de passer en revue les différents travaux qui ont traité ce type de problème.

Dans le chapitre II, on décrit d'une manière détaillée le matériel et les méthodes utilisés dans la préparation des différents matériaux employés. Les techniques expérimentales ainsi que les protocoles de préparation des échantillons sont présentés.

Le chapitre III est consacré à la synthèse et la caractérisation des matériaux d'origine végétale et les techniques d'analyses utilisées pour la connaissance de la nature et de la qualité des adsorbants.

Dans le chapitre IV, nous nous intéressons à l'effet du couplage des procédés de la coagulation-floculation, de l'adsorption et de la chloration sur l'élimination des trois composés organiques testés, à savoir le tryptophane, la L-tyrosine et l'acide 5-Amino salicylique en eau distillée. L'examen de la réactivité du chlore vis-à-vis l'eau distillée enrichie par la matière organique est également analysé.

L'influence combinée des procédés de coagulation-floculation, de l'adsorption et de la chloration sur l'élimination des trois composés organiques testés en eau de barrage et en eau de mer fera l'objet du cinquième et dernier chapitre. L'analyse de l'effet de quelques principaux paramètres comme la dose du sulfate d'aluminium, la nature du milieu de dilution, la concentration initiale des composés organiques et la dose du coagulant y sera présentée.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et fait apparaître la valeur de l'ensemble du travail.

*CHAPITRE I*  
*GÉNÉRALITÉS ET ÉTUDE*  
*BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA*  
*MATIÈRE ORGANIQUE ET LES*  
*PROCÉDÉS DE TRAITEMENT*  
*DES EAUX.*

# GENERALITES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA MATIERE ORGANIQUE ET LES PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX

## I.1 Introduction

A la fin du siècle dernier, le nombre de personnes qui n'avaient pas accès à l'eau potable était estimé à 1.1 milliards, soit 1/6 de la population mondiale [11]. Le problème d'accès à l'eau potable est dû principalement à une mauvaise répartition dans le monde mais aussi à une pollution continue des ressources en eau par l'industrie, l'agriculture et les rejets urbains [12]. Les eaux à visée de potabilisation pour la consommation humaine sont de différentes natures. Elles peuvent être souterraines ou superficielles.

Les eaux superficielles contiennent des matières organiques et minérales provenant soit de la vie végétale et animale, soit de la chimie de synthèse organique ou minérale. Les protéines d'origine animale ou végétale libèrent par hydrolyse ou biodégradation certains acides aminés, tels que, la tyrosine et l'histidine. En Algérie, le matériel humique peut représenter une part importante de la charge organique des eaux superficielles. Il constitue généralement la catégorie la plus importante dans ces eaux avec des concentrations supérieures à 1 mg/L et une proportion de l'ordre de 40 à 90% de carbone organique total (COT) [13]. Ces composés constituent une grande partie du carbone organique dissous (COD) dans les eaux de surface (30 à 50%) [14]. D'autre part, les composés simples azotés sont présents à des concentrations variables selon la nature des eaux, mais généralement compris entre 0.5 et 2.5 mg/L (exprimé en azote organique total) [15]. Leurs caractères ioniques les rendent très solubles en milieu aqueux. Ces composés (humiques et acides aminés), de structure très diverse, peuvent avoir différentes origines, essentiellement naturelles. De plus, l'homme, de par ses activités agricoles, mais également industrielles et domestiques, contribue à diversifier et à amplifier la production organique azotée [16].

De nombreux procédés de traitement peuvent être utilisés pour l'élimination de la matière organique tels que l'adsorption sur charbon actif, la filtration sur sable, l'échange d'ions et la filtration sur membrane [17-19].

## I.2 Principales catégories des matières organiques azotées naturelles

### I.2.1 Propriétés des acides aminés

Ce sont des molécules relativement simples et où le plus souvent le groupement  $\alpha$ -amino est une fonction carboxylique (figure I.1). Ils participent à la formation des peptides, des protéines ou sont associés aux substances humiques des eaux de surface [20].

Dans les eaux de surface, les acides aminés proviennent de la dégradation des plantes, d'algues ainsi que des rejets des stations d'épuration d'eaux usées urbaines ou industrielles.

L'ordre de grandeur des teneurs des acides aminés dans les eaux de surface se situe entre 10 et 100  $\mu\text{g/L}$  [21]. Les acides aminés ont la caractéristique d'être à la fois facilement biodégradables et fortement consommateurs de chlore.

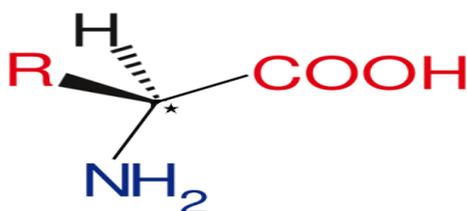


Figure I.1 : Structure générale d'un  $\alpha$ -acide aminé [22]

Il existe une très grande variété d'acides aminés, mais seulement vingt (20) sont utilisés dans la synthèse des protéines des êtres vivants. Sur cette vingtaine, neuf (9) sont indispensables, c'est-à-dire qu'un apport alimentaire est obligatoire, l'organisme humain ne peut pas les synthétiser. Six autres sont conditionnellement indispensables car leur synthèse endogène n'est pas toujours suffisante pour satisfaire les besoins. La proportion de chaque acide aminé dans une protéine diffère selon l'origine de cette dernière. Ainsi les protéines de céréales sont classiquement pauvres en lysine et les protéines de légumineuses sont pauvres en acides aminés soufrés [23]. Or, il existe un besoin spécifique pour chaque acide aminé ; besoin qui varie selon l'âge et l'état physiologique de l'individu. Une protéine de "bonne qualité" est particulièrement riche en acides aminés indispensables et présente une bonne digestibilité.

#### I.2.1.1 Propriétés chimiques

Un acide aminé est un composé organique contenant un groupement amine et un groupement acide carboxylique. Le type ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ , ...) d'acide aminé est relié à la position de l'amine sur la chaîne carbonée. Les acides aminés qui composent les protéines sont les acides  $\alpha$ -aminés.

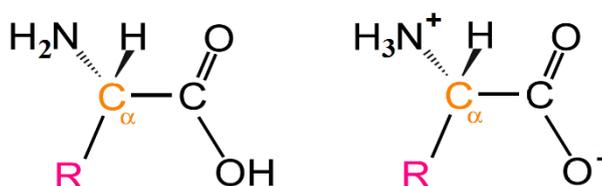
En effet, la fonction amine est en position  $\alpha$  de la fonction acide. Le carbone où se rattache la fonction amine est appelé carbone  $\alpha$  et est noté  $C\alpha$  [22].

Comme ce carbone est relié à quatre groupes différents (COOH, NH<sub>2</sub>, H et R), il est chiral, sauf pour la glycine où R est un hydrogène.

Pour les acides aminés naturels, la configuration stéréochimique de ce centre chiral est en général L (dans la nomenclature de Fischer). Les formes D des acides aminés sont extrêmement rares [22, 24].

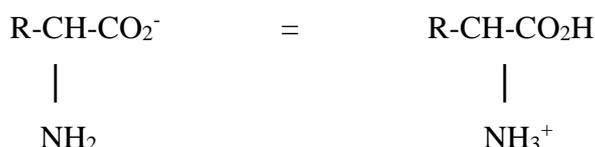
Tous les acides aminés possèdent une fonction amine primaire à l'exception de la proline qui possède une seconde radicale amine (imitative) [22, 25].

En raison de la présence simultanée des deux fonctions acide et base, les acides aminés ont un comportement amphotère : l'état de la molécule va dépendre du pH [25]. Les acides carboxyliques (-COOH) ne peuvent pas coexister avec les bases faibles comme les amines (-NH<sub>2</sub>). En milieu aqueux, le groupement acide carboxylique des acides aminés donne son proton au groupement amine. Les acides aminés possèdent donc une structure zwitterionique (un atome porte une charge positive-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> et un autre porte une charge négative -COO<sup>-</sup>), (figure I.2) [22].



**Figure I.2** : Structure des acides L-  $\alpha$  aminés. Forme neutre (Gauche), forme zwitterionique (Droite) [22]

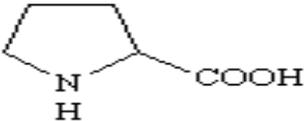
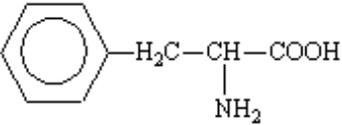
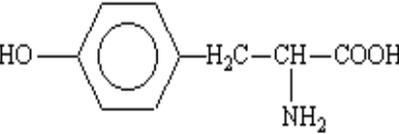
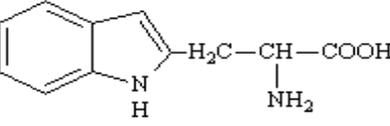
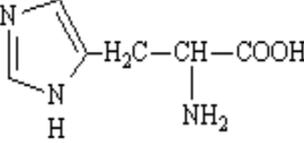
D'autres caractéristiques physicochimiques des acides aminés sont citées dans la bibliographie de [26-28]. La valeur du pH correspondant au point isoélectrique dépend du rapport entre la force des deux fonctions acide et basique, variable selon la structure générale de la molécule [29]. Pour un pH particulier, appelé point isoélectrique il n'y a pas de migration nette de l'acide-amino car ces concentrations en anions et en cations sont identiques [29] :



Le point isoélectrique est une caractéristique de chaque amino acide. Le tableau I.1 de Cohn présente le pH isoélectrique des acides aminés [30]. Un aminoacide contient deux groupements « antagonistes », l'un étant acide (donneur de H<sup>+</sup>), l'autre basique (accepteur de H<sup>+</sup>). En milieu basique la fonction acide est dissociée (neutralisée), et en milieu acide la fonction aminée est « salifiée » [29].

**Tableau I.1:** Caractéristiques physicochimiques des acides aminés [31]

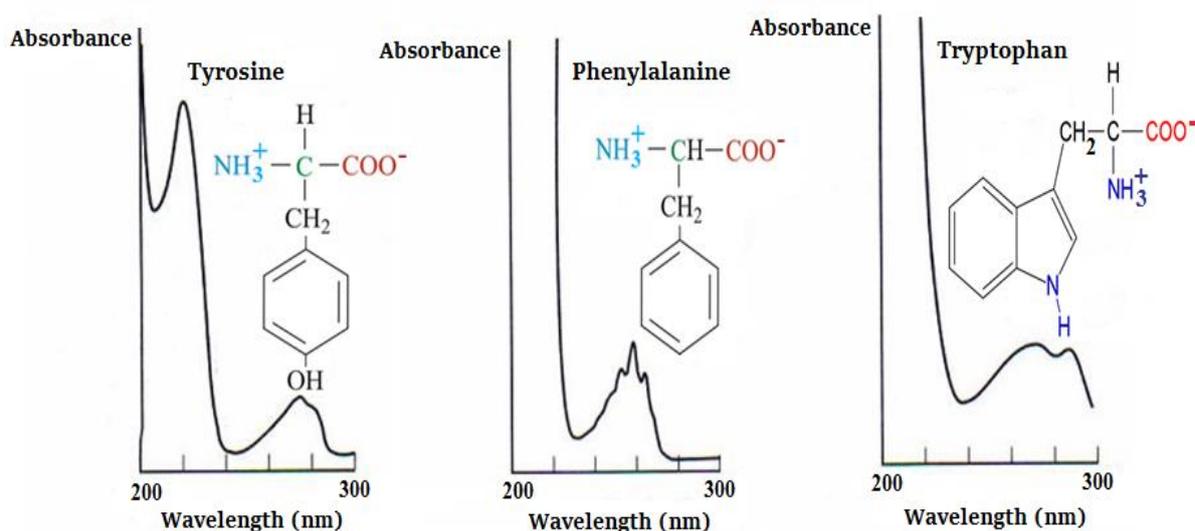
Nom	Formule	Symbole	pKa- COOH	pKa- NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	pH <sub>PZC</sub>	Solubilité (g/100g d'eau)	Densité d'un solide (g/cm <sup>3</sup> )
glycine ou glycocolle	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Gly	2,4	9,8	6,06	24,99	1,607
Alanine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ala	2,4	9,9	6,1	16,65	1,401
Valine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Val	2,3	9,7	6,0	8,85	1,230
Leucine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Leu	2,3	9,7	6,03	2,426	1,191
Isoleucine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{HC}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ile	2,3	9,7	6,04	40117	-
Sérine	$\begin{array}{c} \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ser	2,2	9,4	5,7	5,023	1,537
Thréonine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Thr	2,1	9,1	5,6	-	-
Méthionine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Met	2,2	9,3	5,7	3,381	1,340
Cystéine	$\begin{array}{c} \text{HS}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	CySH	1,9	10,3	5,1	-	-

Proline		Pro	2	10,6	6,3	162,3	-
Phénylalanine		Phe	2,6	9,2	5,9	2,965	-
Thyrosine		Tyr	2,2	9,1	5,6	0,0453	1,456
Tryptophane		Try	2,4	9,4	5,9	1,136	-
Acide Aspartique	$\text{HOOC}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Asp	2,0	10	2,8	0,778	1,66
Acide Glutamique	$\text{HOOC}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Glu	2,1	10	3,2	0,864	1,460
Lysine	$\text{H}_2\text{N}-\left(\text{H}_2\text{C}\right)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Lys	2,2	9,2	9,6	-	-
Arginine	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\text{C}}-\text{HN}-\left(\text{H}_2\text{C}\right)_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Arg	1,8	9,0	11,2	15	1,1
Histidine		His	1,8	9,2	7,6	4,19	-
Asparagine	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Asn	2,0	8,8	-	3,53	1,54
Glutamine	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Gln	2,2	-	-	2,5	-

### I.2.1.2 Propriétés physiques

Les acides aminés se présentent sous forme de solides cristallisés, blancs, point de fusion élevé, solubles dans l'eau où ils donnent des solutions incolores, et insolubles dans l'éther [29]. Les acides aminés possèdent donc les caractéristiques suivantes :

- sont solubles dans l'eau, mais très faiblement à un pH autour de leur pHi, mais plus fortement en milieu alcalin (formation de sels) ;
- sont plus faiblement solubles dans l'alcool ;
- la solubilité dans les solvants apolaires dépend de leur chaîne latérale ;
- les solutions d'acides aminés sont incolores ;
- la plupart des acides aminés absorbent à une longueur d'onde  $\lambda < 230$  nm ;
- les acides aminés aromatiques absorbent vers 280 nm en ultraviolet. La figure I.3 présente un exemple de spectre d'absorption des acides aminés.



**Figure I.3 :** Spectre d'absorption des  $\alpha$ -acides aminés aromatiques [32]

Il est important de signaler que, le changement du pH du milieu modifie la longueur de l'onde d'absorption [28]. Selon [33], il faut faire attention à certaines espèces minérales comme les ions nitrates qui peuvent absorber un UV (200 et 300 nm).

### I.2.2 Acides aminés dans les eaux

Les acides aminés proviennent de la dégradation des plantes, d'algues, d'eaux usées urbaines ou industrielles (abattoirs, salaisonneries...). Ils sont présents dans les eaux naturelles à de très faibles concentrations, de quelques dizaines à quelques centaines de mol/L, soit 1 à 10% COD et de 4 à 40% COD biodégradable [34, 35], [26, 28]. Les acides

aminés apparaissent donc comme un paramètre de choix pour évaluer la qualité d'une eau traitée, tant sur le plan de sa stabilité biologique que sur le plan de sa réactivité aux oxydants [26, 35].

Les acides aminés susceptibles de se trouver dans les eaux naturelles sont l'alanine, la glycérine, la valine, la phénylalanine, la sérine, la thréonine, l'isoleucine, l'acide aspartique, la tyrosine, la proline, l'acide glutamique et la leucine [28, 36]. Plus de 95% des acides aminés totaux seraient associés à la fonction humique des eaux de surface [34]. Quant aux acides aminés libres, leurs teneurs dans les eaux varient suivant les raisons, les sites géographiques et la profondeur de l'eau [37].

### **I.2.3 Origine de la pollution azotée des eaux de surface**

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner essentiellement les eaux superficielles (rivières, plans d'eau). Les origines de la pollution des eaux sont diverses et sont intimement liées à l'activité humaine. Les eaux usées domestiques sont essentiellement porteuses des pollutions organiques azotées et sont généralement chargées de détergent, de graisse, de solvants, de débris organique et de germes fécaux [20].

La pollution microbiologique a souvent pour source des eaux usées improprement traitées ou des eaux de ruissellement provenant d'installation d'élevage et se déversant dans les cours d'eau. L'agriculture est une source de pollution des eaux qui n'est pas négligeable car elle apporte les engrais et les pesticides. Elle est la cause essentielle des pollutions diffuses [38]. Les épandages d'engrais nitrates et phosphates conduisent à un enrichissement en matières azotées ou phosphatées des nappes plus superficielles et des cours d'eau ou des retenues [20].

Les eaux pluviales peuvent aussi constituer une source de pollution importante des cours d'eau notamment pendant les périodes orageuses. L'eau de pluie se charge d'impureté au contact de l'air (fumée industrielle), puis en ruisselant des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huiles de vidange, carburant résidus de pneus et métaux lourds) [38].

La matière organique est présente de manière naturelle dans les cours d'eau sous forme particulaire (solide) et dissoute. Et proviennent de la mort des organismes vivants animaux et végétaux des cours d'eau et de ses abords. Elles sont aussi issues des rejets liés aux activités humaines. Elles peuvent être source de pollution pour l'eau au-delà d'un certain seuil.

La matière organique est principalement composée d'atome de carbone (C), auxquels sont associés des atomes d'hydrogène (H), d'oxygène (O) et d'azote (N). Ce sont pour l'essentiel les molécules qui constituent la matière vivante (glucide, lipide et protéine). La matière

organique présente dans l'eau peut avoir une origine naturelle due à l'activité biologique des milieux hydriques : décomposition des végétaux ou des micro-organismes...) [39].

Le tableau I.2 rassemble les principales caractéristiques des eaux de surface comparées à celles des eaux souterraines.

**Tableau I.2 :** Caractéristiques des eaux de surface et des eaux souterraines [39]

<b>Caractéristique</b>	<b>Eaux de surface</b>	<b>Eaux souterraines</b>
<b>Température</b>	variable suivant saisons	Relativement constante
<b>Turbidité MES (vraies ou colloïdales)</b>	variable, parfois élevée	Faible ou nulle (sauf en terrain karstique)
<b>Couleur</b>	liée surtout au MES (argiles, algues...) , sauf dans les eaux très douces et acides (acides humiques)	liée surtout aux matières en solution (acide humique) ou due à une précipitation (Fe-Mn)
<b>Goût et odeurs</b>	fréquents	rares (sauf H <sub>2</sub> S)
<b>Minéralisation globale (ou : Salinité, TDS ...)</b>	variable en fonction des terrains, des précipitations, des rejets	sensiblement constante, en général, nettement plus élevée que dans les eaux de surface de la même région
<b>Fe et Mn divalents (à l'état dissous)</b>	généralement absents, sauf en profondeur des pièces d'eau en état d'eutrophisation	généralement présents
<b>CO<sub>2</sub> agressif</b>	généralement absent	présent, par fois en grande quantité
<b>O<sub>2</sub> dissous</b>	Le plus souvent au voisinage de la saturation : Absent dans le cas d'eaux très poilues	tenue faible ou nulle
<b>H<sub>2</sub>S</b>	généralement absent	parfois présent
<b>NH<sub>4</sub></b>	présent seulement dans les eaux polluées	présent fréquemment sans être un indice systématique de pollution bactérienne
<b>Nitrates</b>	peu abondants en général	teneur parfois élevée
<b>Silice</b>	teneur en général modérée	teneur souvent élevée si roche siliceuse
<b>Ca, Mg, HCO<sub>3</sub></b>	variable selon région	teneur souvent élevée si roche calcaire ou calcaro-magnésienne
<b>Micropolluants minéraux et organiques</b>	selon rejets industriels : activités minières, agricoles ou habitations ; pollution	présents en fonction des épandages agricoles ou rejets industriels en surface ; pollution

	permanente ou périodique (dont accidentelle)	accidentelle peut subsister plus longtemps
<b>Solvants chlorés</b>	rarement présents	peuvent être présents (pollution de la nappe)
<b>Eléments vivants</b>	bactéries (dont certaines pathogènes), virus plancton (animal et végétal)	Ferro bactéries et sulfatoréductrices fréquentes

### 1.2.3.1 Dans le monde

Le carbone organique dissous (COD) dont l'origine peut être diverse et variée, représente le plus souvent plus de 90% du carbone organique total (COT) des milieux aquatiques. Le carbone organique total (COT), le carbone organique dissous (COD) ainsi que l'indice permanganate caractérisent les principaux paramètres analytiques retenus pour apprécier l'évolution de la matière organique des eaux naturelles. Les valeurs généralement rencontrées dans les eaux superficielles, vont de 2 à 10 mg/L de COT, avec quelques teneurs plus élevées dans les eaux de retenue. Le tableau I.3 présente les valeurs du COT relatives à plusieurs eaux de surface à travers des études dont la plus importante est celle réalisée sur des échantillons collectés dans 20 pays de l'Europe centrale et orientale entre 1990 et 1993 [40].

**Tableau I.3 :** Charges organiques de quelques eaux de surface à travers le monde

Eaux de surface	COT (mg C/L)	Ox. KMnO <sub>4</sub> (mgO <sub>2</sub> /L)	UV <sub>254</sub> (nm)	COD (mg C/L)	Références
<b>Appomattox river (USA)</b>	7,91	-	0,210	5,59	[41]
<b>Hillsborough river (USA)</b>	16,27	-	0,788	15,09	[41]
<b>Fleuve Mississippi (USA)</b>	5 à 10	-	-	-	[42]
<b>Rivière Vistula (Pologne)</b>	2,2 à 7,8	-	-	-	[40]
<b>Rivière Yar (Bretagne)</b>	-	14,0	-	-	
<b>Rivière Léguer) (Bretagne)</b>	-	9,7	-	-	[43]
<b>Rivière Elorn (Bretagne)</b>	-	4,9	-	-	
<b>Great batorowpeatbag (Poland)</b>	9,43	-	0,425	-	[44]
<b>Lake paijanne (espo, Finlande)</b>	5,7	5,1	15,2	-	[45]

### 1.2.3.2 En Algérie

Les eaux de surface constituent donc une part importante des ressources hydrauliques et ne font pas jusqu'à présent l'objet d'analyses systématiques et régulières de contrôle ou de surveillance de pollution. Néanmoins, il convient de citer que certains paramètres physico-chimiques (pH, dureté, température, conductivité,) sont analysés périodiquement par des laboratoires spécialisés tel que le laboratoire d'hydrochimie de l'agence nationale des ressources hydrauliques (ANRH) ou les laboratoires régionaux rattachés aux entreprises de production d'eau potable.

L'industrie, les eaux usées urbaines, les décharges et la pollution agricole en Algérie sont les sources principales de dégradation des eaux superficielles et souterraines, car elles engendrent tous types de pollution (huiles, produits chimiques, métaux lourds, détergents, matières organiques). Par exemple, l'important volume des eaux usées rejeté sans traitement dans l'oued Mekerra (Sidi Bel Abbès) conduit à une forte dégradation de la qualité de la nappe alluviale et de surface, notamment les eaux du barrage Chorfa [46].

D'autre part, des analyses plus spécifiques sont parfois effectuées en cas de pollution accidentelle (métaux lourds, détergents...).

Sur le tableau I.4, nous présentons un exemple de résultats d'analyses physico-chimiques réalisées sur différentes eaux de barrages à travers le centre, l'est et l'ouest du nord de l'Algérie.

**Tableau I.4 :** Bulletin mensuel de la qualité des eaux de barrage (Agence Nationale des Ressources hydrauliques en 2006)

Barrage	pH	O <sub>2</sub> %	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/L	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/L	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/L	PO <sub>4</sub> mg/L	DBO mg/L	DCO mg/L	MO mg/L
Fergoug	7,58	136,8	5,00	0,06	0,20	0,01	-	50	6,1
Bouhnifia	7,47	86,3	5,00	0,06	0,40	0,00	-	70	11,2
Ouizert	7,52	130,9	5,00	0,12	0,68	0,07	-	60	6,9
Gargar	7,61	82,5	7,00	0,09	0,38	0,04	4,6	20	5,9
Chorfa	7,41	150,3	7,00	0,26	1,42	0,14	13,0	70	14,0
Bouhrara	7,68	88,9	6,00	1,4	2,66	3,19	-	40	7,7
Beni Bahdel	7,07	87,7	5,00	0,08	0,12	0,00	-	30	8,1
Mefrouch	6,86	86,3	7,00	0,15	0,27	0,27	-	70	28,0
Sidi-Abdely	7,54	81,4	4,00	0,19	0,19	0,01	-	50	16,0
Keddara	8,04	98,38	5,0	-	-	-	-	-	-
Ghrib	7,20	-	0,1	0,00	0,157	0,337	2,6	57	8,0

<b>Bouroumi</b>	7,40	-	4,5	0,013	0,010	0,84	3,1	5	4,3
<b>Boukourdane</b>	7,30	82,8	1,4	0,00	0,103	2,142	2,0	30	2,3
<b>Deurdeur</b>	7,20	-	1,6	0,170	0,059	0,428	4,0	9	5,3
<b>Lkhal</b>	8	73,8	6,3	0,153	0,520	0,00	1,2	82	8,3
<b>Keddara</b>	8,04	98,38	5,0	-	-	-	-	-	-
<b>Ain-zada</b>	8,15	100,0	1,0	0,015	0,030	0,15	7,2	81	11,6
<b>H-Grouz</b>	7,98	83,3	1,0	0,010	0,00	0,20	9,8	40	13,7
<b>Zardezas</b>	8,17	89,7	5,0	0,035	0,080	0,100	2,7	20	2,8
<b>Guenitra</b>	8,15	96,0	1,0	0,010	0,020	0,00	3,7	31	2,8
<b>Ain-Della</b>	8,13	95,0	5,0	0,030	0,00	0,00	2,5	25	10,0
<b>Cheffia</b>	7,74	92,4	1,0	0,020	0,00	0,00	3,5	14	6,5

Ces résultats d'analyse sont effectués sur les eaux brutes à l'état naturel, sans aucun prétraitement ou traitement. Cependant, ces eaux sont globalement de qualité médiocre et nécessitent dans tous les cas un traitement poussé de potabilisation.

#### I.2.4 Eau de mer

L'eau de mer est un liquide dont la composition est extraordinairement variée, puisqu'on y trouve une cinquantaine de corps simples, dont certains, il est vrai, ne sont présents qu'à l'état des traces. L'énumération de ces corps simples va de l'hydrogène, l'oxygène, le chlore et le sodium, dont les pourcentages en poids sont prédominants, au magnésium, calcium, potassium, soufre, brome, fer, phosphore, à l'iode, cuivre, or, nickel, cobalt, radium, uranium, et à beaucoup d'autres corps qui n'existent dans l'eau de mer qu'en infimes quantités. Mais c'est la teneur de l'eau de mer en sels qui nous intéresse ici [47].

Les eaux de mer sont une source d'eau brute qu'on n'utilise que lorsqu'il n'y a pas moyen de s'approvisionner en eau douce.

#### I.2.5 Composition de l'eau de mer

L'eau de mer est l'eau salée des mers et des océans de la terre. On dit qu'elle est « salée » parce qu'elle contient des substances dissoutes, les sels, constitués d'ions, principalement des ions halogénures comme l'ion chlorure et des ions alcalins comme l'ion sodium. On trouve 30 à 40 g de sels dissous pour 1 kg d'eau de mer. L'eau salée s'oppose à l'eau douce, qui contient moins de 1 g de sels dissous par kilogramme.

L'eau de mer est composée d'eau et de sels, ainsi que de diverses substances en faible quantité. Si plus des deux tiers des 92 éléments chimiques naturels sont présents dans l'eau de

mer, la plupart le sont en faible quantité et difficilement décelables (tableau I.5). La salinité est un des paramètres les plus importants de l'eau de mer, et désigne la teneur en sels dissous.

**Tableau I.5 :** Principaux constituants de l'eau de mer.

<b>Constituant</b>	<b>Quantité (g/L)</b>
<b>Sodium Na<sup>+</sup></b>	10,56
<b>Magnésium Mg<sup>+</sup></b>	1,27
<b>Calcium Ca<sup>2+</sup></b>	0,40
<b>Potassium K<sup>+</sup></b>	0,38
<b>Strontium Sr<sup>2+</sup></b>	0,013
<b>Chlorure Cl<sup>-</sup></b>	18,98
<b>Sulfate SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	2,65
<b>Hydrogénocarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0,14

## I.3 Coagulation-floculation

### I.3.1 Généralités sur la coagulation-floculation

La coagulation-floculation facilite l'élimination des matières en suspension (MES) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floccs dont la séparation s'effectue par décantation, flottation et/ou filtration. C'est donc un traitement physique qui permet d'éliminer tout ou une partie des polluants des effluents notamment les fractions particulaires inertes ou vivantes, les fractions floculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales [48].

Ces colloïdes ou quasi-colloïdes sont tantôt de nature minérale, comme les particules argileuses ou siliceuses, tantôt de nature organique, comme les débris fibreux et les macromolécules d'origine végétale. Parmi ces dernières, il faut signaler les matières humiques qui, tout en contribuant à la turbidité de l'eau, lui confèrent les teintes jaunâtres ou brunâtres qui sont souvent observées. Il faut considérer aussi les virus, les bactéries et les autres microorganismes de fine taille dont la suppression est primordiale.

Il est possible d'éliminer quasi entièrement ces diverses substances de nature colloïdales. Pour ce faire, on a souvent recours aux procédés physico-chimiques pour modifier l'état initial des corps présents dans l'eau et créer des conditions favorables à leur décantation, d'où la technique de la coagulation-floculation [49].

La coagulation décrit la déstabilisation des substances colloïdales. La floculation consiste à l'agglomération des floccs déstabilisés par la mise en contact entre eux à travers les mouvements Brownien et l'agitation mécanique extérieure [39, 50]. Les mécanismes qui entrent en jeu dans cette technique, s'avèrent assez complexes et nécessitent des connaissances approfondies sur le composé à éliminer et le coagulant utilisé.

Dans les eaux de surface, les particules colloïdales sont très stables et ne peuvent pas sédimenter en raison de leur faible vitesse de chute, de leur faible dimension ainsi que de leur charge négative à la surface [20]. La turbidité et la couleur d'une eau sont principalement causées par des particules très petites. Par ailleurs, puisque leur concentration est très stable, ces dernières n'ont pas tendance à s'accrocher les unes aux autres. Pour éliminer ces particules, on a recours aux procédés de coagulation et de floculation.

La coagulation-floculation est donc un procédé de traitement physico-chimique d'épuration de l'eau utilisée pour le traitement de potabilisation ou le traitement des eaux usées. Elle a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire de faciliter leur agglomération. La floculation a pour objectif de favoriser, à l'aide d'un mélange lent, le contact entre les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un flocc qu'on peut facilement éliminer par les procédés de décantation et de filtration. La surface des particules est chargée négativement, ce qui leur permet de se repousser les unes aux autres et les empêchent de former des masses lourdes, appelée des floccs, et rend difficile leur décantation. Il s'agit de neutraliser leur charge électrostatique de répulsion pour permettre leur rencontre [51]. La floculation peut être améliorée par l'ajout d'un autre réactif : le flocculant ou adjuvant de floculation.

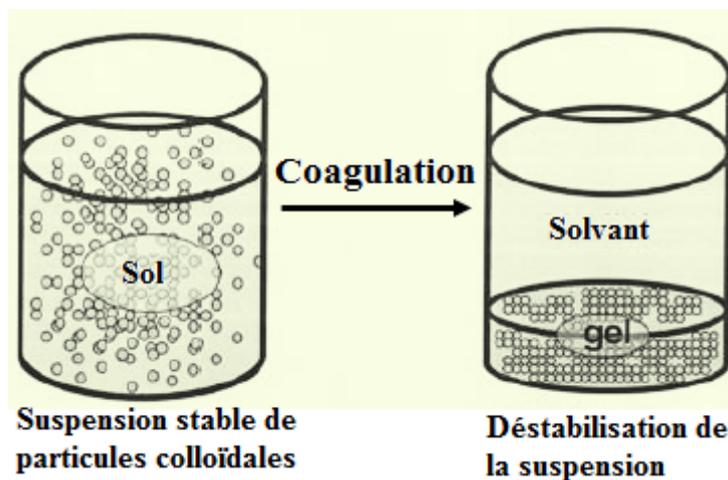
### ***1.3.1.1 Coagulation***

La coagulation représente l'ensemble des phénomènes physico-chimiques visant à déstabiliser une solution de particules très petites de charge négative, appelées colloïdes (diamètre < 1  $\mu\text{m}$ ), et favoriser leur agglomération. Généralement les particules colloïdales possèdent une charge électrique négative et identique, ce qui les amène à se repousser et ne pas former de floccs facilement décantables.

La coagulation se produit lorsque les forces attractives entre les particules sont supérieures aux forces répulsives et entraînent ainsi la neutralisation de leur charge. Elle permet en conséquence la diminution de la barrière énergétique, favorisant la floculation (agrégation des particules en floccs). Elle peut être obtenue de différentes manières :

- la coagulation électrostatique par addition d'électrolytes quelconques qui diminuent les forces électrostatiques et compriment le nuage ionique autour de la particule (double couche électrique) ;
- la coagulation par adsorption d'ions de signes contraires qui diminuent le potentiel Zêta à la limite de la couche de Stern ;
- la coagulation par entraînement survenant dans les solutions diluées ou "sweep coagulation" qui consiste en la précipitation rapide des particules ;
- la coagulation ou adsorption de macromolécules ou de poly-électrolytes susceptibles de former des ponts inter particulaires [52].

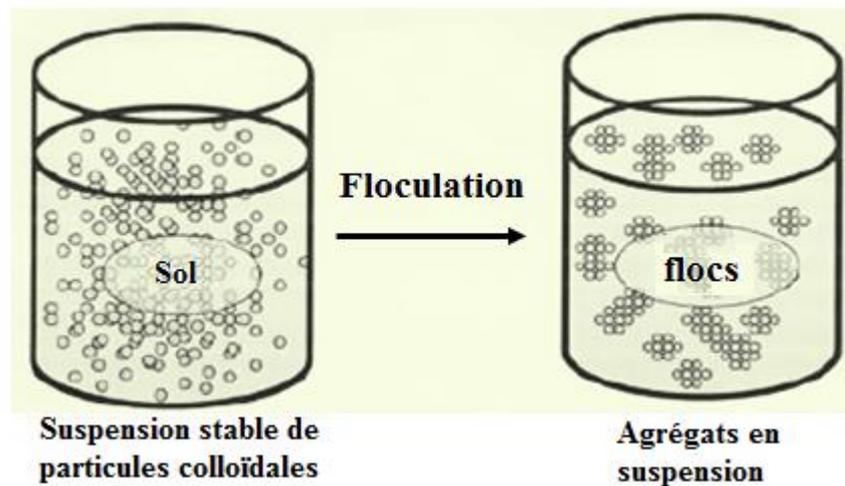
Le principe de la coagulation est présenté dans la figure I.4.



**Figure I.4 :** Principe de la coagulation [53]

### ***I.3.1.2 Flocculation***

C'est l'agglomération des particules déchargées en micro-floc, puis en flocons volumineux et décantables. Cette flocculation peut être améliorée par l'ajout d'un autre réactif appelé flocculant ou adjuvant de flocculation. Deux phénomènes de transport régissent la flocculation [54]. La mobilité des particules est assurée soit par mouvement brownien (flocculation péricinétique), soit par le brassage mécanique (flocculation orthocinétique). Le principe de la flocculation est présenté dans la figure I.5.



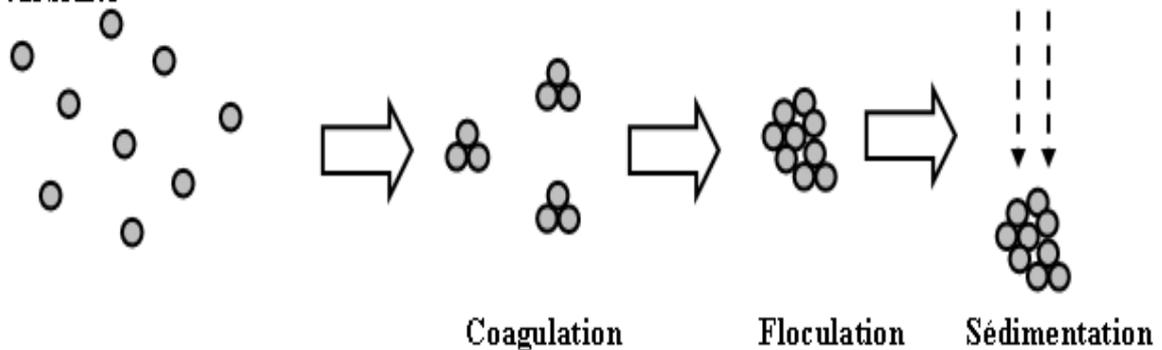
**Figure I.5 :** Principe de la floculation [53]

### I.3.2 Rôle de la coagulation-floculation

La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension [55], c'est-à-dire de faciliter leur agglomération. En pratique, ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion de produits chimiques. La floculation a pour but de favoriser, à l'aide d'un mélange lent, les contacts entre les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un floc qu'on pourra facilement éliminer par décantation (figure I.6).

Donc l'opération de coagulation-floculation a pour but la croissance des particules (qui sont essentiellement colloïdales) par déstabilisation des particules en suspension puis formation de flocs par absorption et agrégation [56]. Les flocs ainsi formés seront décantés et filtrés par la suite.

Composantes produisant de la turbidité

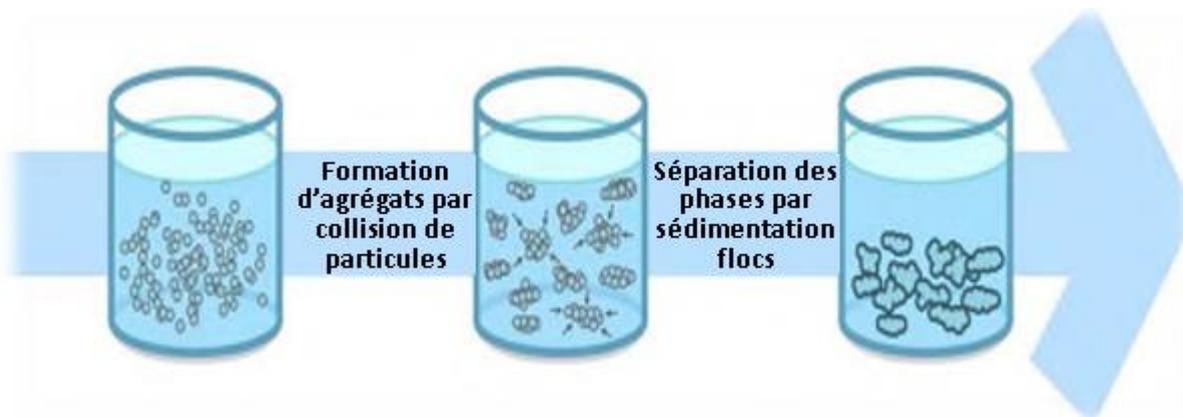


**Figure I.6 :** Processus de coagulation, floculation et de sédimentation

### I.3.3 Mécanisme de la coagulation-floculation

On peut considérer qu'il existe quatre grands mécanismes qui agissent individuellement ou ensemble dans la coagulation floculation (figure I.7) :

- réduction de l'épaisseur de la couche ionique : transportée par les particules, par augmentation de la force ionique de la solution ;
- neutralisation des charges ioniques : par ajout d'un réactif chimique contenant des contre ions du colloïde ;
- pontage entre les particules : par utilisation des polymères de haut poids moléculaire ;
- piégeage des particules : par formation de polymères d'hydroxydes minéraux volumineux.

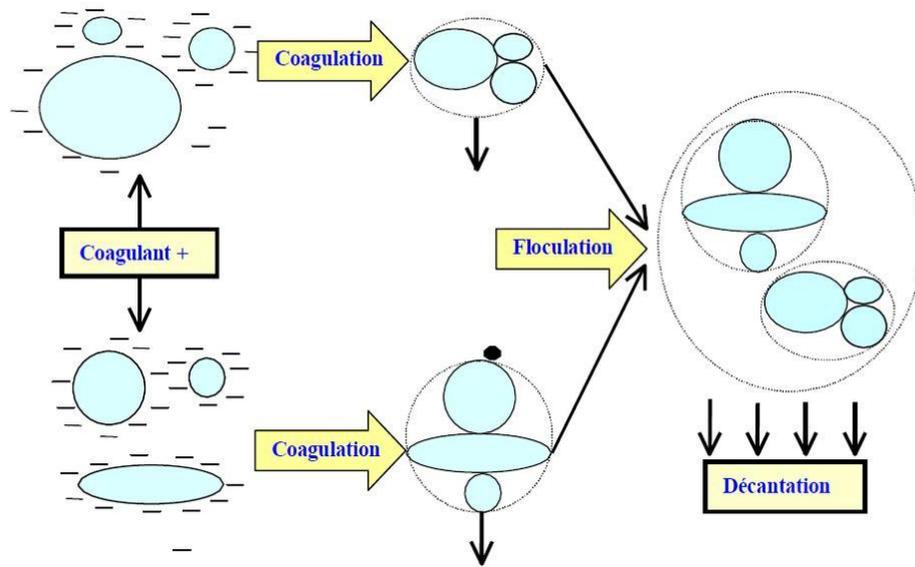


**Figure I.7 :** Processus de coagulation- floculation et de décantation

### I.3.4 Types de la coagulation

#### I.3.4.1 Coagulation chimique

Le processus de coagulation implique l'ajout du fer ou de l'aluminium à l'eau sous forme de sulfate d'aluminium, sulfate ferrique, chlorure ferrique ou des polymères. Ces produits chimiques s'appellent des coagulants et ont une charge positive. La charge positive du coagulant neutralise la charge négative des particules dissoutes et suspendues dans l'eau. Quand cette réaction se produit, les particules s'y lient ensemble où se coagulent. C'est la floculation. Les particules plus grosses ou plus lourdes se retrouvent rapidement au fond de l'approvisionnement en eau, ce processus s'appelle la sédimentation. Le diagramme ci-dessous illustre les réactions et les processus de bases qui se produisent durant la coagulation (figure I.8).



**Figure I.8 :** Coagulation flocculation [57]

#### ***1.3.4.2 Electrocoagulation***

L'électrocoagulation est une technique de séparation alternative à la coagulation-flocculation qui permet la formation des cations métalliques in situ par électro-dissolution d'anode métallique soluble suite au passage du courant. Il s'en suit une concentration des espèces colloïdales dans la région proche de l'anode.

L'application du procédé est rendue possible par l'utilisation d'anodes dont la solubilisation électrolytique entraîne la coagulation. De plus, la flocculation est favorisée par la mise en mouvement des particules colloïdales sous l'action du champ électrique. L'avantage réside dans l'absence d'agitation mécanique susceptible de briser les flocs formés [58].

#### ***1.3.4.3 Bio-coagulation***

La bio-coagulation est une nouvelle technologie permettant de collecter des particules extrêmement fines et diffère des procédés bien connus comme la bio-sorption, la bioaccumulation et la biotransformation. Dans la bio-coagulation, les particules sont très petites et solides. Pour les autres procédés, les minéraux se dissolvent et les ions sont adsorbés ou accumulés [59].

### **I.3.5 Facteurs influençant la coagulation-floculation**

#### ***I.3.5.1 Influence du pH***

Le pH a une influence primordiale sur la coagulation. Il est d'ailleurs important de remarquer que l'ajout d'un coagulant modifie souvent le pH de l'eau. Cette variation est à prendre en compte afin de ne pas sortir de la plage optimale de précipitation du coagulant. La plage du pH optimal est la plage à l'intérieur de laquelle la coagulation a lieu suffisamment rapidement. En effet, une coagulation réalisée à un pH non optimal peut entraîner une augmentation significative du temps de coagulation. En général, le temps de coagulation est compris entre 15 secondes et 3 minutes. Le pH a également une influence sur l'élimination des matières organiques [57].

#### ***I.3.5.2 Influence de la dose de coagulant***

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

#### ***I.3.5.3 Influence de la température***

La température joue un rôle important. En effet, une température basse, entraînant une augmentation de la viscosité de l'eau, crée une série de difficultés dans le déroulement du processus, la coagulation et la décantation du floc sont ralenties et la plage du pH optimal diminue. Pour éviter ces difficultés, une solution consiste à changer de coagulant en fonction des saisons.

#### ***I.3.5.4 Influence de la turbidité***

La turbidité est, elle aussi, un paramètre influant sur le bon fonctionnement du procédé de coagulation. Dans une certaine plage de turbidité, l'augmentation de la concentration en particules doit être suivie d'une augmentation de la dose de coagulant. La turbidité des eaux de surface est en grande partie due à la présence de particules de glaise dont le diamètre varie de 0.2 à 5.0  $\mu\text{m}$ . Il s'agit donc de grosses particules colloïdales qui peuvent se déposer

naturellement. La coagulation de ces particules est assez facile à réaliser lorsqu'on maintient le pH dans sa plage optimale.

### ***1.3.5.5 Influence des conditions de mélange***

Les deux étapes de formation du floc consistent en une phase d'agitation rapide suivie d'une phase d'agitation lente permettant la maturation du floc. Néanmoins, il faut éviter que l'agitation soit trop intense car elle empêche l'agrégation, ni trop prolongée car elle entraîne la restabilisation des colloïdes [60].

## **1.3.6 Paramètres liés à la coagulation**

Pour arriver à un bon rendement de coagulation, il faut tenir compte de plusieurs variables en relation, comme le pH, la dose de coagulant, les conditions de mélange et la température. Ces variables sont liées à la qualité de l'eau à traiter : le pH, la turbidité, la couleur, les sels dissous et la température. D'autres sont liés au traitement lui-même : la nature, la dose du coagulant et le mode d'injection [61].

### ***1.3.6.1 Sulfate d'aluminium***

L'aluminium est utilisé depuis de très nombreuses années dans le traitement de l'eau potable. Sous forme d'alun (sulfate d'aluminium), il est l'agent coagulant le plus utilisé dans une chaîne de traitement classique. Son addition à l'eau en cours de traitement facilite l'enlèvement de la matière organique, permettant ainsi de réduire la turbidité et faciliter la désinfection de l'eau.

Dans le domaine de la coagulation, on compte parmi les coagulants plusieurs familles dont les principales sont les sels métalliques, les polyamines, les résines ou les résines mélanine formaldéhyde. Ces coagulants sont minéraux ou organiques, toujours cationiques à forte densité de charge, de faible poids moléculaire et sous forme liquide essentiellement (tableau I.6).

**Tableau I.6 : Dérivés des sels d'aluminium et de fer [62]**

<b>Sels d'aluminium</b>	<b>Formule chimique</b>	<b>Sels de fer</b>	<b>Formule chimique</b>
Sulfate d'aluminium	$Al_2(SO_4)_3$	Chlorure ferrique	$FeCl_3$
Chlorure d'aluminium	$AlCl_3$	Sulfate ferrique	$Fe_2(SO_4)_3$
Aluminate de sodium	$NaAlO_2$	Sulfate ferreux	$FeSO_4$

### ***1.3.6.2 Sels de fer***

Les sels de fer sont généralement plus coûteux que le sulfate d'aluminium, ce qui explique leur emploi plus restreint. Par ailleurs, ils se révèlent plus efficaces comme coagulants quant à l'abattement des substances humiques [63, 64]. On peut citer le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) pouvant causer une coloration de l'eau traitée, le chlorosulfate ferrique (liquide) de formule  $\text{FeSO}_4\text{Cl}$  et le sulfate ferreux de formule  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

### **1.3.7 Domaines d'application**

Les applications industrielles de la coagulation et de la floculation sont nombreuses. On cite la séparation de la caséine du lait qui est l'une des premières étapes de la fabrication de nombreuses spécialités fromagères. Dans l'industrie agroalimentaire, on trouve également des étapes de coagulation ou floculation dans la clarification de boissons.

Dans un autre secteur industriel, la fabrication du papier, des coagulants et des floculants sont utilisés pour retenir les pigments minéraux opacifiants au sein des fibres de cellulose lors de la formation des feuilles [53]. Mais la principale application des coagulants et des floculants est le traitement des eaux.

#### ***1.3.7.1 Eaux naturelles***

Dans le phénomène de coagulation, il existe, pour chaque eau, une plage déterminée attribuée à la variable pH pour laquelle se déroule plus rapidement la clarification [50]. Une meilleure élimination de la matière organique est souvent atteinte pour un pH acide, plus acide pour le fer que pour l'aluminium.

#### ***1.3.7.2 Coagulation-floculation des matières organiques et des acides aminés***

Comme les ions minéraux, la matière organique peut réagir avec les sels de fer ou d'aluminium sous leur forme monomère ou polymérisée. Ces réactions conduisent à une élimination plus ou moins importante de la matière organique. Comparés aux acides humiques, les acides fulviques sont plus difficilement éliminés du fait de la différence entre les masses molaires [65].

Les fonctions acides carboxyliques et  $\text{OH}^-$  phénoliques des substances humiques semblent jouer un rôle dans le processus de coagulation [66-68].

Par ailleurs, l'abattement des molécules organiques simples par la coagulation floculation est très variable. Les rendements d'élimination du phénol (variant de 9.26 à 32%) et du

résorcinol (variant de 10.62 à 36%) semblent peu influencés par le taux de coagulant. Des études de la floculation par le fer de plusieurs composés aromatiques et diacides aliphatiques [68, 69] soulignent qu'à pH= 5.5, l'élimination n'est obtenue que si ces molécules ont au moins deux fonctions acides en position ortho. Pour les diacides aliphatiques, l'élimination est d'autant moins bonne que la chaîne carbonée entre les deux fonctions acides est grande.

Concernant l'abattement des acides aminés sous l'action de la coagulation-floculation, peu de travaux de recherche ont été consacrés à ce sujet. Cependant, l'étape de la clarification semble avoir un effet sur les acides aminés retrouvés dans les eaux. La coagulation par le chlorure ferrique a conduit à l'élimination de 20 à 25% de la glycine et de 53% de la phénylalanine [70].

## I.4 Adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui un des technologies les plus importantes ; elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, et les applications environnementales et pharmaceutiques [71].

L'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase liquide (ou gazeuse) vers une phase solide. Cela peut se traduire par une modification des propriétés de l'interface, c'est-à-dire une variation de la concentration de l'adsorbat et la mise en jeu de types d'interaction entre l'adsorbant et le soluté (potentiel d'adsorption) [72].

Ce processus est donc basé sur l'interaction de l'adsorbat avec une surface, ce qui peut faire intervenir divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van der Waals, les interactions dipolaires, ou les liaisons chimiques covalentes ou ioniques (figures I.9 et I.10).

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption [73].

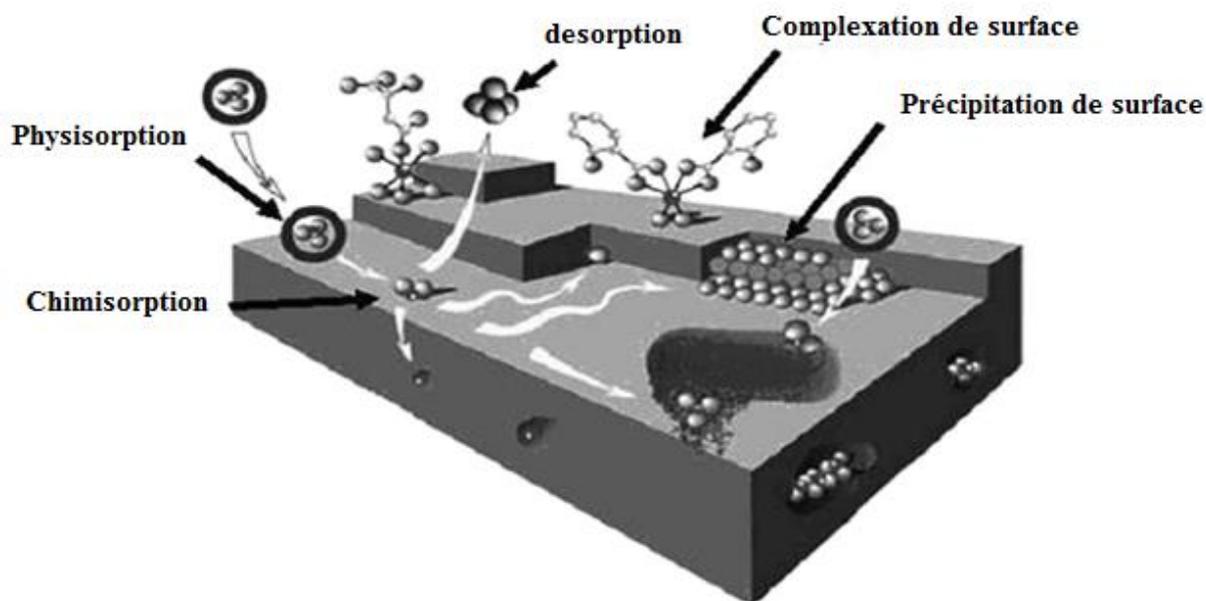


Figure I.9 : Catalyse hétérogène [72]

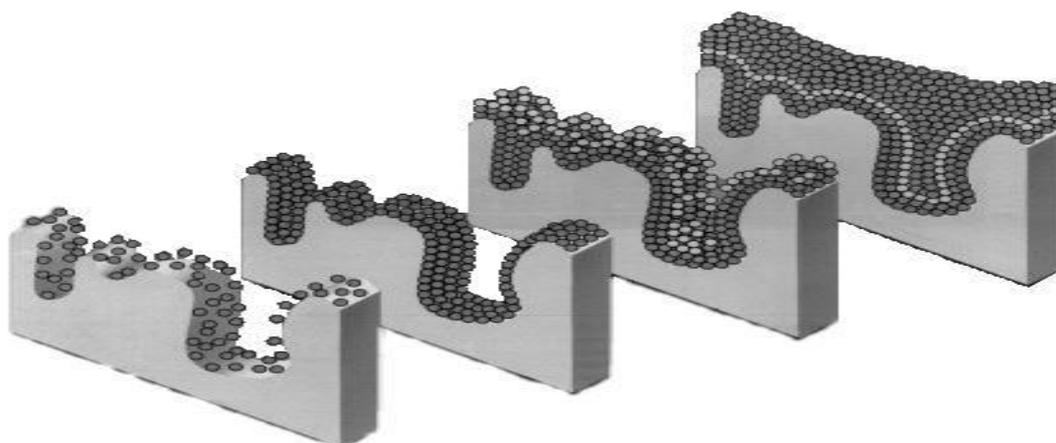


Figure I.10 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbant à la surface d'un adsorbant

## I.4.1 Types d'adsorption

### I.4.1.1 Physisorption

La physisorption ou adsorption physique est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes (force de Van Der Waals) entre la matrice solide et le substrat. C'est aussi un processus réversible qui ne s'accompagne d'aucune modification de la molécule adsorbée (son identité est conservée), qui se produit aux basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mole tout au plus. Cependant MATSON et MARK préfèrent utiliser le terme d'adsorption non spécifique qui est due aux forces de Van Der Waals (attraction). Elle intervient essentiellement entre la surface carbonée du support et le soluté.

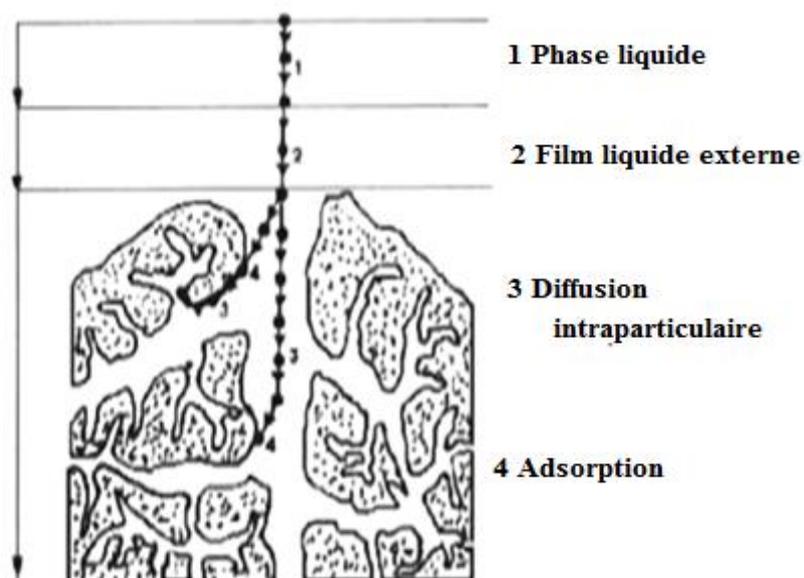
### I.4.1.2 Chimisorption

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte de la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbant et le substrat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. Comparativement à l'adsorption physique, elle met en jeu des énergies d'adsorption plus élevées, qui sont de l'ordre de 100 Kcal/mole.

Ce processus se produit à des hautes températures et, est caractérisé par son irréversibilité. Pour la physisorption MATSON et MARK préfère employer le mot d'adsorption spécifique qui résulte de la présence de groupements fonctionnels oxygénés se trouvant sur les contours de tout le réseau cristallin. Dans ces conditions ils peuvent être à la base d'interaction se produisant entre les diverses molécules organiques et la surface du matériau (charbon actif). Ce qui peut donc conduire à la formation de complexes avec les groupements carbonyles présents à sa surface.

### I.4.2 Description du mécanisme d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétiques doit, en plus, être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure I.11, fait intervenir les étapes suivantes [74]:



**Figure I.11** : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux, d'après Weber et Smith in De Laat.

**1<sup>ère</sup> étape** : La diffusion externe

Le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).

**2<sup>ème</sup> étape** : La diffusion interne

Le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert  $k_f$ ).

**3<sup>ème</sup> étape** : La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_f$ ), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_s$ ).

**4<sup>ème</sup> étape** : l'adsorption (fixation).

### **I.4.3 Paramètres influençant l'adsorption**

Plusieurs paramètres peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. Nous pouvons citer :

- la température qui définit la nature de l'adsorption ;
- la taille des molécules de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau.

### **I.4.4 Matériaux adsorbants**

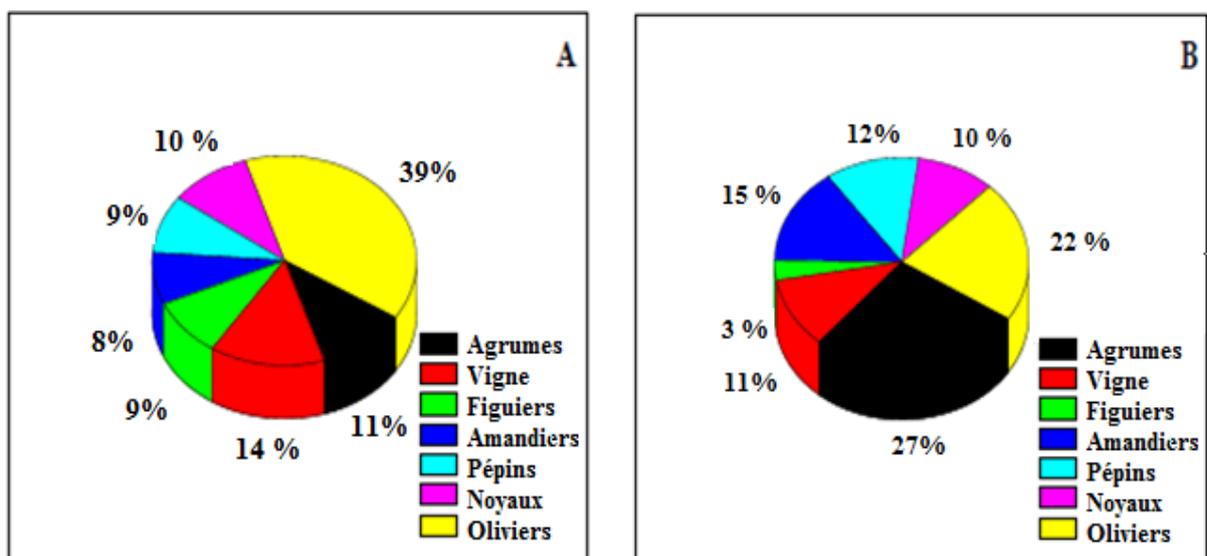
Parmi tous les processus d'élimination des polluants, l'adsorption sélective et non sélective a fait l'objet de plusieurs études. Elle a été appliquée largement dans l'élimination des différents polluants. Actuellement, la recherche de matériaux plus innovants, plus efficaces et moins polluants est le but essentiel des chercheurs du monde entier. Les biomatériaux issus de déchets de l'agriculture comme la pelure du citron [75], le marc de café [76], la pelure de pomme [77], les noyaux de dates [78], les noyaux d'abricot [79], etc. Avec un pourcentage élevé de carbone, ces matériaux peuvent être employés comme précurseurs pour la production de charbon actif. Ces précurseurs sont moins chers et renouvelables comparés au charbon actif industriel [80-82].

### I.4.5 Résidus ligno-cellulosiques ou bio-adsorbants

Les matériaux ligno-cellulosiques sont principalement générés dans les activités agricoles, de sorte qu'ils sont parfois aussi appelés déchets ou résidus agricoles. Ces déchets proviennent de différentes parties des matières végétales, comme les tiges, les feuilles, les racines, les écorces de fruits, qui sont principalement formés par la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Les matériaux ligno-cellulosiques offrent de fortes forces d'attraction d'ions en raison de leur teneur élevée en groupes hydroxyles [83].

Il existe sur la surface de ces matériaux ligno-cellulosiques d'autres groupes fonctionnels tels que les amines, les amides, les carboxyles, les esters, les alcools, les carbonyles et les groupes soufrés qui se lient aux ions par substitution d'ions hydrogène (échange d'ions) ou par adsorption. En raison de leur grande richesse en groupes fonctionnels, les matériaux ligno-cellulosiques sont présentés comme des matériaux très potentiels dans l'élimination des colorants du milieu aqueux.

Les principales cultures pérennes en Algérie sont représentées par l'olivier, la vigne et les agrumes. Cette dernière représente 27 % de la production fruitière totale (figure I.12) [84].



**Figure I.12 :** Surface (A) et production (B) des agrumes par rapport aux autres espèces en Algérie [84]

## I.4.6 Différentes formes de charbon actif

### I.4.6.1 Charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières (figure I.13).



**Figure I.13 :** Charbon actif en extrudé

### I.4.6.2 Charbon actif en poudre

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide (figure I.14).



**Figure I.14 :** charbon actif en poudre

### ***I.4.6.3 Charbon actif granulaire***

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption (figure I.15).



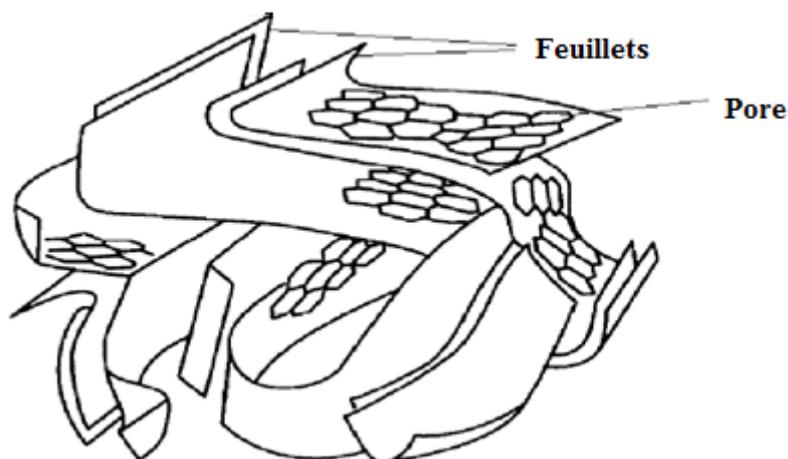
**Figure I.15 :** charbon actif en grain.

## **I.4.7 Propriétés physiques**

### ***I.4.7.1 Structure du charbon actif***

Le charbon actif peut être défini comme une forme rudimentaire de graphite avec une structure aléatoire ou amorphe qui est extrêmement poreuse sur une large gamme de tailles des pores, des fissures et crevasses avec des dimensions moléculaires. La purification au charbon actif se fonde principalement sur un phénomène appelé adsorption, dans lequel les molécules d'un liquide ou d'un gaz sont piégées par la surface, externe ou interne, d'un solide. Le phénomène est quelque peu semblable à la rétention de limaille par un aimant. Le charbon actif a une très large aire de surface interne (jusqu'à 1500 m<sup>2</sup>/g) et est donc un matériel idéal pour l'adsorption.

Un charbon actif est constitué d'un agencement désordonné de microcristaux de tailles variables (5 à 150 Å). Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3.6 Å (figure I.16). La présence d'hétéroatomes conduit suivant le mode de fabrication du charbon actif à la formation de groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux [85].



**Figure I.16 :** Structure du charbon actif

#### ***I.4.7.2 Surface spécifique (aire massique)***

C'est la surface développée par le charbon actif et qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire. Elle est rapportée à l'unité de masse de charbon et peut atteindre 2700 m<sup>2</sup>/g.

#### ***I.4.7.3 Porosité***

Elle représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique le tableau I.7.

**Tableau I.7 :** Classification de porosité

Type de pores	Rayon (nm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume massique (ml/g)
<b>Micropores</b>	< 2	600 – 1500	0,2 – 0,6
<b>Mésopores</b>	2 – 50	20 – 70	0,02 – 0,1
<b>Macropores</b>	> 50	0,5 – 2	0,2 – 0,8

#### **I.4.8 Sources du charbon actif**

Le charbon actif obtenu à partir de biomasse ou les sous-produits agricoles (par la pyrolyse de différents composés organiques : bois, coques de fruits (noix de coco), noyaux de fruits, os et résidus pétroliers) coûte moins cher que les charbons actifs issus de matières fossiles. Il peut être fabriqué à partir de beaucoup de substances ayant une grande teneur en carbone.

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des

charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. Toute matière organique peut être le matériau de départ du charbon actif après avoir été soumise à une carbonisation et à une activation de ses substances organiques [86]. Les principaux composants des plantes ligneuses, ainsi que des herbes et des résidus agricoles sont trois polymères structurels : la lignine (10-25%), les hémicelluloses (20-30%) et la cellulose (40-50%) [87]. En dehors de ces trois composants, qui varient selon la source, il existe également des composants mineurs non structurels, tels que les protéines, les chlorophylles, les cendres, les cires, les tanins (dans le cas du bois) et la pectine (dans la plupart des fibres). Parmi les trois fractions des matériaux lignocellulosiques, la lignine a été identifiée comme le principal composant de la biomasse lignocellulosique responsable du processus d'adsorption [88].

### **Déchets d'origine agricole**

Les déchets résultant de la transformation des matières premières ont en général peu ou pas de valeur marchande. Ainsi, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences dommageables pour l'environnement et la santé. En ce qui a trait à l'adsorption des colorants et les polluants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tels que l'écorce et la sciure de bois. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des déchets agricoles comme supports d'adsorption (forme naturelle / charbon actif).

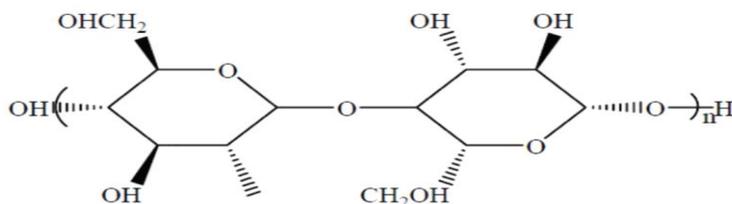
Les produits agricoles sont disponibles en grandes quantités dans le monde, en conséquence des quantités énormes de ces produits sont rejetées. Les matériaux végétaux sont constitués de quatre composants : la cellulose, l'hémicellulose, la lignine, et les pectines. Le tableau I.8 montre la production agricole (Ton/année) dans certains pays.

**Tableau I.8:** Production agricole dans quelques pays (Ton/ année) [89]

<b>Produit</b>	<b>Malaisie</b>	<b>Indonésie</b>	<b>Inde</b>	<b>Mexique</b>	<b>Nigéria</b>	<b>Philippines</b>
<b>Noix de coco</b>	459 640	21 565 700	10 148 000	1 004 710	236 700	15 667 600
<b>Paume à huile</b>	84 842 000	86 000 000	-	292 499	8 500 000	516 115
<b>Fibre de coco</b>	23 400	-	507 400	-	-	-
<b>Paddy de riz</b>	2 510 000	64 398 900	133 700 000	263 028	3 402 590	16 266 400
<b>Canne à sucre</b>	700 000	26 500 000	285 029 000	49 492 700	1 412 070	22 932 800

### a) La cellulose

La cellulose est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose (entre 300 et 3000) liés par liaisons  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) glucosidiques (figure I.17).



**Figure I.17 :** Représentation schématique d'une liaison  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) de glucose (cellulose) [90]

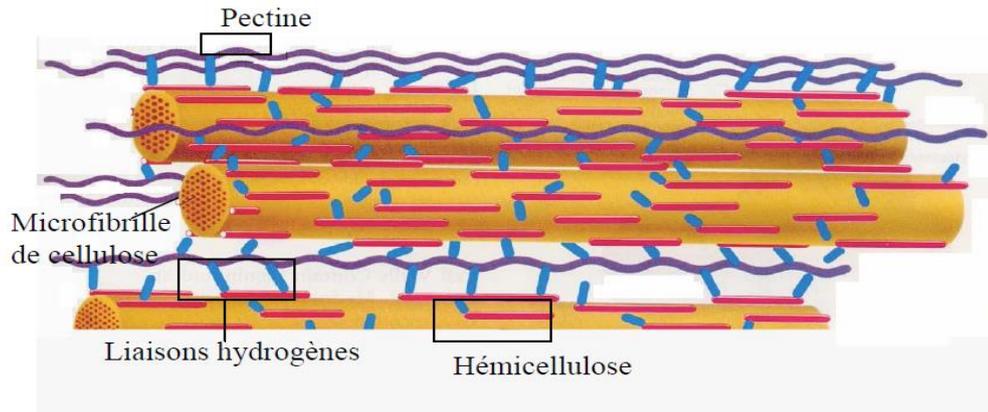
La cellulose présente sur sa chaîne de nombreux groupements hydroxydes (OH). Ce sont ces groupements qui sont l'origine de la cohésion avec d'autres chaînes de cellulose par des liaisons appelées ponts hydrogène (liaison de Van der Waals). Ces liaisons hydrogène sont à la base des groupements de chaînes disposés parallèlement les unes des autres. Donc plusieurs molécules de cellulose se regroupent en paquets et l'on obtient des structures appelées « micelles ». Les micelles vont se grouper de façon parallèle et sont liées transversalement par des liaisons hydrogène pour former les micro-fibrilles de quelques microns de diamètre. A l'inverse, il existe également des zones dites amorphes plus ouvertes, qui seront plus facilement attaquées par les agents dégradants [90].

Tang et Bacon [91] ont proposé un mécanisme de conversion de décomposition de la cellulose en carbone. Ce mécanisme consiste en l'application quatre étapes successives :

- la désorption de l'eau adsorbée à partir de 150 °C ;
- la perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300 °C ;
- la rupture des chaînes ou dépolymérisation entre 240 et 400 °C ;
- l'aromatisation à partir de 400 °C conduisant à la formation des couches de type graphitique [92].

### b) L'hémicellulose et les pectines

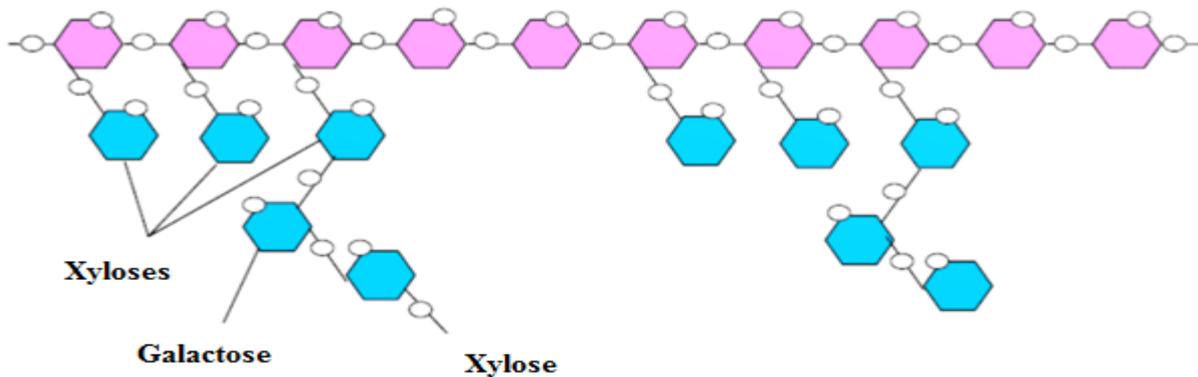
L'hémicellulose est liée à la cellulose par des liaisons hydrogène situées à la surface des microfibrilles. Les pectines et l'hémicellulose (figure I.18) sont liées de façon croisée, ce qui conduit à un réseau sur la paroi des cellules végétales.



**Figure I.18** : Structure et interconnexions des polymères majoritaires dans la paroi de cellules végétales.

L'hémicellulose est un polymère hétérogène ramifié composé de chaînes de plusieurs sucres. Il est constitué d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylène, liés par des liaisons  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) glycosidiques. Les molécules de l'hémicellulose sont très hydrophiles et adhésives. Ces molécules sont facilement dissoutes dans les substances alcalines et basiques.

L'épine dorsale de l'hémicellulose est similaire à celle de la cellulose mais peut avoir des liaisons croisées d'hexoses (glucoses, mannoses, galactoses) et/ou de pentoses (xyloses et arabinoses) et également d'acide aromatique (figure I.19) [92].



**Figure I.19** : Structure de l'hémicellulose.

Unités de glucose (rose) ; quelques exemples de bifurcations des différents sucres (bleu) [93]

### c) La lignine

C'est un groupe de composés chimiques appartenant aux composés phénoliques. On la trouve principalement dans les parois pecto-cellulosiques de certaines cellules végétales. Les lignines sont le deuxième bio-polymère après la cellulose synthétisée sur la terre. La biomasse cumulée entre la cellulose et les lignines représente environ 70% de la biomasse totale. C'est

un polymère insoluble dans l'eau, le tableau I.9 présente la composition de certaines biomasses ligno-cellulosiques utilisées pour la production de charbons actifs.

**Tableau I.9 :** Composition de certaines biomasses ligno-cellulosiques utilisées pour la production du charbon actif

Type de biomasses	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)
Coque de noix de palme	29,7	16,9	53,4
Coque de noix de coco	48,9	19,8	30,1
Bois d'eucalyptus	57,3	16,8	25,9
Bois d'épinette	50,8	21,2	27,9
Bois de chêne	45,8	31,8	21,9
Bois de hêtre	45,8	31,8	21,9
Noyau d'abricot	39,75	23,3	25,75
Noyau de pêche	26,6	24,3	47,7
Eucalyptus	65,05	4,64	30,11
Balle de riz	54,20	1,63	26,95
Coque de jatropha	62,45	7,81	25,99
Bambou	68,21	5,46	25,79

#### I.4.9 Transformation d'un matériau végétal en charbon actif

##### I.4.9.1 Carbonisation

La pyrolyse ou carbonisation est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (on utilise généralement l'azote) à des températures allant de 400 à 1000°C ; les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone se retrouvent dans les feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite de manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du carbonisât sont :

- la vitesse du chauffage du four ;
- la température finale de pyrolyse ;
- le temps de résidence dans le four ;
- la nature du matériau de départ.

Le produit de la carbonisation ne possède en général qu'une porosité peu développée et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement supplémentaire d'activation entraînant une augmentation sensible de sa surface spécifique [94].

### I.4.9.2 Activation

#### a) Activation physique

Elle permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO<sub>2</sub>, ou encore d'un mélange de ces gaz.

#### b) Activation chimique

Elle est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, etc.). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly-disperse : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur [95] (figure I.20).

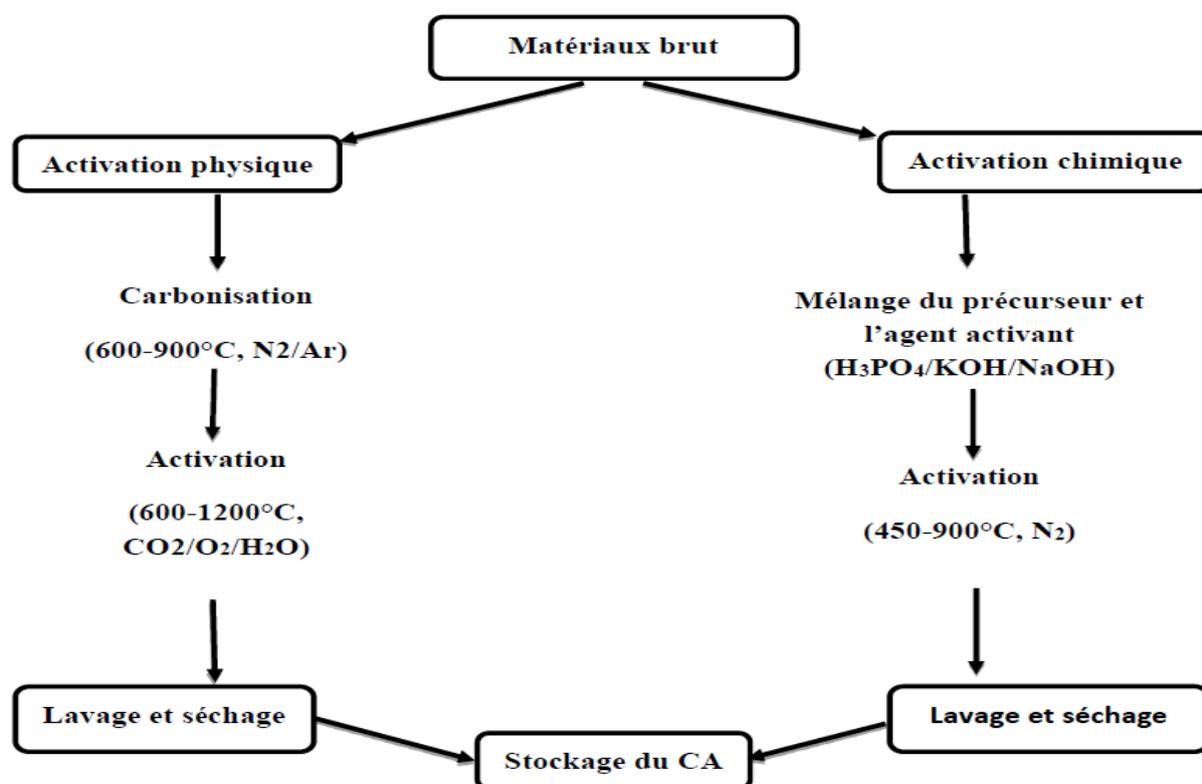


Figure I.20 : Diagramme schématisé de processus de la production du charbon actif [96]

#### **I.4.10 Travaux réalisés sur l'élimination des matières organiques par le procédé d'adsorption**

Parmi les composés organiques non humiques on trouvera les composés aromatiques simples. Ces composés s'adsorbent bien sur le charbon actif. Les divers travaux réalisés par [15, 59] ont montré que le phénol s'adsorbe très rapidement sur les charbons quel que soit leur texture avec un abattement de 50% en une demi-heure.

La nature des interactions mises en jeu au cours de l'adsorption sur charbon actif a été l'objet de nombreuses études. Globalement, trois mécanismes ont été proposés pour expliquer l'adsorption du phénol sur charbon actif : la formation d'un complexe donneur – accepteur, les interactions dites dispersives ont lieu entre les électrons du noyau aromatique (déficient en électrons) et les électrons en surface de l'adsorbant (charbon actif riche en électrons), et l'effet de solvant [97]. D'autres études ont indiqué une bonne adsorption de la méthionine sur charbon actif. Il s'agit d'un acide aminé de petite taille qui peut représenter certaines molécules aliphatiques présentes dans les eaux de surface [98].

Diverses études citées dans les travaux de [27] ont prouvé que les molécules aliphatiques ne s'adsorbent que peu sur le charbon actif. Par exemple, l'éthanol et l'alanine, qui sont des molécules aliphatiques, s'adsorbent très peu sur deux types de charbon actif (le picactif et le norit). Ils ont abouti à une rétention de soluté sur le support de l'ordre de 0.5 à 1 mg/L au bout d'une dizaine d'heures [15].

Dans le même contexte, les travaux qui ont été réalisés par [99] ont montré que les composés organiques azotés testés tels que la cytosine, la caféine et deux herbicides (diuron et l'atrazine) ont été bien éliminés et que les rendements sont de l'ordre de 99,45% pour le charbon actif en poudre et varient entre 67.11 et 98.9 % pour le charbon actif en grains.

### **I.5 Chloration**

La pollution des eaux naturelles a augmenté d'une manière importante ces dernières décennies, ce qui rend l'eau de plus en plus chargée en matières organiques et minérales. La chloration est une méthode de désinfection largement répandue dans le traitement des eaux. Ce traitement vise à éliminer les micro-organismes pathogènes, bactéries, virus et parasites ainsi que la majorité des germes banals moins résistants. C'est le moyen de fournir une eau bactériologiquement potable. Cette partie du chapitre a pour but de présenter quelques généralités sur la chloration et l'effet de chlore sur les constituants minéraux et organiques dans les eaux de surface.

La chloration de l'eau potable est largement répandue dans le monde afin de prévenir et limiter le risque infectieux véhiculé par l'eau du robinet. Elle consiste à éliminer et/ou rendre inactifs les microorganismes tels que les virus, les bactéries et les protozoaires susceptibles de transmettre de graves maladies.

La chloration est une méthode qui a été utilisée il y a plusieurs siècles et elle est encore le procédé de déchloration le plus répandu pour le traitement final de l'eau destinée à la consommation humaine [100].

La chloration reste un des moyens les plus utilisés pour satisfaire ces exigences. Une telle pratique, déjà ancienne, notamment dans le domaine du traitement des eaux de boisson, repose sur le pouvoir oxydant du chlore. Dans les eaux usées, la présence en concentration élevée de divers constituants organiques et d'azote ammoniacal accélère la consommation du chlore actif et peut donner lieu à la formation de nombreux dérivés présumés toxiques. L'identification dans les eaux chlorées de tels composés in-désirés ainsi qu'une efficacité désinfectante jugée insuffisante ont remis en cause le recours systématique à la chloration des eaux usées [101].

La chloration s'utilise pour inactiver les virus et les bactéries végétatives. En revanche, le chlore n'inactive pas les protozoaires [102]. La chloration a pour but :

- de détruire les micro-organismes tels que les bactéries, virus et champignons ;
- d'éliminer par oxydation les matières organiques.

En Algérie, la chloration constitue l'unique procédé d'oxydation et de désinfection sous forme d'hypochlorite de sodium (eau de javel) ou plus rarement de chlore gazeux. La chloration apparaît donc, comme le procédé le moins coûteux et le plus répandu à travers le monde [103].

### **I.5.1 Chlore**

Le chlore est un élément fortement réactif et l'une des matières premières les plus utilisées au monde. Si l'on considère l'ensemble des produits intermédiaires et des produits finis, on constate que le chlore intervient pour plus de 50% dans l'industrie chimique. Et ce pourcentage grimpe même jusqu'à 85% pour l'industrie pharmaceutique.

Le chlore est un agent oxydant fort qui réagit facilement avec plusieurs substances organiques et inorganiques trouvées dans les eaux usées. Il est particulièrement efficace pour détruire les bactéries, mais moins efficace contre les virus. Aux fins de traitement tertiaire, le chlore est utilisé sous les formes suivantes : chlore gazeux, hypochlorite de sodium (eau de javel) ou bioxyde de chlore [104].

La chloration à l'eau de Javel constitue une des technologies les moins coûteuses et est relativement simple. La conception du système et l'utilisation de l'hypochlorite de sodium (eau de Javel) doivent tout de même se faire avec rigueur. Ses principaux avantages sont :

- efficace contre les agents pathogènes tels que *Pythium* et *Fusarium* ;
- risque réduit d'auto toxicité ;
- facile d'exécution et de contrôle ;
- s'adapte bien à toutes les grandeurs d'entreprise ;
- prévient le colmatage des goutteurs provenant des dépôts organiques ou de la multiplication bactérienne dans les lignes.

### **I.5.2 Etapes liées à la chloration**

La chloration peut être réalisée à tout moment. Il n'y a pas d'étape spécifique où le chlore peut être ajouté.

#### ***I.5.2.1 Pré-chloration***

La pré-chloration consiste à ajouter du chlore à l'entrée des eaux brutes dans l'usine de potabilisation. Lors de l'étape de pré-chloration, le chlore est habituellement ajouté directement à l'eau non traitée, il est introduit dans un mélangeur pour une meilleure uniformisation du mélange. Cela a pour effet, d'enlever les odeurs, le goût et permet de contrôler la croissance biologique au cours du traitement. Le chlore oxydera aussi le fer, le manganèse et/ou le sulfure d'hydrogène présent lors du processus de sédimentation.

#### ***I.5.2.2 Post-chloration (désinfection finale)***

La post-chloration unique en sortie d'usine a longtemps été la règle en matière de désinfection. Mais l'apparition de réseaux très longs fortement interconnectés a mis en évidence la nécessité d'une désinfection intermédiaire en réseau.

### **I.5.3 Propriétés physico-chimiques du chlore**

Le chlore est un produit corrosif et dangereux en raison des quantités à mettre en œuvre, à manipuler et à stocker lors du traitement des eaux. Son utilisation impose l'observation de règles de sécurité assez strictes. Sous forme libre, le chlore est un gaz jaune verdâtre plus lourd que l'air et se différencie par son odeur irritante [39]. Il fait partie de la famille des halogènes comme le brome, l'iode et le fluor.

### ***1.5.3.1 Chimie du chlore***

Le chlore destiné à la désinfection se retrouve normalement sous l'une des trois formes suivantes : Chlore gazeux, hypochlorite de sodium ou hypochlorite de calcium. On le trouve aussi en solution d'hypochlorite de sodium, ou en tant que solide sous forme d'hypochlorite de calcium. L'utilisation de ce dernier ne se justifie que dans certains pays pour des raisons pratiques et/ou économiques : disponibilité des réactifs, transport, pouvoir rémanent, protection des stations contre les poussées des algues et mise en œuvre facile.

### ***1.5.3.2 Chlore gazeux***

Le chlore gazeux est rapidement hydrolysé dans l'eau pour donner de l'acide hypochloreux (HOCl) selon la réaction suivante [105]:



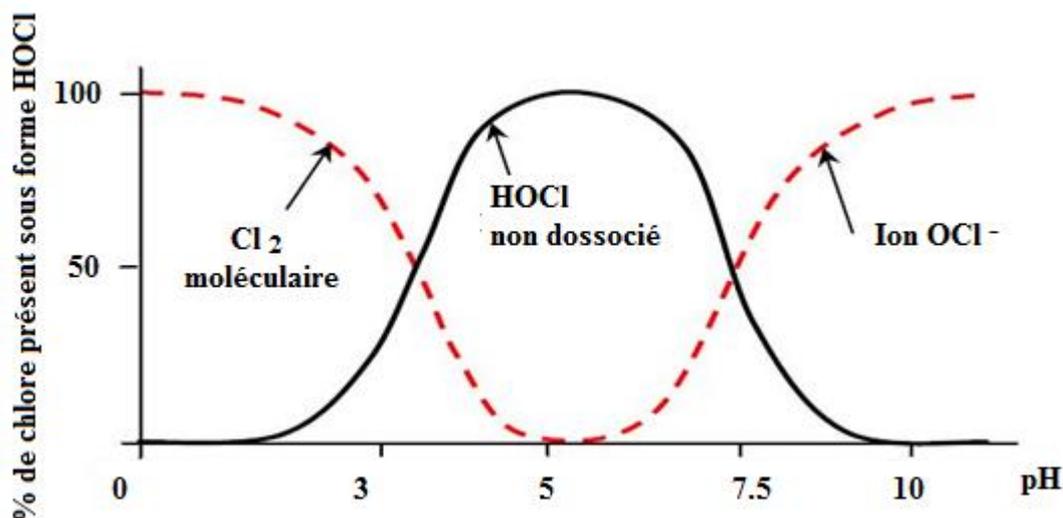
Il est à noter que l'addition du chlore gazeux dans l'eau diminue le pH, car cela entraîne la formation d'un ion hydrogène [106].

L'acide hypochloreux est un acide faible (un  $\text{PK}_a$  environ de 7.50), ce qui signifie qu'il se dissocie légèrement en ion hydrogène et hypochlorite, comme le montre l'équation 2. Cette réaction est fonction du pH.



Quand le pH se situe entre 6.50 et 8.50 la dissociation demeure incomplète et les deux espèces (HOCl et  $\text{OCl}^-$ ) sont présentes jusqu'à un certain point [107].

Ainsi un pH élevé favorise la libération d'ions hypochlorites,  $\text{OCl}^-$ . Lorsque la concentration du chlore libre est de quelques (mg/L), comme c'est le cas dans le traitement des eaux à potabilité et que le pH est situé entre 6 et 10, la réaction (2) est incomplète dans ces conditions, il y'a coexistence de HOCl et de  $\text{OCl}^-$  (Figure I.21).



**Figure I.21** : Différentes formes du chlore selon le pH de l'eau chlorée [108].

Notons que, plus l'eau est alcalinisée et plus l'équilibre ne se déplace dans le sens d'apparition des ions  $\text{ClO}^-$ . Quelques caractéristiques physiques du chlore gazeux sont rassemblées dans le tableau I.10.

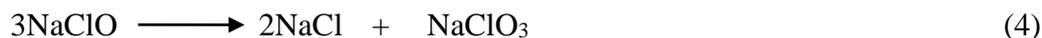
**Tableau I.10** : Quelques caractéristiques du chlore gazeux [109]

Propriété	Chlore ( $\text{Cl}_2$ )
Masse moléculaire (g/mol)	70,91
Température de liquéfaction ( $^{\circ}\text{C}$ )	-33,97
Masse volumique (0 $^{\circ}\text{C}$ et 1 atm) ( $\text{Kg/m}^3$ )	3,213
Densité comparée à l'air (0 $^{\circ}\text{C}$ et 1 atm) ( $\text{Kg/m}^3$ )	2,486
Température critique ( $^{\circ}\text{C}$ )	143,9
Pression critique (KPa)	7811,8
Solubilité dans l'eau à 15.5 $^{\circ}\text{C}$ (g/L)	7,0

#### I.5.4 Hypochlorite de sodium (eau de javel)

L'hypochlorite de sodium est un composé chimique de formule brute  $\text{NaClO}$ . C'est un solide blanc très instable couramment utilisé en solution aqueuse comme agent désinfectant et agent de blanchiment, notamment sous forme d'eau de Javel pour un usage domestique. Sous forme solide anhydre, il tend à se disputer en oxygène  $\text{O}_2$ , chlorure de sodium  $\text{NaCl}$  et chlorate de sodium  $\text{NaClO}_3$  :





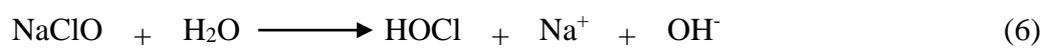
Dans l'eau de Javel, l'hypochlorite de sodium est mélangé avec du chlorure de sodium résultant de sa fabrication par l'action du dichlore  $\text{Cl}_2$  sur une solution d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  électrolysée entre deux électrodes rapprochées en dessous de  $40^\circ\text{C}$ , afin d'éviter la formation de chlorate de sodium  $\text{NaClO}_3$  :



#### ***1.5.4.1 Propriétés physico-chimiques du NaClO***

L'eau de javel est une solution ayant un léger reflet jaune vert. Elle est caractérisée par sa teneur en chlore actif qui s'évalue en degrés chlorométriques ( $48^\circ$  chlorométriques environ,  $\text{pH}=12,5$ ) [38, 106].

D'une manière générale, l'hypochlorite de sodium est une autre forme de chlore dont l'utilisation présente moins de dangers que le chlore gazeux. Il se présente habituellement sous forme d'une solution aqueuse dont la teneur en chlore est de 5 à 15% [107]. En solution dans l'eau, l'hypochlorite de sodium (eau de javel) produit la réaction suivante :



Cette équation montre que l'ajout d'hypochlorite de sodium dans l'eau entraîne la formation de l'acide hypochloreux comme dans le cas de l'hydrolyse du chlore gazeux (équation 1) mais provoque une légère remontée du pH.

#### ***1.5.4.2 Hypochlorite du calcium***

On fabrique l'hypochlorite de calcium à partir du précipité issu de la dissolution de chlore gazeux dans une solution d'oxyde de calcium (chaux vive) et d'hypochlorite de sodium.

L'hypochlorite de calcium granulaire commercial contient habituellement 65% de chlore disponible. Cela signifie que 1.50 g de ce produit renferme l'équivalent d'un gramme de chlore [106, 107].

L'équation suivante illustre la réaction qui a lieu entre l'hypochlorite de calcium et l'eau :



D'après cette équation, on remarque que l'addition d'hypochlorite de calcium dans l'eau produit elle aussi de l'acide hypochloreux, de manière similaire à l'hydrolyse du chlore gazeux et d'hypochlorite de sodium (équations 1 et 6). Comme dans le cas de la solution

d'hypochlorite de sodium, cet ajout entraîne la formation d'ions hydroxyles qui font augmenter le pH de l'eau [107].

### **I.5.5 Principales applications de la chloration**

#### ***I.5.5.1 Application de la chloration dans le traitement des eaux potables***

Les installations de production d'eau potable utilisent surtout le chlore comme désinfectant. Il a toutefois été constaté qu'en vertu de ses capacités oxydantes, il peut servir à d'autres fins, dont voici quelques exemples :

- éliminer les goûts et les odeurs désagréables des eaux ;
- prévenir la croissance d'algues dans les ouvrages de la station et notamment les filtres ;
- enlever le fer et le manganèse de l'eau ;
- détruire le sulfure d'hydrogène ;
- maintenir la qualité de l'eau dans le réseau de distribution ;
- éliminer l'azote ammoniacal ;
- favoriser la floculation par déstabilisation des particules colloïdales et désinfecter partiellement l'eau avant la décantation [110].

#### ***I.5.5.2 Réactivité sur les composés organiques aromatiques***

Le chlore réagit principalement sur les cycles aromatiques par substitution électrophile en position ortho ou para d'un substituant R. La nature de cette dernière influence alors la vitesse de réaction. En effet, un groupement R donneur d'électrons augmente la densité de charge du cycle aromatique conduisant à une réaction de substitution plus rapide. En revanche, dans le cas de composés aromatiques polycycliques, les liaisons C-C ne possèdent pas toutes une densité d'électron identique. Une réaction avec le chlore au travers de mécanismes de substitution ou d'addition pour former des liaisons C-OH, C=O et C-Cl devra alors être envisagée.

L'action du chlore sur les polluants organiques est relativement sélective. Sa réactivité porte sur des sites d'attaque privilégiés (réducteurs, insaturés, nucléophiles) et entraîne des modifications de structure avec formation de composés plus oxydés et/ou substitués (organochlorés). Il en résulte que la chloration des eaux en vue de la production d'eau de consommation peut produire des composés gênants du point de vue goût et odeur (aldéhydes, chlorophénols), toxiques (trihalométhanés).

Si certains composés organiques simples tels que les phénols et les acides aminés consomment le chlore de façon importante et immédiate, d'autres tels que les acides

aliphatiques insaturés le consomment très lentement et en faible quantité. Pour les composés macromoléculaires complexes comme les substances humiques et les protéines, la demande en chlore comporte deux phases, une immédiate au début de la réaction puis elle se prolonge pendant plusieurs centaines d'heures, du fait de la diversité et du nombre de sites d'attaque. La réactivité du chlore avec les composés oxygénés est très limitée par contre avec les composés aromatiques, elle conduit à la formation d'haloformes (exemple le résorcinol qui conduit par chloration au chloroforme et aux acides haloacétiques [106]).

En Algérie, la chloration est à ce jour quasiment le seul procédé de désinfection/Oxydation appliqué. Le chlore est encore considéré comme le désinfectant le plus sûr, dont la mise en œuvre est simple et permettant un résiduel de chlore au cours de la distribution [111].

#### ***1.5.5.3 Effet de la chloration sur la matière organique***

Le traitement des eaux de boisson par chloration a pour but principal la destruction des bactéries grâce à l'action biocide du chlore. Mais l'inconvénient majeur de son emploi se trouve dans sa grande réactivité vis-à-vis de certains composés organiques qui génèrent la formation de composés organon-halogénés suspectés d'être mutagènes et même cancérigènes. En particulier les substances humiques et certains composés aromatiques peuvent conduire à des potentiels de consommation en chlore élevés.

La matière organique n'est pas identifiée par les normes de qualité d'eau de boisson, mais elle participe d'une manière principale à la valorisation de certains paramètres comme la couleur, l'oxydabilité au  $\text{KMnO}_4$ , les sous-produits organiques de désinfection, les odeurs et les saveurs. Il paraît donc essentiel d'éliminer au mieux cette matière organique responsable de l'instabilité de la qualité de l'eau.

#### ***1.5.5.4 Travaux réalisés sur la chloration dans des eaux algériennes***

En Algérie, la chloration est l'unique méthode pratiquée à partir de l'hypochlorite de sodium (eau de javel) ou plus rarement de chlore gazeux, telle que pratiquée dans les stations de traitement des eaux de barrage de Ain Zada (Sétif), de Hammam Ghrouz (Constantine), de Keddara (Alger), etc (tableau I.11). Les taux de chlore utilisés sont directement liés à la qualité de l'eau brute à traiter et en particulier à la concentration en substances azotées.

Des études faites en Algérie sur des eaux provenant des stations de traitement indiquent que les eaux arrivant aux consommateurs présentent souvent un goût désagréable dû à un excès de chlore résiduel et/ou à la formation de produits de substitution organon-halogénés. De même, la teneur en chloroforme dépasse souvent la norme recommandée par l'OMS. Par

ailleurs, une étude faite par [112] sur la qualité des eaux de consommation de la ville de Biskra, montre également que les teneurs en chlore résiduel des eaux distribuées dans les quartiers de la ville de Biskra et provenant des réservoirs (eaux souterraines) sont très variables, allant de valeurs nulles jusqu'à des valeurs dépassant 2 mg/L. Cette valeur dépasse largement les normes de 0.10 à 0.20 mg/L de chlore résiduel au robinet.

En effet, l'absence totale du chlore résiduel pour les différents points est expliquée d'une part par la présence dans le réseau des micro-organismes qui sont fixés aux parois des canalisations et dans ce cas le chlore a pu jouer partiellement son rôle de désinfectant. D'autre part, il peut y avoir la présence de quelques éléments minéraux réducteurs présents dans les eaux et qui ont une forte réactivité avec le chlore. C'est le cas du fer et du manganèse qui ont une réactivité non négligeable vis-à-vis du chlore.

L'ensemble de ces résultats nous indique qu'en Algérie les doses de chlore sont rarement ajustées à la qualité de l'eau et sont souvent largement majorées. La chloration est pratiquée d'une manière qui n'est pas toujours adéquate et les risques sanitaires en sont les principales conséquences [112].

**Tableau I.11** : Potentiels de consommation en chlore des eaux testées

(Cl<sub>2</sub>, 20 mg /L ; t = 72 heures).

<b>Eaux de surface</b>	<b>Keddara</b>	<b>Souk El Djemâa</b>	<b>Aïn Zada</b>	<b>Hammam Ghrouz</b>	<b>Foum El Gherza</b>
<b>PC.Cl<sub>2</sub> (mgCl<sub>2</sub>/L)</b>	8,2	9,3	10,3	14,5	9,4

## I.6 Conclusion

La matière organique contenue dans les eaux de surface regroupe un nombre important de composés appartenant à des familles chimiques très variées. Les substances humiques représentent la fraction organique la plus importante. Ces substances sont définies comme un mélange complexe de matières organiques naturelles qui incluent dans leurs structures des chaînes aliphatiques et aromatiques portant des substituants oxygénés (COOH, OH). La présence des matières organiques d'origine naturelle est la caractéristique essentielle des eaux de surface. Les composés organiques peuvent être éliminés notamment par coagulation-floculation ou /et par adsorption et chloration. La combinaison des procédés peut permettre d'atteindre des rendements d'élimination de la matière organique supérieurs à ceux observés par l'un ou l'autre des procédés utilisé seul.

Les acides aminés jouent un rôle crucial dans la structure, le métabolisme et la physiologie des cellules et de tous les êtres vivants connus en tant que constituants des peptides et des protéines, et représente à ce titre l'essentiel de la masse du corps humain après l'eau. On peut également les classer en fonction de leurs polarités, de leur point isoélectrique ou de leur nature aliphatique, aromatique, cyclique ou à chaîne ouverte. La présence des acides aminés dans les eaux favorise la reviviscence bactérienne dans les eaux de surface. Il est donc, de nos jours nécessaires de réduire, voire d'éliminer ces substances.

La question relative à la pollution de l'eau de mer est capitale et la responsabilité de chacun à tous les niveaux est importante. L'eau, patrimoine commun fragile et limitée, dont la dégradation, en dépit de 40 années de politiques, de protection et de gestion reste une préoccupation dans tous les secteurs, exige maintenant la mobilisation de tous. Conserver les ressources, collecter et nettoyer l'eau sale et la prévention des risques requiert la participation de nombreux intervenants.

Dans ce chapitre, trois procédés d'élimination de la matière organique des eaux de surface ont été présentés, la coagulation-floculation, l'adsorption avec le charbon actif et la chloration.

L'intérêt de la coagulation-floculation est qu'elle permet d'éliminer de nombreux composés minéraux et organiques à l'état dissous ou dispersé et d'extraire des micropolluants organiques sans employer de produits chimiques.

L'efficacité de ce procédé dépend de certains paramètres comme le pH, le type et la dose du coagulant, et la nature et la concentration de la matière organique.

Le processus de coagulation-floculation, malgré son apparente simplicité, fait intervenir divers mécanismes souvent complexes et suivant les conditions du pH. Ce paramètre influe en effet largement sur la forme chimique du coagulant utilisé ; et on peut obtenir, en plus des ions métalliques simples, des produits d'hydrolyse hautement chargés et de masse moléculaire très élevée.

Le deuxième procédé, l'adsorption, est une méthode efficace pour l'élimination et la dégradation de la matière organique. Il y a plusieurs types d'adsorbant tels que le gel de silice, les zéolites, les argiles, le charbon actif, etc. Ainsi, la présente revue bibliographique nous a permis, d'une part, de connaître les différents types du charbon actif, leur fabrication, leur structure et leurs propriétés. D'autre part, de confirmer l'importance de ces matériaux dans l'industrie d'adsorption des composés organiques et du traitement des eaux.

L'efficacité de ce procédé dépend de la surface spécifique du charbon actif et de plusieurs autres paramètres. On peut conclure que l'utilisation du charbon actif dans l'adsorption de

certaines polluants chimiques susceptibles d'être présents dans les effluents industriels liquides, est importante vue sa grande surface spécifique, sa disponibilité et son faible coût.

La chloration est une méthode qui a été utilisée il y plusieurs siècles et elle est encore le procédé de déchloration le plus répandu pour le traitement final de l'eau destinée à la consommation humaine.

La chloration peut être utilisée comme pré-oxydation avant l'étape de clarification ou en poste oxydation pour assurer la désinfection. Le chlore agit rapidement sur les réducteurs organiques et minéraux. Il agit également sur les substances organiques de différentes façons.

Le chlore, soit sous forme gazeux ou sous forme d'hypochlorite de sodium, est un oxydant puissant. Il permet l'oxydation de la matière organique et minérale ainsi que la désinfection pour l'inactivation de microorganismes pathogènes. Il a fait preuve d'efficacité depuis de nombreuses années tant dans le monde.

Le chapitre suivant a pour objet d'étudier les différentes procédures expérimentales utilisées dans notre travail.

# *CHAPITRE II*

## *MATÉRIELS ET MÉTHODES*

## MATÉRIELS ET MÉTHODES

### II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire les principales techniques analytiques et les protocoles expérimentaux utilisés. Nous présentons dans un premier temps les opérations de préparation des solutions des composés organiques dans les différents milieux de dilution (eau distillée, eau de barrage et eau de mer). Dans un deuxième temps, nous donnons un aperçu sur les différentes méthodes de caractérisation et d'analyse utilisées avant d'exposer l'ensemble des essais de traitement réalisés.

Tous les essais expérimentaux ont été réalisés au niveau du Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC) de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1.

### II.2 Préparation des solutions

#### II.2.1 Composés organiques

Les composés organiques testés sont le tryptophane, la L-tyrosine et l'acide 5-aminosalicylique. Ils contiennent dans leurs structures chimiques des fonctions hydroxylées et/ou carboxyles. Pour les besoins de nos essais, nous avons utilisé des produits commercialisés par Aldrich.

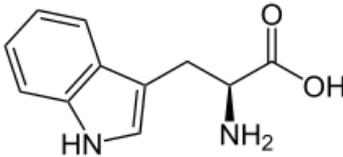
Les solutions des composés organiques sont préparées à partir de la solution mère de concentration initiale  $C_0=100$  mg/L par dissolution dans l'eau distillée, ensuite par dilution soit dans l'eau de barrage de Kherrata, soit dans l'eau de mer.

##### *II.2.1.1 Tryptophane*

Le tryptophane qui est un acide aminé aromatique, est un constituant de toutes les protéines apportées par les aliments riches en protéines. Il est notamment présent dans la protéine de lait ou encore dans la viande, le poisson, les œufs, les féculents et les fruits secs. Selon la source alimentaire, le tryptophane n'est pas toujours bien absorbé ni bien métabolisé, notamment au niveau cérébral. Le cerveau reçoit généralement moins de 1 % du tryptophane ingéré, à cause de la barrière hémato-encéphalique, dont le rôle est d'empêcher les toxines (et même des quantités excessives de nutriments) de pénétrer dans le cerveau. Même pour des nutriments essentiels, le passage via des molécules de transport appelées transporteurs se révèle parfois très difficile.

Il joue un rôle essentiel car il permet la production de la sérotonine. Cette hormone, surnommée hormone de la bonne humeur, a pour rôle de réguler l'humeur, l'appétit et le sommeil. Elle stimule également la production de l'hormone de croissance. La carence en tryptophane se manifeste par un état anxieux, une tendance dépressive et des troubles du sommeil. Le tableau II.1 rassemble les principales caractéristiques physico-chimiques du tryptophane.

**Tableau II.1:** Principales caractéristiques physico-chimiques du tryptophane [31]

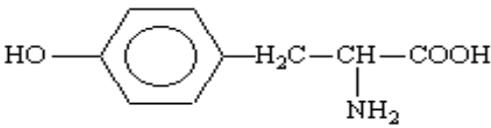
Structure chimique	
<b>Symbole</b>	Try
<b>pKa -COOH</b>	2,4
<b>pKa -NH<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	9,4
<b>pt iso Elect</b>	5,89
<b>Solubilité (g/100g) d'eau</b>	1,136
<b>Formule chimique</b>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Masse molaire g/mol</b>	204,22
<b>Point de fusion °C</b>	290,5

### II.2.1.2 L-tyrosine

La L-tyrosine est un acide aminé non essentiel polaire dont la chaîne latérale est aromatique. Cette chaîne leur confère des propriétés de fluorescence pour l'analyse de protéines. Elle peut être synthétisée dans le corps à partir de la phénylalanine. Le noyau aromatique de la L-tyrosine (ou parathyroïde phénylalanine) comprend un groupement hydroxyle qui la rend moins hydrophobe que la phénylalanine.

La L-tyrosine est un acide aminé important pour le métabolisme en général. Elle entre dans la constitution des protéines. D'autre part elle participe à d'importantes réactions chimiques. Elle régule l'adrénaline, l'épinéphrine et la dopamine ; et stimule le système nerveux. Elle est utilisée en médecine pour traiter la fatigue chronique, la narcolepsie, l'inquiétude, la dépression, les allergies et les maux de tête [113]. Le tableau II.2 rassemble les principales caractéristiques physico-chimiques de la L-tyrosine.

**Tableau II.2:** Principales caractéristiques physico-chimiques de la L-tyrosine [31]

<b>Structure chimique</b>	
<b>Symbole</b>	Tyr
<b>pKa -COOH</b>	2,2
<b>pKa -NH<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	9,1
<b>pt iso Elect</b>	5,66
<b>Solubilité (g/100g) d'eau</b>	0,0453
<b>Formule chimique</b>	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>
<b>Masse molaire g/mol</b>	181,19
<b>Point de fusion °C</b>	343

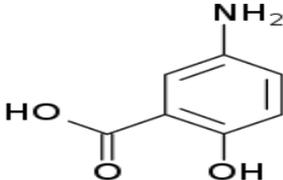
### II.2.1.3 Acide 5-Aminosalicilyque

L'acide 5-aminosalicylique ou 5-ASA (pentasa) est un acide carboxylique qui consiste en un dérivé aminé de l'acide salicylique. Il peut être trouvé dans les barrages et l'eau de mer des déchets liquides des usines pharmaceutiques.

Il est également connu sous les noms de mésalazine et demésalamine et est un anti inflammatoire utilisé pour traiter certaines maladies inflammatoires du côlon et de l'intestin (MICI) telles que la rectocolite hémorragique et la maladie de crohn lorsqu'elle est légère et modérée. Le tableau II.3 rassemble les principales caractéristiques physico-chimiques de l'acide 5-Aminosalicilyque.

**Tableau II.3:** Principales caractéristiques physico-chimiques de l'acide 5-Aminosalicilyque

[114]

<b>Structure chimique</b>	
<b>Symbole</b>	5-ASA
<b>Solubilité (g/100g) d'eau</b>	0,84
<b>Formule chimique</b>	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>
<b>Masse molaire g/mol</b>	153,14
<b>Point de fusion °C</b>	280,283

## II.2.2 Adsorbants

### II.2.2.1 Charbon actif commerciale (CAC)

Le charbon actif utilisé dans nos expériences est sous forme de poudre commercialisé par la société RIEDLEL-DE-HAEN.

### II.2.2.2 Matériaux bruts issus de l'agriculture

Il s'agit de pelures des petits pois (PPP) et de pelures de fève (PF). Ces produits ont été récoltés dans la région de Bouandas située au nord de Sétif.

#### a- La fève

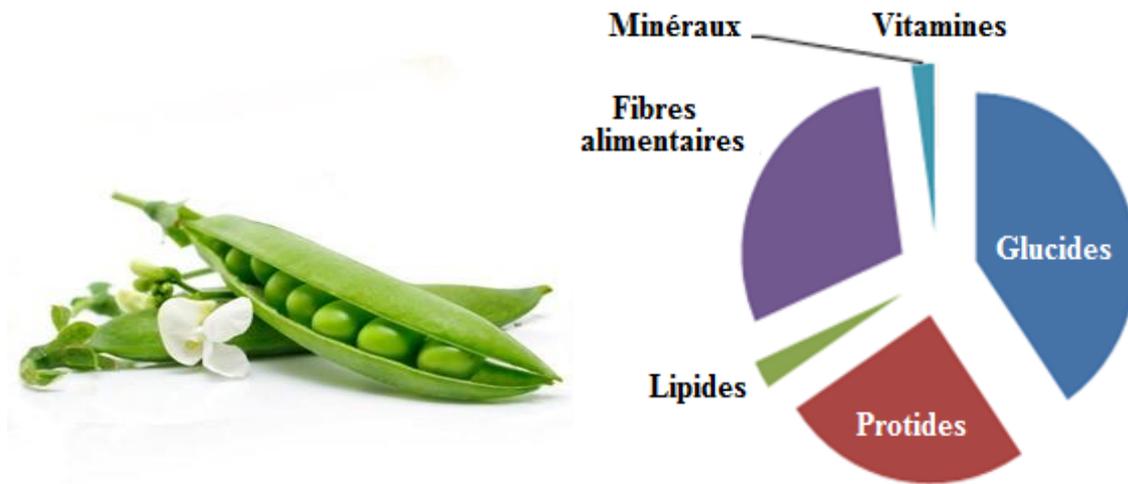
C'est une plante annuelle légumineuse de la famille des Fabaceae, sous-famille des Faboideae, tribu des Fabeae. Comme les fêveroles, les fèves cultivées ont comme origine l'espèce botanique *Vicia faba* (figure II.1).



**Figure II.1:** Photo de fèves (gauche) et composition moyenne pour 100g des fèves (droite)

#### b- Les petits pois

Les petits pois sont les jeunes graines vertes de variétés cultivées du pois, récoltées après leur développement dans les gousses et avant leur maturité (figure II.2).



**Figure II.2:** Photo de petits pois (gauche) et composition moyenne pour 100g de petits pois (droite)

### II.2.3 Préparation des charbons actifs

Après avoir séparé le pois et la fève des pelures, nous avons séché les pelures en les exposant à la lumière du soleil pendant plusieurs jours pour éliminer l'humidité. Les pelures de petits pois (PPP) et de fève (PF) sont ensuite broyées et tamisées pour obtenir une poudre homogène. Puis, les (PPP) et les (PF) sont lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude pour éliminer les impuretés jusqu'à la clarification du liquide de rinçage. Après cette étape, le matériau est séché à 60°C pendant 48 heures, puis broyé une deuxième fois pour obtenir une poudre homogène (figures II.3 et II.4).

En littérature, il existe plusieurs méthodes de préparation des charbons actifs, physique et chimique. La synthèse des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études. L'étude de [78, 115] consistait en la préparation de charbons actifs à partir des pelures de petits pois (CAPPP) et des pelures de fèves (CAPF). Afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux. Ils ont utilisé comme agent activant l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ).



**Figure II.3:** Etapes de préparation du matériau adsorbant des pelures de fèves (PF)



**Figure II.4:** Etapes de préparation du matériau adsorbant des pelures de petits pois (PPP)

#### ***II.2.3.1 Activation avec l'acide phosphorique***

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des charbons [116, 117]. Pour cela, 10 g de chaque échantillon brut ont été mélangés à la solution de  $H_3PO_4$  à des concentrations de (1.5M) et (3M) pour les pelures de petits pois (PPP) et les pelures de fèves (PF) respectivement, maintenus sous agitation (250 rpm) pendant 10 h. Les mélanges ont été mis à l'étuve pendant 24 h à 110 °C.

#### ***II.2.3.2 Calcination***

Les produits ont été mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenus à la température 450 °C pendant une heure (1h). Les produits obtenus après calcination, les charbons actifs des pelures des petits pois CAPPP et des pelures de

fèves CAPF, sont lavés avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) (1 M), puis lavés avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à pH  $\approx 6.5$ . Les produits sont ensuite séchés à 110 °C pendant 24 h.

## II.3 Caractérisation des adsorbants

### II.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode spectrale qui permet de déterminer les différents groupes fonctionnels présents dans le matériau. Le résultat de l'analyse est donné sous forme d'un spectre composé de bandes caractéristiques définies par une longueur d'onde appropriée aux groupements fonctionnels.

Ce spectre s'étend généralement sur un nombre d'onde variant de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Ce spectre se divise en deux grandes parties. La première présente des groupements fonctionnels communs à tous les matériaux et s'étale entre 4000 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ . La deuxième partie qui s'étale entre 1500 et 400  $\text{cm}^{-1}$  présente des groupements propres au matériau. Cette partie s'appelle l'empreinte digitale de la substance à analyser.

Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque FTIR 8400s Shimadzu piloté par un microordinateur. Tous les spectres infrarouges ont été réalisés en transmission sur des pastilles de l'échantillon étudié et de KBr sous haute pression. La proportion du mélange est de 1/100.

### II.3.2 Surface spécifique, méthode BET (Brauner, Emmett et Teller)

La surface spécifique a été mesurée par la procédure BET en utilisant un appareil MICROMERITICS ASAP 2020. Les échantillons ont été pesés et dégazés sous atmosphère inerte pendant 6 h et à une température n'excédant pas la température de synthèse. Le dégazage a été effectué à 77 K pendant 20 h. La surface spécifique exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$  est donnée par la relation suivante :

$$S_{BET} = (V_m \cdot N_A \cdot a_m) / (V_m \cdot m) \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$S_{BET}$ : surface spécifique obtenue par la méthode BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  d'adsorbat)

$a_m$ : surface occupée par la molécule de  $\text{N}_2$  (0.1627  $\text{nm}^2$ ).

$V_m$ : volume de la monocouche ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )

$V_M$ : volume molaire de l'adsorbat ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$N_A$  : nombre d'Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$m$  : masse de l'échantillon (g)

### II.3.3 Thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de la masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température [118]. Pour comprendre le comportement d'un adsorbant et pour le caractériser, il est nécessaire de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres. L'appareil utilisé est une thermo-balance (Instrument GA Q500). L'élévation thermique des matériaux est effectuée de la température ambiante jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  suivant une rampe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### II.3.4 Détermination de la teneur en humidité

En pratique, tous les solides par leur contact permanent avec l'air ou par leur stockage, se chargent d'une certaine humidité. En effet, les molécules d'eau diffusent dans le corps de la substance et se font piéger dans la structure même à la surface du corps. La quantité d'eau retenue par un solide diffère d'un corps à un autre et dépend d'un certain nombre de paramètres [78].

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage. Il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve [78].

On met 0.5g du matériau adsorbant (PPP, CAPPP, PF, CAPF, CAC) dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à  $110^\circ\text{C}$  jusqu'à ce que son poids reste invariable. À sa sortie de l'étuve, on le refroidit à la température ambiante puis on le repese. Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante :

$$\%H = \frac{(M_{H3} - M_{H2})}{M_{H1}} 100 \quad (\text{II.2})$$

Où :

$M_{H1}$  : masse initiale de l'adsorbant (PPP, CAPPP, PF, CAPF, CAC) (g) ;

$M_{H2}$  : masse du creuset rempli après séchage (g);

$M_{H3}$  : masse du creuset rempli avant séchage (g).

### II.3.5 Détermination de la teneur en cendre

Les cendres sont le critère utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ. Il s'agit de la partie inorganique, inerte, cristal et

inutilisable présente dans les matériaux étudiés. Le taux de cendre est déterminé par la méthode décrite en littérature [78].

Un échantillon de 0.5 g de (PPP, CAPPP, PF, CAPF, CAC) est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures puis placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est introduit dans un four réglé à 650°C et maintenu pendant 3 heures à cette température. Après refroidissement à température ambiante on pèse à nouveau le creuset.

Le taux de cendre (% C) est calculé comme suit :

$$\%C = \frac{(M_{C3} - M_{C2})}{M_{C1}} 100 \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$M_{C1}$ : poids initial de PPP, CAPPP, PF, CAPF, CAC(g) ;

$M_{C2}$ : poids du creuset avant carbonisation (g);

$M_{C3}$  : poids du creuset rempli après carbonisation (g).

### II.3.6 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. De cette façon, on peut voir la surface de l'adsorbant, sa morphologie : forme, apparence, forme de porosité, etc. Ces propriétés sont très importantes pour étudier le mécanisme d'adsorption et les interactions adsorbant-adsorbat. De nombreux auteurs ont utilisé cette technique de caractérisation pour analyser le matériau original modifié et après adsorption [119]. L'appareil utilisé est un MEB S-236ON

## II.4 Milieux de dilution

### II.4.1 Eau distillée

L'eau distillée utilisée dans nos travaux à une conductivité qui varie entre 2 et 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et un pH voisin de la neutralité ; il varie entre 6.45 et 6.66.

### II.4.2 Eau de surface

Les expérimentations ont été conduites sur une eau brute provenant du barrage d'IghilEmda situé à Kherrata, une localité de la wilaya de Béjaia à environ 60 km du chef-lieu, limitrophe avec la wilaya de Sétif.

### II.4.3 Eau de mer

Les eaux de mer sont caractérisées par leurs concentrations en sels dissous ; c'est ce qu'on appelle la salinité ; celle-ci varie de 25000 à 37000 mg/L. L'eau de mer utilisée dans les différents essais est une eau provenant de la plage de Lotta, située entre Aokas et Souk El Thenine à Bejaïa. Quelques caractéristiques physico-chimiques de l'eau de barrage d'IghilEmda et de l'eau de mer sont présentées dans le tableau II.4.

**Tableau II.4:** Propriétés physico-chimiques de l'eau de barrage et de l'eau de mer utilisées

Paramètres	Eau de Barrage	Eau de mer
Température (°C)	21,9	18
pH	7,45	9,75
Conductivité (µS/cm)	1,074	54
Turbidité (NTU)	2,3	2,95
Absorbance UV à 254 nm	0,01746	0,003
TDS (g/L)	531	29,4
Ca <sup>++</sup> (mg/L)	101,6	414
Mg <sup>++</sup> (mg/L)	35,48	1396,56
Na <sup>++</sup> (mg/L)	58,1	10125
K <sup>+</sup> (mg/L)	2,9	435
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	265	2773
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	95,85	18234,6
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	244	161,04
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	0,17	<0,02
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	0,09	<0,02
PO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (mg/L)	0,0	<0,09

## II.5 Méthodes d'analyse

### II.5.1 Analyse par spectrophotométrie UV-visible

Les différentes concentrations des solutions initiales et les concentrations à l'équilibre ont été déterminées par analyse spectrophotométrie UV-visible à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu 1700 UV/visible (figure II.5). La longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}$  est égale à 274 nm pour la L-tyrosine, 278 nm pour le tryptophane et 298 nm pour l'acide 5-Amino salicylique.

Cette méthode permet de mesurer directement les densités optiques (DO) de chaque solution permettant l'accès aux différentes concentrations à l'aide des courbes d'étalonnages établies.

**La loi de Béer-Lambert** est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre. Cette loi est valable pour des solutions diluées et s'exprime comme suit :

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = C \cdot L \cdot K \quad (\text{II.4})$$

Avec :

**A:** absorbance ;

**I:** intensité du faisceau émergent ;

**I<sub>0</sub>:** intensité du faisceau incident ;

**K:** coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ( $\text{l.cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

**C:** concentration massique du composé dosé ( $\text{g.l}^{-1}$ ).

**L:** épaisseur de la cuve (cm).



**Figure II.5:** Spectrophotomètre UV/visible

### II.5.2 Préparation de la solution d'étalonnage

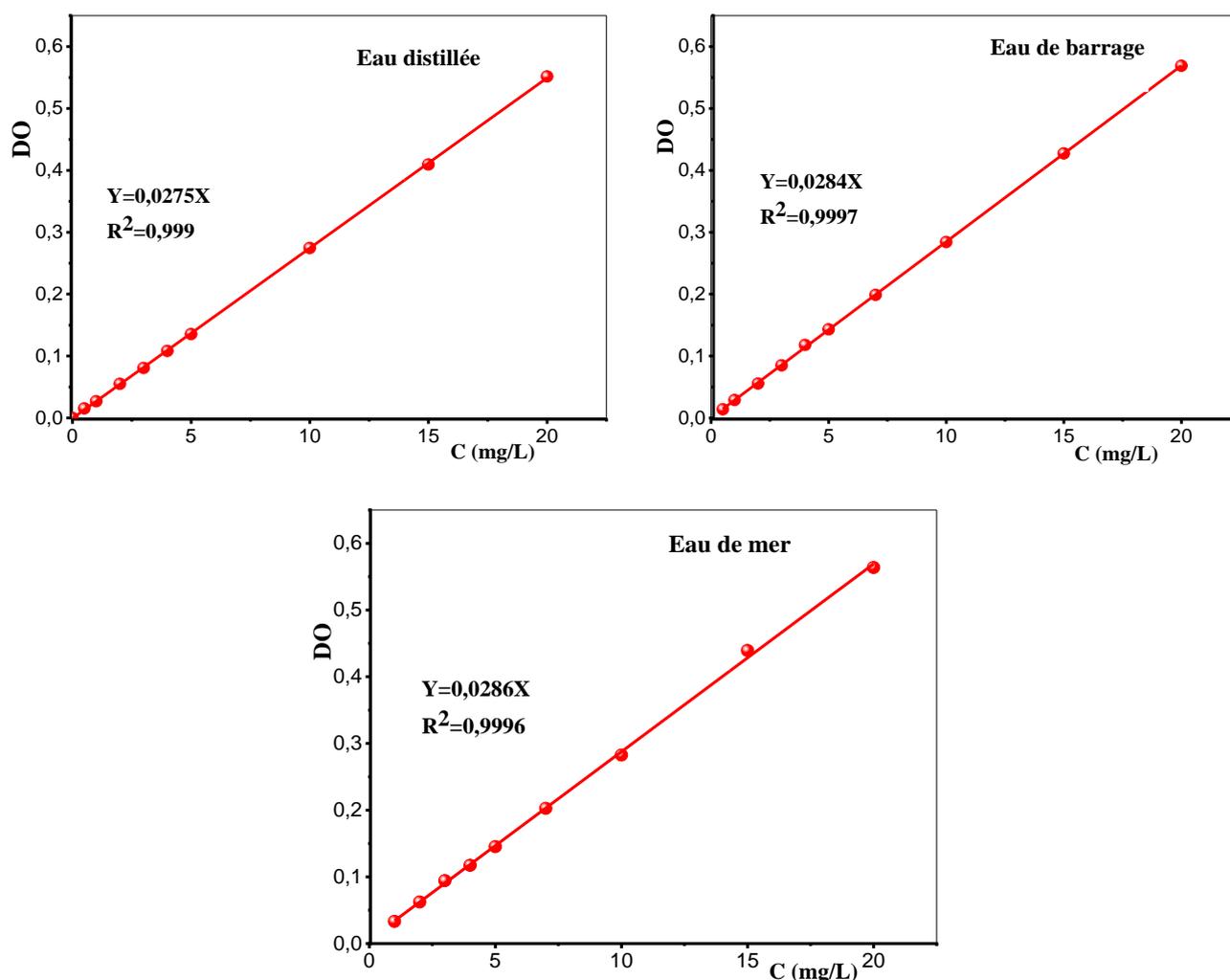
Pour tracer la courbe d'étalonnage de chaque composé organique, nous avons préparé une solution mère de concentration (100 mg/L) en eau distillée à pH=7 à partir de laquelle nous préparons une série de solutions de concentrations connues de 1 à 20 mg/L (par dilutions successives, en eau de barrage ou en eau de mer) à pH de la solution. Celles-ci sont analysées par spectroscopie UV-visible qui donne la variation des densités optiques en fonction des

concentrations  $C_0$  (mg/L) des solutions aqueuses du tryptophane, de la L-tyrosine et de l'acide 5-aminosalicylique.

Sur la courbe d'étalonnage nous portons la variation de la densité optique en fonction de la concentration. Nous obtenons une droite avec un coefficient de corrélation supérieur à 0.999. Cette droite qui obéit à la loi de Beer-Lambert va servir à déterminer les concentrations inconnues des solutions après l'adsorption. Le tableau II.5 représente les densités optiques pour chaque composé en fonction du milieu de dilution et les courbes d'étalonnage sont représentées dans les figures II.6-II.8.

**Tableau II.5:** Densités optiques pour chaque composé en fonctions du milieu de dilution

Composé organique	Eau distillée	Eau de barrage	Eau de mer
<b>Tryptophane</b>	0,0275	0,0284	0,0286
<b>L-tyrosine</b>	0,007	0,007	0,008
<b>Acide 5-Amino salicylique</b>	0,0221	0,022	0,022



**Figure II.6:** Courbes d'étalonnages pour le tryptophane dans différents milieux de dilution

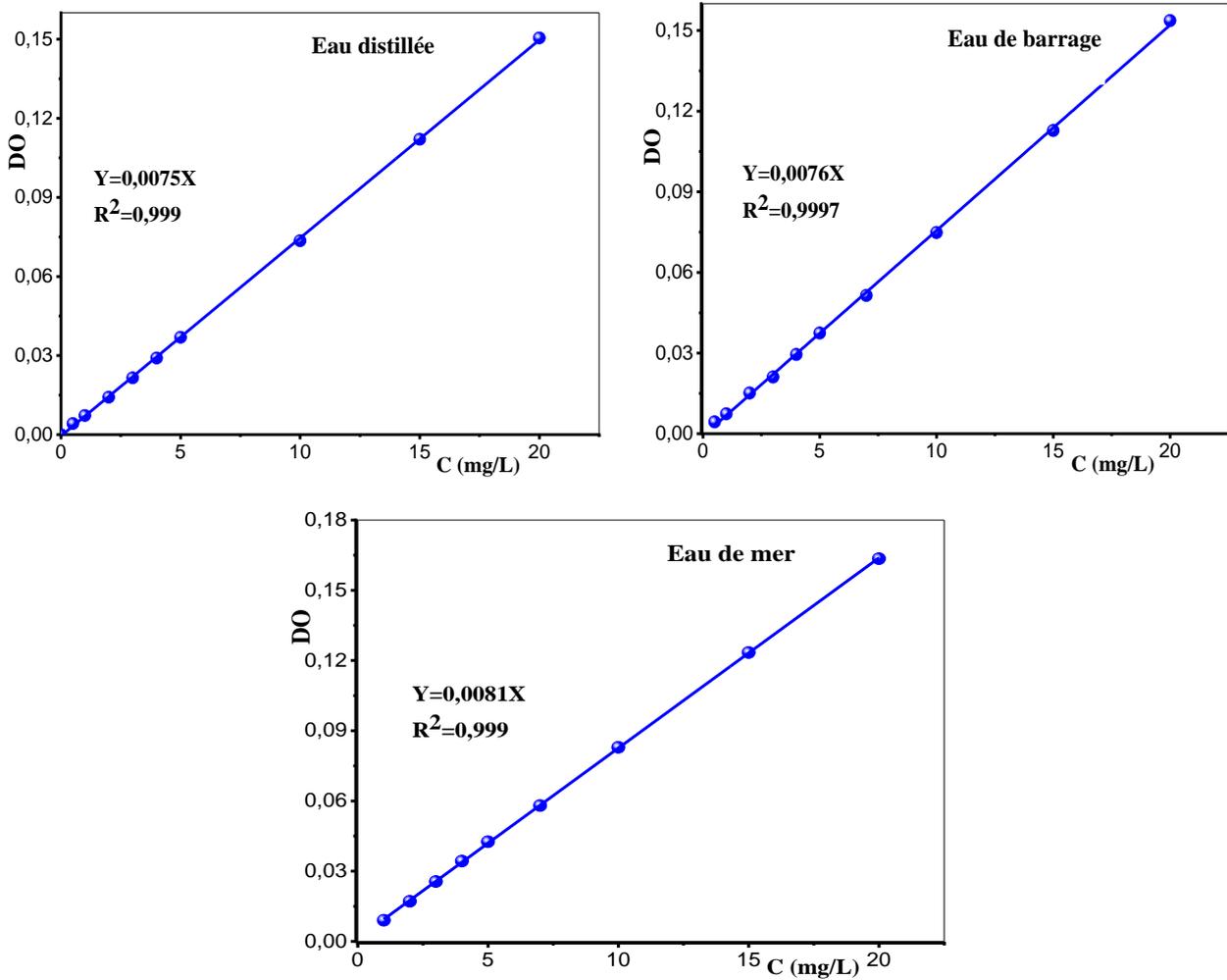
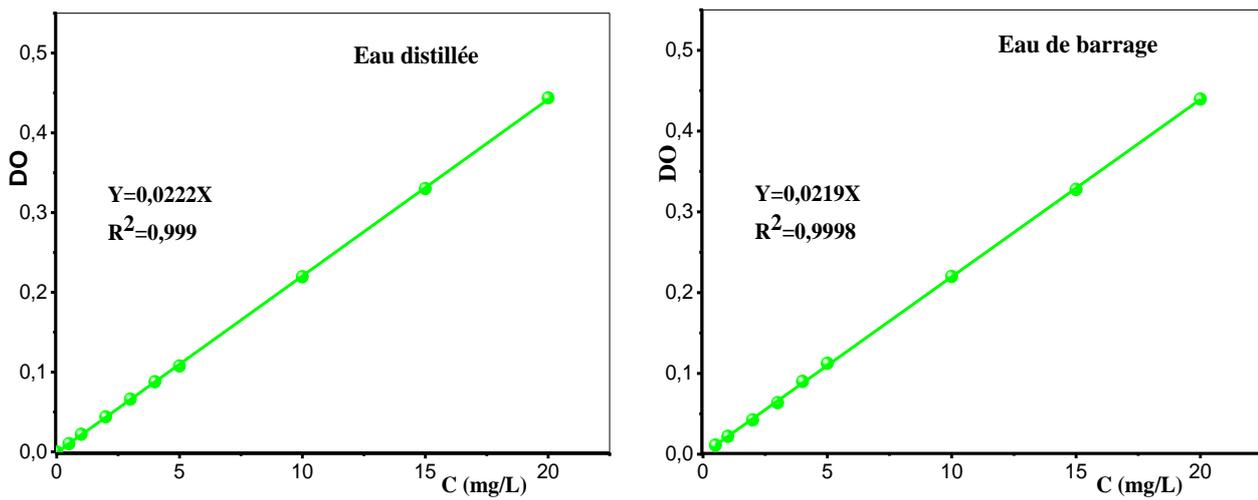
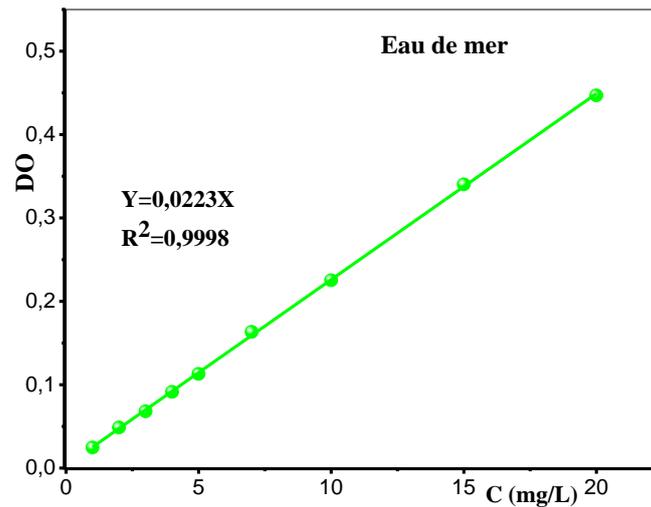


Figure II.7 : Courbes d'étalonnages pour la L-tyrosine dans différents milieux de dilution





**Figure II.8 :** Courbes d'étalonnages pour l'acide 5-Amino salicylique dans différents milieux de dilution

## II.6 Préparation des solutions

### II.6.1 Solution du coagulant

Comme réactif coagulant, nous avons utilisé le sulfate d'aluminium en poudre ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ) de masse molaire égale à 666.65 g/mole préparé par dissolution dans l'eau distillée. Une solution mère de 10 g/L est préparée périodiquement.

### II.6.2 Solutions des composés organiques

Pour les essais de coagulation-floculation/adsorption/chloration, une solution mère de 100 mg/L a été préparée pour chaque milieu de dilution (eau distillée, eau de barrage, eau de mer) et chaque composé organique. Ces solutions sont maintenues sous agitation magnétique pendant une heure pour permettre la dissolution des composés organiques et l'homogénéisation dans chaque milieu de dilution.

### II.6.3 Préparation des solutions de chlore

Nous avons utilisé une solution concentrée d'eau de javel (hypochlorite de sodium NaOCl) d'environ 32° chlorométriques que nous avons dilué dans l'eau distillée. Le chlore actif, présent sous forme d'un mélange d'acide hypochloreux et d'ion hypochlorite, est exprimé en chlore libre.

Avant toute utilisation, le pH de la solution en chlore est ajusté à une valeur comprise entre 7.5 et 8 par l'addition d'acide chlorhydrique concentré. La teneur en chlore actif en g/L est régulièrement vérifiée par la méthode iodométrique [120] à l'aide d'une solution de

thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5 \text{ H}_2\text{O}$ ), 1/10 pour les solutions concentrées en chlore et 1/100 et pour les faibles concentrations en chlore.

La solution d'eau de javel est conservée dans des flacons teintés afin d'éviter la décomposition du chlore. Avant toute manipulation, il est préférable de contrôler le degré d'eau de javel à utiliser.

#### II.6.4 Dosage du chlore résiduel

Le dosage du chlore ou du  $\text{KMnO}_4$  résiduel a été mesuré par la méthode iodométrique [121]. Cette méthode implique un pH acide par ajout de 5 ml d'acide acétique et 5 ml de KI pour la chloration. Elle permet le dosage du chlore sous forme  $\text{Cl}_2$ . Les résultats correspondent donc à des équivalents oxydants ( $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ), exprimés en mg/L. Le chlore résiduel est calculé par :

$$Cl_{2\text{résiduel}} = \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2} \cdot 355 \cdot 10^2 (\text{mg/L}) \quad (\text{II.5})$$

Avec :

$N_1$  : normalité de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$  ;

$V_1$  : volume de thiosulfate de sodium versé en ml ;

$V_2$  : volume de prise d'essais (10 ml).

#### II.7 Description des essais de coagulation-floculation

Au cours de notre étude, les essais ont été réalisés dans une plaque d'agitation de 15 postes. Six à dix échantillons ont été mis dans chaque béccher (de 100 ml) contenant les composés organiques testés (Try, Tyr et 5-ASA) de concentrations initiales (1; 5; 7; 10; 20 mg/L) dissous en eau distillée, en eau de barrage ou en eau de mer. Nous avons, ensuite, injecté le coagulant à différentes teneurs en sulfate d'aluminium pendant 3 min sous agitation rapide de 200 rpm. Par la suite, la vitesse a été réduite à 60 rpm pour une durée d'une demi-heure, avant de procéder à une décantation de 1 heure pour les eaux distillées et de barrage, et 2 heures pour l'eau de mer.

Ces conditions expérimentales peuvent se justifier par les résultats d'études antérieures, [69, 122-124] se rapportant à la coagulation- floculation de divers composés organiques.

Il est à noter qu'il est impératif de commencer par une concentration égale à 1 mg/L pour tous les essais de la coagulation en différent milieux de dilution afin de pouvoir appliquer la relation suivante :

$$DO_e SA = C_e \cdot DO_1 SA \quad (\text{II.6})$$

Où :

$DO_e SA$  : dose optimale du sulfate d'aluminium pour les essais ;

$C_e$  : concentration d'essais ;

$DO_1 SA$  : dose optimale du sulfate d'aluminium pour une concentration égale à 1 mg/L.

Le pourcentage d'abattement des composés organiques est évalué par le rendement s'exprimant par :

$$R\% = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{II.7})$$

Avec :

$C_0$  : concentration initiale du composé organique (mg/L) ;

$C_f$  : concentration finale du composé organique (mg/L).

## II.8 Description des essais de coagulation/adsorption

Au cours de cette étape, les essais ont été réalisés, comme dans le cas de la coagulation-floculation, dans une plaque d'agitation, où 6 à 10 échantillons ont été mis dans chaque bécher contenant les composés organiques testés (Try, Tyr et 5-ASA) de concentrations initiales (1; 5; 7; 10; 20 mg/L) dissous en eau distillée, en eau de barrage ou en eau de mer.

L'essai de couplage sulfate d'aluminium/charbon actif commence par une phase d'agitation rapide (3 min, 200 rpm). Au début de l'agitation rapide on injecte les doses de coagulant optimales et on ajoute en même temps les différentes masses des charbons actifs (CAC ou CAPP, CAPF) à la solution. Après 3 min d'agitation rapide la vitesse est réduite à 60 rpm (phase d'agitation lente) pour une durée d'une demi-heure. Puis on effectue une décantation de 1 heure pour les eaux distillées et de barrage et 2 heures pour l'eau de mer. Ces essais sont suivis par UV.

Dans nos essais, nous avons adopté un pH de 7 pour l'eau distillée et un pH non ajusté pour l'eau de barrage et l'eau de mer.

## II.9 Description des essais de chloration

Les solutions de chlore utilisées sont des solutions diluées à 1/10 ou 1/100 d'eau de javel (hypochlorite de sodium NaOCl) dans l'eau distillée. Cette solution est ramenée à un pH de 7.3 à 7.8 par ajout d'acide chlorhydrique concentré (HCl).

La chloration des composés organiques (Try, Tyr et 5-ASA) a été faite par ajout de microquantités d'eau de javel diluée à 1/10. Après un temps de contact allant de 1h à 24 heures, les solutions sont dosées par une solution de thiosulfate de sodium à une normalité qui

varie entre 0.1 et 0.01N. Le chlore consommé est déterminé par la différence entre le chlore introduit et le chlore résiduel mesuré par iodométrie.

$$\text{Chlore consommé} = \text{Chlore consommé} - \text{Chlore résiduel} \text{ (mg/L)} \quad (\text{II.8})$$

Les essais de chloration des composés organiques ont été réalisés d'abord sur des solutions aqueuses diluées de concentration égale à 10-20 mg/L pour les trois composés organiques dans de l'eau distillée en milieu tamponné puis dans les eaux de barrage, pour déterminer le potentiel de consommation en chlore des composés organiques testés.

Les essais de couplage sulfate d'aluminium/charbon actif/chlore ont été effectués dans six béchers contenant les composés organiques (Try, Tyr et 5-ASA) avec des concentrations initiales de 10-20 mg/L. Ensuite, au moment d'agitation rapide (3 min, 200 rpm) on injecte les doses optimales de coagulant (DOSA) et en même temps on ajoute les masses optimales du charbon actif commercial (CAC) pour chaque concentration. La vitesse est par la suite réduite à 60 rpm pour une durée d'une demi-heure (agitation lente). Après une décantation de 1 heure on injecte les différentes doses de chlore sans agitation. Ces essais sont suivis par UV après l'injection de chlore pendant un temps de 1 h et 24 h. La chloration des composés organiques est réalisée à la température ambiante.

## II.10 Essais réalisés

### II.10.1 Essais de coagulation

En tenant compte de l'influence de la dose de coagulant et du paramètre pH sur les rendements d'élimination des composés organiques, nos essais ont été conduits dans un premier temps en eau distillée puis en eau de barrage et enfin en eau de mer.

Chacun des composés organiques a été dissous en eau distillée puis coagulé à différentes teneurs en sulfate d'aluminium afin de déterminer les doses optimales de coagulant. Les tableaux II.6, II.7 et II.8 représentent les conditions expérimentales adoptées pour les essais de coagulation.

**Tableau II.6:** Conditions expérimentales des essais de coagulation-floculation en eau distillée

Paramètres	Eau distillée		
Composé organique	Try	Tyr	5-ASA
Co(mg/L)	1 ; 5 ; 7 ; 10 ; 20	1 ; 5 ; 7 ; 10 ; 20	1 ; 5 ; 7 ; 10 ; 20
Dose SA (mg/L)	30-400	5-400	2-400
pH des essais	7		

**Tableau II.7:** Conditions expérimentales des essais de coagulation-floculation en eau de barrage

Paramètres	Eau de barrage		
Composé organique	Try	Tyr	5-ASA
Co(mg/L)	1 ; 5 ; 7 ; 10 ; 20	1 ; 5 ; 7 ; 10 ; 20	1 ; 5 ; 7 ; 10 ; 20
Dose SA (mg/L)	30-200	5-400	10-400
pH	7,45		

**Tableau II.8:** Conditions expérimentales des essais de coagulation-floculation en eau de mer

Paramètres	Eau de mer		
Composé organique	Try	Tyr	5-ASA
Co(mg/L)	1 ; 5 ; 7 ; 10 ; 20	1 ; 5 ; 7 ; 10 ; 20	1 ; 5 ; 7 ; 10 ; 20
Dose SA (mg/L)	5-500	4-600	10-400
pH	9,75		

### II.10.2 Essais de coagulation /adsorption

Les essais de combinaison coagulation /adsorption en eau distillée ou eau de surface ont été réalisés en présence des mêmes composés organiques que pour les essais de coagulation floculation (Try, Tyr, 5-ASA). Les réactifs utilisés sont le sulfate d'aluminium (SA), le charbon actif commercial (CAC), le charbon actif des pelures de petits pois (CAPPP) et le charbon actif des pelures de fèves (CAPF). Les essais ont été effectués en tenant compte des différents paramètres : masse du charbon actif, dose du coagulant optimale, pH, concentration initiale des composés organiques. Les tableaux II.9, II.10 et II.11 représentent les conditions expérimentales adoptées pour les essais de coagulation/adsorption.

**Tableau II.9:** Conditions expérimentales des essais de combinaison sulfate d'aluminium / charbon actif en eau distillée

Paramètres	Eau distillée											
Composé organique	Try		Tyr				5-ASA					
Co(mg/L)	5	7	10	20	5	7	10	20	5	7	10	20
DOSA (mg/L)	80		150	210	300	600	10	14	20	40		
mCAC(mg/L)	20-1000		20-1000				50-1000					
mCAPF(mg/L)	20-700		20-700				20-900					
mCAPPP(mg/L)	20-700		20-900				20-900					
pH	7											

**Tableau II.10:** Conditions expérimentales des essais de combinaison Sulfate d'aluminium / charbon actif en eau de barrage

Paramètres		Eau de barrage							
Composé organique	Try	Tyr				5-ASA			
C <sub>0</sub> (mg/L)	5 ; 7 ; 10 ; 20	5	7	10	20	5	7	10	20
DOSA (mg/L)	80	50	70	100	200	150	210	300	600
mCAC(mg/L)	50-1000	50-1000				50-1000			
mCAPF(mg/L)	20-800					20-900			
mCAPPP (mg/L)	20-800					20-800			
pH		7.45							

**Tableau II.11:** Conditions expérimentales des essais de combinaison Sulfate d'aluminium / charbon actif en eau de mer

Paramètres		Eau de mer							
Composé organique	Try	Tyr				5-ASA			
C <sub>0</sub> (mg/L)	5 ; 7 ; 10 ; 20	5	7	10	20	5	7	10	20
DOSA (mg/L)	80	30	42	60	120	100	140	200	400
mCAC (mg/L)	20-600	20-600							
mCAPF(mg/L)	20-800	20-900				20-900			
mCAPPP (mg/L)	20-800	20-800				20-900			
pH		9.75							

### II.10.3 Essais de chloration

Ces essais ont été réalisés sur des solutions chargées des composés organiques Try, Tyr et 5-ASA à différentes concentrations, afin de déterminer leurs potentiels de consommation en chlore pour des temps de contact allant d'une heure à 24 heures.

Les consommations en chlore sont déduites de la différence entre le chlore introduit et le chlore résiduel. Les tableaux II.12 et II.13 représentent les conditions expérimentales adoptées au cours des essais de coagulation-floculation /adsorption /chloration.

**Tableau II.12:** Conditions expérimentales des essais de coagulation-floculation/adsorption/chloration en eau distillée

Paramètres	Eau distillée					
	Try		Tyr		5-ASA	
Composé organique						
$C_0$ (mg/L)	10	20	10	20	10	20
m CAC (mg/L)	300	400	200	400	400	500
DOSA (mg/L)	80		300	600	20	40
Chlore $Cl_2$ introduit (mg/L)	1-20					
C Thiosulfate (mol/L)	0,01					
Temps de chloration	1h-24h					

**Tableau II.13:** Conditions expérimentales des essais de coagulation-floculation/adsorption/chloration en eau du barrage

Paramètres	Eau de barrage											
	Try				Tyr				5-ASA			
Composé organique												
$C_0$ (mg/L)	5	7	10	20	5	7	10	20	5	7	10	20
m CAC (mg/L)	100	200	300	400	150	200	300	500	150	300	300	600
DOSA (mg/L)	80				50	70	100	200	150	210	300	600
Chlore $Cl_2$ introduit (mg/L)	1-20											
C Thiosulfate (mol/L)	0,01											
Temps de chloration	1h-24h											

## II.11 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'outil essentiel nécessaire pour l'analyse des solutions, à savoir la spectroscopie UV visible. Les protocoles expérimentaux utilisés dans les tests de l'adsorption des composés organiques sur les différents adsorbants ainsi que le protocole de calcul des variables intervenant dans l'étude de l'adsorption et de la chloration ont été également présentés. Par la suite, nous avons décrit les techniques analytiques utilisées pour identifier et connaître les matériaux adsorbants, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la méthode de BET permettant de déterminer la surface spécifique et la porosité des adsorbants, la thermogravimétrie (TG), le taux d'humidité, le taux de cendre et la microscopie électronique à balayage (MEB).

*CHAPITRE III*

*SYNTHÈSE ET*

*CARACTÉRISATION DES*

*MATÉRIAUX*

## SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

### III.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les différents matériaux adsorbants synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Nous décrivons les techniques d'analyses utilisées au cours de cette étude. Les techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons sont : l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la technique de mesure de la surface spécifique (BET). Les taux d'humidité et les taux de cendre sont également des paramètres à déterminer.

### III.2 Spectroscopie infrarouge IRTF

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant [125]. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbant.

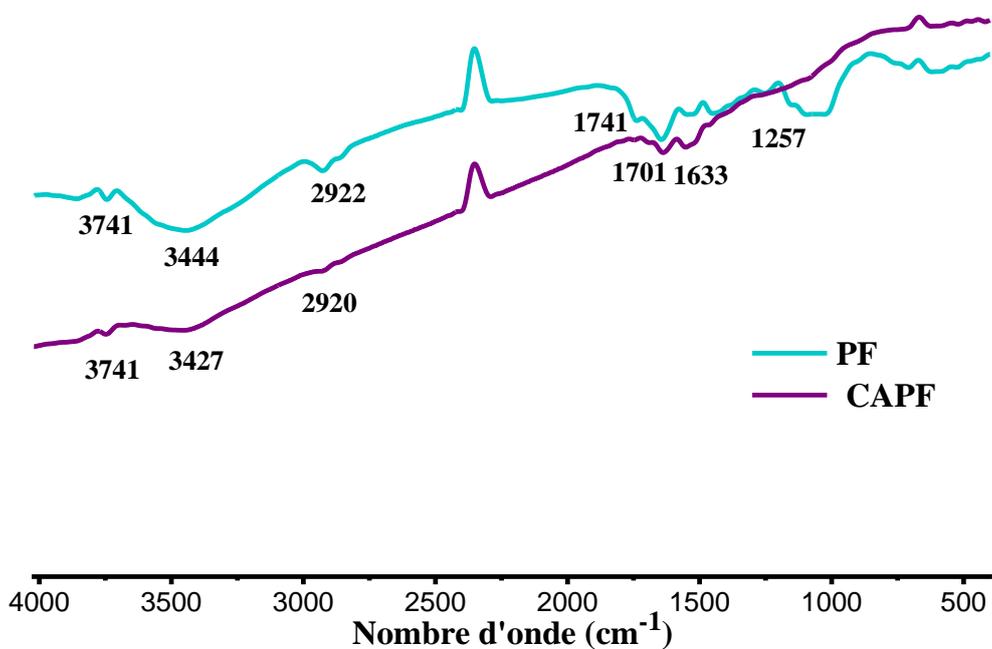
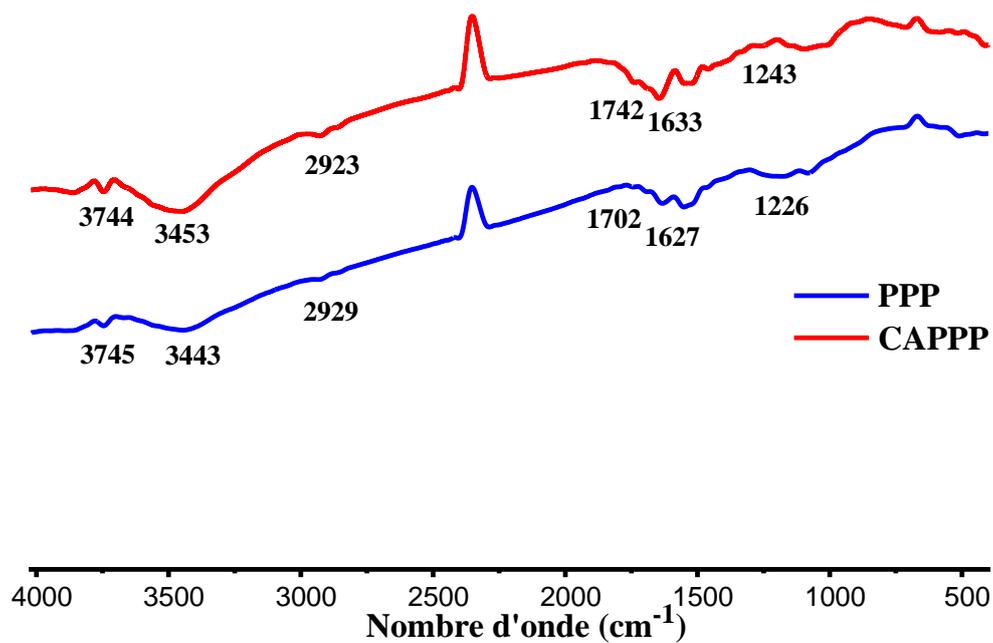
Les spectres d'analyse par infra rouges des différents adsorbants des matériaux bruts et des charbons actifs préparés sont représentés sur la figure III.1. Les bandes les plus intenses sont reportées dans le tableau III.1.

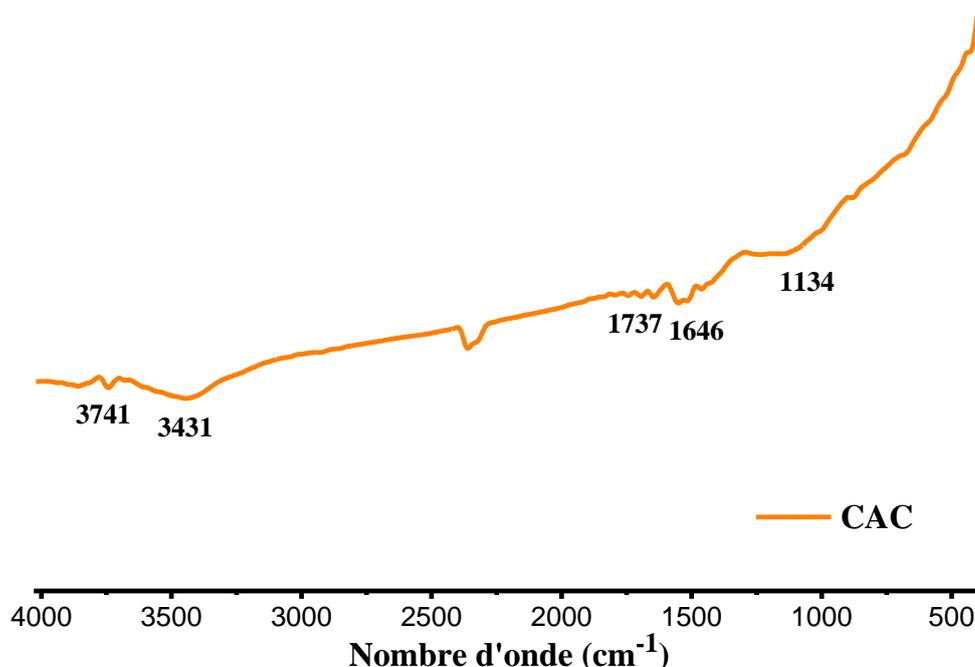
Nous remarquons en premier lieu qu'après modification des pelures de la fève et des pelures de petit pois, certains pics ont disparu ou diminué d'intensité et que le spectre est proche de celui du spectre du charbon actif commercial.

La large bande d'absorption comprise entre  $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, de phénols ou d'alcools) et de l'eau adsorbée [117]. Elle correspond aussi aux vibrations d'élongation de O-H de cellulose, de pectine et de lignine [118].

Les spectres d'IRTF montrent des bandes d'absorption comprises entre  $2930$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$  résultant principalement des vibrations d'élongation de C-H des molécules aliphatiques. Le spectre du CAC, du CAPPP et du CAPF ont presque complètement disparu des bandes associées aux vibrations de valence de C-H. Ceci prouve que les échantillons de CAC, du CAPPP et du CAPF ont été carbonisés.

La petite bande vers  $1700\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes C=O (des cétones, d'aldéhydes, de lactones ou des groupes carboxyliques). Les spectres montrent également une bande à  $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  due aux vibrations d'élongation des liaisons C=C de la structure oléfinique. Les bandes comprises entre  $1000$  et  $1350\text{ cm}^{-1}$  sont assignées aux vibrations des liaisons C-O [117, 126].





**Figure III.1** : Spectres IR des matériaux bruts et des charbons actifs étudiés

**Tableau III.1** : Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF des différents matériaux

Adsorbants	Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> )				
	O-H	C-H	C=O	C=C	C-O
PPP	3443	2929	1702	1627	1226
CAPPP	3453	2923	1742	1630	1243
PF	3444	2922	1741	1633	1257
CAPF	3427	2920	1701	1633	-
CAC	3431	-	1737	1646	1134

### III.3 Détermination de la surface spécifique par la méthode de Brauner, Emmet et Teller (BET)

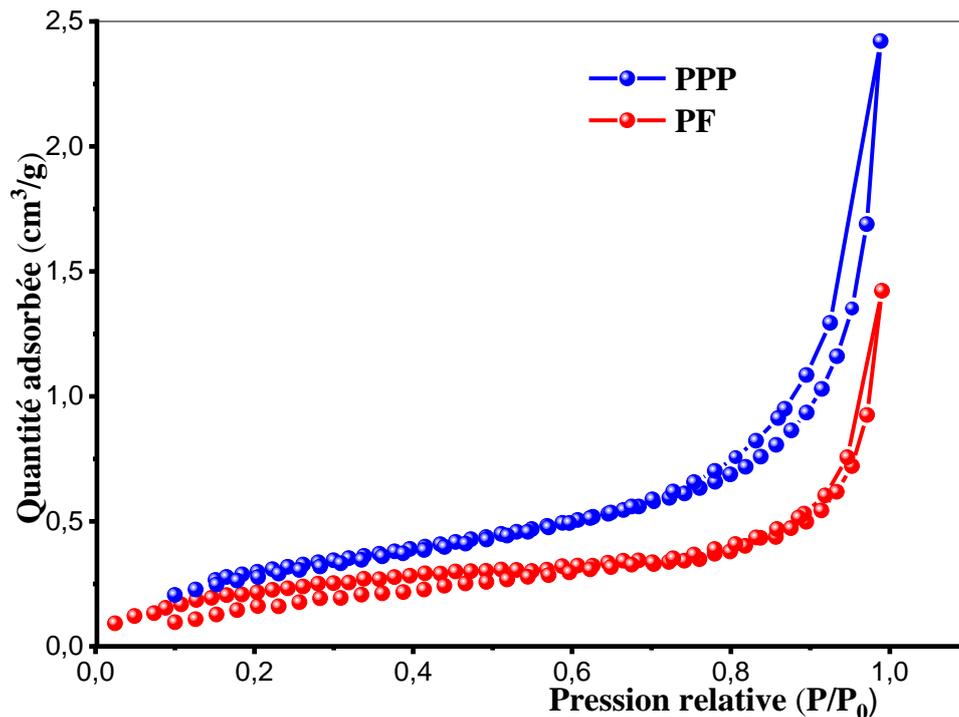
#### III.3.1 Types d'isotherme

L'isotherme d'adsorption d'équation  $V_{ads}=f(P/P_0)$  est obtenue en mesurant les quantités volumiques de gaz adsorbé ( $V_{ads}$ ) pour les valeurs croissantes de la pression relative représenté par  $P/P_0$ .  $P$  étant la pression d'équilibre et  $P_0$  la pression de vapeur saturante du gaz à la température considérée. Le gaz d'adsorption utilisé est l'azote, et les mesures sont effectuées à 77K.

On remarque que les isothermes d'adsorption-désorption sont de type IV de la classification de BDDT (Brunauer, Deming, Deminget et Teller), reprise par l'UPAC en 1985, qui classe les isothermes d'adsorption physiques en 06 types [127]. Les boucles

d'hystérésis sont souvent observées dans les adsorbants mésoporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire. La caractéristique des isothermes IV est la présence simultanée des micropores et des mésopores.

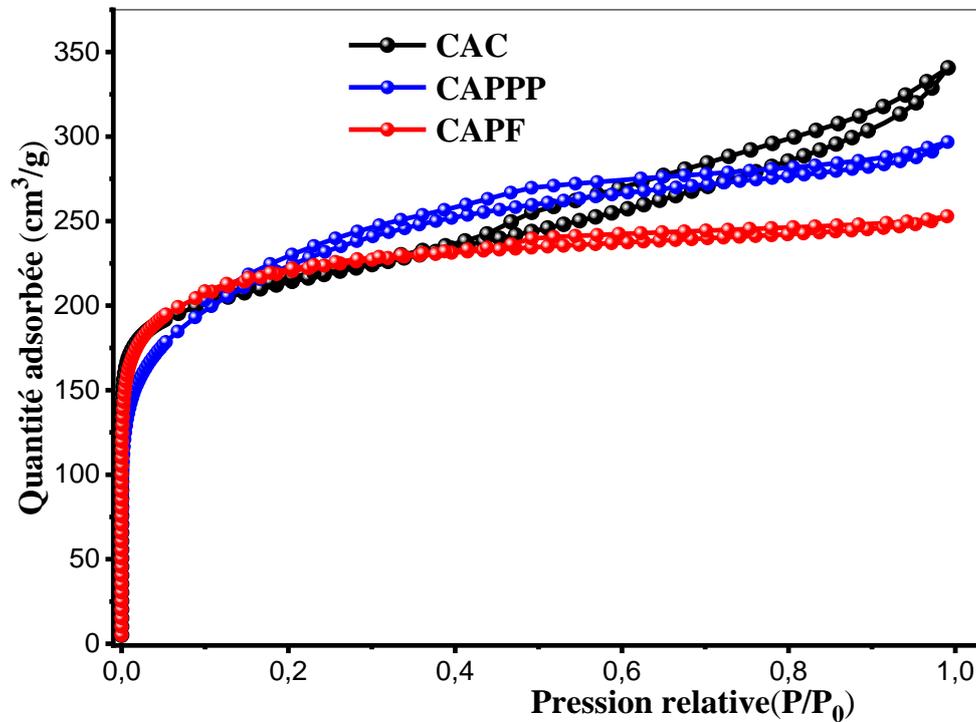
La superposition des isothermes d'adsorption-désorption des pelures de fève (PF) et des pelures de petit pois (PPP) de la figure III.2 montre que pour  $0 < P/P_0 < 0.45$ , l'adsorption multimoléculaire et l'adsorption monomoléculaire sont réversibles.



**Figure III.2 :** Isothermes adsorption-désorption de  $N_2$  à 77 K des (PF) et des (PPP)

Après que l'adsorption multimoléculaire soit complète à  $P/P_0 = 0.45$ , la condensation capillaire commence et tous les mésopores se remplissent jusqu'à  $P/P_0 = 0.97$ . De l'azote liquide se forme à  $P/P_0 = 1$ . Dans l'intervalle  $0.96 < P/P_0 < 1$  l'azote liquide à l'extérieur des mésopores s'évapore spontanément aussi longtemps que la pression relative due à la désorption soit suffisamment faible. Ce phénomène est aussi vrai pour l'azote liquide contenu dans les mésopores dans l'intervalle  $0.45 < P/P_0 < 0.97$ . La forme des mésopores dans un solide peut être cylindrique. La condensation capillaire commence d'abord dans les mésopores les plus étroits, tandis que l'évaporation capillaire commence dans les mésopores les plus grands. Cette différence est la principale cause de l'hystérésis entre les isothermes d'adsorption et de désorption.

L'étude texturale des pelures de la fève (PF) des pelures de petit pois (PPP) montre des surfaces BET très faibles. D'après le tableau III.2 et la figure III.3, il est montré que la quantité d'azote désorbée dans les pelures de fève et dans les pelures de petit pois était très faible, ce qui donne des faibles valeurs des surfaces spécifique pour les pelures.



**Figure III.3 :** Isothermes adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K de (CAC), (CAPF) et de (CAPPP)

La superposition des isothermes d'adsorption-désorption des matériaux de charbon actif commerciale, de charbon actif des pelures de fève et des pelures de petit pois, comme illustrée dans la figure III.3, montre qu'elles sont de type IV avec une augmentation de la quantité du volume adsorbé à des pressions relatives dans le domaine de  $P/P_0 < 0,08$ , l'indicatif des micropores.

La déviation vers le haut de la pression de 0,5 à 0,95 et la partie quasi linéaire situé en pressions relatives approximatives de 0,08 à 0,5 sont une indication de mésopores ayant des tailles dans la petite zone de mésopores ou dans la région de super-micropores (entre 15 et 25 Å). Ceci est confirmé par les valeurs des volumes poreux trouvés par [128].

### III.3.2 Surface spécifique

Dans le tableau III.2, nous avons consigné les paramètres de texture des charbons actifs tels que la surface BET ( $S_{\text{BET}}$  m<sup>2</sup>/g), la surface externe ( $S_{\text{ext}}$  m<sup>2</sup>/g), le volume total des pores ( $V_{\text{TP}}$  cm<sup>3</sup>/g), le volume microporeux ( $V_{\text{mic}}$  cm<sup>3</sup>/g), le volume mésoporeux ( $V_{\text{més}}$  cm<sup>3</sup>/g) et le diamètre moyen des pores. D'après les résultats, on observe que les surfaces BET des charbons actifs sont plus élevées que celles des matériaux bruts. Ceci est dû au traitement chimique qui a un grand effet sur les propriétés texturales des adsorbants. Il est à noter que les propriétés d'adsorption des charbons dépendent particulièrement de leurs chimies de surface (la surface spécifique, la taille des pores...) [129].

Après l'activation des PPP et des PF par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, les surfaces spécifiques augmentent d'une façon importante. Elles passent de 1.17 m<sup>2</sup>/g à 735.27 m<sup>2</sup>/g pour les PPP et de 0.85 m<sup>2</sup>/g à 760.56 m<sup>2</sup>/g pour les PF et dépassent celle du CAC qui est égale à 721.03 m<sup>2</sup>/g. Le volume microporeux du CAPPP le plus élevé comparé à ceux du CAPF et du CAC. La comparaison entre les différents diamètres des pores montre que le diamètre du CAC (71.96Å) est supérieur à ceux du CAPPP (58.42Å) et du CAPF (52.88Å); ce qui dénote la grande capacité d'adsorption du CAC par rapport aux autres matériaux.

La caractérisation texturale des matériaux adsorbants a permis de déterminer l'effet des agents activant sur la structure poreuse du matériau adsorbant. Il a été déterminé à ce niveau que les surfaces BET des charbons actifs sont plus élevées que celles des matériaux bruts. Ceci est dû à l'activation chimique qui a un grand effet sur les propriétés texturales des adsorbants, donc les procédés excellents d'activation et de modification des résidus de l'agriculture ont été bien réalisés. La distribution de la taille des pores montre que les surfaces des charbons actifs activés avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sont majoritairement microporeuses et ils peuvent être des excellents adsorbants pour les molécules organiques de grande taille.

**Tableau III.2 :** Propriétés texturales obtenues par des études d'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> Sur les charbons actifs

Type	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{ext}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{mic}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{TP}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{mic}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre Pores Å°
PF	0,85	0,63	0,22	-	-	197,34
PPP	1,17	0,83	0,336	-	-	220,15
CAPPP	735,27	108,86	626,42	0,391	0,294	58,42
CAPF	760,56	272,55	488,01	0,46	0,23	52,88
CAC	721,03	230,99	490,04	0,53	0,23	71,96

### III.4 Thermogravimétrie (TG)

L'élévation thermique des matériaux est effectuée de la température 20 à 900 °C suivant une rampe de 5°C/min. Les résultats d'analyse thermique des différents matériaux sont représentés dans les figures III.4-III.6. On remarque que l'évolution de la perte en masse des petits pois PPP et CAPPP, de fèves PF et CAPF et du CAC durant le traitement thermique peut être divisée en trois étapes.

Dans la première étape, la perte en masse des PPP, CAPPP, PF, CAPF et CAC est de 3.5 %, 7.91 %, 9 %, 4.39 % et 4.32 % respectivement, et peut être attribuée à l'élimination de l'eau adsorbée et des matières volatiles fixées à la surface [130].

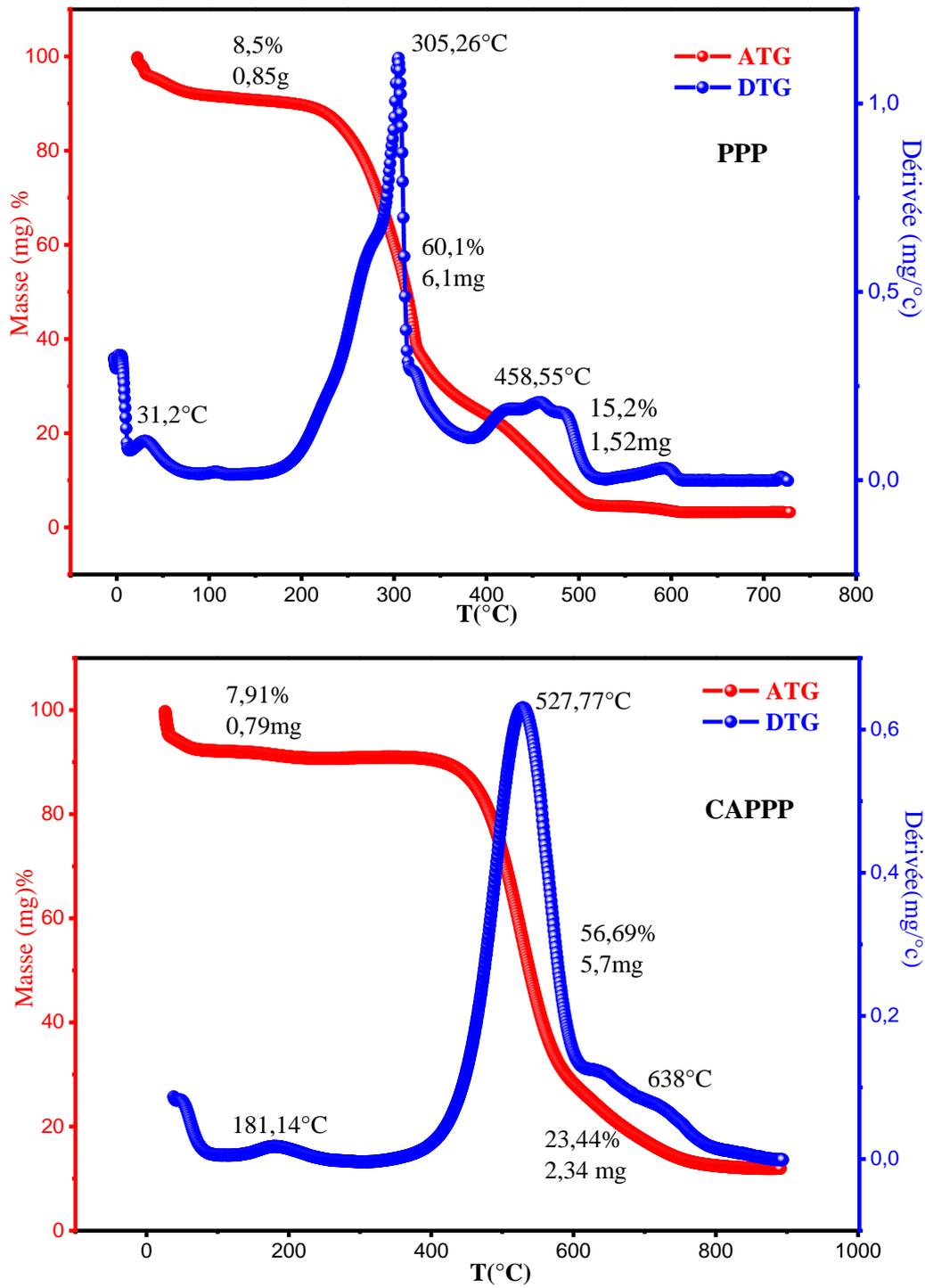
La deuxième étape correspond à la décomposition des groupes carboxyliques et des carbonates [131] entre 200°C et 550°C. Une grande perte en masse est observée dans cet intervalle.

Une perte de 60.1% pour les PPP (valeur maximale à 305.26°C), de 56.69% pour les CAPPP (valeur maximale à 527.77°C), de 53.47 % pour les PF (valeur maximale à 306 °C) et de 73.74 % pour les CAPF (valeur maximale à 504 °C) est observée.

La variation de la masse du CAC en fonction de la température présente une perte en masse de 93.9 % à 574.78°C

La troisième étape de l'analyse thermique des PPP, CAPPP, PF, CAPF et CAC à une température supérieure à 550°C démontre l'existence de substances inorganiques (cendres). Une perte de 15.2% pour les PPP (valeur maximale à 458.55 °C), de 23.44% pour les CAPPP (valeur maximale à 638°C), de 18.36 % pour les PF (valeur maximale à 439.3°C), de 10.01 % pour les CAPF (valeur maximale à 633.8°C) et de 13.38% pour le CAC (valeur maximale à 650°C) est observée. Ces pertes correspondent à des réactions de décomposition du carbone organique et de l'oxygène inorganique ainsi qu'à la dégradation de l'alginate [132, 133]. Cette phase finale peut également être définie par la rupture des bandes C-H et C-O [134].

Le mécanisme de la décomposition thermique des charbons actifs repose sur la division de la température en intervalles. La température de décompositions dépend du matériau utilisé et du mode de traitement chimique employé [118]. Donc, les PPP, CAPPP, PF, CAPF et CAC peuvent contenir de la cellulose et de la lignine. Cependant c'est difficile d'identifier la décomposition des particules.



**Figure III.4 :** Analyse thermique (ATG/DTG) des pelures de petits pois **PPP** et **CAPPP**

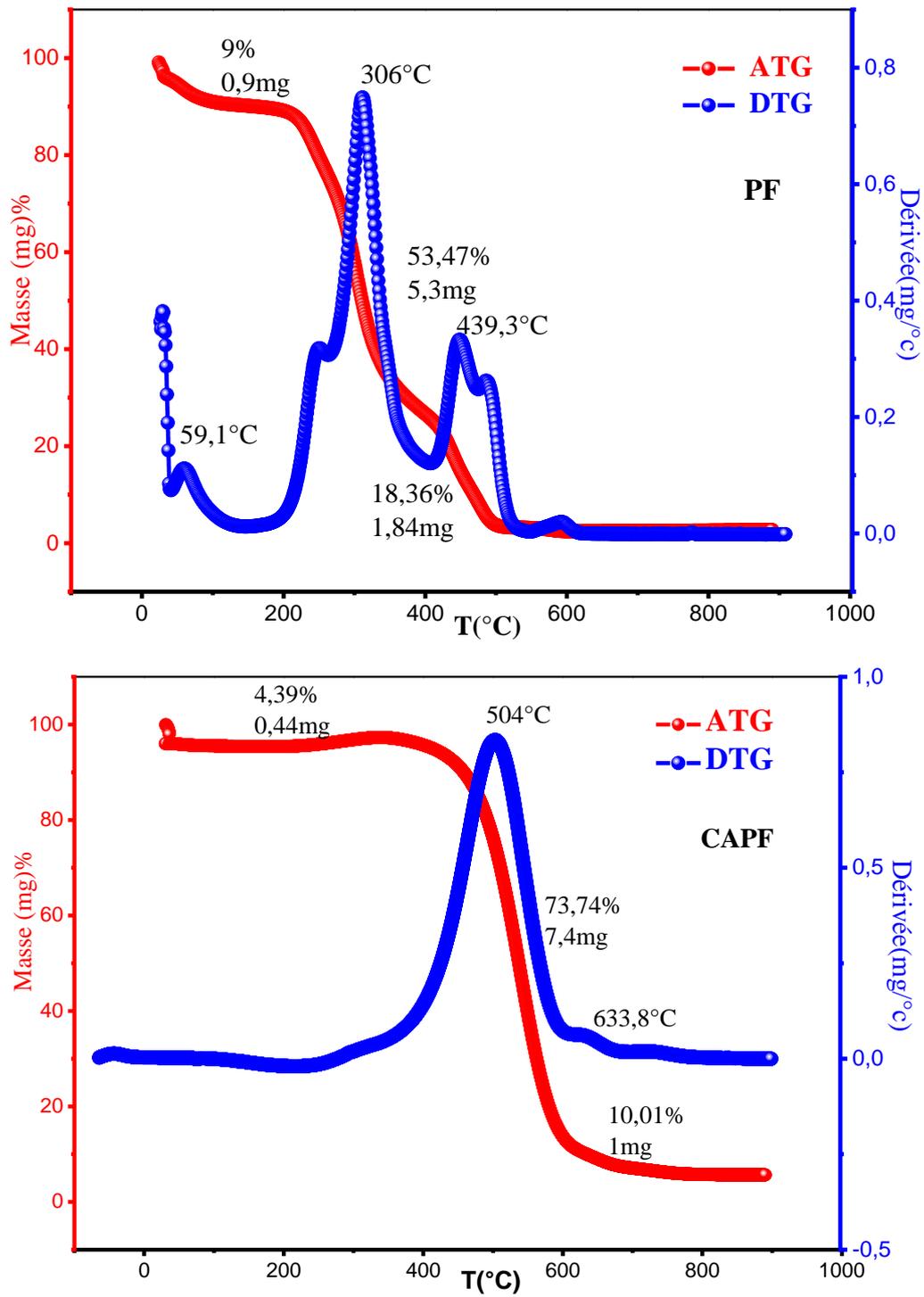
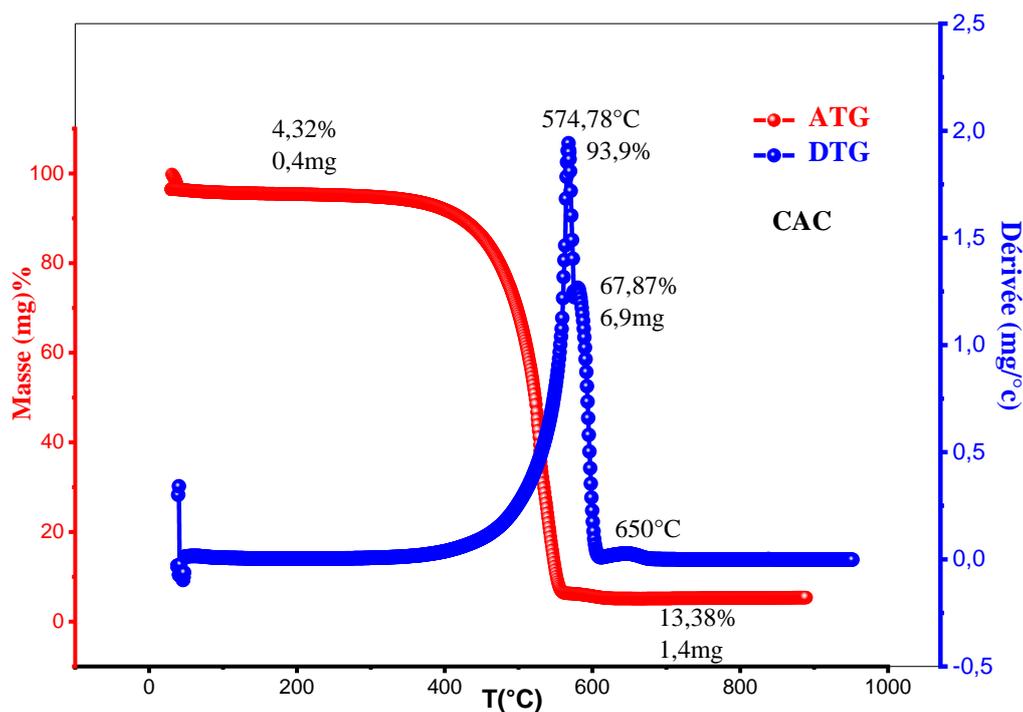


Figure III.5 : Analyse thermique (ATG/DTG) des pelures de fèves PF et CAPF



**Figure III.6 :** Analyse thermique (ATG/DTG) du CAC

A partir des résultats du tableau III.3, on remarque que les matériaux bruts et les charbons actifs préparés présentent des différents teneurs en matière inorganique (cendre) et une faible teneur en humidité. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus de la littérature pour la noix de coco et la coque d'arachide, les taux de cendre sont respectivement 0.37% et 3.71%. Un faible taux de cendre indique un bon adsorbant [135].

**Tableau III.3 :** Humidité et taux de cendre dans les PPP, CAPPP, PF, CAPF et CAC

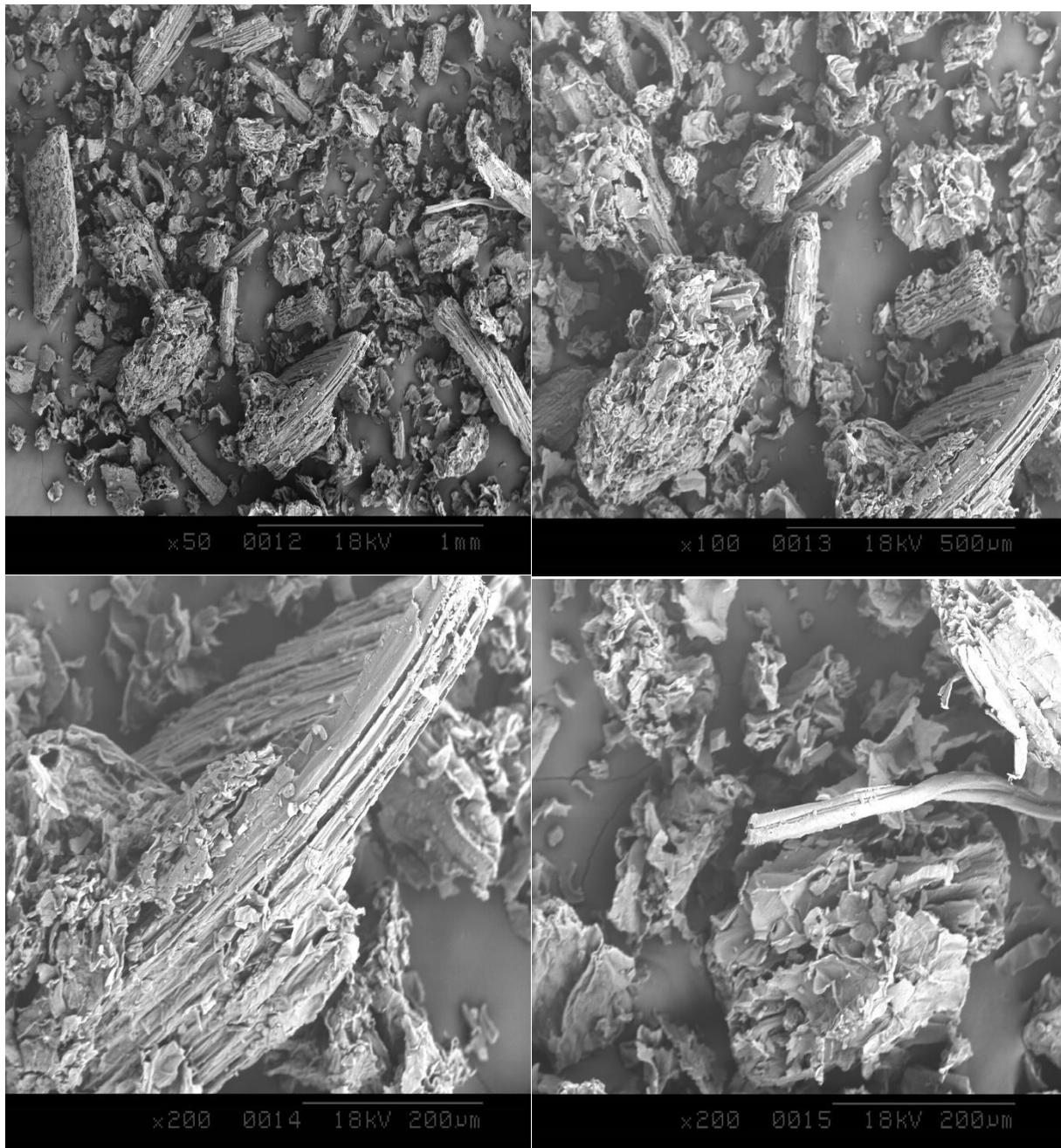
Echantillon	PPP	CAPPP	PF	CAPF	CAC
Humidité %	8,5	7,91	9	4,39	4,32
Taux de cendre %	3,8	21,96	6,9	8,7	5,14

### III.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

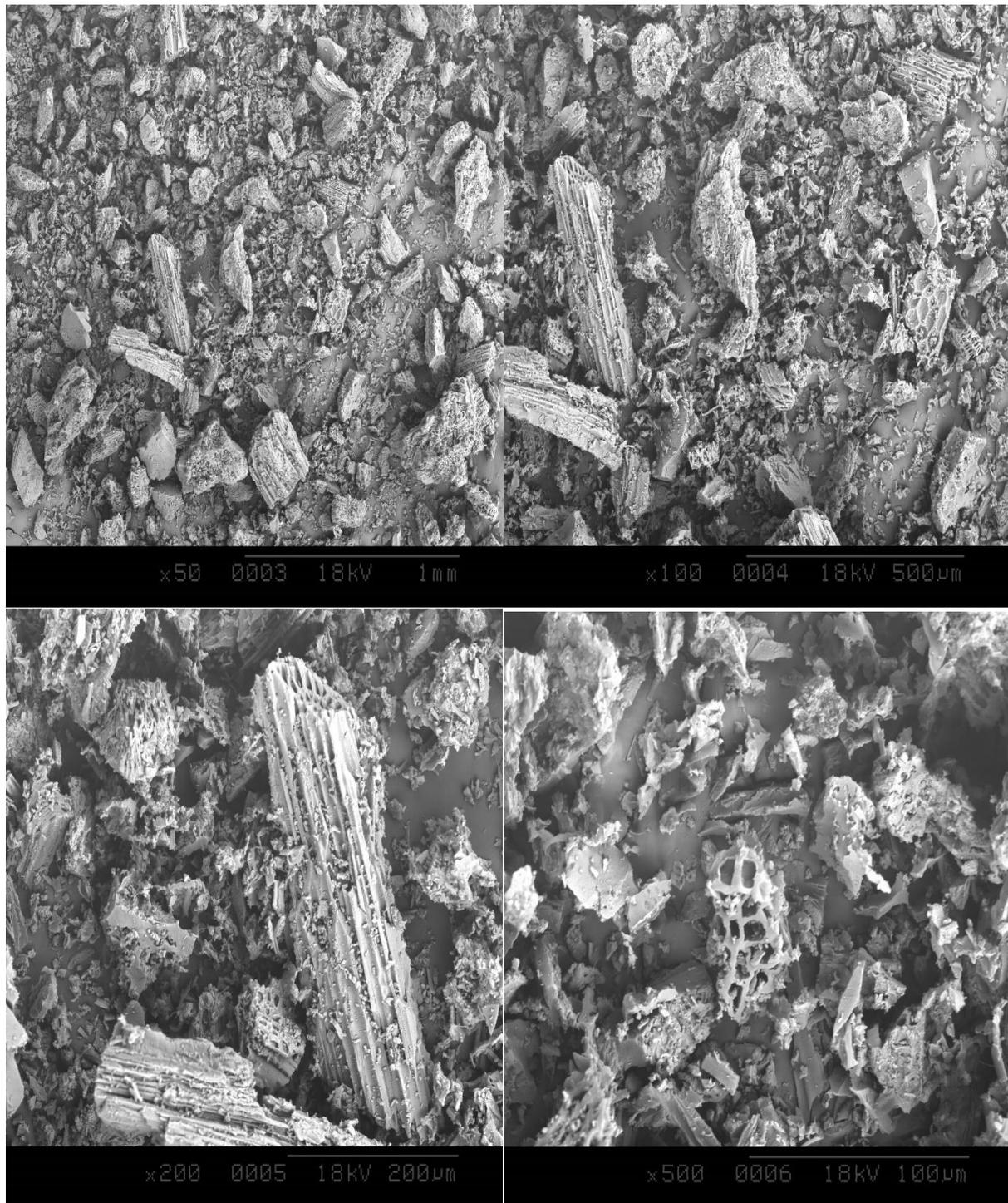
Les images de la microscopie électronique à balayage des PPP, PF, CAPPP, CAF et CAC sont illustrées dans les figures III.7-III.11.

Du point de vue de la chimie de surface et de la texture, différentes méthodes ont été utilisées, la microscopie électronique à balayage prouve que l'activation chimique puis la calcination à 450°C des pelures de fève (PF) et des pelures de petit pois (PPP) conduit à une augmentation de la taille et l'ouverture des pores au niveau des particules. Ce qui prouve que

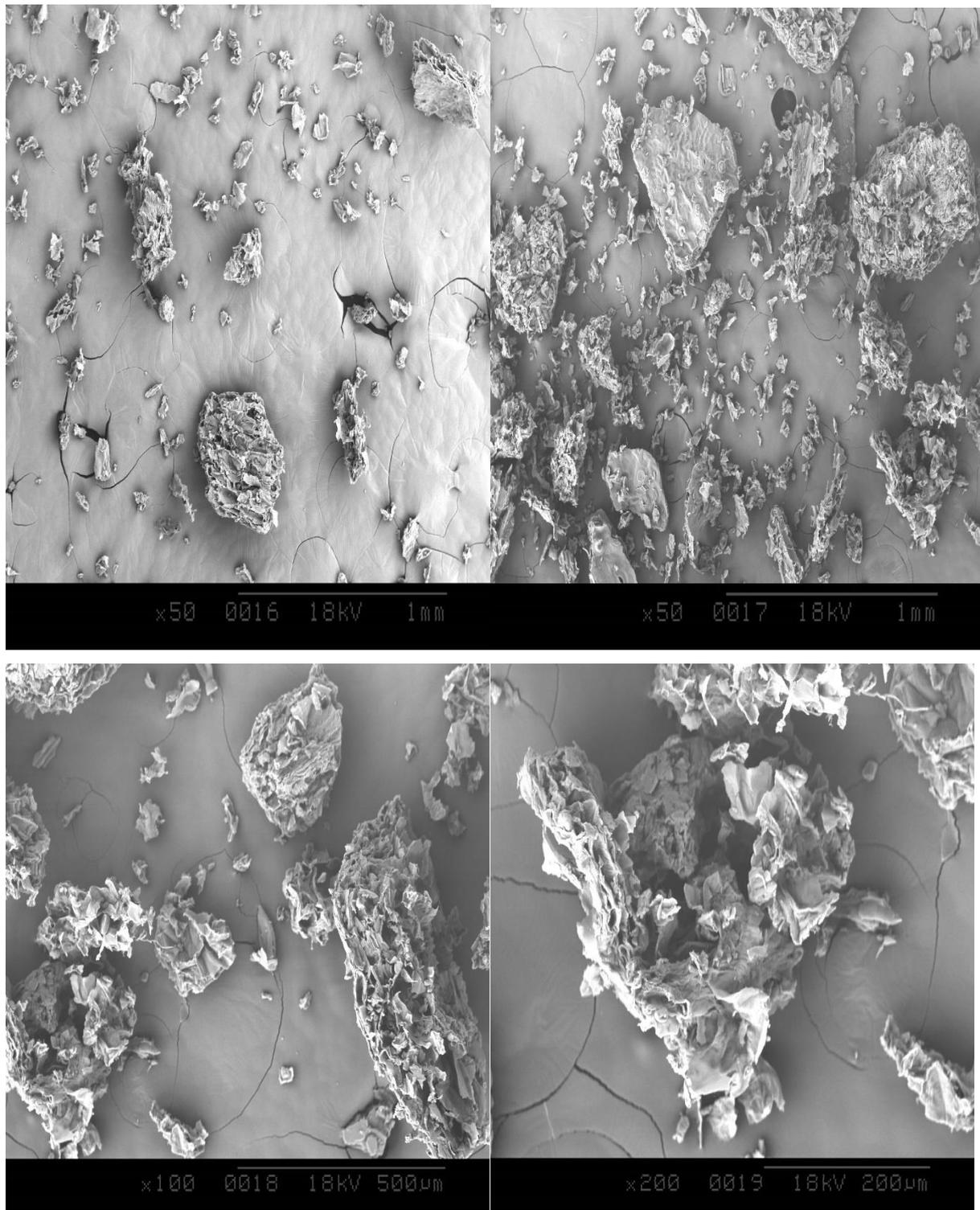
les procédés d'activation et de modification des résidus de l'agriculture ont été bien réalisés. La distribution de la taille des pores montre que les surfaces des charbons actifs activés avec  $H_3PO_4$  peuvent être des excellents adsorbants pour les molécules organiques de grande taille.



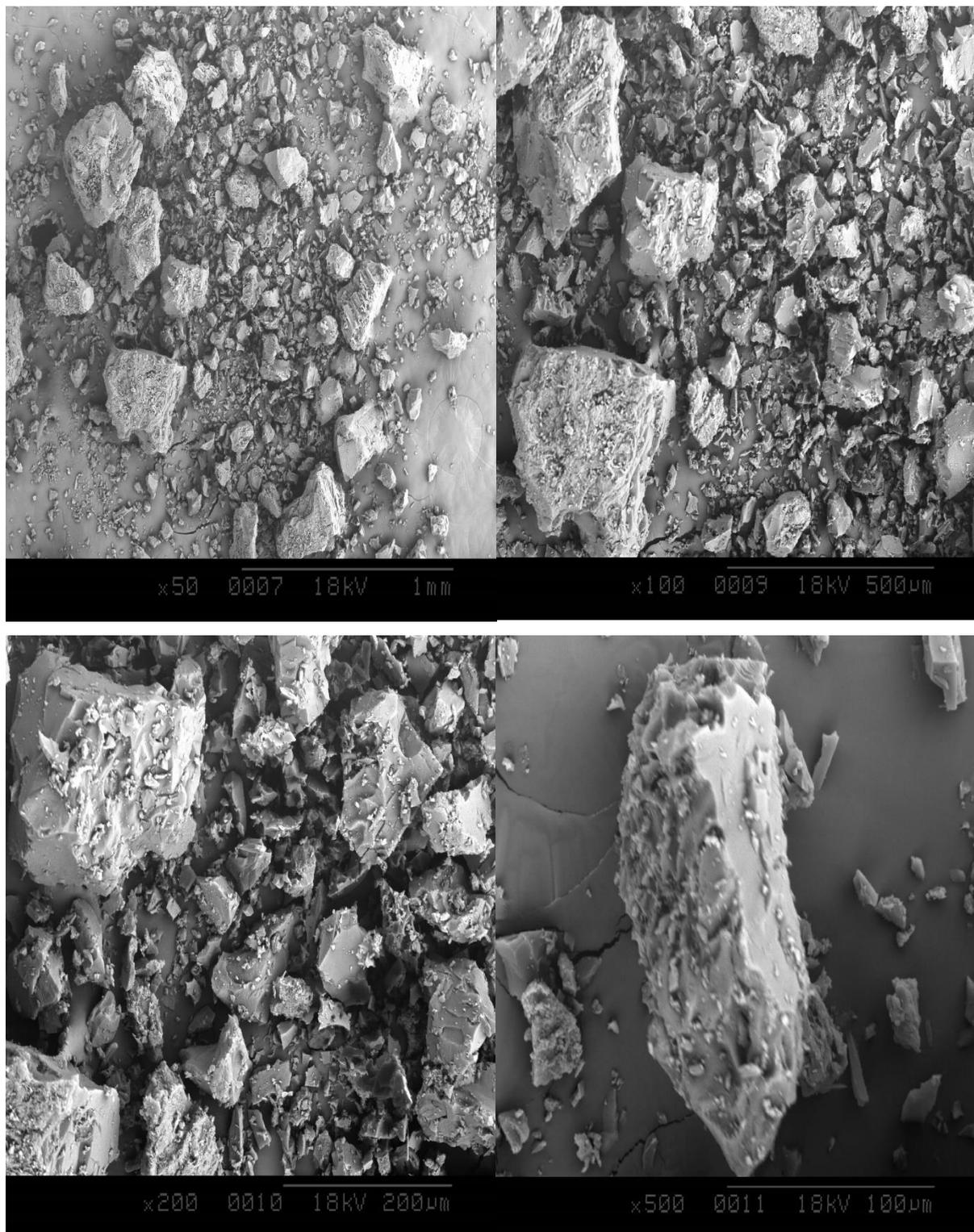
**Figure III.7 :** Microscopie électronique à balayage des PPP avec une résolution de l'image entre 50 et 200  $\mu$ m



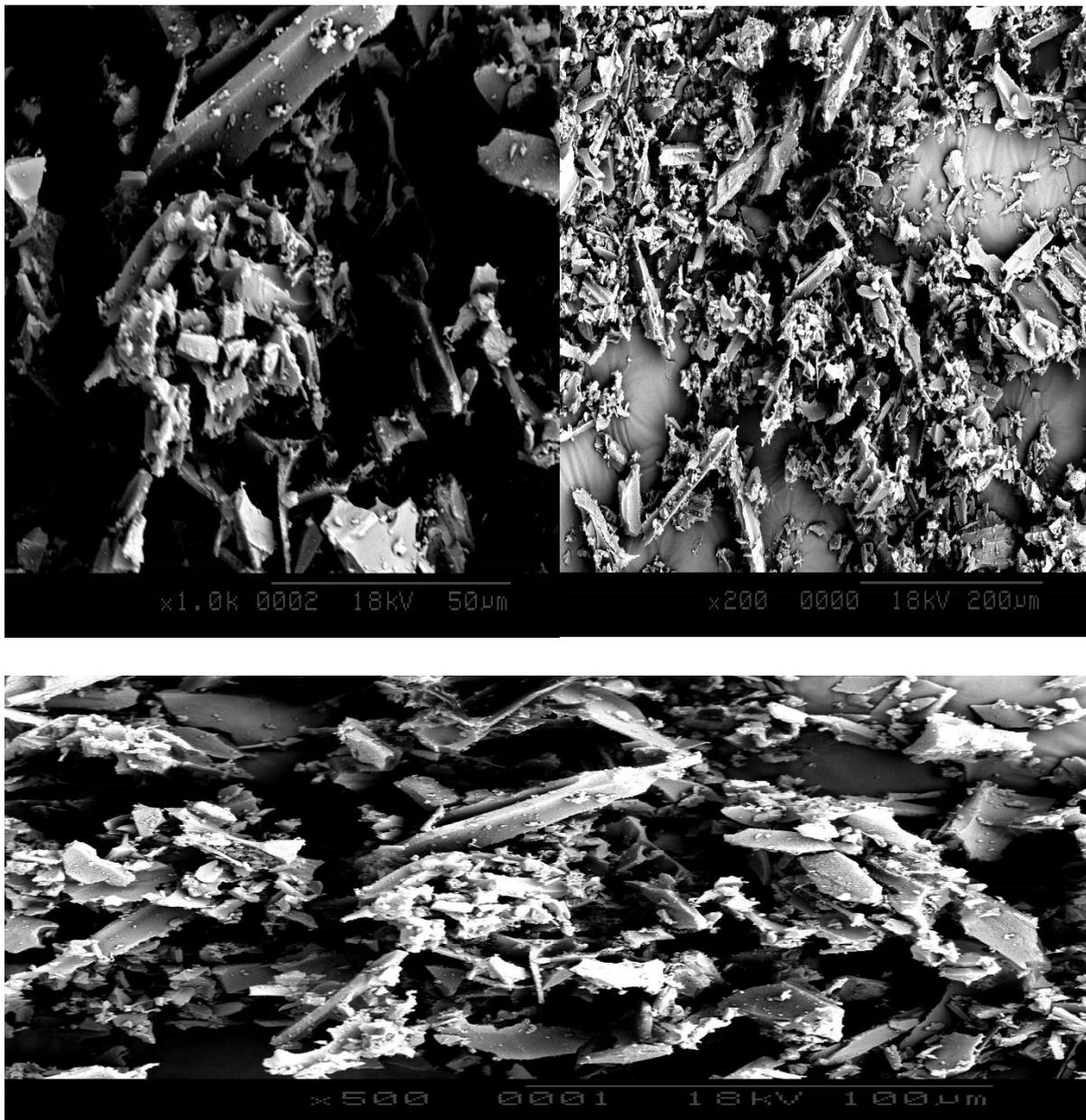
**Figure III.8 :** Microscopie électronique à balayage du CAPPP avec une résolution de l'image entre 50 et 500 µm



**Figure III.9 :** Microscopie électronique à balayage des PF avec une résolution de l'image entre 50 et 200  $\mu\text{m}$



**Figure III.10 :** Microscopie électronique à balayage du CAPF avec une résolution de l'image entre 200 et 1000 µm



**Figure III.11** : Microscopie électronique à balayage du CAC avec une résolution de l'image entre 50 et 500  $\mu\text{m}$

### III.6 Conclusion

Les charbons actifs issus des déchets agricoles que nous avons synthétisés par l'activation chimique ont montré des propriétés excellentes pour les phénomènes d'adsorption. Du point de vue de la chimie de surface et de la texture, différentes méthodes ont été utilisées.

Pour caractériser la chimie de surface, les taux de cendre et les taux d'humidité ont été déterminés. Ces méthodes ont permis de déterminer les variations du comportement des charbons actifs obtenus par l'utilisation de différents agents activant. Les taux d'humidité et la teneur en cendres indiquent que les charbons actifs préparés sont de bons adsorbants.

La thermogravimétrie des PPP, CAPPP, PF, CAPF et CAC montre que ces matériaux contiennent de la cellulose et de la lignine.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge a également identifié les différents groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat. Ils comportent des bandes de vibration de valence des groupes suivants : OH, C-H, C=O, C=C et C-O

La caractérisation texturale des matériaux adsorbants a permis de déterminer l'effet des agents activant sur la structure poreuse du matériau adsorbant. Il a été déterminé à ce niveau que les surfaces BET des charbons actifs sont plus élevées que celles des matériaux bruts.

À travers la microscopie électronique à balayage (MEB) Il a été montré que l'activation chimique avait un grand effet sur les propriétés texturales des adsorbants, ce qui démontre que les procédés d'activation et de modification des résidus de l'agriculture ont été bien réalisés. La distribution de la taille des pores montre que les surfaces des charbons actifs activés avec  $H_3PO_4$  sont majoritairement mésoporeuses et ils peuvent constituer d'excellents adsorbants pour les molécules organiques de grande taille.

# *CHAPITRE IV*

*EFFET DU COUPLAGE*

*COAGULATION-FLOCCULATION*

*/ADSORPTION /CHLORATION*

*SUR L'ÉLIMINATION DES*

*COMPOSÉS ORGANIQUES EN*

*EAU DISTILLÉE*

## **EFFET DU COUPLAGE COAGULATION-FLOCULATION /ADSORPTION /CHLORATION SUR L'ÉLIMINATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN EAU DISTILLÉE**

### **IV.1 Introduction**

L'objectif global de ce chapitre est d'expérimenter et d'observer l'effet du coagulation-floculation /Adsorption /Chloration sur l'élimination des trois composés organiques, le **tryptophane** (Try), la **L-tyrosine** (Tyr) et l'**acide 5-amino salicylique** (5-ASA) dans l'eau distillée. Dans un premier temps, nous allons observer l'effet du sulfate d'aluminium sur le rendement d'élimination des composés par la coagulation-floculation. La deuxième étape concerne le couplage coagulation-floculation pour examiner l'effet de cette combinaison sur l'élimination de la matière organique. Différents paramètres réactionnels sont pris en compte tels que la dose du coagulant, la concentration initiale du composé organique, le pH des solutions et la variation de la masse d'adsorbant (CAC, CAPPP, CAPF).

La phase finale concerne l'étude de l'effet du couplage coagulation-floculation /Adsorption /Chloration sur la consommation du chlore par les composés organiques testés dissous dans l'eau distillée, et ce dans le but de déterminer les potentiels de réactivité de ces composés vis-à-vis du chlore.

Les résultats obtenus feront l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles.

### **IV.2 Etude de l'effet de la dose du coagulant seul**

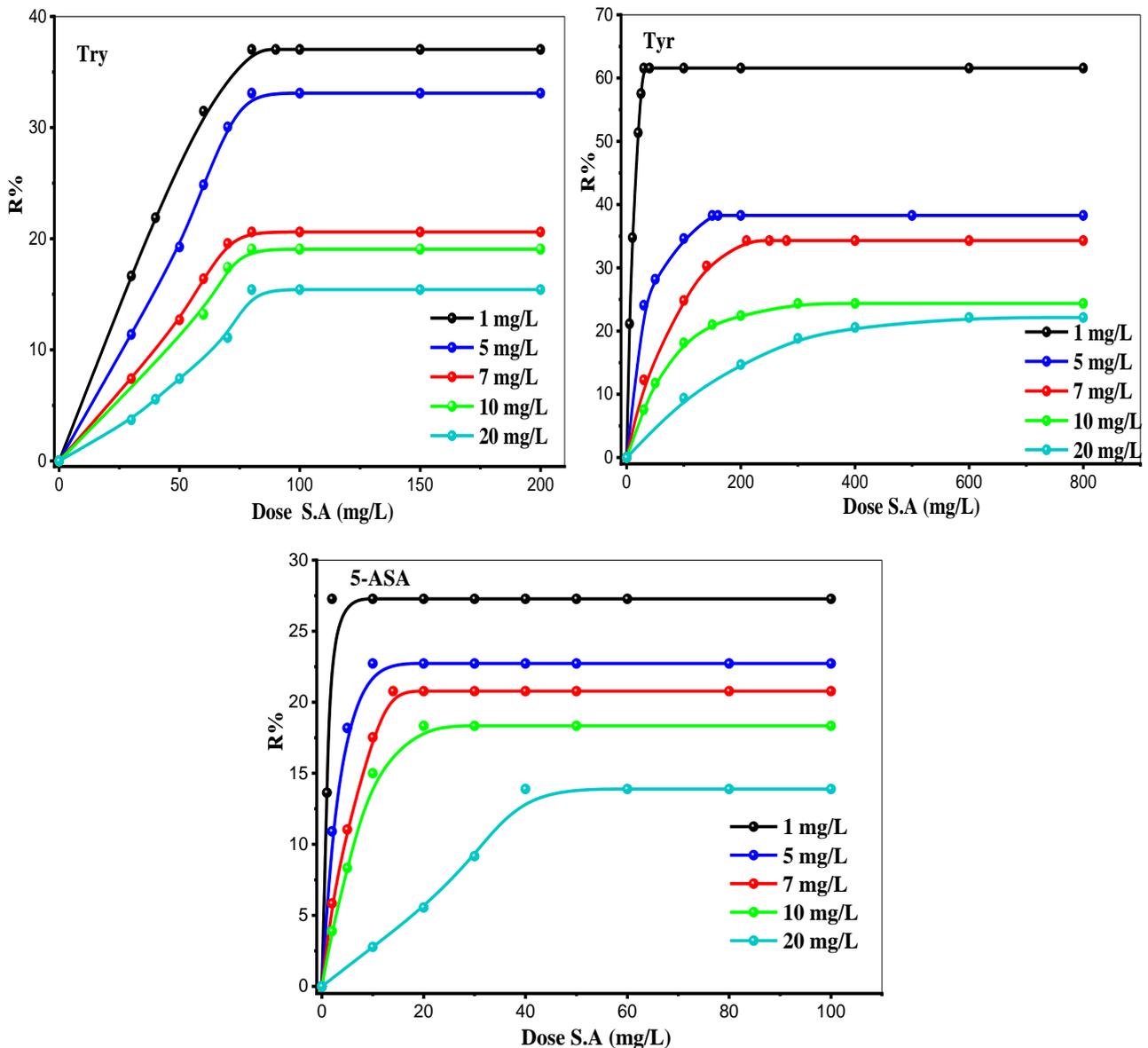
Les essais de coagulation-floculation sont conduits sur des solutions synthétiques pour une concentration des composés organiques de (1, 5, 7, 10 et 20 mg/L en eau distillée à pH = 7. Des doses croissantes de sulfate d'aluminium sont introduites dans les différentes solutions. La figure IV.1 et le tableau IV.1 résumant l'ensemble des résultats de rendement maximal et la dose optimale du coagulant.

Au vu des résultats présentés, il semble évident que l'élimination du Tryptophane, de la L-Tyrosine et de l'acide 5-Amino salicylique passe par plusieurs zones. Nous pouvons ainsi constater que globalement deux zones sont à distinguer :

Une première zone où le rendement augmente significativement jusqu'à une valeur correspondant à l'optimum de l'élimination. Une seconde zone où le rendement se stabilise même en présence d'un excès de coagulant. Nous pouvons constater que plus la dose de

coagulant augmente après la valeur optimale plus le pourcentage d'élimination devient constant.

Nous pouvons aussi remarquer que le rendement d'élimination dépend de la nature du composé organique testé et de sa concentration. Avec l'augmentation de la concentration des composés organiques le rendement d'élimination diminue. Cela est dû à l'augmentation du nombre des particules des polluants dans la solution.



**Figure IV.1:** Evolution du rendement d'élimination des composés Try, Tyr et 5-ASA en fonction de la dose de coagulant (T = 24°C ± 1 ; Agitation = 200 rpm pendant 3min ; Agitation = 60 rpm pendant 30 min ; Décantation 1h)

Par comparaison entre les rendements des éliminations des composés organiques testés, on remarque d'après le tableau IV.1 que le meilleur rendement est obtenu à une concentration de  $C_0=1$  mg/L pour la L-tyrosine (61.6%), puis le tryptophane (37.1%), ensuite l'acide 5-amino salicylique (27%). Les rendements sont variables selon la structure des composés organiques. Les rendements d'élimination les plus élevés correspondent aux faibles concentrations (1-5 mg/L), et avec l'augmentation de la concentration (7-10-20 mg/L) les rendements deviennent de plus en plus faibles pour les trois composés organiques testés.

**Tableau IV.1** : Résultats optimaux des essais de coagulation-floculation en eau distillée

$C_0$ (mg/L)	pH initial	Try		Tyr		5-ASA	
		DOSA (mg/L)	R%	DOSA (mg/L)	R%	DOSA (mg/L)	R%
1	7	80	37.1	30	61.6	2	27.2
5			33.1	150	38.3	10	22.7
7			20.6	210	34.3	14	20.8
10			19.1	300	24.4	20	18.3
20			15.4	600	21.1	40	13.9

[59], ont comparé l'élimination de quelques molécules organiques (caféine, acide benzoïque, phénol, naphthol, acide salicylique...) par coagulation- floculation et par adsorption sur floccs préformés. Leurs résultats montrent que les molécules qui n'ont pas de groupement fonctionnel ou un seul groupement fonctionnel faiblement ionisé au pH des essais (5,4 pour le fer et 6,8 pour l'aluminium) ne sont pas éliminées par coagulation floculation ni par adsorption sur floccs préformés d'hydroxyde métallique. Les molécules qui possèdent au moins deux groupements fonctionnels principalement en ortho sont plus ou moins éliminées par les deux techniques.

[136] a testé l'élimination par coagulation (sulfate d'aluminium, chlorure ferrique) de composés de type phthalate, il a abouti à des rendements qui ne dépassent pas les 30%.

### IV.3 Influence des paramètres réactionnels sur la stœchiométrie sulfate d'aluminium /composés organiques

À partir des résultats du tableau IV.2, nous concluons qu'il y a une relation entre la concentration initiale des composés organiques Tyr et 5-ASA et la dose optimale du sulfate d'aluminium (loi stœchiométrique, Equation II.6). La valeur de cette stœchiométrie dépend du type de coagulant, de la structure et la composition des composés organiques.

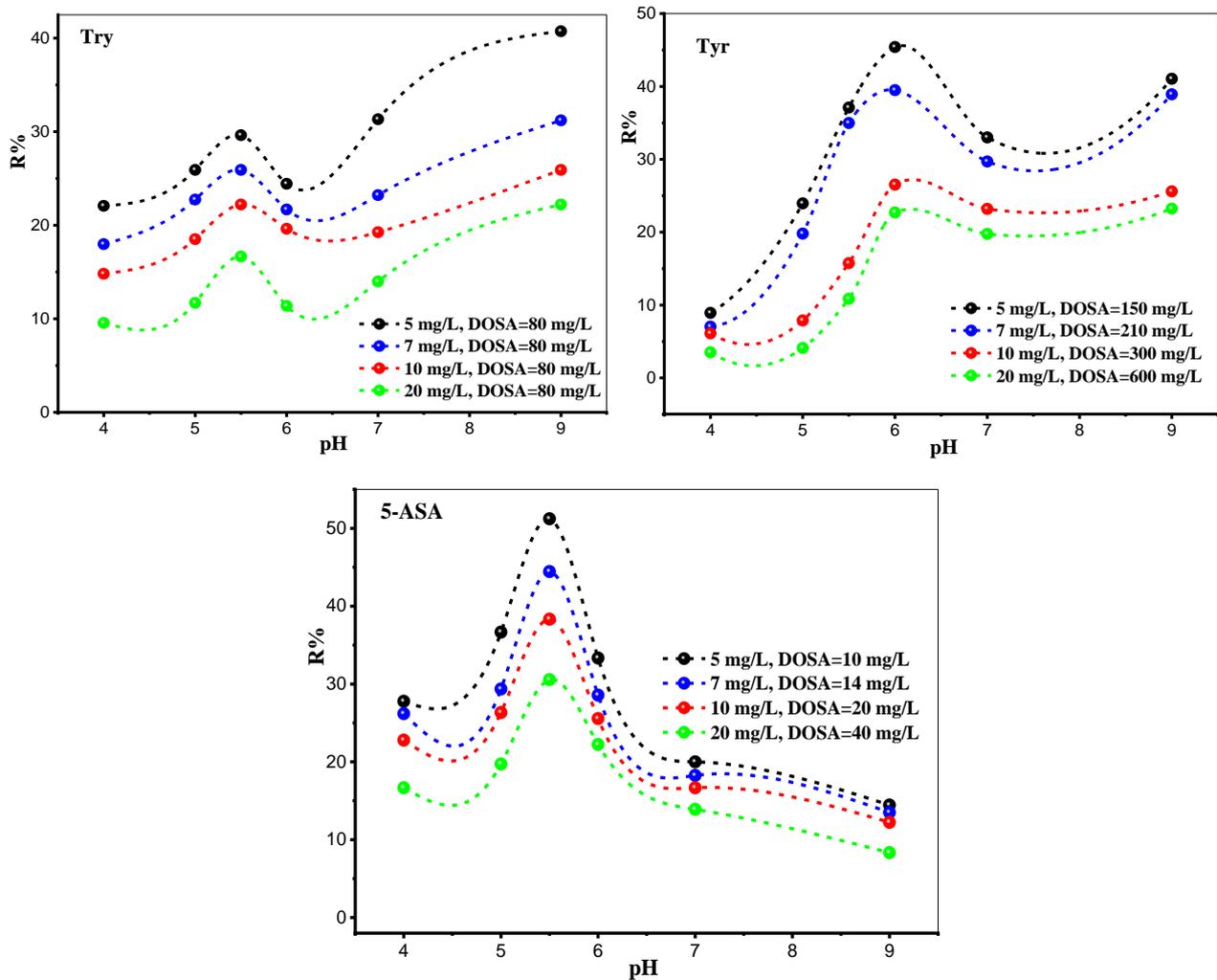
À l'exception du composé organique le tryptophane, la dose optimale est constante à différentes concentrations et cela est dû à sa composition stable pendant sa solubilité dans l'eau distillée.

**Tableau IV.2 :** Relation entre la concentration initiale et la dose optimale de coagulant (loi stœchiométrique)

Composé organique	Concentration (mg/L) Loi stœchiométrie	Dose Optimale de Sulfate d'Aluminium (mg/L)				
		1	5	7	10	20
Try	$DOSA=80$ , constant	80				
Tyrosine	$DOSA=C_0 \times 30$	30	150	210	300	600
5-ASA	$DOSA=C_0 \times 2$	2	10	14	20	40

### IV.4 Influence du pH sur l'élimination des composés tryptophane, L-tyrosine et l'acide 5-Amino salicylique par coagulation/floculation

Le pH le plus approprié pour ces extraits pour effectuer la coagulation était pH = 6 pour Tyr avec un rendement d'élimination égal à 45.4% , 39.4% , 26.5% et 22.1% à des concentrations C= 5, 7, 10 et 20 mg/L respectivement, pH = 5.5 pour 5-ASA avec R% = 51.2%, 44.4%, 38.3% et 30.5% à C= 5-7-10-20 mg/L respectivement, et pH=9 pour Try avec des rendements d'élimination de 40.7%, 31.2%, 25.9% et 22.2 % à C= 5, 7, 10 et 20 mg/L respectivement (figure IV.2). Le processus de coagulation est influencé par de nombreux paramètres, tels que la composition, la dose du coagulant, la température et la composition de l'eau.



**Figure IV.2:** Evolution du rendement d'élimination en fonction du pH pour différentes valeurs de la dose optimale de coagulant ( $T = 24^{\circ}\text{C} \pm 1$  ; Décantation 1h)

Le pH et la dose de coagulant sont des paramètres liés et cela se traduit par une influence du pH dans les équilibres d'hydrolyse du sulfate d'alumine impliqués dans le procédé de coagulation-floculation [137].

De nombreux travaux s'accordent sur le rôle particulièrement déterminant du pH dans la mesure où il détermine la charge électrique des colloïdes organiques et inorganiques dans l'eau, et constitue un facteur déterminant l'hydrolyse des sels d'aluminium. Les complexes organo-aluminiques formés lors des réactions présentent une stabilité qui dépend fortement du pH [138, 139].

D'après [140], il a été montré qu'une très faible activité de coagulation dans une fourchette de  $\text{pH}=5$  à  $8$  des particules de tailles et de charges électriques différentes étaient présentes dans les extraits et on a supposé qu'elles participaient toutes au processus de coagulation, ce qui peut être la cause d'une mauvaise influence de pH sur l'efficacité de la clarification.

Les ions  $\text{OH}^-$  du milieu qui fixent le pH et qui peuvent aussi être considérés comme des ligands pouvant complexer le sulfate l'aluminium. Une complexation compétitive des  $\text{OH}^-$  du milieu avec l'aluminium peut se produire, ce qui expliquerait la demande plus importante en coagulant pour des pH plus élevés. L'augmentation de la dose du coagulant dans le milieu de dilution testé est expliquée par les ions  $\text{OH}^-$  du milieu qui fixent le pH et qui peuvent aussi être considérés comme des ligands pouvant complexer l'aluminium. Une complexation compétitive des  $\text{OH}^-$  du milieu avec l'aluminium peut se produire, ce qui expliquerait la demande plus importante en coagulant pour des pH plus élevés [141, 142].

#### **IV.5 Résultats de la coagulation-floculation /Adsorption par charbon actif commercial (CAC)**

Les résultats obtenus montrent que le phénomène d'adsorption se présente avec les mêmes formes de courbes pour le tryptophane et la L-tyrosine que pour l'acide 5-amino salicylique (figure IV.3). Ces courbes sont représentées en deux phases :

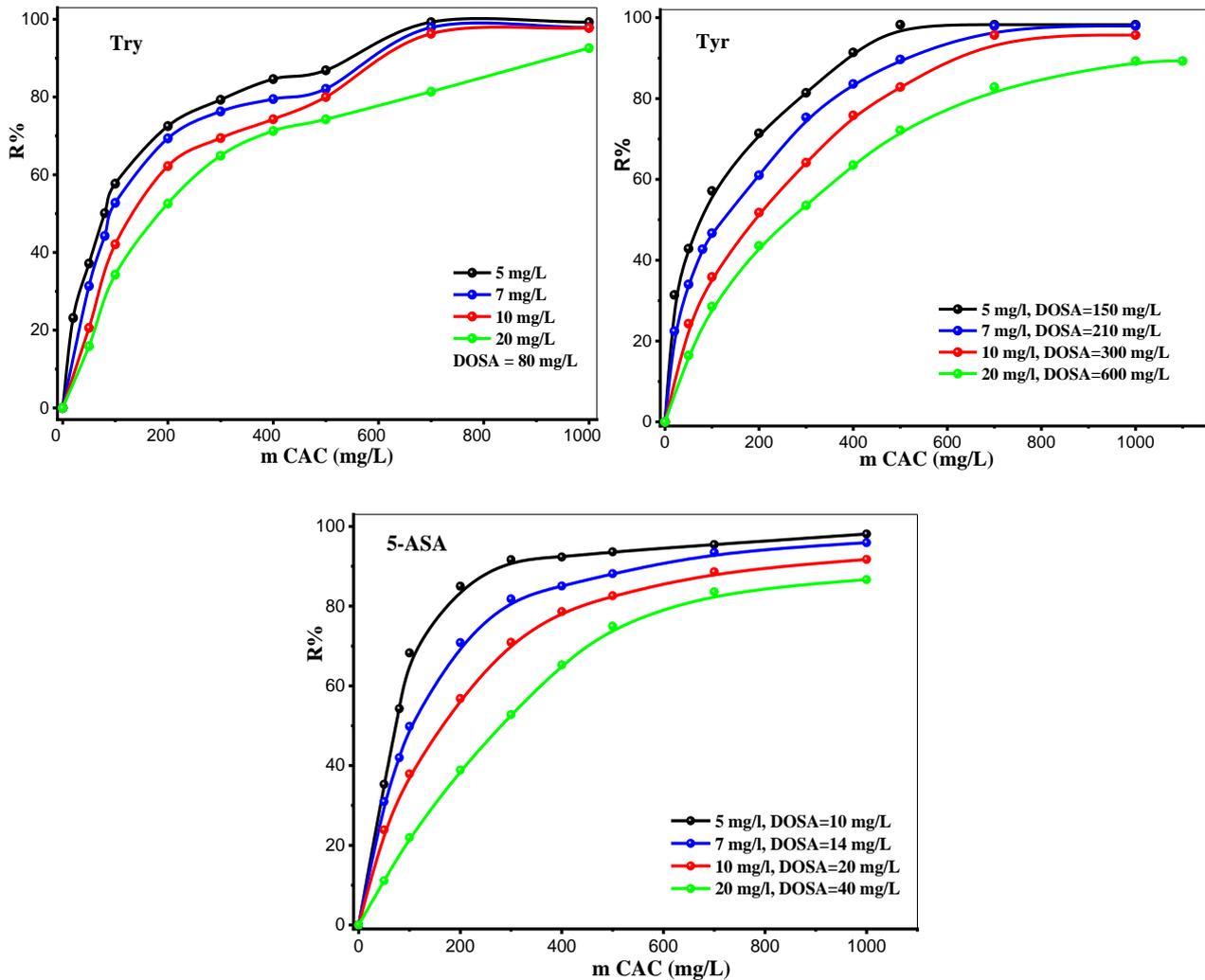
- la première phase du phénomène d'adsorption est caractérisée par l'augmentation des rendements d'élimination de Try, Tyr et 5-ASA avec l'augmentation de la masse de charbon actif.
- dans la deuxième phase, une augmentation des rendements d'élimination jusqu'à atteindre un état d'équilibre adsorba-adsorbant.

Nous constatons que le rendement d'élimination des composés organiques (Try, Tyr, 5-ASA) augmente au fur et à mesure que la masse de CAC augmente avec la présence d'une dose optimale de S.A jusqu'à l'élimination totale des polluants organiques.

Par ailleurs, on observe que le rendement d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration. Ceci peut être dû à la saturation des sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant par le fait que l'augmentation de la concentration augmente le nombre de molécules du polluant dans la solution pour la même masse de l'adsorbant, ce qui entraîne une compétition entre les molécules des composés organiques pour occuper ces sites d'adsorption.

Les rendements obtenus à partir du couplage coagulation (SA)/charbon actif (CAC) sont supérieurs à ceux du coagulation-floculation seul. Ceux-ci pourraient être dû probablement aux forces électrostatiques attractives entre l'adsorbant et l'adsorbat ainsi qu'aux surfaces spécifiques développées pour CAC ( $S_{\text{BET}} = 721 \text{ m}^2/\text{g}$ ) car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption.

L'ajout du charbon actif à la coagulation améliore l'élimination de la matière organique, ce qui conduit à une réduction significative dans la formation des sous-produits [143-145].



**Figure IV.3 :** Evolution du rendement d'élimination en fonction de la masse du charbon actif commercial CAC ( $T = 24^{\circ}\text{C} \pm 1$  ;  $\text{pH} = 7$  ; décantation 1h)

#### IV.6 Effet du pH sur la combinaison sulfate d'aluminium/ charbon actif commercial

Le pH initial des solutions est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption. Il a un effet sur la quantité adsorbée en modifiant :

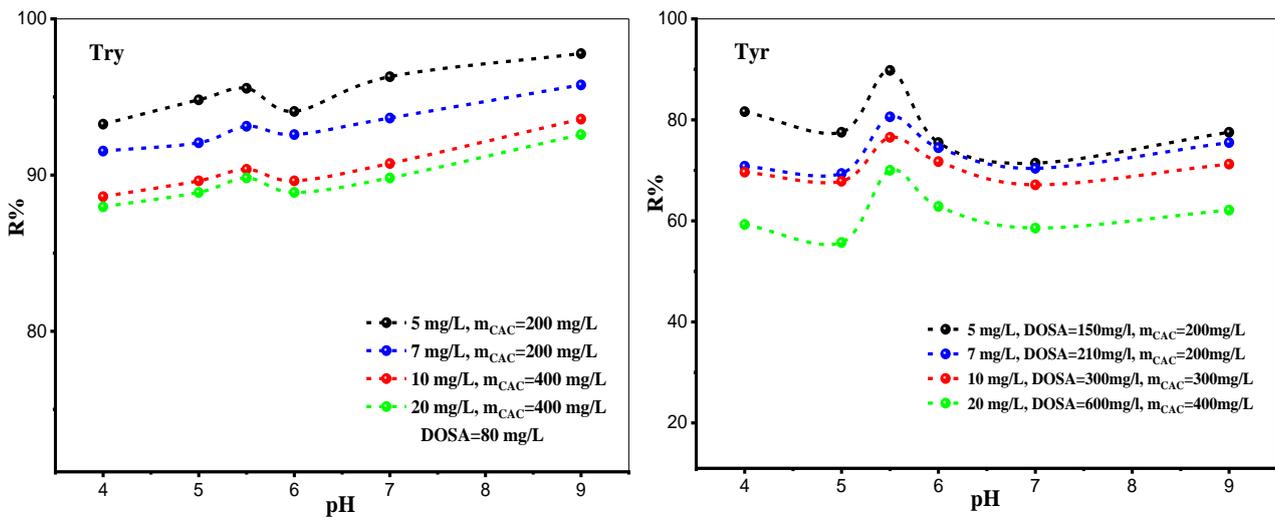
- la charge de la surface de l'adsorbant ;
- le degré d'ionisation de l'adsorbat et l'adsorbant ;
- le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [146].

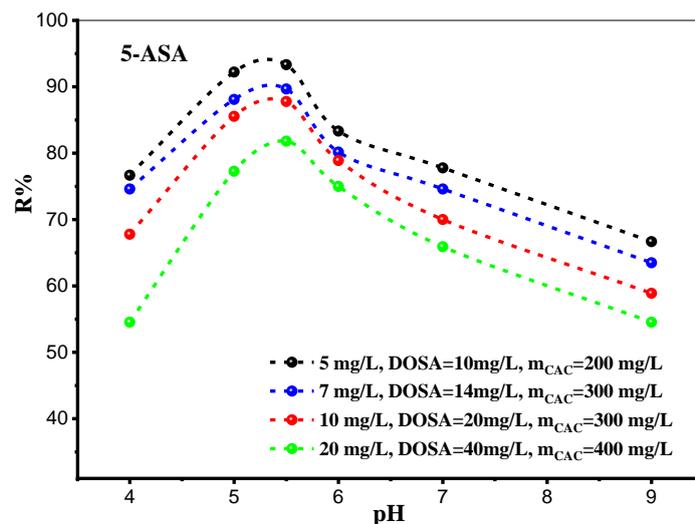
La charge de la surface du charbon actif est affectée par la valeur du pH de la solution. En milieu acide (pH inférieur au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), ils sont chargés positivement. En milieu basique (pH

supérieur au  $pH_{PZC}$ ), ils sont chargés négativement.

A partir de la figure IV.4, on observe une augmentation du rendement d'élimination du Try lorsque le pH de la solution augmente ( $pH = 9$ ). L'évolution du rendement d'élimination dans le domaine des pH étudiés s'explique par le fait que lorsque le pH est supérieur au  $pH_{PZC}$ , la surface du CAC est chargée négativement et les molécules de Try cationiques en solution sont chargées positivement. L'adsorption peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre la charge différente du CAC et du Try. Ces interactions augmentent lorsque le pH augmente car la surface du CAC devient plus en plus négative lorsque la solution devient de plus en plus basique.

Les résultats montrent également que le meilleur pH pour l'élimination de la L-tyr et le 5-ASA est  $pH = 5.5$ . L'adsorption peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les charges différentes de CAC et des composés organiques. Ces interactions augmentent lorsque le pH diminuait car la surface de charbon devient plus en plus positive lorsque la solution devient de plus en plus acide.





**Figure IV.4 :** Évolution du rendement d'élimination R% en fonction du pH pour différentes valeurs de la DOSA et de la masse optimale du CAC ( $T = 24^{\circ}\text{C} \pm 1$  ; Décantation 1h)

Les faibles valeurs du rendement d'élimination de 5-ASA en milieu acide peut être attribuée à la compétition entre les cations du composé organique et les protons ( $\text{H}^+$ ) pour occuper les sites d'adsorption d'une part et à la répulsion électrostatique qui existe entre la surface des matériaux chargée positivement et les molécules de 5-ASA cationique d'autre part.

Le pH de la solution est un facteur important dans l'adsorption. Il a un effet sur la quantité adsorbée car il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant en changeant le degré de dissociation des groupes fonctionnels (sites actifs) et aussi changer le degré d'ionisation de l'adsorbat. En conséquence la quantité adsorbée va dépendre fortement du pH de la solution et la vitesse d'adsorption a tendance à varier aussi avec le pH du milieu [147].

#### IV.7 Effet de la combinaison coagulation (SA) /adsorption par CAPPP et CAPF

Les résultats des figures IV.5-IV.7 montrent que le charbon actif des pelures de petit pois (CAPPP) et le charbon actif des pelures de fève (CAPF) préparés à partir des déchets agricoles sont efficaces pour l'élimination de la matière organique dissoute dans l'eau.

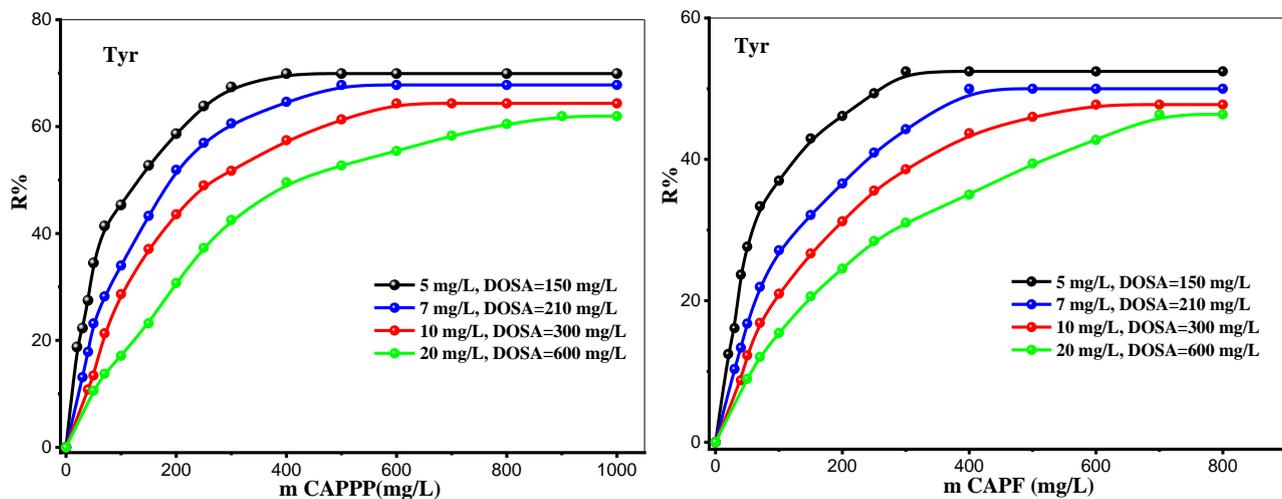
L'activation chimique par acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  conduit à l'augmentation de la surface spécifique ( $760.3 \text{ m}^2/\text{g}$  pour CAPF et  $735.3 \text{ m}^2/\text{g}$  pour CAPPP) et des sites actifs sur les charbons préparés, et donc à l'augmentation de la capacité d'adsorption.

On remarque que les rendements d'élimination par charbon actif des pelures des petits pois sont supérieurs aux rendements d'élimination par charbon actif des pelures de fève, malgré la

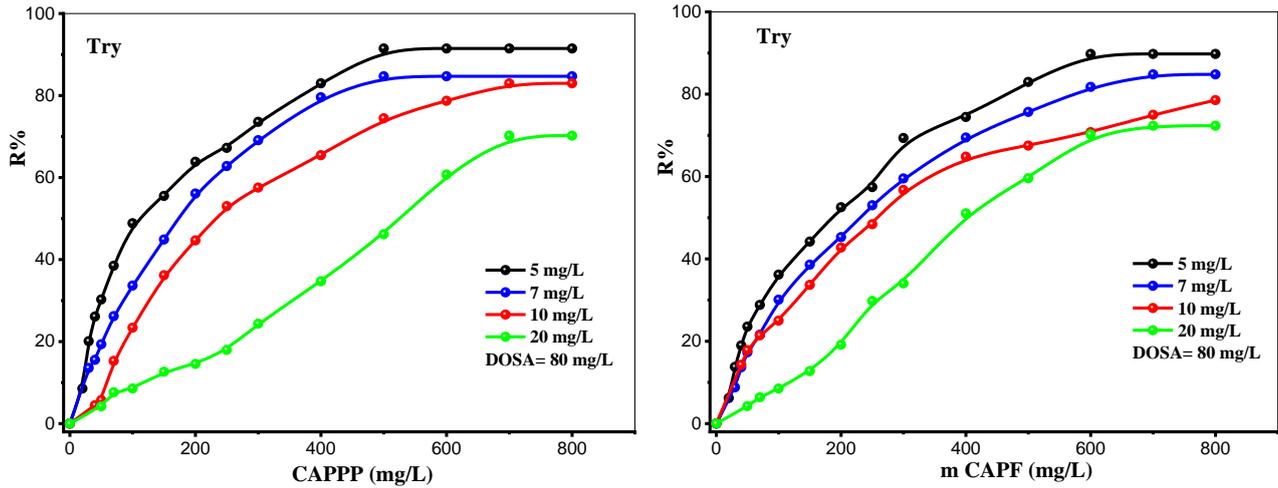
surface spécifique du CAPF qui est supérieure à celle du CAPPP. Ceci peut être attribué à la taille des diamètres des pores puisque le CAPPP possède des pores des diamètres nettement supérieurs à ceux du CAPF. De cela, nous concluons que les diamètres des pores influent beaucoup sur capacité d'adsorption.

Les figures montrent que les rendements d'élimination de Try, Tyr et 5-ASA diminuent avec l'augmentation de la concentration, ceci peut être due à la saturation des sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant par le fait que l'augmentation de la concentration augmente le nombre de molécules du polluant dans la solution pour la même masse de l'adsorbant, ce qui entraîne une compétition entre les molécules des composés organiques pour occuper ces sites d'adsorption. L'activation par l'acide phosphorique conduit à une distribution poreuse très étendue. Elle est généralement utilisée pour des précurseurs ligno-cellulosiques [148, 149].

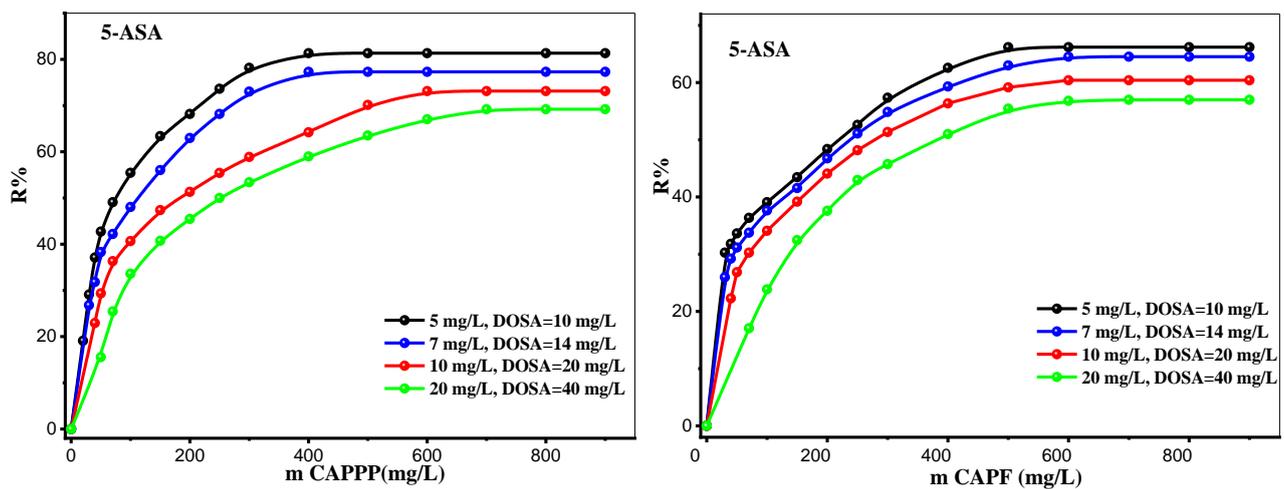
Le fait le plus marquant dans les résultats de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium seul est que le rendement maximal ne dépasse pas 60%. Par contre, un meilleur rendement d'élimination est obtenu lorsque le charbon actif est combiné au sulfate d'aluminium.



**Figure IV.5:** Evolution du rendement d'élimination de la Tyr en fonction de la masse du charbon actif (CAPPP, CAPF) pour différentes valeurs de la dose S.A (T = 24°C ± 1 ; pH = 7; décantation 1h)



**Figure IV.6:** Evolution du rendement d'élimination du Try en fonction de la masse du charbon actif (CAPPP, CAPF) pour différentes valeurs de la dose S.A (T = 24°C ± 1 ; pH = 7; décantation 1h)



**Figure IV.7:** Evolution du rendement d'élimination de 5-ASA en fonction de la masse du charbon actif (CAPPP, CAPF) pour différentes valeurs de la dose S.A (T = 24°C ± 1 ; pH = 7; décantation 1h)

## IV.8 Etude comparative de la position de l'injection du chlore dans la chaîne de traitement sur l'élimination des composés organiques

### IV.8.1 Etude de la coagulation-floculation/post-chloration

Cette étude a pour objectif de mettre en évidence l'incidence de la phase de chloration en amont de la coagulation-floculation des eaux chargées en matières organiques et la formation des sous-produits de la chloration difficilement éliminables par coagulation-floculation seule.

Nous avons suivi le potentiel de consommation de chlore et l'absorbance des composés organiques, Try, Tyr et 5-ASA pour des concentrations de 10 et 20 mg/L et en variant la

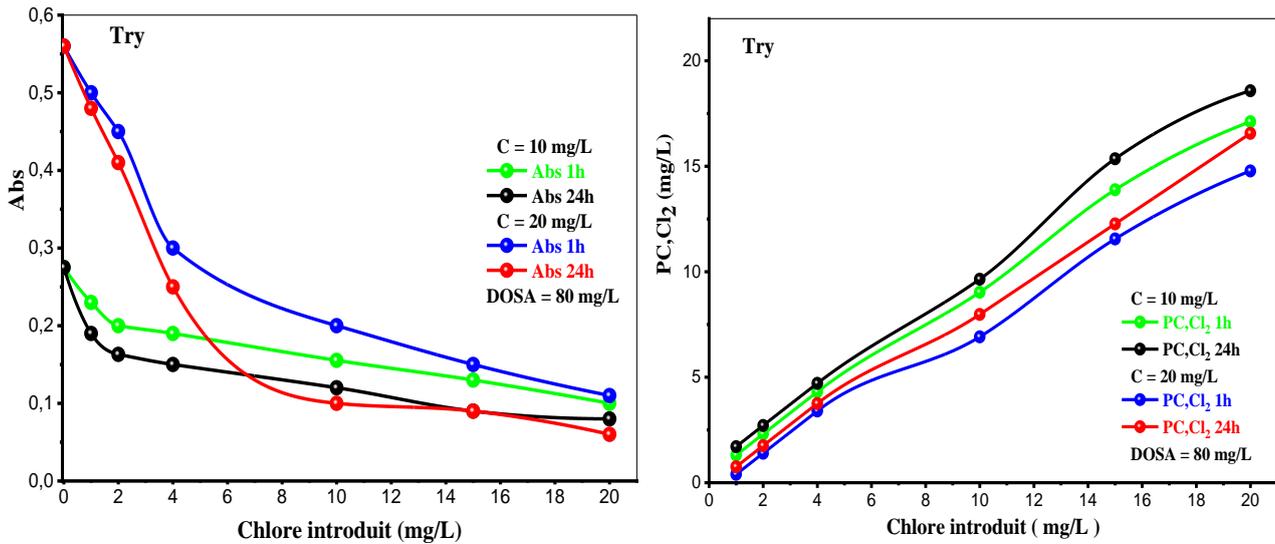
concentration du chlore introduit de 0 à 20 mg/L avec des doses optimales de sulfate d'aluminium (DOSA). Le temps de contact (t) varie de 1 heure à 24 heures. Les essais ont été réalisés dans l'eau distillée à pH = 7 (figures IV.8-IV.10).

Le suivi de l'évolution de l'absorbance en U.V en fonction du chlore introduit pour des temps de contact t = 1-24 heures, tel qu'il apparaît sur les figures IV.8-9-10 indique que l'augmentation des doses du chlore introduit conduit à une diminution considérable de l'absorbance des composés organiques. Cela dénote que la concentration des composés organiques est réduite avec l'injection du chlore. On note que les résultats obtenus après 24 h sont meilleurs que les résultats obtenus en 1h (tableau IV.3), donc le temps de contact chlore-composé organique influe considérablement sur la dégradation de la concentration des composés organiques testés.

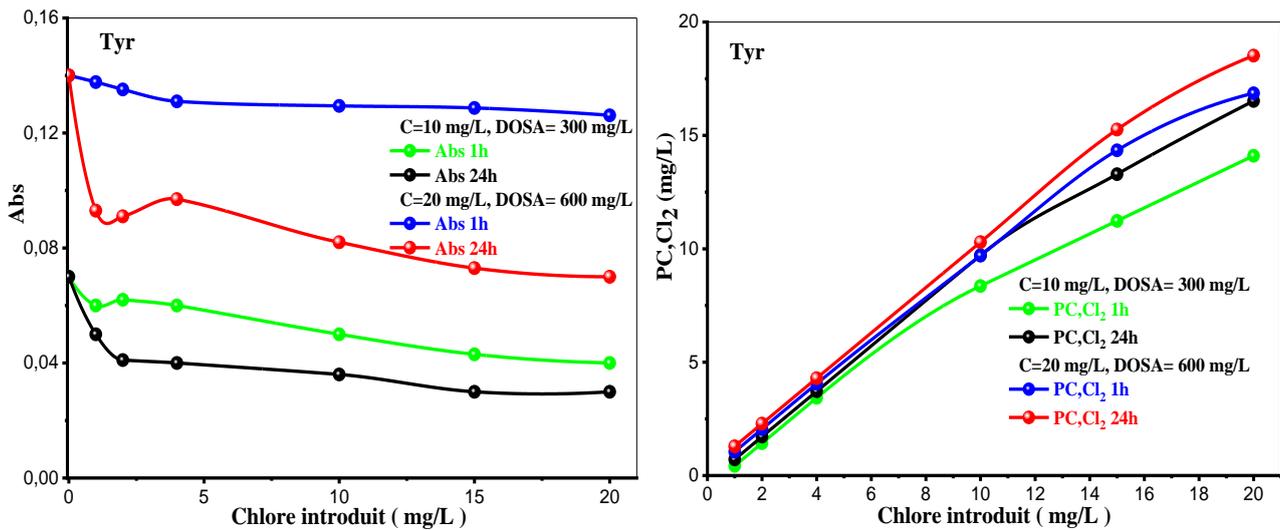
Les valeurs des potentiels de consommation de chlore pourront dépendre de la composition de l'eau et des composés organiques ainsi que de leurs concentrations.

D'après les figures IV.8-IV.10 présentant les potentiels de consommation de chlore, on remarque qu'il y a deux phases :

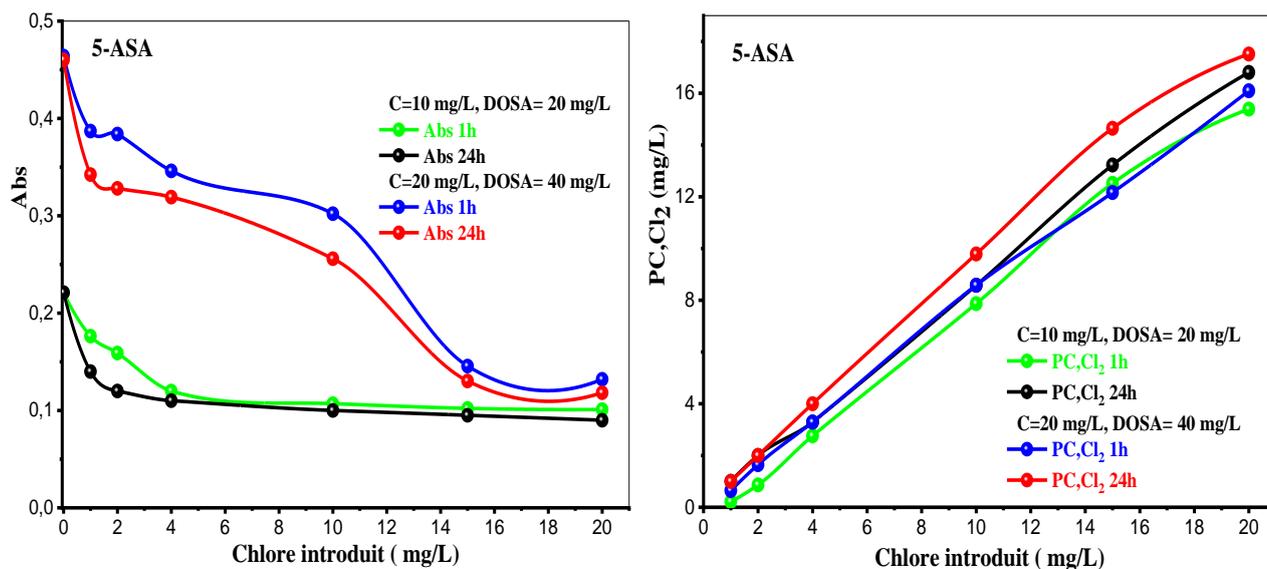
- une première phase (1-4 mg/L) pour laquelle le potentiel de consommation pour les deux concentrations (10-20 mg/L) est total indiquant l'absence du chlore résiduel. Ceci montre que tout le chlore introduit est consommé par les composés Try, Tyr et 5-ASA, ce qui implique une forte réactivité des trois composés organiques vis-à-vis du chlore.
- la deuxième phase (10-20 mg/L) dans laquelle le potentiel de consommation de chlore n'est pas total par rapport à la dose de chlore injecté. L'injection du chlore après l'étape de la coagulation donne des valeurs faibles des sous-produits chlorés parce que la plus grande partie de la matière organique est éliminée par coagulation [150].



**Figure IV.8:** Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Try par coagulation-floculation/post-chloration (T = 19°C ± 1 ; pH=7 ; t= 1-24h)



**Figure IV.9:** Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Tyr par coagulation-floculation/post-chloration (T = 19°C ± 1 ; pH=7 ; t= 1-24h)



**Figure IV.10:** Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé 5-ASA par coagulation-floculation/post-chloration (T = 19°C ± 1 ; pH=7 ; t= 1-24h)

D'après le tableau IV.3, nous pouvons globalement observer que la consommation de chlore par les composés organiques testés (Try, Tyr, 5-ASA) est améliorée avec l'augmentation des doses du chlore introduit et la concentration initiale des composés organiques. On remarque également que le temps de contact améliore le potentiel de consommation de chlore.

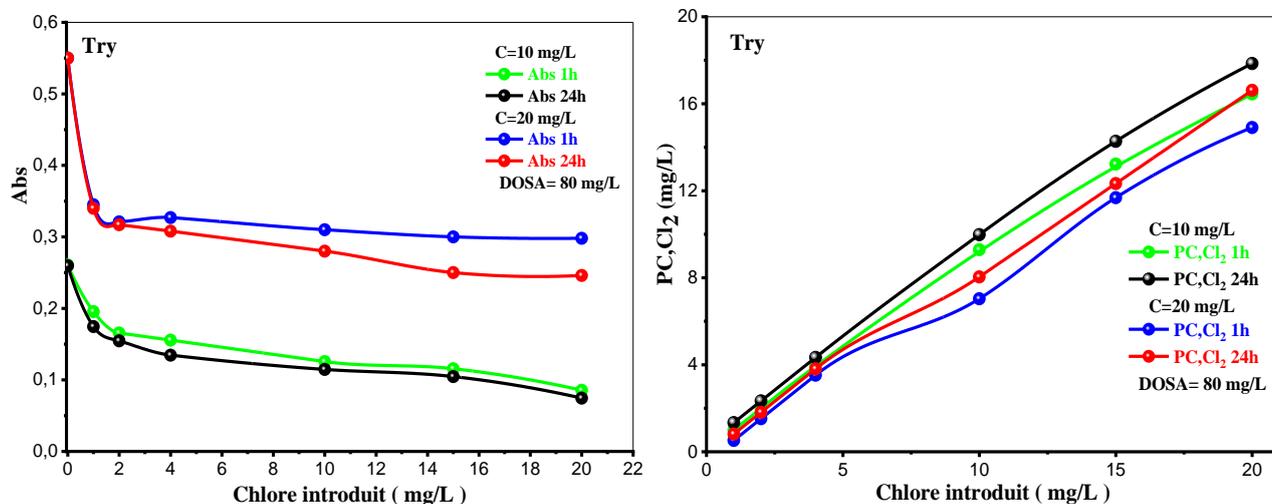
**Tableau IV.3 :** Potentiels de consommation de chlore par coagulation-floculation /post-chloration

	Temps de contact	C <sub>0</sub> (mg/L)	DOSA (mg/L)	Cl <sub>2</sub> injecté (mg/L)					
				1	2	4	10	15	20
Try	1h	10	80	1	2	4	8.7	13.6	16.8
		20		1	2	4	8.9	14.6	17.9
	24h	10		1	2	4	7.5	12.1	15.4
		20		1	2	4	8.3	12.5	16.8
Tyr	1h	10	300	1	2	4	8.9	11.8	14.7
		20	600	1	2	4	10	13.6	16.8
	24h	10	300	1	2	4	9.6	14.3	16.8
		20	600	1	2	4	10	15	18.3
5-ASA	1h	10	20	0.2	0.8	2.7	7.8	12.5	15.3
		20	40	1	2	3.2	8.5	13.2	16.8
	24h	10	20	0.6	1.6	3.2	8.5	12.1	16.0
		20	40	1	2	4	9.7	14.6	17.5

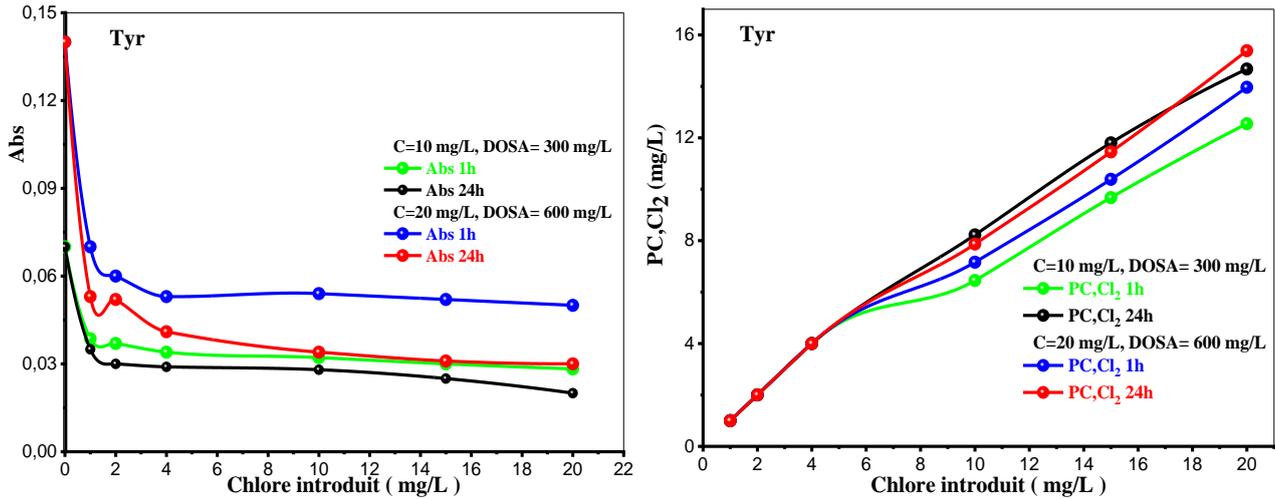
### IV.8.2 Etude de la pré-chloration/coagulation-floculation

L'effet de la combinaison de la chloration à la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium sur le comportement des composés organiques (Tryptophane, L-tyrosine, acide 5-Amino salicylique) est analysé en gardant les mêmes conditions expérimentales ( $C_0=10-20$  mg/L;  $Cl_2$  introduit = 0 à 20 mg/L ; temps=1-24 heure ; doses optimales de coagulant (DOSA), pH=7 en eau distillée). Les résultats sont présentés dans les figures IV.11-IV.13.

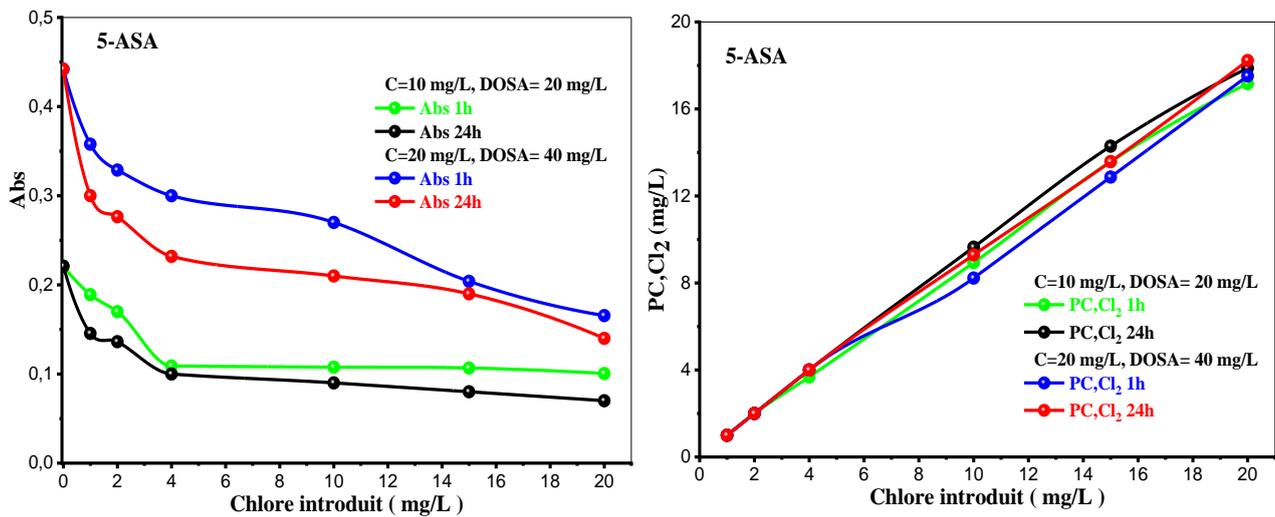
Les résultats de pré-chloration/coagulation-floculation montrent que l'évolution de l'absorbance en U.V en fonction du chlore introduit pour des temps de contact  $t=1-24$  heures avec l'augmentation des doses du chlore introduit conduit à une diminution considérable de l'absorbance des composés organiques. Cela indique que la concentration des composés organiques est diminuée avec l'injection de chlore. On note que les résultats obtenus après 24 heures sont meilleurs que les résultats obtenus en 1heure, donc le temps de contact (chlore-composé organique) a un impact important sur la dégradation de la concentration des composés organiques testés. D'un autre point de vue, la chloration est très sélective vis-à-vis des composés organiques, et sa réactivité est généralement limitée à des sites spécifiques (tels que les acides aminés et les peptides ou les systèmes aromatiques activés) [150].



**Figure IV.11:** Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Try par près-chloration /coagulation-floculation (T = 19°C ± 1 ; pH=7 ; t= 1-24h)



**Figure IV.12:** Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Tyr par près-chloration /coagulation-floculation (T = 19°C ± 1 ; pH=7 ; t= 1-24h)



**Figure IV.13:** Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé 5-ASA par près-chloration /coagulation-floculation (T = 19°C ± 1 ; pH=7 ; t= 1-24h)

Les résultats du tableau IV.4 montrent clairement que les composés testés ont des potentiels de consommation de chlore élevés et indique ainsi une forte réactivité vis-à-vis du chlore. Cette consommation est corrélable à la qualité des eaux et plus particulièrement à la teneur et la nature de la matière organique et les types de microorganismes présents.

**Tableau IV.4 :** Potentiels de consommation de chlore prés-chloration/coagulation-floculation.

	Temps de contact	C <sub>0</sub> (mg/L)	DOSA (mg/L)	Cl <sub>2</sub> injecté (mg/L)					
				1	2	4	10	15	20
Try	1h	10	80	1	2	4	9.2	13.2	16.4
		20		1	2	4	7.5	12.1	15.3
	24h	10		1	2	4	9.6	13.9	17.5
		20		1	2	4	8.2	12.5	16.8
Tyr	1h	10	300	1	2	4	6.4	9.6	12.5
		20	600	1	2	4	7.1	10.3	13.9
	24h	10	300	1	2	4	8.2	11.8	14.6
		20	600	1	2	4	7.8	11.4	15.3
5-ASA	1h	10	20	1	2	3.6	8.9	13.5	17.1
		20	40	1	2	4	8.2	12.8	17.5
	24h	10	20	1	2	4	9.6	14.2	17.8
		20	40	1	2	4	9.2	13.5	18.2

D'après les résultats du tableau IV.4 et les figures IV.11-IV.13, on remarque qu'il y a deux phases :

- une première phase (1-4 mg/L), pour les doses les plus faibles, où tout le chlore introduit est consommé par les trois composés organiques testés. Dans cette phase, la variation de concentration et le temps de contact n'affectent pas la consommation de chlore, ce qui indique que les éléments organiques sont très réactifs vis-à-vis du chlore.

- la deuxième phase (10-20 mg/L), où le potentiel de consommation du chlore augmente avec l'augmentations des doses de chlore injecté. On note que les résultats obtenus après 24 h sont meilleurs que les résultats obtenus en 1h, donc le temps de contact influe considérablement sur la dégradation de la concentration des composés organiques. La stabilisation de l'absorbance entre 10 et 20 mg/L du chlore introduit indique que des doses excessives de chlore n'affectent pas l'absorbance des composés organiques dans cet intervalle.

La diminution de l'absorbance des composés Try, Tyr et 5-ASA indique que la concentration des composés organiques est diminuée avec l'injection de chlore.

L'intérêt de commencer d'abords par la pré-chloration puis la coagulation-floculation est que la chloration a pour rôle de détruire la forme des composés organiques et des polluants existants dans l'eau, donc diminuer la taille des particules organiques, puis les éliminer facilement par coagulation-floculation en raison de leur poids moléculaire relativement faible.

Dans la plupart des stations de traitement, la coagulation-floculation est précédée par une pré-chloration, dont le rôle est de détruire l'ammoniaque  $\text{NH}_4^+$  de l'eau, prévenir la formation des algues dans les ouvrages et effectuer une première désinfection. La dose de chlore à utiliser est déterminée par l'évaluation du break- point de l'eau brute. Nous nous sommes donc intéressés à tester l'influence de la pré-chloration sur la formation des sous-produits chlorés.

#### **IV.9 Application du couplage coagulation (SA) /adsorption(CAC) / chloration sur l'élimination des composés organiques**

Le but de cet essai est d'examiner l'effet de chlore sur l'élimination du Tryptophane, de la L-tyrosine et de l'acide 5-Amino salicylique par adsorption sur charbon actif commercial. La combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif/chlore est effectuée selon les conditions expérimentales suivantes :

- dose de chlore ( $\text{Cl}_2$ ) introduit variant de 1 à 20 mg/L ;
- doses optimales de sulfate d'aluminium (DOSA) ;
- temps de réaction de  $t= 1-24$ heures ;
- masses optimales du charbon actif commercial ;
- pH de l'eau distillée et la concentration sont respectivement égaux à 10 et à 20 mg/L.

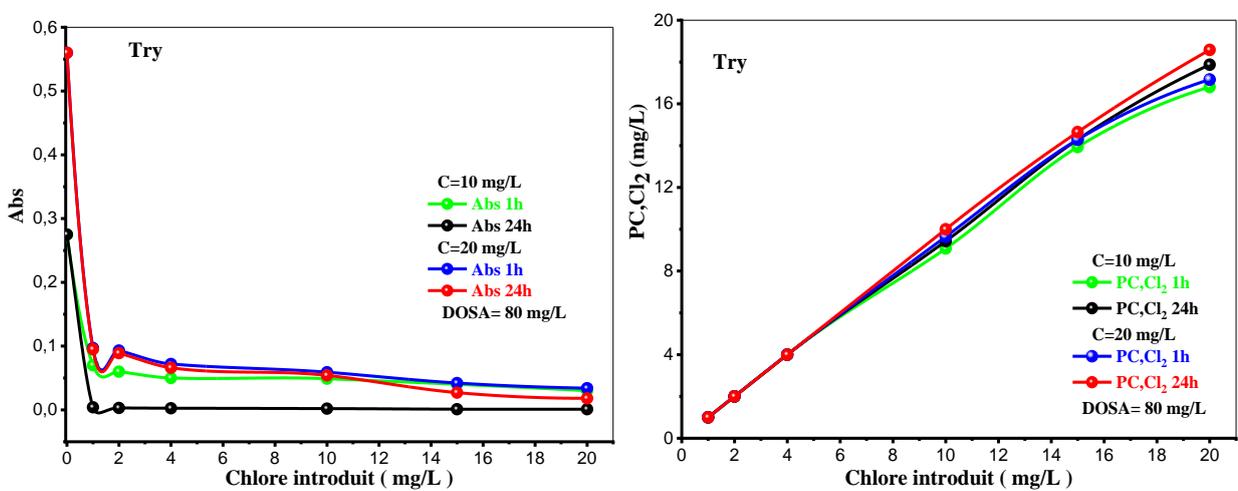
D'après les résultats présentés dans les figures IV.14-IV.16, nous pouvons constater que l'absorbance des composés organiques diminue progressivement avec l'augmentation du temps de contact et les doses de chlore introduite (et avec les masses du charbon actif commercial optimale et les DOSA) jusqu'à atteindre la valeur optimale du chlore introduit avant de stabiliser.

La comparaison entre l'évolution des valeurs de l'absorbance et le potentiel de chlore consommé par les composés organiques indique que les valeurs obtenues en couplage coagulation/adsorption/chloration sont meilleures que celles obtenues en pré-chloration/coagulation et post-chloration/coagulation.

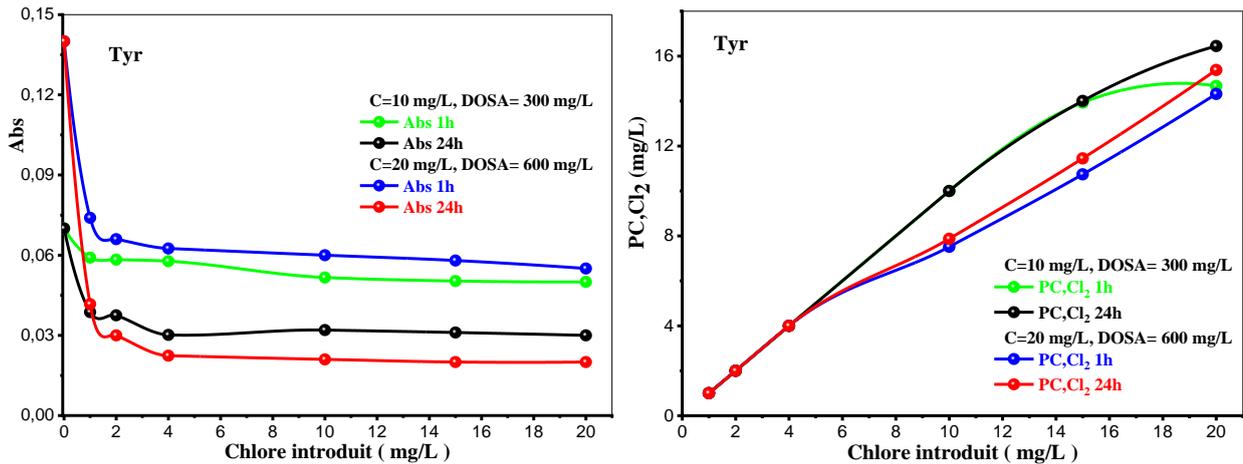
L'évolution décroissante de l'absorbance, pendant les périodes de 1 et de 24 h, indiquent que les composés organiques sont adsorbés par le charbon actif commercial, comparée à son évolution avant l'introduction du charbon (absorbance initiale).

Actuellement, des études [151, 152] ont montré que le charbon actif est considéré comme l'un des adsorbants les plus polyvalents et de nombreux travaux font ressortir son efficacité [153, 154].

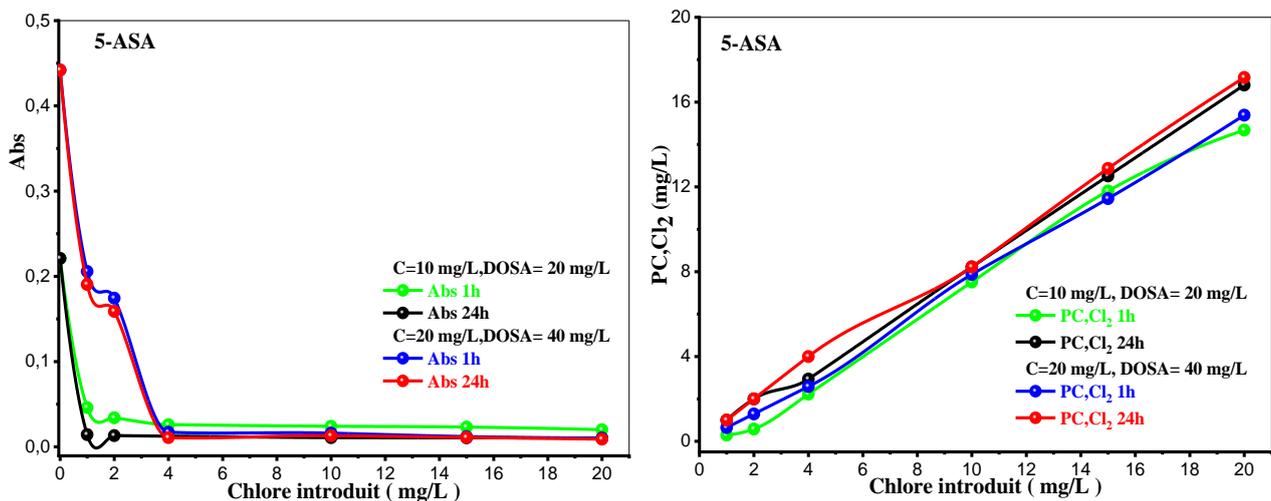
Pour les potentiels de consommation de chlore des composés organiques, on remarque que l'injection du chlore après l'étape de la coagulation et l'étape de l'adsorption donne des valeurs plus élevées. Cette consommation est corrélable à la concentration des composés organiques restantes en solution après adsorption. Ceci indique que les concentrations des composés résiduels après coagulation/adsorption ont des liaisons chimiques très rigides et demandent un temps de réaction vis-à-vis du chlore assez long de l'ordre de 24 heures. Avec l'augmentation du dosage de NaClO, une tendance relativement à la hausse peut-être due à l'oxydation de certains des composés organiques qui ont résulté après la réaction et à leur élimination par NaClO [155].



**Figure IV.14:** Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Try par coagulation/adsorption/chloration ( $T = 19^{\circ}\text{C} \pm 1$  ;  $m_{\text{CAC}}=300-400$  mg/L ;  $C=10-20$  mg/L;  $\text{pH}=7$  ;  $t= 1-24\text{h}$ )



**Figure IV.15:** Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Tyr par coagulation/adsorption/chloration ( $T = 19^{\circ}\text{C} \pm 1$  ;  $m_{\text{CAC}}=300-400$  mg/L ;  $C=10-20$  mg/L ;  $\text{pH}=7$  ;  $t= 1-24\text{h}$ )



**Figure IV.16:** Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé 5-ASA par coagulation/adsorption/chloration ( $T = 19^{\circ}\text{C} \pm 1$  ;  $m_{\text{CAC}}=300-400$  mg/L ;  $C=10-20$  mg/L ;  $\text{pH}=7$  ;  $t= 1-24\text{h}$ )

## IV.10 Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons présenté l'effet des procédés de traitement (coagulation-floculation, Adsorption, Chloration) sur l'élimination de la matière organique.

Les résultats obtenus ont montré que les trois composés organiques sont difficilement à éliminer par le sulfate d'aluminium seul. La coagulation-floculation avec le sulfate d'aluminium seul reste une solution insuffisante pour l'élimination de la matière organique en eau distillée.

La combinaison des deux procédés floculation-adsorption par l'ajout du charbon actif (CAC, CAPP, CAPF) semble améliorer les rendements d'élimination. Il été observé dans les expériences que les échantillons activés avec  $H_3PO_4$  (CAPP, CAPF) présentaient une capacité d'adsorption plus élevée du Try, Tyr et 5-ASA. Cela montre bien que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption.

L'objectif de notre étude a été d'examiner la réactivité du chlore sous forme d'hypochlorite de sodium vis-à-vis d'eau enrichie par la matière organique. La présence de matière organique dans ces eaux peut entraîner une production substantielle de composés organochlorés souvent toxiques sous des conditions (dose de chlore, temps de contact, pH). Cette étude avait pour objectif de mettre en évidence l'incidence de la phase de chloration en amont de la coagulation-floculation d'eau chargée en matières organiques.

# *CHAPITRE V*

*EFFET DU COUPLAGE*

*COAGULATION-FLOCCULATION*

*/ADSORPTION/CHLORATION*

*SUR L'ÉLIMINATION DES*

*COMPOSÉS ORGANIQUES*

*EN EAU DE BARRAGE*

*ET EAU DE MER*

## **EFFET DU COUPLAGE COAGULATION-FLOCCULATION /ADSORPTION/CHLORATION SUR L'ÉLIMINATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN EAU DE BARRAGE ET EAU DE MER**

### **V.1 Introduction**

L'objectif de ce chapitre est de tester les performances du sulfate d'aluminium (SA), des charbons actifs des pelures de petits pois CAPPP et des pelures de fèves CAPF, du charbon actif commercial (CAC) et du chlore ( $\text{Cl}_2$ ) sur l'élimination des composés organiques dans les deux milieux de dilution, l'eau du barrage et l'eau de mer.

Nous observons, dans un premier temps, l'effet du sulfate d'aluminium et de la nature du milieu de dilution sur le rendement d'élimination du tryptophane (Try), de la L-tyrosine (Tyr) et de l'acide 5-Amino salicylique (5-ASA) en fonction de la concentration initiale des composés organiques et de la dose du coagulant. Les solutions (Try, Tyr, 5-ASA) sont soumises à l'essai de coagulation seule dans les différents milieux de dilution pour obtenir la dose optimale de sulfate d'aluminium (DOSA) pour chaque eau.

Dans une seconde partie, nous ajoutons le charbon actif (CAC, CAPPP, CAPF) avec le sulfate d'aluminium pour améliorer le rendement d'élimination des composés organiques. Dans cette partie du travail, nous nous intéressons à examiner le phénomène de l'adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des déchets agricoles.

La dernière partie concerne l'élimination presque complète des composés organiques et des éléments résultant de leur décomposition par l'utilisation du couplage des procédés coagulation/adsorption/chloration. Les eaux de surface contiennent des matières organiques ou minérales provenant soit de la vie végétale et animale, soit de la chimie de synthèse organique ou minérale. Le but de l'ajout du chlore à l'eau potable est de réduire le risque de transmission des maladies d'origine hydrique.

### **V.2 Élimination par le sulfate d'aluminium seul**

Afin d'évaluer le pouvoir de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium sur l'élimination des composés Try, Tyr et 5-ASA et de confirmer les conditions que nous allons adoptées en particulier dans l'étape de la floculation, notre attention portera sur cinq importants paramètres, à savoir le temps et la vitesse d'agitation, la dose du sulfate aluminium, la concentration des composés et la nature du milieu de dilution. L'objectif ici est de favoriser la mise en contact des particules contiguës et d'éviter de briser les floccs formés.

Les conditions d'expérimentation sont les suivantes :

- $T = 19 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ;
- $V_{\text{agit}} = 200 \text{ rpm}$  pendant 3min ;
- $V_{\text{agit}} = 60 \text{ rpm}$  pendant 30 min ;
- Décantation de 1h pour l'eau de barrage et de 2h pour l'eau de mer ;
- $\text{pH}_{\text{EB}} = 7.45$  ;
- $\text{pH}_{\text{EM}} = 9.75$  ;

Les figures V.1-V.3 montrent que le rendement d'élimination des composés organiques varie considérablement avec la concentration initiale des composés et de la dose du coagulant pour les deux types d'eau. Les résultats obtenus indiquent que la dose du sulfate d'aluminium et le milieu de dilution sont des paramètres déterminants quant à l'élimination de la matière organique des eaux lors du processus de clarification.

L'eau de barrage et l'eau de mer possèdent le même comportement par rapport à la coagulation en passant par deux phases :

- une première phase où le rendement augmente jusqu'à une valeur correspondant à l'optimum de l'élimination des composés organiques ;
- une deuxième phase pendant laquelle le rendement d'élimination se stabilise même en présence d'un excès de coagulant.

Nous remarquons que les deux milieux de dilution présentent des rendements d'élimination assez faibles en raison de la présence d'autres composés et polluants réagissant avec le sulfate d'aluminium, réduisant ainsi l'efficacité d'élimination, d'où l'importance de la composition du milieu de dilution dans le procédé de coagulation.

En raison de la salinité de l'eau de mer, le rendement d'élimination en eau de barrage est supérieur à celui de l'eau de mer, pour les composés Try et 5-ASA. Le contraire est observé pour le composé Tyr. Les résultats obtenus montrent que les éléments dans l'eau pouvaient notablement influencer le processus de coagulation-floculation. Comparés aux résultats des essais en eau distillée, il est montré que la composition des eaux pouvait avoir un effet promoteur ou inhibiteur sur le rendement d'élimination des composés organiques.

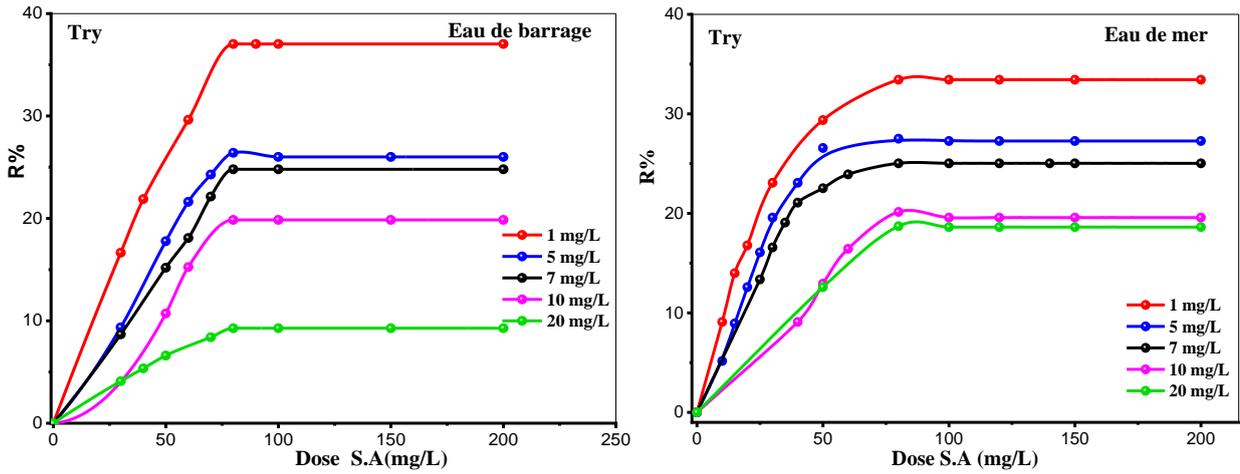


Figure V.1 : Influence de la dose de coagulant sur le rendement d'élimination de Try

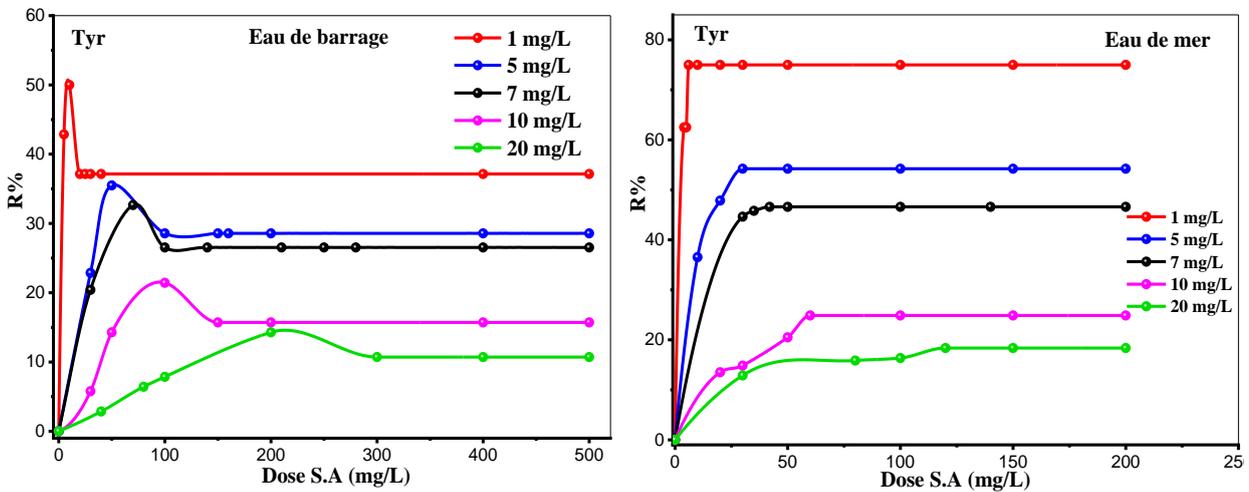


Figure V.2 : Influence de la dose de coagulant sur le rendement d'élimination de Tyr

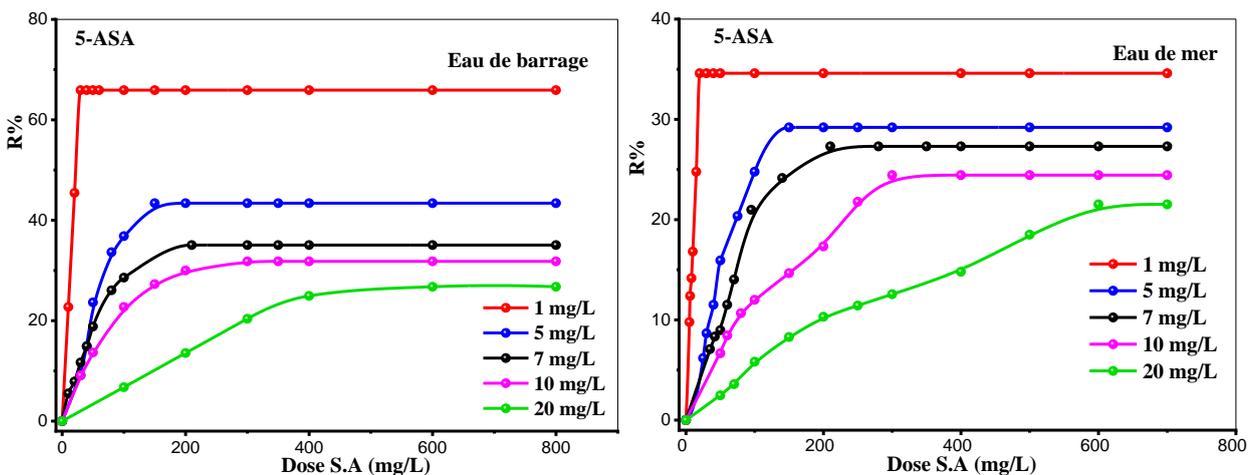


Figure V.3 : Influence de la dose de coagulant sur le rendement d'élimination de 5-ASA

D'après les tableaux V.1 et V.2, la dose de coagulant optimale est la même (80mg/L) pour toutes les concentrations du composé organique tryptophane dans les deux eaux de barrage et

de mer. Cela indique que la formule chimique du tryptophane n'est pas affectée lors de la dissolution dans l'eau (eau distillée, eau de barrage, eau de mer).

La dose optimale du sulfate d'aluminium  $DSAO_e$  est corrélée avec la concentration initiale des composés de la L-tyrosine ou de l'acide 5-Amino salicylique par l'équation (II.6) définie par :

$$DSAO_e = C_e \cdot DSAOC_1$$

Les résultats des tableaux V.1 et V.2 montrent que l'augmentation de la concentration conduit à la diminution des rendements d'élimination des composés organiques testés. Les meilleurs rendements sont obtenus pour les faibles concentrations (1-5 mg/L) avec des rendements de (37-26.4% ; 50-35.4% ; 65.9-43.4%) pour l'eau de barrage et de (33.4-27.5% ; 75-54.2% ; 34.6-29.2%) pour l'eau de mer. L'utilisation des concentrations plus élevées (7-10-20 mg/L) donnent des rendements plus faibles pour les trois composés organiques testés (Tyr, Try,5-ASA). De là, nous concluons que le procédé de coagulation floculation seul n'est pas satisfaisant en termes de dépollution. Le processus de coagulation-floculation chimique consiste à éliminer les particules en suspension dans l'eau d'une taille moyenne de 5 à 200 nm (particules colloïdales), et dépend de plusieurs facteurs tels que la température, la force ionique, le pH, le type et la dose de la matière coagulante, la taille et le type de distribution, la concentration et les propriétés des matières organiques et des particules colloïdales en suspension [156].

**Tableau V.1** : Résultats optimaux des essais de coagulation-floculation dans l'eau de barrage

$C_0$ (mg/L)	pH initial	Try		Tyr		5-ASA	
		DOSA(mg/L)	R%	DOSA(mg/L)	R%	DOSA(mg/L)	R%
1	7,45	80	37	10	50	30	65,9
5			26,4	50	35,4	150	43,4
7			24,7	70	32,6	210	35,1
10			19,8	100	21,4	300	31,8
20			9,2	200	14,2	600	26,7

**Tableau V.2** : Résultats optimaux des essais de coagulation-floculation dans l'eau de mer

C <sub>0</sub> (mg/L)	pH initial	Try		Tyr		5-ASA	
		DOSA(mg/L)	R%	DOSA(mg/L)	R%	DOSA(mg/L)	R%
1	9,7	80	33,4	6	75	30	34,6
5			27,5	30	54,2	150	29,2
7			25	42	46,5	210	27,3
10			20,1	60	24,8	300	24,4
20			18,7	120	18,3	600	21,5

### V.3 Influence des paramètres réactionnels sur la stœchiométrie sulfate d'aluminium /composés organiques

Les résultats du tableau V.3 montrent que les valeurs de la dose optimale du coagulant varient avec le changement de la nature du milieu de dilution (eau de barrage, eau de mer) et la concentration des composés organiques. En augmentant les concentrations, les valeurs de la dose optimale du coagulant augmentent selon la loi stœchiométrique de l'équation III.6. La stœchiométrie dépend du type de coagulant, de la structure et de la composition des composés organiques, et du pH du milieu de dilution

Le composé organique tryptophane est une exception car la valeur optimale du coagulant reste invariable (égale à 80mg/L) par rapport au changement du milieu de dilution (eau de barrage, eau de mer) et de la concentration. Cela indique que le tryptophane est saturé en électrolytes, et sa composition est stable pendant sa solubilité dans l'eau de barrage ou dans l'eau de mer.

**Tableau V.3** : Relation entre la concentration initiale et la dose optimale de coagulant (loi stœchiométrique)

		Concentration (mg/L)	DOSA(mg/L)				
			1	5	7	10	20
Eau de barrage	Try	DOSA=80, constant	80				
	Tyr	DOSA=C <sub>0</sub> ×10	10	50	70	100	200
	5-ASA	DOSA=C <sub>0</sub> ×30	30	150	210	300	600

Eau de mer	Try	DOSA=80, constant	80				
	Tyr	DOSA=C <sub>0</sub> ×6	6	30	42	60	120
	5-ASA	DOSA=C <sub>0</sub> ×30	30	150	210	300	600

## V.4 Essais de la coagulation-floculation/Adsorption

### V.4.1 Effet de la masse du charbon actif commercial en eau de barrage

Dans une chaîne de traitement des eaux pour la production d'une eau potable, l'utilisation du charbon actif qui présente de nombreux avantages tels que sa grande stabilité et son fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique, reste jusqu'à ce jour, la méthode la plus utilisée, la plus efficace et la plus économique pour la réduction des micropolluants organiques.

Dans les essais réalisés dans cette section, les paramètres d'expérimentation sont:  $T = 19^{\circ}\text{C} \pm 1$ ,  $V_{\text{agit}} = 200$  rpm pendant 3min,  $V_{\text{agit}} = 60$  rpm pendant 30 min,  $\text{pH} = 7.45$  et décantation de 1h.

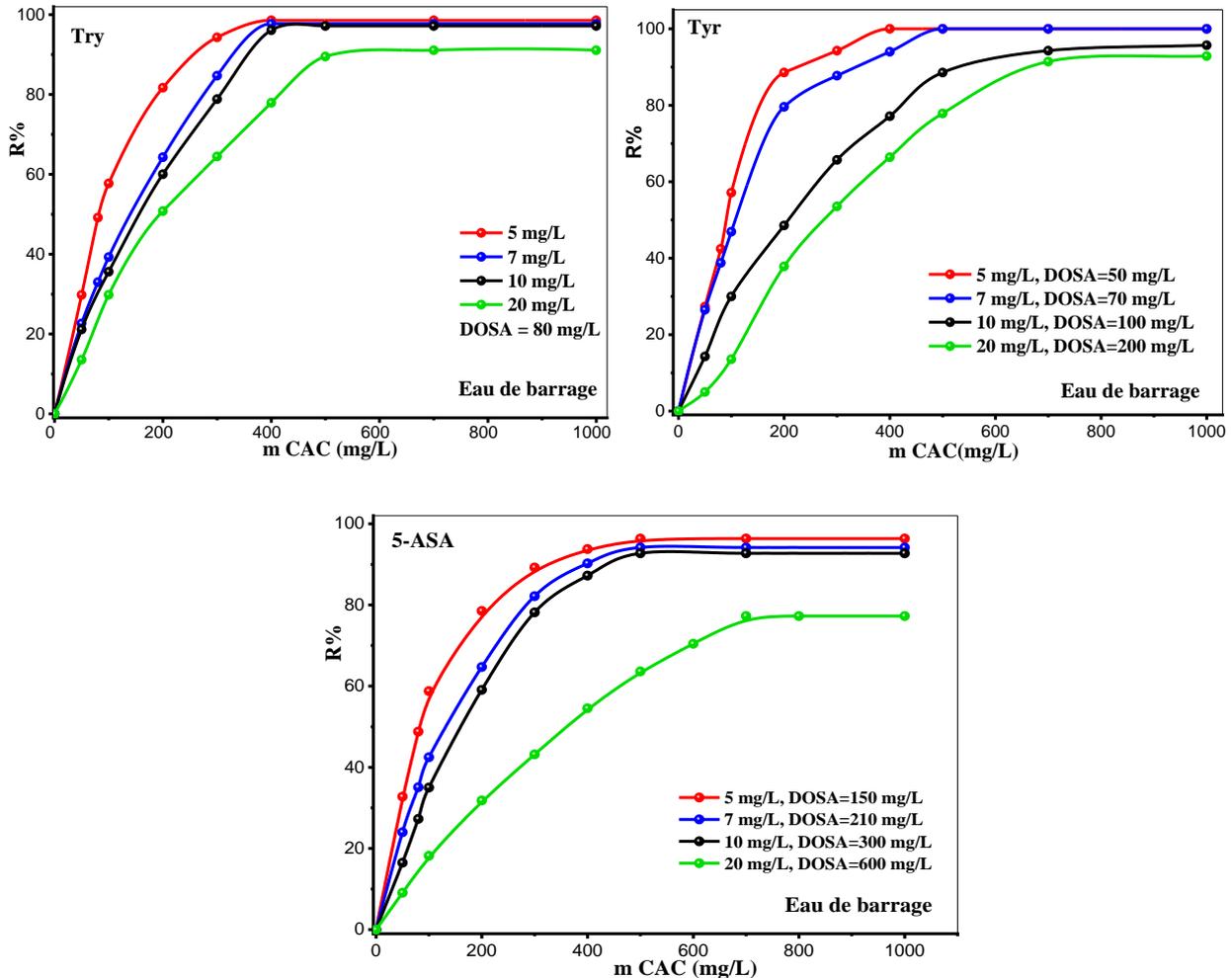
On peut observer d'après la figure V.4 que les rendements d'élimination de Try, Tyr et 5-ASA subissent des variations importantes lorsque les masses de charbon actif augmentent. De plus, ils atteignent des valeurs maximales de 98.5%, 99.5 % et 96.3% respectivement pour le Try, la Tyr et le 5-ASA à la concentration de 5 mg/L. Nous remarquons que l'ajout du charbon actif commercial à la coagulation améliore l'élimination de la matière organique en eau de barrage.

Avec des doses optimales de sulfate aluminium de 80,  $10C_0$  et  $30C_0$  respectivement pour le Try, la Tyr et le 5-ASA, on constate à travers les résultats obtenus que le rendement d'élimination pour les trois composés augmente avec l'augmentation de la masse du CAC et diminue avec l'augmentation de la concentration.

Ceci peut être expliqué par le fait qu'en augmentant la masse du CAC on augmente le nombre de sites actifs d'adsorption. C'est alors la disponibilité des sites d'adsorption qui permet l'augmentation du rendement d'adsorption. Ce qui indique que la masse d'adsorbant affecte largement l'efficacité de dépollution.

La capacité d'adsorption dépend de trois facteurs : la surface spécifique, la polarité et la porosité du matériau. Mais elle peut être influencée par d'autres facteurs tels que : le pH de l'eau, la température, la présence d'espèces compétitives, la masse de l'adsorbat, la distribution des diamètres des pores, la masse moléculaire de l'adsorbat, la solubilité de l'adsorbat, le point isoélectrique d'adsorbat et la nature des groupements fonctionnels.

Les procédés utilisant l'adsorption constituent souvent une technique de choix complémentaire à la filière de base de traitement des eaux dans une station de traitement des eaux, parce que l'adsorption s'avère efficace dans la rétention et l'élimination des composés organiques et minérales solubles dans l'eau sans être modifié [157]. Les composés organiques (Try, Tyr, 5-ASA) sont facilement absorbés par le charbon actif (CAC) et coagulés dans l'eau de barrage malgré la présence d'autres polluants.



**Figure V.4 :** Effet de la masse du charbon actif commercial sur le rendement d'élimination des composés organiques en eau de barrage

#### V.4.2 Effet de la masse des charbons actifs préparés à partir des pelures de fève (CAPF) et de petits pois (CAPPP) en eau de barrage

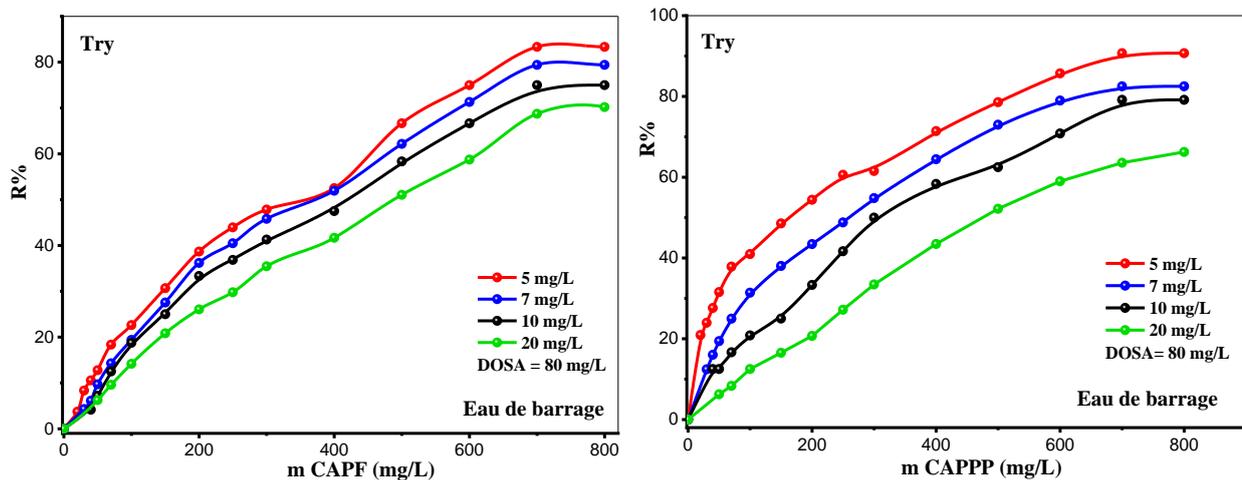
L'emploi de supports adsorbants (CAPF) et (CAPPP) dans le domaine de traitement des eaux nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption du matériau utilisé.

Dans les essais réalisés dans cette section, les paramètres d'expérimentation sont:  $T = 19^{\circ}\text{C} \pm 1$ ,  $V_{\text{agit}} = 200$  rpm pendant 3min,  $V_{\text{agit}} = 60$  rpm pendant 30 min,  $\text{pH} = 7.45$  et une décantation de 1h.

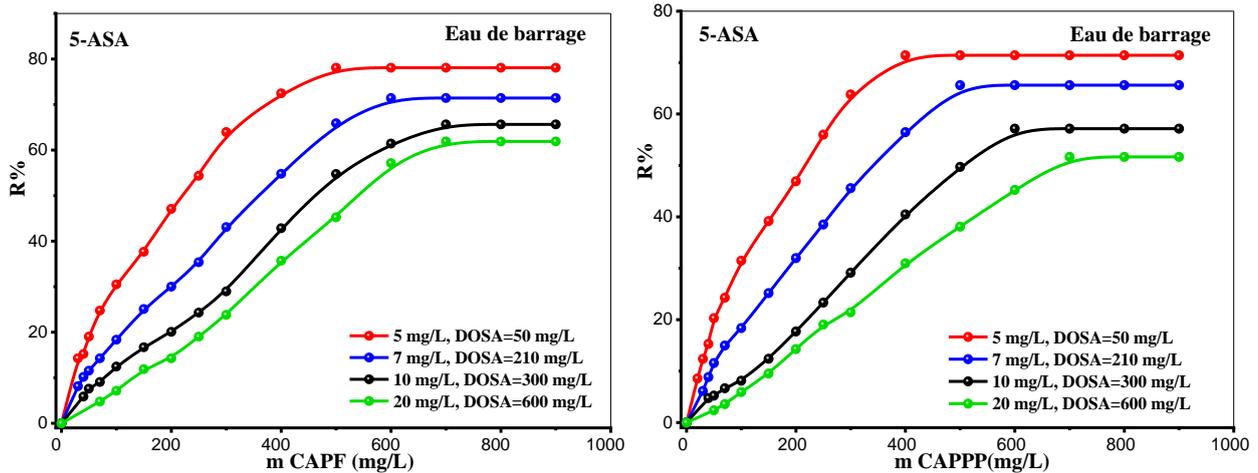
L'étude réalisée avec l'eau de barrage en fonction de la concentration initiale et la dose optimale de coagulant DOSA présentée dans les figures V.5 et V.6 montre que les rendements d'élimination des deux composés obtenus par coagulation/adsorption sont les meilleurs comparés à la coagulation seule. Le pourcentage d'élimination des deux composés organiques augmente avec la masse de l'adsorbant car la surface spécifique et le nombre de sites disponibles augmentent aussi, favorisant ainsi l'augmentation de la quantité de composés éliminés.

Concernant les charbons actifs préparés à partir des déchets de l'agriculture par activation avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , nous constatons une importante amélioration des surfaces ( $S_{\text{BET}} = 760$  et  $735$   $\text{m}^2/\text{g}$  respectivement pour CAPF et CAPPP). Ceci montre d'une manière claire que les processus d'activation et de modification des matériaux bruts ont été parfaitement réalisés.

Il est à signaler que la combinaison de la coagulation et l'adsorption entraîne une élimination cumulative du carbone organique dissous à chaque étape du processus et la séquence de dosage du coagulant et du charbon actif en poudre. Cela a peu d'effet sur l'élimination des micropolluants organiques [158].



**Figure V.5 :** Effet de la masse des charbons actifs (CAPF) et (CAPPP) sur le rendement d'élimination du composé organique Try en eau de barrage



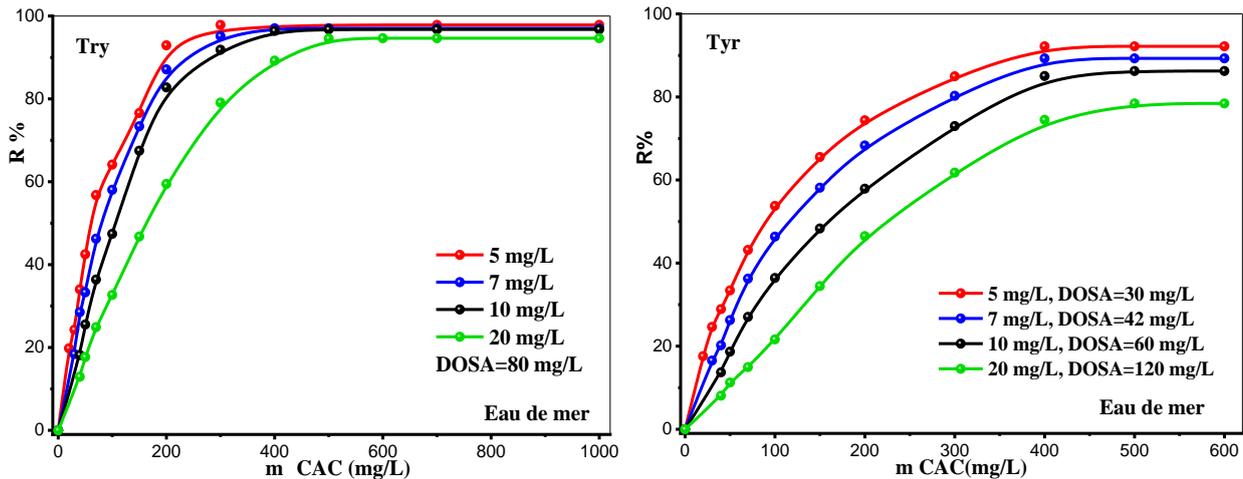
**Figure V.6 :** Effet de la masse des charbons actifs (CAPF) et (CAPPP) sur le rendement d'élimination du composé organique 5-ASA en eau de barrage

#### V.4.3 Effet de la masse du charbon actif commercial en eau de mer

Dans ce cas les tests ont été réalisés sous les conditions :  $T = 19 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ ,  $V_{\text{agit}} = 200 \text{ rpm}$  pendant 3min,  $V_{\text{agit}} = 60 \text{ rpm}$  pendant 30 min,  $\text{pH} = 9.7$ , une décantation de 2h.

Par comparaison avec la figure V.4, la figure V.7 montre que le milieu de dilution affecte légèrement le rendement d'élimination de la L-tyrosine en raison de la présence d'autres polluants dans l'eau de mer, ce qui entraîne une compétition entre ces polluants et les molécules de la L-tyrosine pour capter un site d'adsorption. Sans oublier l'effet de la salinité de l'eau de mer qui affecte également le rendement d'élimination de la L-tyrosine (l'adsorption de la L-tyrosine sur le charbon actif commercial est meilleure en milieu acide  $\text{pH}=5.5$ ). Le  $\text{pH}$  de l'eau de mer ( $\text{pH}=9.7$ ) est approprié pour améliorer le rendement d'élimination du tryptophane, cela indique que le milieu de dilution a un effet sur le rendement d'élimination en raison du changement de la charge de surface de l'adsorbant. L'adsorption du tryptophane en charbon actif commercial est meilleure en milieu basique  $\text{pH}=9$ .

A travers les résultats des figures V.4 et V.7, on peut comparer l'influence du milieu de dilution sur le rendement d'élimination du tryptophane et de la L-tyrosine. Le  $\text{pH}$  de l'eau de mer et de l'eau de barrage contribue à améliorer le rendement d'élimination, sachant que le milieu idéal pour l'élimination du tryptophane est le milieu basique. Quant à la L-tyrosine, elle est quelque peu affectée par le  $\text{pH}$  de l'eau de mer, car le  $\text{pH}$  optimal pour son élimination est de 5.5 (milieu acide). Ceci s'explique par le fait que lorsque le  $\text{pH}$  de l'eau de barrage et de l'eau de mer (7.75 ; 9.7) est supérieur au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , la surface du charbon actif commercial est chargée négativement et les molécules des composés organiques cationiques (Try, Tyr) en solution sont chargées positivement.



**Figure V.7:** Effet de la masse du charbon actif commercial (CAC) sur le rendement d'élimination des composés organiques en eau de mer

#### V.4.4 Effet de la masse des charbons actifs (CAPF, CAPPP) en eau de mer

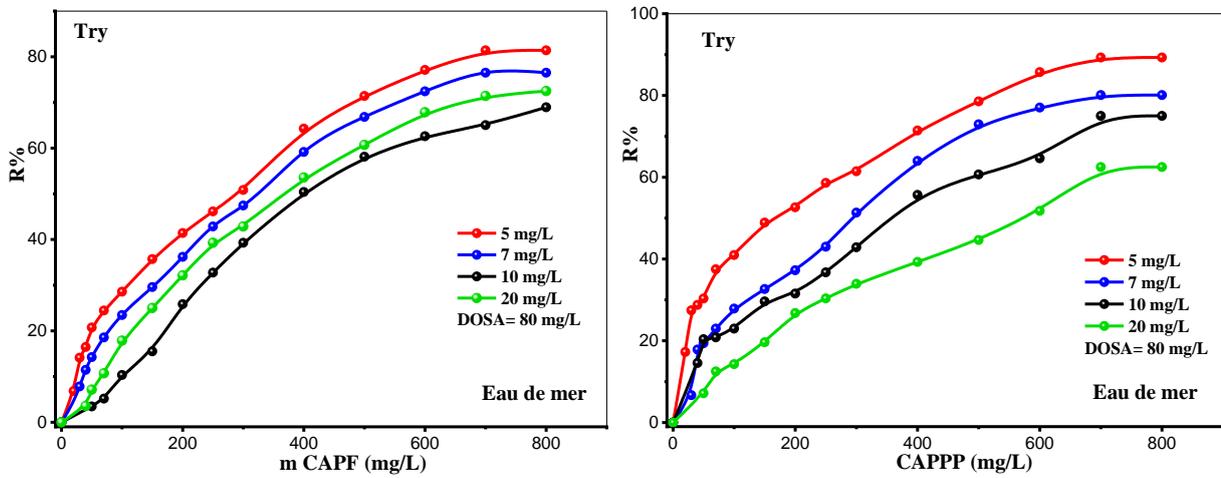
Les paramètres d'expérimentation adoptés dans les essais sont:  $T = 19 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$ ,  $V_{\text{agit}} = 200$  rpm pendant 3min,  $V_{\text{agit}} = 60$  rpm pendant 30 min,  $\text{pH} = 9.7$ , une décantation de 2 heures.

La teneur en sel dissous dans l'eau de mer est très importante, du fait de la forte concentration de sodium ( $\text{Na}^+$ , 10125 mg/L) et du chlore ( $\text{Cl}^-$ , 18234.6 mg/L), ce qui conduit à une élévation du pH qui affecte la surface de l'adsorbant et la charge de l'adsorbé. Pour mettre en évidence l'influence de la masse de l'adsorbant (CAPF, CAPPP) sur le rendement d'adsorption des composés organiques (Try, Tyr et 5-ASA), des expériences ont été réalisées avec des doses optimales de coagulant et des différentes masses d'adsorbant en eau de mer.

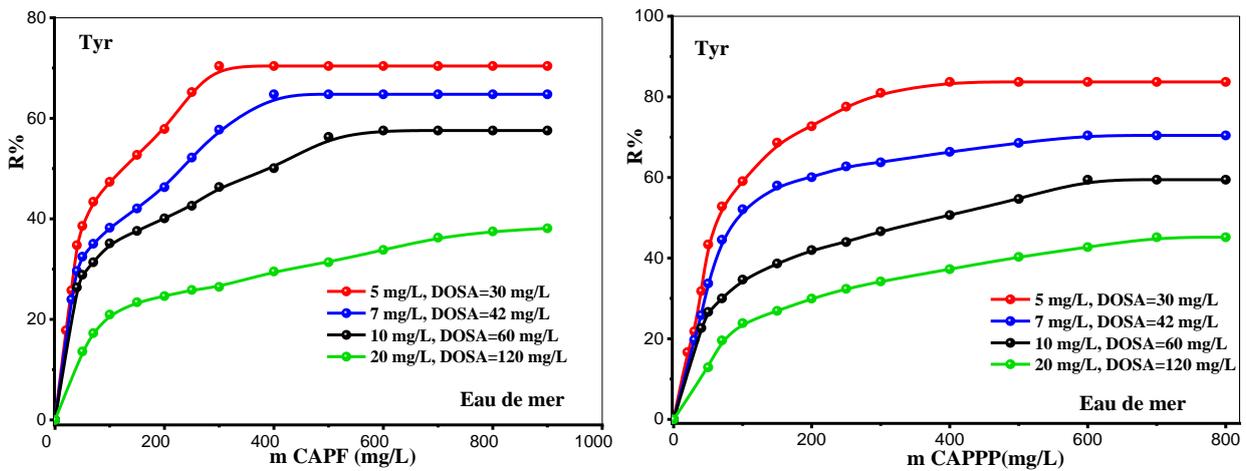
Les figures V.8-V.10 montrent un effet remarquable du milieu de dilution (salinité et  $\text{pH}=9.7$ ) en fonction de la masse de l'adsorbant et des doses optimales de coagulant sur le rendement l'élimination du tryptophane, de la L-tyrosine et de l'acide 5-Amino salicylique.

L'augmentation de la masse du charbon actif de 20 à 1000 mg/L entraîne une augmentation de la quantité adsorbée des composés organiques, et l'effet de la dose optimale de coagulant peut provoquer une agglomération des adsorbés dans la solution (taille croissante des molécules). Contrairement à l'eau distillée, les molécules des composés organiques ne peuvent pas accéder facilement aux sites d'adsorption dans la solution de l'eau de barrage (figure V.5- V.6) et dans l'eau de mer (figure V.8 et V.10) en raison de la présence de ces composés et d'autres polluants dans l'eau de barrage et l'eau de mer à différentes concentrations, ce qui crée une compétition entre les molécules des composés organiques et les molécules des polluants existant dans les deux milieux de dilution pour capter un site

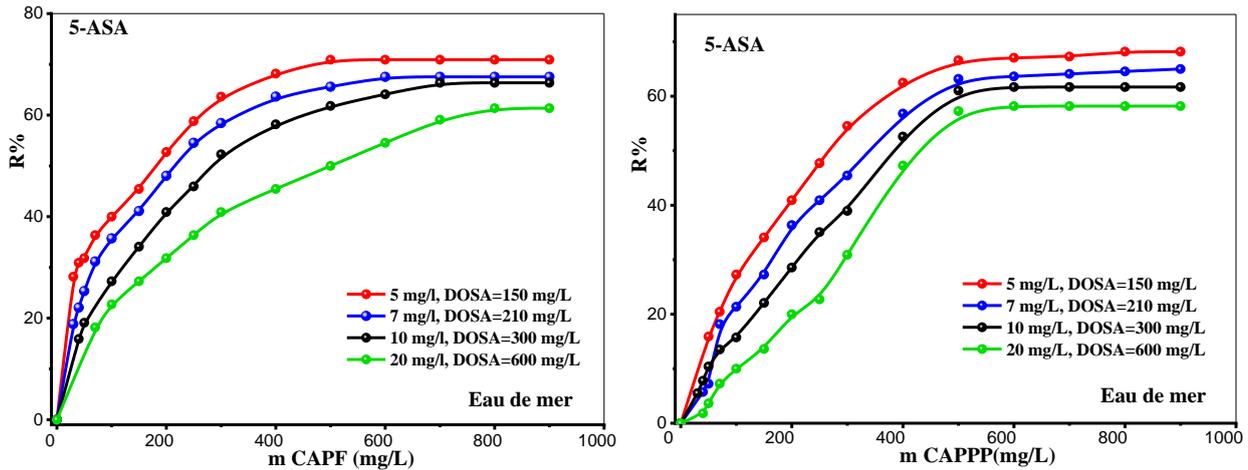
d'adsorption, conduisant à une diminution du rendement d'élimination des trois composés organiques.



**Figure V.8:** Effet de la masse des charbons actifs (CAPF) et (CAPPP) sur le rendement d'élimination du composé organique Try en eau de mer



**Figure V.9:** Effet de la masse des charbons actifs (CAPF) et (CAPPP) sur le rendement d'élimination du composé organique Tyr en eau de mer



**Figure V.10:** Effet de la masse des charbons actifs (CAPF) et (CAPPP) sur le rendement d'élimination du composé organique 5-ASA en eau de mer

## V.5 Etude comparative de la position de l'injection du chlore dans la chaîne de traitement sur l'élimination des composés organiques en eau de barrage

### V.5.1 Résultats de la coagulation-floculation/post-chloration

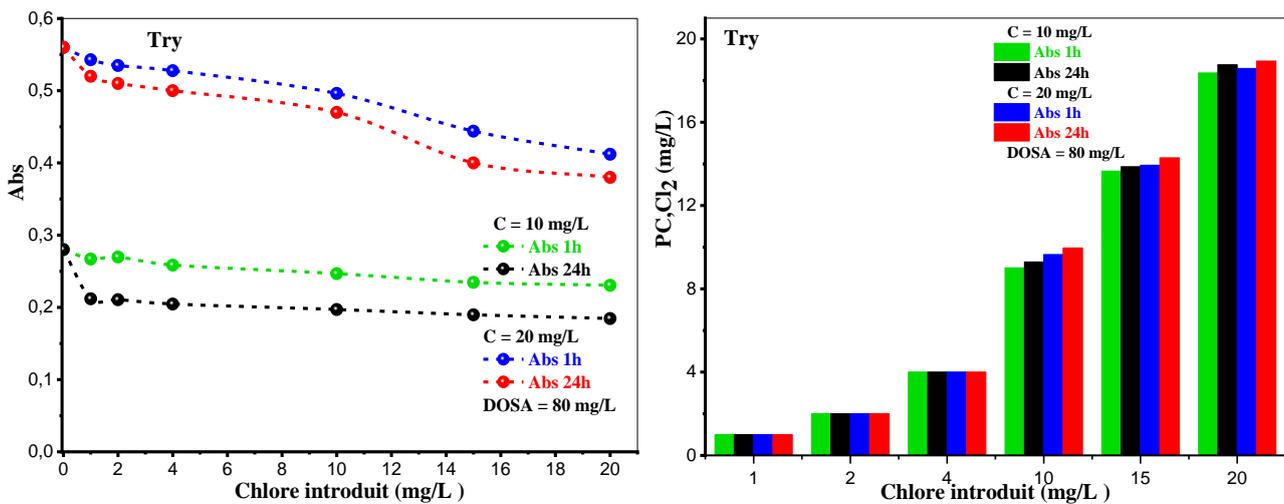
Le potentiel de consommation de chlore est la capacité maximale de la réactivité des eaux vis-à-vis du chlore. Pour cela, nous avons suivi l'évolution du chlore consommé en fonction de la variation des doses du chlore introduit à des eaux de surface enrichies par des teneurs en matière organique. Les composés organiques, en particulier la matière organique naturelle dissoute en eau de barrage, peuvent difficilement être éliminés complètement par le processus de coagulation seul. L'ajout de chlore réduit l'apparition des odeurs et des bactéries et affaiblit la croissance des algues dans les systèmes de distribution d'eau. Les essais ont été réalisés dans l'eau de barrage à  $\text{pH} = 7.45$  avec un temps de contact variant de 1 heure à 24 heures et une température  $T = 19^\circ\text{C} \pm 1$ .

Les résultats illustrés dans les figures V.11-V.13 indiquent que le potentiel de consommation du chlore par les matières organiques testés est très élevé. Pour 20 mg/L de chlore introduit et un temps de contact de 1-24 h, les valeurs enregistrées sont 18.5-19 mg/L pour le Try, 16.5-18.3 mg/L pour la Tyr et 18.8-18.6 mg/L pour le 5-ASA.

La forte demande en chlore par l'eau du barrage peut être justifiée par sa forte composition en matières organiques qui peuvent réagir avec le chlore et forment des produits organochlorés, qui ne peuvent pas être éliminés par la coagulation seule.

Par ailleurs, les valeurs de l'absorbance indiquent que les composés organiques (tryptophane, L-tyrosine et acide 5-Amino salicylique) n'ont pas été complètement éliminés par la quantité de chlore injectée entre les deux périodes de temps 1-24h pour les concentrations (10-20 mg/L). Cela peut être justifié par la consommation de chlore par d'autres matières organiques et autres polluants présents dans l'eau du barrage. Il est connu que la plupart des déchets ménagers et industriels contiennent de nombreux composés non biodégradables, hydrophobes et polaires, en particulier les phénols, les colorants, la lignine, les acides gras à longue chaîne, les acides résineux et les composés aromatiques....

Plusieurs facteurs peuvent influencer la chloration tels que le temps de réaction, le dosage de chlore, le pH, les espèces d'algues présentes dans l'eau, la composition biochimique et les produits résultant de la réaction du chlore et de la matière organique. Ceci engendre la formation de sous-produits de désinfection (SPD). Les rendements spécifiques des SPD et la distribution des espèces des SPD ont été largement étudiés car ils ont un effet sur l'eau potable [159, 160].



**Figure V.11:** Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Try par coagulation-floculation/post-chloration en eau de barrage

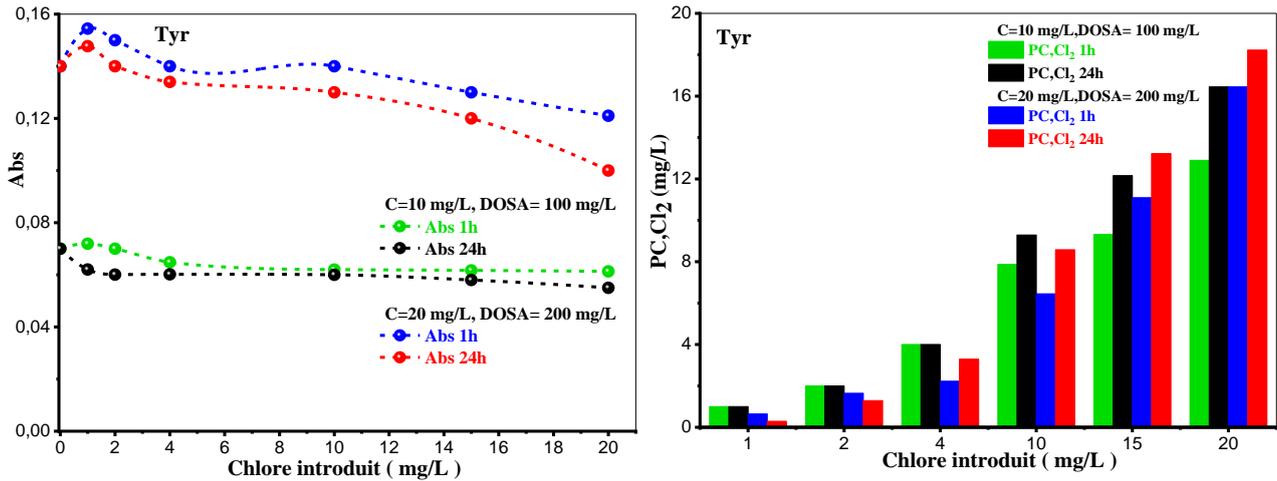


Figure V.12: Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Tyr par coagulation-floculation/post-chloration en eau de barrage

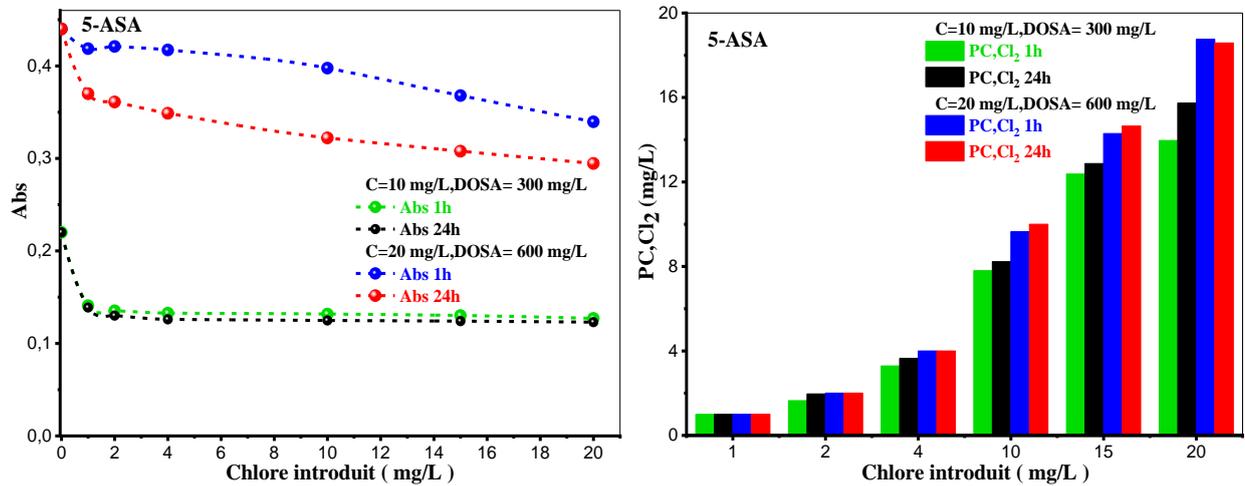


Figure V.13: Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé 5-ASA par coagulation-floculation/post-chloration en eau de barrage

### V.5.2 Résultats de la pré-chloration/coagulation-floculation

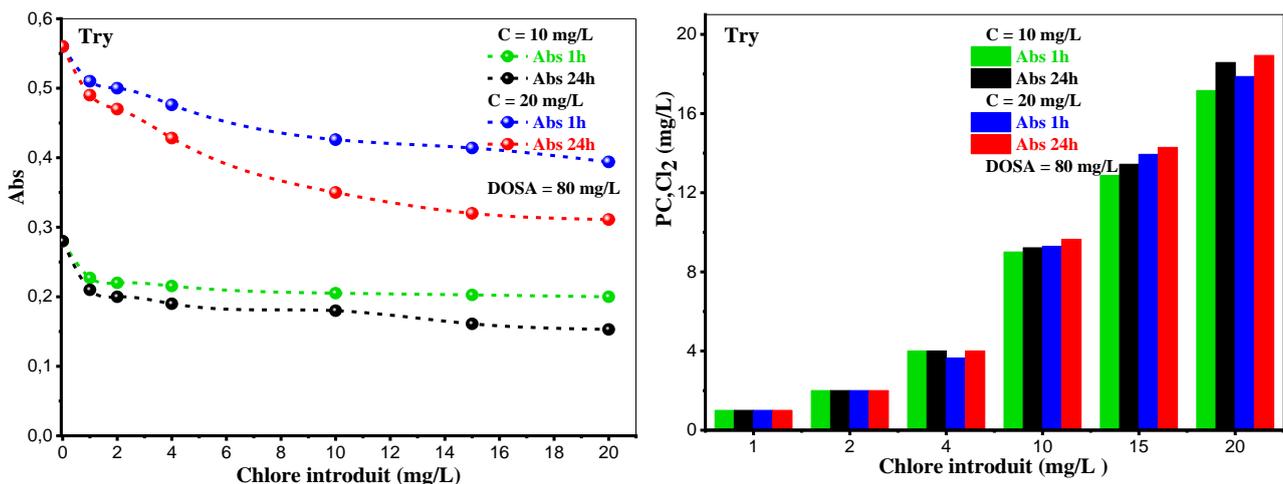
La pré-oxydation a été l'un des principaux moyens pour l'amélioration du processus de coagulation dans les stations d'épuration des eaux. Elle est généralement utilisée pour détruire le revêtement organique fixé à la surface des particules [161]. De plus, elle est utilisée pour contrôler les goûts et les odeurs, la croissance des algues et l'oxydation du fer et du manganèse.

Les figures V.14-V.16 représentent l'évolution de l'absorbance et du potentiel de chlore consommé des composés organiques (Try, Tyr et 5-ASA) en couplage des procédés de traitement pré-chloration /coagulation-floculation dans l'eau de barrage à pH=7.45. Les tests ont été effectués à T = 19°C ± 1 pour un temps de contact de 1-24 h.

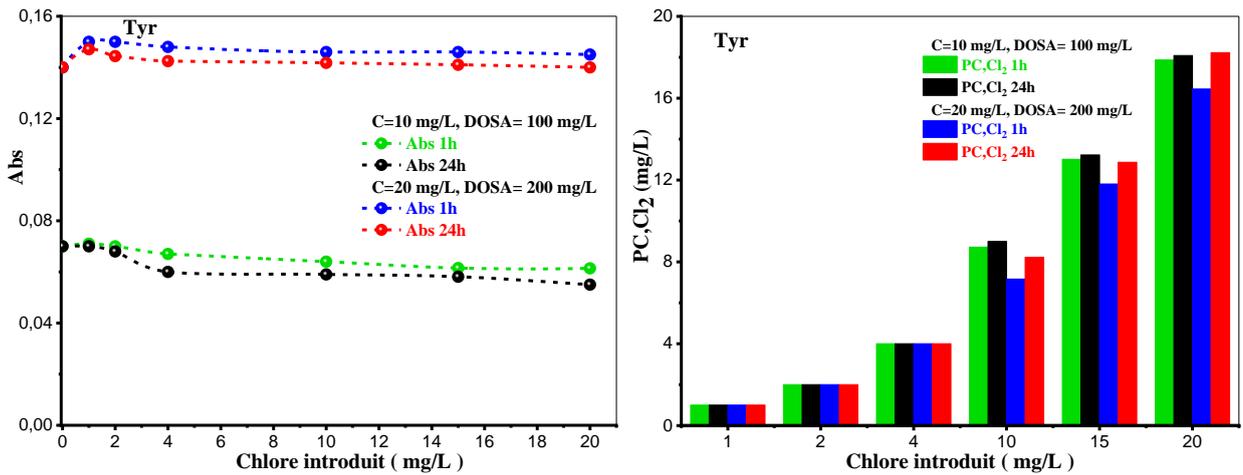
L'examen des résultats obtenus prouve qu'après 1-24 heures de réaction de pré-chloration-coagulation, le chlore injecté est consommé presque totalement, conduisant à une augmentation du potentiel de consommation par les composés organiques pour une dose optimale de coagulant. Cette consommation est due principalement à la présence des divers polluants organiques dans l'eau de barrage. Cette réactivité est corrélable avec la nature des structures des composés organiques mis en réaction que l'on trouve dans l'eau de barrage et à la composition élémentaire pour ce milieu de dilution.

Le suivi de l'évolution de l'absorbance en U.V en fonction du chlore introduit pour des temps de contact de 1-24 heures, tel qu'il apparaît sur les figures V.14 et V.16 montre que l'augmentation des doses du chlore diminue considérablement l'absorbance des composés organiques pour la concentration de 20 mg/L. Cela indique que la concentration des composés organiques est réduite avec l'injection de chlore. On note que les résultats obtenus après 24 h sont meilleurs que les résultats obtenus en 1h, donc le temps de contact (chlore-composé organique) influe sur la dégradation de la concentration des composés organiques (Try et 5-ASA).

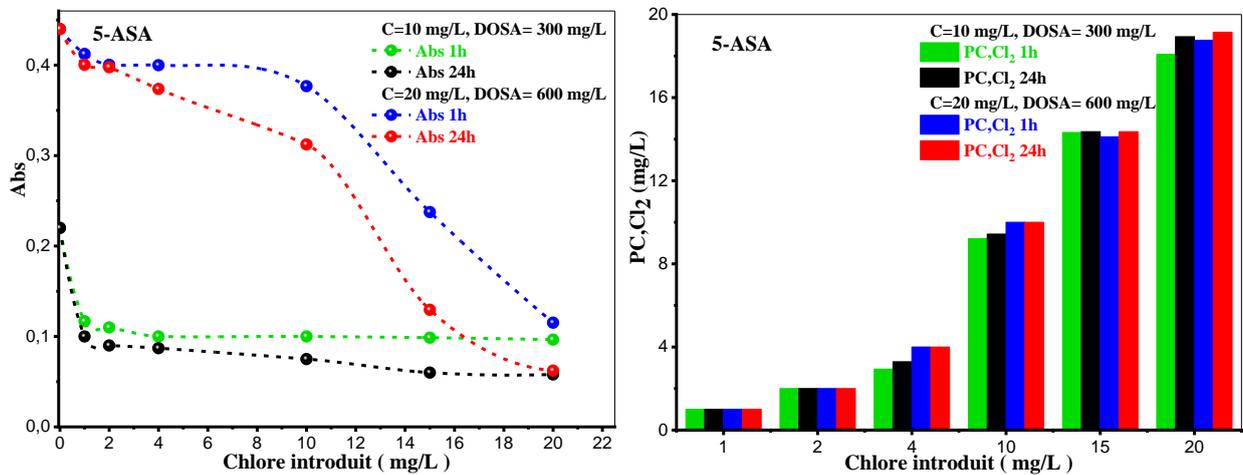
Concernant les résultats de la figure V.15, le suivi des valeurs d'absorbance entre les deux périodes 1-24h indique que le composé organique L-tyrosine n'est pas affecté par le chlore injecté sauf pour les doses (10-15-20 mg/L) qui influent légèrement sur l'élimination de la Tyr en raison de la présence d'autres polluants qui consomment du chlore et de l'impact de l'eau de barrage étudié (barrage de kherrata) sur la composition de la L-tyrosine.



**Figure V.14:** Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Try par pré-chloration /coagulation-floculation en eau de barrage



**Figure V.15:** Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Tyr par pré-chloration /coagulation-floculation en eau de barrage



**Figure V.16:** Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé 5-ASA par pré-chloration /coagulation-floculation en eau de barrage

**V.5.3 Comparaison des résultats de coagulation-floculation/post-chloration et pré-chloration/coagulation-floculation en eau de barrage**

A travers les résultats obtenus par les procédés de post-chloration et de pré-chloration, on constate que ces étapes de traitement sont très efficaces en termes de réduction des concentrations en composés organiques, car l'effet du procédé de post-chloration se manifeste après l'étape de la coagulation, ce qui permet au chlore de détruire plus facilement les composés organiques, car la plupart des molécules des composés organiques sont déjà éliminées par le sulfate d'aluminium (la coagulation).

Nous avons pu constater que la pré-chloration s'avère néfaste pour l'abattement de la matière organique au cours de l'étape de coagulation-floculation car ce procédé (pré-

chloration) induit une diminution du rendement d'élimination de la matière organique suite à la formation de produits de la chloration difficilement éliminables par la floculation.

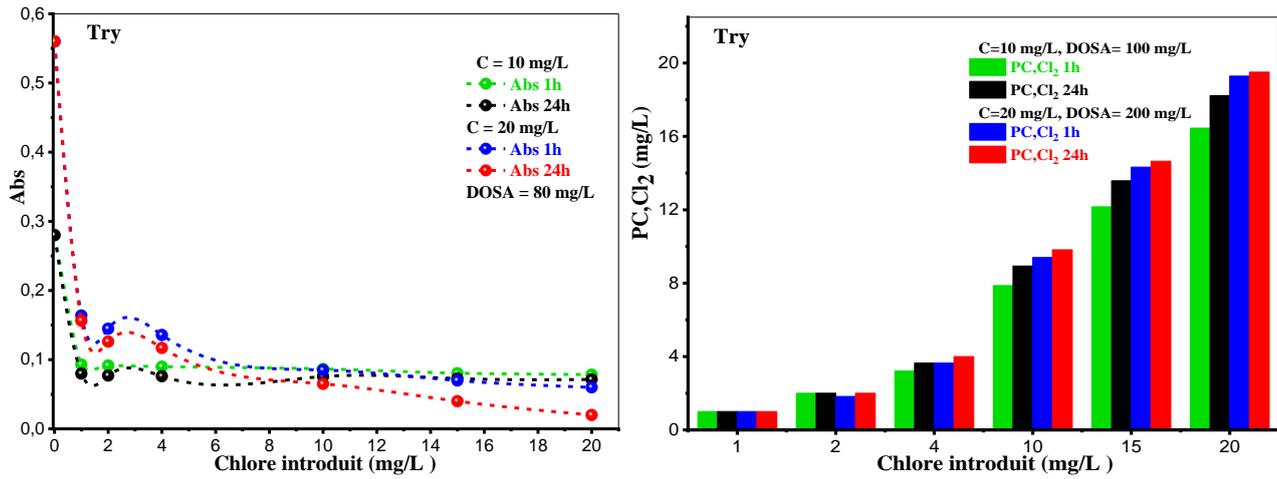
Dans la plupart des stations de traitement, la coagulation-floculation est précédée par une pré-chloration, dont le rôle est de détruire l'ammoniaque  $\text{NH}_4^+$  de l'eau, prévenir la formation des algues dans les ouvrages et effectuer une première désinfection.

## **V.6 Effet du couplage SA avec le charbon actif commercial (CAC) et le chlore sur l'élimination des composés organiques en eau de barrage**

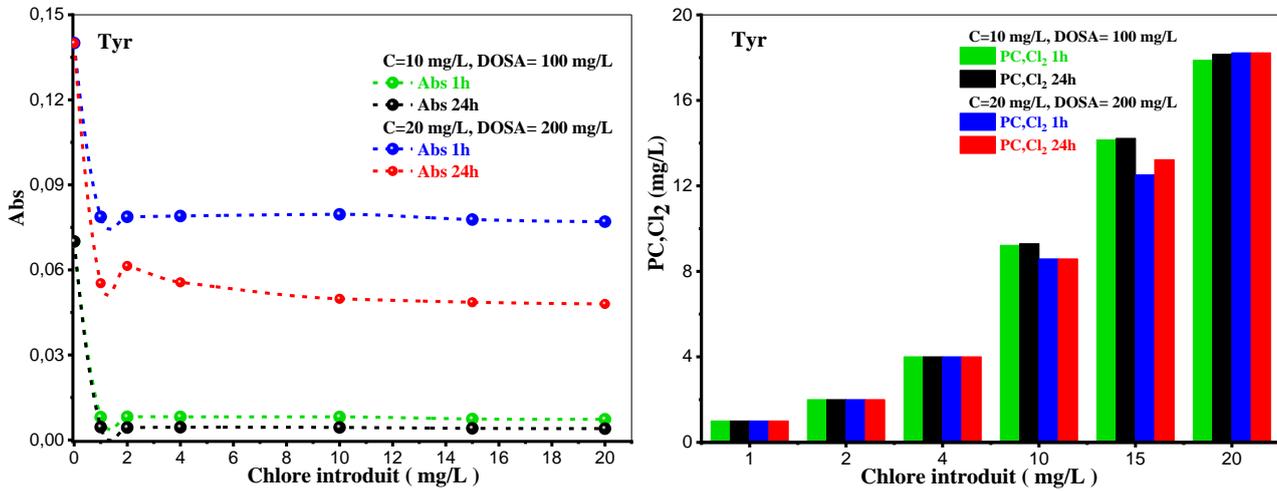
Afin d'examiner l'influence de la dose optimale de sulfate d'aluminium (DOSA) et la masse optimale du charbon actif commercial (CAC) sur la réactivité du tryptophane, de la L-tyrosine et de l'acide 5-Amino salicylique dans l'eau de barrage de kherrata ayant un pH de 7.45, nous avons utilisé des rapports de chlore introduit de 1 et 20 mg/l avec une concentration des composés organiques de 10 et 20 mg/L. Le temps de contact (chlore-composé organique) était de 1-24 h et la température  $T = 19^\circ\text{C} \pm 1$ .

À partir des figures V.17-V.19, nous pouvons observer globalement que l'absorbance des trois composés testés diminue au cours des deux périodes 1h à 24h avec l'augmentation de la dose de chlore introduit. Cela indique que les concentrations des composés organiques ont diminué dans la solution. Nous remarquons que le temps de contact de 24 heures réduit le taux d'absorbance en augmentant la quantité de la dose de chlore injectée jusqu'à ce que l'équivalence soit obtenue à la dose 4 mg/L pour la concentration 10 et à la dose 10 mg/L pour la concentration de 20 mg/L. Ceci qui indique que la concentration, le temps de contact, le milieu de dilution (eau de barrage) et la quantité de chlore injecté ont un grand effet sur le pourcentage d'élimination des trois composés organiques.

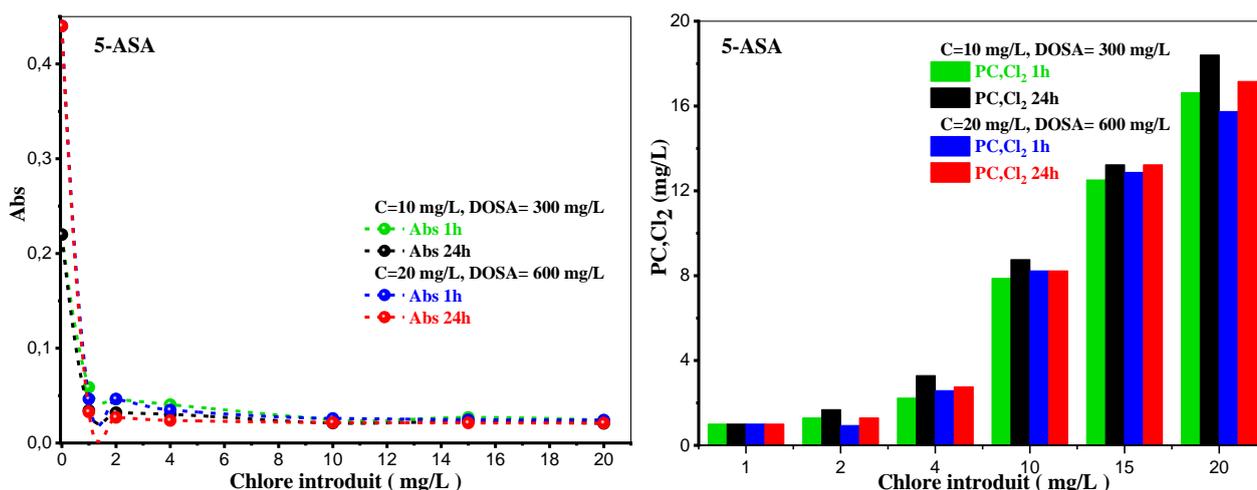
Les résultats obtenus soulignent que les composés organiques présentent une consommation importante en chlore. Cela indique que la concentration de ces composés a diminué en raison de la dose et de la masse optimale du coagulant et du charbon actif commercial ainsi que de l'effet de la chloration sur les propriétés et la composition des composés organiques étudiés.



**Figure V.17:** Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Try par coagulation/adsorption/chloration en eau de barrage pour  $m_{CAC}=300-400$  mg/L



**Figure V.18 :** Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé Tyr par coagulation/adsorption/chloration en eau de barrage pour  $m_{CAC}=300-500$  mg/L



**Figure V.19:** Absorbance (gauche) et potentiel de chlore consommé (droite) du composé 5-ASA par coagulation/adsorption/chloration en eau de barrage pour  $m_{CAC}=300-600$  mg/L

Le tableau V.4 montre l'influence de la dose de chlore injecté et le temps de contact (chlore-composé) sur la quantité de chlore consommée. L'injection de chlore conduit à une augmentation de la quantité de sa consommation pendant les deux périodes 1h et 24h. Les résultats indiquent que le temps de contact est très important et que le potentiel de consommation de  $Cl_2$  dépend fortement de la concentration des composés de sorte que la quantité de chlore consommée par les trois composés organiques après un contact de 24 heures est supérieure à la quantité consommée à moins d'une heure en raison des différents composés formés lors de la chloration et de la présence d'éléments promoteurs de la réaction.

**Tableau V.4 :** Potentiel de consommation de chlore injecté en fonction du temps de contact

Concentration (mg/L)	10		20	
Temps de contact (h)	1	24	1	24
Tryptophane	16,4	18,2	19,2	19,5
L-tyrosine	17,8	18,1	18,2	18,2
5-Amino salicylique acide	16,6	18,4	15,7	17,1

## V.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons couplé les procédés de clarification des eaux pour éliminer certains composés organiques comme le tryptophane, la L-tyrosine et l'acide 5-amino salicylique. Les échantillons traités sont issus de l'eau de barrage de kherrata (Ighil Emda) et l'eau de mer.

Le but de la coagulation est d'obtenir la dose optimale de sulfate d'aluminium. Le processus d'adsorption vise à obtenir la masse appropriée du charbon actif commercial en combinant les deux méthodes avec la chloration en eau de javel. Les résultats obtenus en termes de pourcentage d'élimination des composés organiques sont très satisfaisants.

La coagulation-floculation avec le sulfate d'aluminium seul reste une solution insuffisante pour l'élimination de la matière organique en eau de barrage et en eau de mer et il existe une dose optimale de coagulant au-delà de laquelle le rendement se stabilise.

Le rendement d'élimination du tryptophane, de la L-tyrosine et de l'acide 5-Amino salicylique en eau de barrage et en eau de mer dans les essais de combinaison sulfate d'aluminium /charbon actif (CAC, CAPP, CAPF) est le plus élevé comparé au rendement d'élimination avec le sulfate d'aluminium seul. La combinaison des deux procédés floculation-adsorption a ainsi permis d'améliorer notablement les rendements d'élimination des composés organiques.

La variation de l'absorbance et du potentiel de consommation du chlore en fonction du chlore introduit est importante pendant 1h et 24h pour l'élimination des composés organiques en eau de barrage et en eau de mer.

Les caractéristiques du milieu de dilution comme le pH, la nature et la quantité des éléments présents sont des paramètres très importants qui peuvent sensiblement affecter le rendement d'élimination des composés organiques.

*CONCLUSION*  
*GÉNÉRALE*

---

## CONCLUSION GENERALE

Cette étude vise à mettre en évidence les effets des procédés de traitement dans les milieux aqueux, au cours de l'élimination des trois matières organiques, le tryptophane, la L-tyrosine, et l'acide 5-Amino salicylique, par Coagulation-floculation/Adsorption /Chloration.

L'utilisation du procédé de coagulation-floculation a permis d'atteindre des rendements d'élimination maximaux pour une faible concentration de (1 mg/L), estimés à 61.6 % dans l'eau distillée, 65.9% dans l'eau de barrage et 75.3% dans l'eau de mer. Mais avec l'augmentation de la concentration (5-7 mg/L et 10-20 mg/L) le rendement d'élimination diminue considérablement dans les différents milieux de dilution étudiés.

L'agitation rapide (200 rpm) est entreprise dans les trois types d'eau afin d'accélérer le contact des composés organiques et du sulfate d'aluminium et d'agglomérer la majorité des molécules du mélange dans la solution. Cette phase se déroule en 3 minutes.

Pendant la phase de décélération à une vitesse lente (60 rpm), les particules du coagulant agglomèrent avec les molécules des composés du fait de la formation de liaisons entre les composés et le sulfate d'aluminium, ce qui conduit à la formation de composés de grandes tailles à l'échelle nanométrique. Il est à noter qu'à l'état initial, avant l'ajout du sulfate d'aluminium, les molécules des composés dans la solution sont en suspension. Cette phase dure 30 minutes.

Dans la dernière phase de décantation, dont la durée et la période sont variables, les tests sont réalisés en 1 heure dans l'eau distillée et l'eau de barrage, et jusqu'à 2 heures dans l'eau de mer. La différence qui existe entre la période de décantation dans les différents types d'eau peut être expliquée par la sévérité de la salinité dans l'eau de mer qui influe sur l'agglomération des particules de coagulant et des composés organiques.

Nous avons remarqué, d'après les résultats obtenus par le procédé la coagulation-floculation, dans les trois milieux de dilution, qu'il existe une relation entre la valeur optimale du coagulant et la concentration des composés organiques, à l'exception du tryptophane, où la valeur optimale du coagulant est constante, égale à 80 mg/L, et ne change pas en fonction de la concentration.

En analysant l'effet de la variation de la dose du sulfate d'aluminium avec la concentration de la L-tyrosine et de l'acide 5-Amino salicylique, on constate qu'en augmentant la concentration de ces composés, la valeur de la dose optimale du coagulant augmente. Ceci est dû au nombre de

molécules de composés organiques qui augmente avec la concentration, conduisant à un accroissement du nombre des molécules du coagulant.

Étude de l'effet de pH a montré qu'il a une influence importante sur le rendement d'élimination dans l'eau distillée avec l'utilisation du procédé de coagulation-floculation.

Le rendement d'élimination du tryptophane en coagulation-floculation seule est maximal dans le milieu basique à pH= 9. Lorsqu'on ajoute du charbon actif commercial, le rendement d'élimination maximal est également obtenu à pH=9. Les meilleurs rendements d'élimination sont obtenus à pH= 6 pour la L-tyrosine et à pH=5.5 pour l'acide 5-amino-salicylique en coagulation-floculation seule, alors qu'en ajoutant le charbon actif commercial le rendement d'élimination maximal est atteint à pH=5.5 pour les deux composés.

Les résultats obtenus en combinant la coagulation-floculation avec l'adsorption ont montré que cette étape est très efficace pour éliminer les composés organiques, que ce soit par l'utilisation du charbon actif commercial ou du charbon actif préparés à partir des résidus agricoles.

Les charbons actifs des pelures de petits pois (CAPF), des pelures de fève (CAPPP) et commercial (CAC) sont des adsorbants très appropriés pour le processus d'adsorption en raison de leurs surfaces spécifiques importantes (760,56 ; 735,27 et 721.03 m<sup>2</sup>/g respectivement) et du diamètre et du volume des pores pouvant contenir et adsorber des particules de grande taille. Les images (MEB) ont montré une porosité très élevée et distribuée sur toute la surface des particules des trois adsorbants.

Lorsque l'on compare les résultats de la combinaison de la coagulation-floculation avec l'adsorption, dans les trois milieux de dilution, nous concluons que le pourcentage du rendement d'élimination des composés organiques s'élève avec l'utilisation du charbon actif commercial par rapport au charbon actif des pelures des petits pois et des pelures de fève.

Il convient de noter que l'eau de barrage et l'eau de mer contiennent non seulement des composés organiques, mais aussi d'autres polluants inorganiques, des colorants, des composés médicaux, de composés pétrochimiques et autres, pouvant altérer les rendements d'élimination, d'où la différence entre les valeurs enregistrées dans les différentes eaux testées.

L'activation par l'acide phosphorique conduit à une augmentation de la surface spécifique et des sites actifs sur le charbon actif préparé. Le rendement d'élimination des polluants testés, dans les trois milieux de dilution, par le charbon actif commercial (CAC) est supérieur au rendement

d'élimination par les charbons actifs des pelures agricoles, bien que le (CAC) possède la surface spécifique la plus faible comparée aux deux autres adsorbants.

Le sulfate d'aluminium agglomère avec les composés organiques en générant des particules de taille plus grande que la taille initiale des molécules de ces composés. Dans ce cas, les diamètres des pores créent la différence en captant des grosses molécules. Cette différence entre les rendements d'élimination est due à la taille des pores puisque le diamètre des pores du (CAC) est supérieur au diamètre des pores du (CAPPP) et du (CAPF) (71,96 ; 58,42 ; 52,88 Å, respectivement). De cela, nous pouvons dire que la taille des pores impacte favorablement la capacité d'adsorption.

Nous avons observé que le rendement d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration en raison de la saturation des sites d'adsorption sur la surface des adsorbants. En effet l'augmentation de la concentration conduit à l'augmentation du nombre de molécules du polluant dans la solution pour la même masse de l'adsorbant, ce qui entraîne une compétition entre les molécules des composés organiques pour occuper les sites d'adsorption.

Les résultats obtenus en combinant le procédé de la coagulation-floculation avec la chloration ont montré l'importance de la quantité du chlore introduit.

Lorsque le chlore est introduit en pré-chloration/coagulation ou en post-chloration/coagulation, l'augmentation du potentiel de consommation du chlore conduit à une diminution de l'absorbance, c'est-à-dire à une diminution de la concentration des trois composés organiques en eau distillée ou en eau de barrage. La différence apparaît après 24h de décantation à la concentration 20 mg/L pour laquelle le potentiel de consommation du chlore est supérieur au cas où la concentration est égale à 10 mg/L.

L'amélioration du rendement d'élimination par le couplage des procédés de coagulation/adsorption/chloration s'est traduite par une diminution de l'absorbance et une augmentation du potentiel de consommation de chlore.

Au cours de ces procédés, nous avons remarqué qu'il n'y pas de différence claire entre les résultats du temps de décantation pour 1h et 24h. Cela indique que le charbon actif commercial adsorbe dans les premières heures les matériaux résultants de la réaction entre le chlore et les composés organiques présents dans les milieux aqueux.

*RÉFÉRENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES*

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] W. H. Organization, "Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th edn. incorporating the first addendum," *World Health Org (WHO), Geneva (Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO)*, 2017.
- [2] W. H. Organization, "UN-water global analysis and assessment of sanitation and drinking-water (GLAAS) 2014 report: investing in water and sanitation: increasing access, reducing inequalities," 2014.
- [3] Y. A. Mustafa, A. I. Alward, and M. Ebrahim, "Removal of oil from wastewater by advanced oxidation process/homogenous process," *J Eng*, vol. 19, no. 6, pp. 686-694, 2013.
- [4] S. Masu and E. Grecu, "Solutions in the coagulation of oil wastewater," 2016.
- [5] S. Kumar, B. Nandi, C. Guria, and A. Mandal, "Oil removal from produced water by ultrafiltration using polysulfone membrane," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 34, pp. 583-596, 2017.
- [6] X. Liu *et al.*, "Recent developments of doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts for the degradation of organic pollutants," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 51, no. 8, pp. 751-790, 2021.
- [7] P. d. L. Mesquita, C. R. Souza, N. T. G. Santos, and S. D. F. Rocha, "Fixed-bed study for bone char adsorptive removal of refractory organics from electro dialysis concentrate produced by petroleum refinery," *Environmental technology*, vol. 39, no. 12, pp. 1544-1556, 2018.
- [8] I. Bouaziz, M. Hamza, A. Sellami, R. Abdelhedi, A. Savall, and K. G. Serrano, "New hybrid process combining adsorption on sawdust and electrooxidation using a BDD anode for the treatment of dilute wastewater," *Separation and Purification Technology*, vol. 175, pp. 1-8, 2017.
- [9] A. G. Karunanayake *et al.*, "Rapid removal of salicylic acid, 4-nitroaniline, benzoic acid and phthalic acid from wastewater using magnetized fast pyrolysis biochar from waste Douglas fir," *Chemical Engineering Journal*, vol. 319, pp. 75-88, 2017.
- [10] V. Calisto, C. I. Ferreira, S. M. Santos, M. V. Gil, M. Otero, and V. I. Esteves, "Production of adsorbents by pyrolysis of paper mill sludge and application on the removal of citalopram from water," *Bioresource technology*, vol. 166, pp. 335-344, 2014.
- [11] P. K. Holt, G. W. Barton, and C. A. Mitchell, "The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology," *Chemosphere*, vol. 59, no. 3, pp. 355-367, 2005.
- [12] M. Khemis, G. Tanguy, J. Leclerc, G. Valentin, and F. Lapique, "Electrocoagulation for the treatment of oil suspensions: relation between the rates of electrode reactions and the efficiency of waste removal," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 83, no. 1, pp. 50-57, 2005.

- [13] S. ACHOUR, S. GUERGAZI, and N. HARRAT, "L'état des ressources en eau au Maghreb (Chapitre 14: Pollution organique des eaux de barrage de l'est algérien et effet de la chloration), 241-256, Ed," *GEB-Environnement-UNESCO, Maroc*, 2009.
- [14] J.-P. Croue, G. V. Korshin, and M. M. Benjamin, *Characterization of natural organic matter in drinking water*. American Water Works Association, 2000.
- [15] P. Le Cloirec, "Etudes des interactions soluté-charbon actif: modélisation de réacteurs biotiques et abiotiques," 1985.
- [16] O. Ferrandon and H. Bouabane, "Influence d'alcools aliphatiques sur l'adsorption d'acides aminés sur charbon actif," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, vol. 4, no. 12, pp. 879-883, 2001.
- [17] J.-P. Croué, D. Violleau, C. Bodaire, and B. Legube, "Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin," *Water science and technology*, vol. 40, no. 9, pp. 207-214, 1999.
- [18] Z. Domany, I. Galambos, G. Vatai, and E. Bekassy-Molnar, "Humic substances removal from drinking water by membrane filtration," *Desalination*, vol. 145, no. 1-3, pp. 333-337, 2002.
- [19] H. Humbert, H. Gallard, H. Suty, and J.-P. Croué, "Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC)," *Water Research*, vol. 42, no. 6-7, pp. 1635-1643, 2008.
- [20] M. Tardat-Henry and J. Beaudry, "Chimie des eaux, Edition le griffon d'argile," *INC, Canada*, 1984.
- [21] J. MALLEVIALE, E. SCHMITT, and A. BRUCHET, "Composés organiques azotés dans les eaux: inventaire et évolution dans différentes filières industrielles de production d'eau potable," *Journées Informations Eaux*, vol. 1, 1982.
- [22] B. Pavlov, A. Térentiev, and E. Authier, *Chimie organique*. Editions Mir, 1977.
- [23] P. Chaimbault, "Analyse d'acides aminés non dérivés par chromatographie en phase liquide avec le détecteur évaporatif à diffusion de la lumière et couplage avec la spectrométrie de masse," Université d'Orléans, 2000.
- [24] I. S.-L. Navizet, "Modélisation et analyse des propriétés mécaniques des protéines," *CHIMIE (Matière Condensée)*, 2004.
- [25] M. D. Galibert, "Biochimie Structurale : Des AA Aux Proteines.," 2008.
- [26] S. Guergazi, "Influence de la minéralisation sur l'action d'oxydants vis-à-vis de la matière organique des eaux naturelles," Université Mohamed Khider-Biskra, 2006.
- [27] F. Bouchemal and S. Achour, "Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre," *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, no. 6, 2007.
- [28] S. Ounoki, "Evolution d'acides aminés au cours de procédés physico-chimiques de traitement," Thèse de Doctorat en sciences hydrauliques. Université de Biskra, 2012.
- [29] P. Arnaud, "Cours de chimie organique," 1966.
- [30] N. Allinger, M. Cava, D. de Jongh, C. Johnson, N. Lebel, and C. Stevens, "Organic Chemistry, Worth Publ," ed: Inc, 1984.

- [31] J. D. Roberts and M. C. Caserio, *Basic principles of organic chemistry*. WA Benjamin, Inc., 1977.
- [32] D. Holme and H. Peck, "Analytical Biochemistry. 3. vyd. GB," ed: Pearson Education Limited, 1998.
- [33] J. Labanowski, "Matière organique naturelle et anthropique: vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation," Limoges, 2004.
- [34] E. Thurman, "Developments in biochemistry: organic geochemistry of natural waters," *Dordrecht, The Netherlands, Nijhoff M & Junk W Publishers*, 1985.
- [35] F. D. Berne, B. Panais, N. Merlet, B. Cauchi, and B. Legube, "Analyse des acides aminés dissous totaux dans les eaux à potabiliser en cours de traitement," *Environmental technology*, vol. 15, no. 10, pp. 901-916, 1994.
- [36] L. Hureiki, J.-P. Croué, and B. Legube, "Chlorination studies of free and combined amino acids," *Water research*, vol. 28, no. 12, pp. 2521-2531, 1994.
- [37] C. Le Cloirec, P. Le Cloirec, J. Morvan, and G. Martin, "Formes de l'azote organique dans les eaux de surface: brutes ou en cours de potabilisation," *Revue Française des Sciences de l'Eau*, vol. 2, pp. 25-39, 1983.
- [38] S. Degrémont, "Mémento technique de l'eau. Le tome 1, 2," *Degrémont Suez*, 2005.
- [39] S. Degrémont, "Mémento technique de l'eau, édition du cinquantenaire," ed: Lavoisier (éditeur), Paris, France, tomes, 1989.
- [40] E. Kostyál, E. Saski, and M. Salkinoja-Salonen, "Organic contaminant survey of drinking waters, mineral waters and natural waters in Eastern and Central European countries," *Aqua- Journal of Water Supply: Research and Technology*, vol. 43, no. 6, pp. 296-302, 1994.
- [41] C. Volk, K. Bell, E. Ibrahim, D. Verges, G. Amy, and M. LeChevallier, "Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water," *Water research*, vol. 34, no. 12, pp. 3247-3257, 2000.
- [42] M. J. Semmens, A. B. Staples, G. Hohenstein, and G. E. Norgaard, "Influence of coagulation on removal of organics by granular activated carbon," *Journal-American Water Works Association*, vol. 78, no. 8, pp. 80-84, 1986.
- [43] G. Gruau, F. Birgand, E. Jarde, and E. Novince, "Pollution des captages d'eau brute de Bretagne par les matières organiques," *Rapport de Synthèse Tableau de Bord de la Pollution Causes Possibles Recommandations*, 2004.
- [44] M. Kabsch-Korbutowicz, "Effect of Al coagulant type on natural organic matter removal efficiency in coagulation/ultrafiltration process," *Desalination*, vol. 185, no. 1-3, pp. 327-333, 2005.
- [45] R. Vahala, *Two-step granular activated carbon filtration in drinking water treatment*. Helsinki University of Technology, 2002.
- [46] N. Bentekhici, Y. Benkesmia, F. Berrichi, and S. Bellal, "Évaluation des risques de la pollution des eaux et vulnérabilité de la nappe alluviale à l'aide des données spatiales. Cas de la plaine de Sidi Bel Abbès (Nord-Ouest Algérien)," *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, vol. 31, no. 1, pp. 43-59, 2018.

- [47] D. Bechki, "Etude comparative et optimisation des procédés de distillation solaire en vue de la production d'eau potable dans les zones arides sahariennes," Université de Batna 2, 2011.
- [48] Z. Adamczyk, "Particle adsorption and deposition: role of electrostatic interactions," *Advances in colloid and interface science*, vol. 100, pp. 267-347, 2003.
- [49] A. Kettab, "Traitement des eaux (les eaux potables)," *OPU, Alger*, 1992.
- [50] R. Desjardins, "Le traitement des eaux, 2e édition revue et améliorée," *Ecole Polytechnique de Montreal*, 1997.
- [51] F. Harrelkas, "Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile," Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [52] J. Bensaïd, "Contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulation et par adsorption sur les hydroxydes d'aluminium," 2009.
- [53] Y. Mottot, "Coagulants et flocculants," in *279th Conference of l'Université de tous les savoirs*, 2000.
- [54] A. Bazer-Bachi, E. Puech-Coste, R. Ben Aim, and J. Probst, "Modélisation mathématique du taux de coagulant dans une station de traitement d'eau," *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, vol. 3, no. 4, pp. 377-397, 1990.
- [55] K. Bensadok, "Procédés de traitement d'émulsions huile/eau et eau/huile cas particulier d'émulsions d'huile de coupe," Alger, 2007.
- [56] F. Valiron and J. Bernard, *Gestion des eaux: Alimentation en eau, assainissement/[réd. sous la dir. de F. Valiron, par Bernard Jacques et autres]*. Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, 1989.
- [57] H. R. H. De León, "Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable," INSA de Toulouse, 2006.
- [58] V. Pallier, "Elimination de l'arsenic par coagulation floculation et électrocoagulation d'eaux faiblement minéralisées," Limoges, 2008.
- [59] F. Julien, B. Güeroux, and M. Mazet, "Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floccs d'hydroxyde métallique préformes," *Water Research*, vol. 28, no. 12, pp. 2567-2574, 1994.
- [60] F. Kemmer, "Manuel de l'eau, Ed," *Technique et documentation, Lavoisier, Paris*, 1984.
- [61] S. EZZIANE, "TRAITEMENT DES EAUX DE REJETS DE L'UNITE CERAMIT," Université de Chlef-Hassiba Benbouali, 2007.
- [62] I. Baudin, J. Rodreguez, and S. Huet, "Optimisation du procédé de clarification," *Utilisation des polymères cationiques. Agence de l'eau Seine Normandie, Suez*, 2005.
- [63] E. Lefebvre, "Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux: Effet de la préoxydation," Poitiers, 1990.
- [64] R. Seghiri, "Elimination des substances humiques extraites de l'eau de la retenue de Hammam-Ghrouz par coagulation-floculation avec le fer ferrique et les sels d'aluminium, mémoire de magister," *Univ. de Constantine*, 1996.

- [65] D. B. Babcock and P. C. Singer, "Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids," *Journal-American Water Works Association*, vol. 71, no. 3, pp. 149-152, 1979.
- [66] E. S. Hall and R. F. Packham, "Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants," *Journal-American Water Works Association*, vol. 57, no. 9, pp. 1149-1166, 1965.
- [67] R. Parfitt, A. Fraser, and V. Farmer, "Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite," *Journal of soil science*, vol. 28, no. 2, pp. 289-296, 1977.
- [68] E. Lefebvre and B. Legube, "Coagulation-floculation par le chlorure ferrique de quelques acides organiques et phenols en solution aqueuse," *Water Research*, vol. 27, no. 3, pp. 433-447, 1993.
- [69] S. Achour and N. Guesbaya, "Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques," *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, no. 4, 2005.
- [70] V. Snoeyink and A. Chen, "Removal of organic micropollutants by coagulation and adsorption," *Science of the Total Environment*, vol. 47, pp. 155-167, 1985.
- [71] N. Sedira, "Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes," University of Souk Ahras, 2013.
- [72] L. Arab, "Propriétés adsorbantes d'argiles anioniques: synthèse et caractérisation," *Mémoire de Magistère, Université Ferhat Abbas-Sétif*, p. 33, 2005.
- [73] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. S. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press, 2013.
- [74] H. El Haité, "Traitement des eaux usées par les réservoirs opérationnels et réutilisation pour l'irrigation," Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2010.
- [75] A. Bhatnagar and M. Sillanpää, "Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review," *Chemical engineering journal*, vol. 157, no. 2-3, pp. 277-296, 2010.
- [76] G. Z. Kyzas, N. K. Lazaridis, and A. C. Mitropoulos, "Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach," *Chemical engineering journal*, vol. 189, pp. 148-159, 2012.
- [77] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, and J. D. Tascon, "Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp," *Carbon (New York, NY)*, vol. 39, no. 7, pp. 1111-1115, 2001.
- [78] M. J. Ahmed and S. K. Dhedan, "Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons," *Fluid phase equilibria*, vol. 317, pp. 9-14, 2012.
- [79] Y. Önal, "Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot," *Journal of hazardous materials*, vol. 137, no. 3, pp. 1719-1728, 2006.

- [80] J. P. Chen, S. Wu, and K.-H. Chong, "Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption," *Carbon*, vol. 41, no. 10, pp. 1979-1986, 2003.
- [81] A. L. Cazetta *et al.*, "NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption," *Chemical Engineering Journal*, vol. 174, no. 1, pp. 117-125, 2011.
- [82] J. Aguiar, J. De Oliveira, P. Silvino, J. Neto, I. Silva Jr, and S. Lucena, "Correlation between PSD and adsorption of anionic dyes with different molecular weights on activated carbon," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 496, pp. 125-131, 2016.
- [83] A. R. Gálvez, "Preparation and application of chemically activated biosorbents for the removal of lead from aqueous media.," Thèse de Doctorat, Universidad de Granada, 2016.
- [84] M. Kerboua, "L'agrumiculture en Algérie," *Proceedings of the Mediterranean research network on certification of citrus*, pp. 21-26, 2002.
- [85] A. Puziy, O. Poddubnaya, V. Zaitsev, and O. Konoplitska, "Modeling of heavy metal ion binding by phosphoric acid activated carbon," *Applied Surface Science*, vol. 221, no. 1-4, pp. 421-429, 2004.
- [86] R. C. Bansal and M. Goyal, *Activated carbon adsorption*. CRC press, 2005.
- [87] J. Pérez, J. Muñoz-Dorado, T. De la Rubia, and J. Martínez, "Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview," *International microbiology*, vol. 5, no. 2, pp. 53-63, 2002.
- [88] N. M. Nor, L. C. Lau, K. T. Lee, and A. R. Mohamed, "Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 1, no. 4, pp. 658-666, 2013.
- [89] S. Rangabhashiyam, N. Anu, and N. Selvaraju, "Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 1, no. 4, pp. 629-641, 2013.
- [90] E. Fernandez, "Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous," *PhDThèse de Doctorat, (Study of carbonisation and activation of hard and soft plant precursors, PhDThesis)*, 2002.
- [91] M. Tang and R. Bacon, "Carbonization of cellulose fibers—I. Low temperature pyrolysis," *Carbon*, vol. 2, no. 3, pp. 211-220, 1964.
- [92] E. Soltes and T. Elder, "Pyrolysis in organic chemicals from biomass," *IS Goldstein. Florida, CRC Press*, 1981.
- [93] J. Darnell, H. Lodish, and D. Baltimore, *Molecular cell biology* (no. QH581. 2 D22 1990). 1990.
- [94] G. P. Atheba, "Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé," Université Paul Verlaine-Metz, 2009.
- [95] C. Ayral, "Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif," 2009.

- [96] A. Demirbas, "Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review," *Journal of hazardous materials*, vol. 167, no. 1-3, pp. 1-9, 2009.
- [97] A. P. Terzyk, "Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption," *Journal of colloid and interface science*, vol. 268, no. 2, pp. 301-329, 2003.
- [98] D. Lemarchand, "Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques en solution dans l'eau potable sur charbon actif," 1981.
- [99] A. Ouakouak, "Etude de l'élimination de polluants organiques azotés par adsorption sur charbon actif," *Mémoire de Magister en Hydraulique urbaine et aménagement, Université de Biskra, Algérie*, 2010.
- [100] H. Milous, "Modélisation par la méthode numérique de la dynamique des fluides du procédé de désinfection des eaux par les rayonnements ultraviolets (UV)," 2011.
- [101] A. Abarnou, J.-F. Guillaud, L. Miossec, and A. Batt, "La chloration des effluents urbains avant rejet en mer," 1990.
- [102] A. Auckenthaler *et al.*, "Procédés reconnus destinés au traitement de l'eau potable," *Office fédéral de la santé publique (OFSP)*, 2010.
- [103] S. Achour, S. Guergazi, N. Guesbaya, N. Seghairi, and L. Youcef, "Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles," *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, no. 1, 2002.
- [104] M. D. Labas, R. J. Brandi, C. A. Martín, and A. E. Cassano, "Kinetics of bacteria inactivation employing UV radiation under clear water conditions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 121, no. 2-3, pp. 135-145, 2006.
- [105] G. Almendros, M. Guadalix, F. Gonzalez-Vila, and F. Martin, "Preservation of aliphatic macromolecules in soil humins," *Organic Geochemistry*, vol. 24, no. 6-7, pp. 651-659, 1996.
- [106] M. Doré, *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Technique et Documentation-Lavoisier, 1989.
- [107] G. C. White, "Handbook of chlorination," 1972.
- [108] F. Rejsek, "Analyse des eaux: Aspects réglementaires et techniques. Centre régional de documentation pédagogique (CRDP) d'Aquitaine. Coll. Biologie technique," *Sciences et techniques de l'environnement*, 2002.
- [109] G. Tchobanoglous, F. L. Burton, and H. D. Stensel, *Wastewater engineering treatment and reuse* (no. 628.3 T252s). Boston, US: McGraw-Hill Higher Education, 2003.
- [110] N. Merlet, "Contribution à l'étude du mécanisme de formation des trihalométhanes et des composés organohalogénés non volatils lors de la chloration de molécules modèles," Poitiers, 1986.
- [111] S. Achour and F. Chabbi, "Disinfection of drinking water-Constraints and optimization perspectives in Algeria," *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, no. 19, 2014.

- [112] S. GUERGAZI, "Incidence de la chloration sur la réactivité de substances humiques en présence de sels métalliques," *Larhyss Journal*, vol. 3, no. 1, pp. 143-156, 2004.
- [113] M. d. I. A. Hernandez-Perez, "Propriétés structurales et optiques de films minces élaborés par dépôt par ablation laser de molécules organiques de type acides aminés, calix-arènes et protéines," Lyon 1, 2005.
- [114] A. G. Tavares Junior, J. T. C. de Araújo, A. B. Meneguim, and M. Chorilli, "Characteristics, Properties and Analytical/Bioanalytical Methods of 5-Aminosalicylic Acid: A Review," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, pp. 1-15, 2020.
- [115] N. El Hannafi, M. Boumakhla, T. Berrama, and Z. Bendjama, "Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modelling and optimisation," *Desalination*, vol. 223, no. 1-3, pp. 264-268, 2008.
- [116] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, and P. Blánquez, "Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product," *Chemical engineering journal*, vol. 211, pp. 310-317, 2012.
- [117] T.-H. Liou, "Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 158, no. 2, pp. 129-142, 2010.
- [118] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi, and A. Lallam, "Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste," *Chemical Engineering Journal*, vol. 189, pp. 203-212, 2012.
- [119] S. Thakur, S. Pandey, and O. A. Arotiba, "Development of a sodium alginate-based organic/inorganic superabsorbent composite hydrogel for adsorption of methylene blue," *Carbohydrate polymers*, vol. 153, pp. 34-46, 2016.
- [120] J. Rodier, C. Geoffray, and L. Rodi, *L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: chimie, physico-chimie, bactériologie, biologie*. Dunod Paris, 1984.
- [121] J. Rodier, "The Analysis of Water: Natural Water," *Wastewater, Sea Water: Physical, Chemistry, Bacteriology and Biology. 8th Edition, Dunod Ltd, Paris*, 1996.
- [122] A. Rezeg, "Elimination d'acides organiques hydroxylés et carboxylés par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium," Université Mohamed Khider-Biskra, 2004.
- [123] L. Hecini and S. Achour, "Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium," *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, no. 7, 2008.
- [124] H. Khelili, S. Achour, and A. Rezeg, "Efficacité du sulfate d'aluminium et du charbon actif face à des polluants organiques aromatiques," *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, no. 9, 2011.
- [125] A. K. Kushwaha, N. Gupta, and M. Chattopadhyaya, "Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 18, no. 3, pp. 200-207, 2014.
- [126] V. Boonamnuyvitaya, S. Sae-ung, and W. Tanthapanichakoon, "Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde," *Separation and purification technology*, vol. 42, no. 2, pp. 159-168, 2005.

- [127] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, and J. Rouquerol, "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux," *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, vol. 2, no. P1050, pp. p1050. 1-p1050. 24, 2003.
- [128] A. Schwanke and S. B. C. Pergher, "Porous heterostructured clays-recent advances and challenges-revisão," *Cerâmica*, vol. 59, pp. 576-587, 2013.
- [129] N. Wibowo, L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan, and S. Ismadji, "Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption," *Journal of hazardous materials*, vol. 146, no. 1-2, pp. 237-242, 2007.
- [130] A. Nasrullah *et al.*, "Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal," *Journal of Cleaner Production*, vol. 211, pp. 1190-1200, 2019.
- [131] H. Deng, G. Zhang, X. Xu, G. Tao, and J. Dai, "Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 182, no. 1-3, pp. 217-224, 2010.
- [132] N. Belhouchat, H. Zaghouane-Boudiaf, and C. Viseras, "Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads," *Applied Clay Science*, vol. 135, pp. 9-15, 2017.
- [133] M. Lezehari, J.-P. Basly, M. Baudu, and O. Bouras, "Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solutions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 366, no. 1-3, pp. 88-94, 2010.
- [134] R. Ahmad and R. Kumar, "Synthesis and properties of cellulose carbon encapsulated ZnO for dye removal," *Journal of dispersion science and technology*, vol. 32, no. 5, pp. 737-740, 2011.
- [135] J. Blin and C. Brunshwig, "Etude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Du 4 au 8 avril 2011," 2011.
- [136] P. Thebault, "Elimination des matières organiques et des micropolluants contenus dans les eaux de surface: Rôle et efficacité des coagulants," Thèse de Docteur–ingénieur. INPL, Nancy, France, 1978.
- [137] W. Xu, B. Gao, Q. Yue, and Q. Wang, "Effect of preformed and non-preformed Al<sub>13</sub> species on evolution of floc size, strength and fractal nature of humic acid flocs in coagulation process," *Separation and Purification Technology*, vol. 78, no. 1, pp. 83-90, 2011.
- [138] R. Jiao, H. Xu, W. Xu, X. Yang, and D. Wang, "Influence of coagulation mechanisms on the residual aluminum—The roles of coagulant species and MW of organic matter," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 290, pp. 16-25, 2015.
- [139] G. Cathalifaud, J. Ayele, and M. Mazet, "Optimisation of micropollutant removal onto powdered activated carbon during the coagulation-flocculation step," *AQUA-LONDON THEN OXFORD-JOURNAL OF THE INTERNATIONAL WATER SUPPLY ASSOCIATION-*, vol. 44, pp. 55-55, 1995.

- [140] M. Šćiban, M. Klačnjaja, M. Antov, and B. Škrbić, "Removal of water turbidity by natural coagulants obtained from chestnut and acorn," *Bioresource technology*, vol. 100, no. 24, pp. 6639-6643, 2009.
- [141] W. Chow, "Behaviour of aluminium and its ecological significance in natural waters," in *International Workshop on Aluminium in Drinking Water, Hong Kong, 1992*, vol. 15, no. 17.
- [142] F. Ghecham, S. Guergazi, and S. Achour, "Removal of caffeine by coagulation-flocculation with aluminum sulfate and effect of metal salts," *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, no. 34, pp. 115-126, 2018.
- [143] K. Daley *et al.*, "Chemical and microbial characteristics of municipal drinking water supply systems in the Canadian Arctic," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 33, pp. 32926-32937, 2018.
- [144] L. Ho, P. Lambling, H. Bustamante, P. Duker, and G. Newcombe, "Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies," *Water Research*, vol. 45, no. 9, pp. 2954-2964, 2011.
- [145] C. Volk, L. Wood, B. Johnson, J. Robinson, H. W. Zhu, and L. Kaplan, "Monitoring dissolved organic carbon in surface and drinking waters," *Journal of environmental monitoring*, vol. 4, no. 1, pp. 43-47, 2002.
- [146] B. K. Nandi, A. Goswami, and M. K. Purkait, "Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin," *Journal of hazardous materials*, vol. 161, no. 1, pp. 387-395, 2009.
- [147] Y. Önal, C. Akmil-Başar, D. Eren, Ç. Sarıcı-Özdemir, and T. Depci, "Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite," *Journal of hazardous materials*, vol. 128, no. 2-3, pp. 150-157, 2006.
- [148] R. C. Bansal, J.-B. Donnet, and F. Stoeckli, *Active carbon*. 1988.
- [149] M. Jagtoyen and F. Derbyshire, "Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood," *Carbon*, vol. 31, no. 7, pp. 1185-1192, 1993.
- [150] H. Wang *et al.*, "Combined effects of PAC adsorption and in situ chlorination on membrane fouling in a pilot-scale coagulation and ultrafiltration process," *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, pp. 1374-1383, 2016.
- [151] F. Al Mardini and B. Legube, "Effect of the adsorbate (Bromacil) equilibrium concentration in water on its adsorption on powdered activated carbon. Part 3: Competition with natural organic matter," *Journal of hazardous materials*, vol. 182, no. 1-3, pp. 10-17, 2010.
- [152] N. Morin-Crini, S. Rocchi, A. Jeanvoine, C. Garcia, L. Millon, and G. Crini, "Analysis of triazole fungicides in aqueous solutions and their removal on modified activated carbons," *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 43, no. 7, pp. 3493-3501, 2018.
- [153] G. Crini, E. Lichtfouse, L. D. Wilson, and N. Morin-Crini, "Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, no. 1, pp. 195-213, 2019.

- [154] H. J. Rao, P. King, and Y. P. Kumar, "Effect of Process Parameters on Adsorption of Cadmium from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from *Bauhinia purpurea* Leaves," *Nature Environment & Pollution Technology*, vol. 18, no. 1, 2019.
- [155] W.-J. Chen, H.-B. Cong, Y.-J. Xu, W. Wang, X.-Y. Jiang, and Y.-J. Liu, "Variation of water DOC during the process of Pre-pressure and coagulation sedimentation treatment," *Huan jing ke xue= Huanjing kexue*, vol. 35, no. 7, pp. 2579-2584, 2014.
- [156] Y. Sohrabi *et al.*, "Chemical coagulation efficiency in removal of water turbidity," *International Journal of Pharmaceutical Research*, vol. 10, no. 3, pp. 188-194, 2018.
- [157] I. Akpınar and A. O. Yazaydin, "Adsorption of atrazine from water in metal–organic framework materials," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 63, no. 7, pp. 2368-2375, 2018.
- [158] J. Altmann, F. Zietzschmann, E.-L. Geiling, A. S. Ruhl, A. Sperlich, and M. Jekel, "Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater," *Chemosphere*, vol. 125, pp. 198-204, 2015.
- [159] H. C. Hong, A. Mazumder, M. H. Wong, and Y. Liang, "Yield of trihalomethanes and haloacetic acids upon chlorinating algal cells, and its prediction via algal cellular biochemical composition," *Water Research*, vol. 42, no. 20, pp. 4941-4948, 2008.
- [160] J. Huang, N. Graham, M. Templeton, Y. Zhang, C. Collins, and M. Nieuwenhuijsen, "A comparison of the role of two blue–green algae in THM and HAA formation," *Water Research*, vol. 43, no. 12, pp. 3009-3018, 2009.
- [161] J. Ma and W. Liu, "Effectiveness of ferrate (VI) preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters," *Water research*, vol. 36, no. 20, pp. 4959-4962, 2002.

**Résumé :** Cette étude vise à mettre en évidence les effets des procédés de traitement de l'eau distillée, l'eau de barrage et l'eau de mer, au cours de l'élimination de trois composés organiques, le tryptophane, la L-tyrosine, et l'acide 5-Amino salicylique, par coagulation-floculation/Adsorption/Chloration. En plus du charbon actif commercial, deux adsorbants d'origine végétale ont été préparés puis utilisés dans le procédé d'adsorption, les pelures des petits pois et les pelures de fève. L'objectif ici est de déterminer les caractéristiques des trois charbons actifs affectant la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination des composés organiques testés. Pour une faible concentration, l'utilisation du procédé de coagulation-floculation seul a permis d'atteindre des rendements d'élimination maximaux estimés à 61.6 % dans l'eau distillée, 65.9% dans l'eau de barrage et 75.3% dans l'eau de mer. Mais avec l'augmentation de la concentration au-delà d'une valeur optimale, le rendement d'élimination diminue considérablement dans les différents milieux de dilution. Les résultats obtenus en coagulation-floculation combinée à l'adsorption ont montré que les charbons actifs des pelures de petits pois, des pelures de fève et commercial sont des adsorbants très appropriés pour le processus d'adsorption en raison de leurs surfaces spécifiques importantes et du diamètre et du volume des pores. Les images (MEB) ont montré une porosité très élevée et distribuée sur toute la surface des particules des trois adsorbants. Les résultats obtenus en combinant le procédé de la coagulation-floculation/adsorption avec la chloration ont montré l'importance de la quantité du chlore introduit dans l'élimination des polluants.

**Mots clés :** Coagulation-floculation, eau distillée, eau de barrage, eau de mer, adsorption, pelures de petits pois, Pelures de fève, tryptophane, L-tyrosine, acide 5-aminosalicylique, Chlore.

**Abstract :** This study aims to highlight the effects of the treatment processes of distilled water, dam water and sea water, during the elimination of three organic compounds, tryptophan, L-tyrosine, and 5-Amino salicylic acid, by Coagulation-Flocculation / Adsorption / Chlorination. In addition to commercial activated carbon, two adsorbents of plant origin were prepared and then used in the adsorption process, pea peels and bean peels. The objective here is to determine the characteristics of the three activated carbons affecting the adsorption capacity and the removal efficiency of the organic compounds tested. For a low concentration, the use of the coagulation-flocculation process alone allows to achieve maximum elimination yields estimated at 61.6% in distilled water, 65.9% in dam water and 75.3% in sea water. But with the increase in the concentration beyond an optimum value, the removal efficiency decreases considerably in the different dilution media. The results obtained in coagulation-flocculation combined with adsorption have shown that activated carbons from pea peels, bean peels and commercial are very suitable adsorbents for the adsorption process due to their large specific surfaces and the diameter and volume of the pores. The images (SEM) showed a very high porosity and distributed over the entire surface of the particles of the three adsorbents. The results obtained by combining the coagulation-flocculation/adsorption process with chlorination showed the importance of the quantity of chlorine introduced in the elimination of pollutants.

**Keywords :** Coagulation-flocculation, eau distillée, dam water, sea water, adsorption, pea peels, bean peels, tryptophan, L-tyrosine, 5-aminosalicylic acid, chlorination.

**المخلص :** تهدف هذه الدراسة إلى تسليط الضوء على آثار عمليات معالجة الماء المقطر ، مياه السدود ، ومياه البحر ، خلال التخلص من ثلاث مركبات عضوية هي الترتوفان ، ال-تيروزين ، وحمض الساليسيليك الخماسي الأميني ، عن طريق التخثر - التلبد / الامتزاز / الكلورة . بالإضافة إلى الكربون المنشط التجاري ، تم تحضير مادتين ماصتين من أصل نباتي ثم استخدمتا في عملية الامتزاز ، وهي قشور البازلاء وقشور الفول. الهدف هو تحديد خصائص الكربونات الثلاث المنشطة التي تؤثر على قدرة الامتصاص وكفاءة إزالة المركبات العضوية التي تم اختبارها. بالنسبة للتركيز المنخفض، فإن استخدام عملية التخثر والتلبد وحدها تسمح بتحقيق أقصى إنتاجية للإزالة تقدر بـ 61.6% في الماء المقطر ، و 65.9% في مياه السدود و 75.3% في مياه البحر. ولكن مع زيادة التركيز بما يتجاوز القيمة المثلى ، تنخفض كفاءة الإزالة بشكل كبير في وسائط التخفيف المختلفة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من خلال الجمع بين التلبد والامتصاص مع الكربون المنشط من قشور البازلاء وقشور الفول والمواد التجارية هي مواد ماصة مناسبة جداً لعملية الامتزاز بسبب أسطحها المحددة الكبيرة وقطر وحجم مساماتها. بينت الصور التي أخذت عن طريق تقنية (SEM) مسامية عالية جداً وموزعة على السطح الكامل لجزيئات المواد الماصة الثلاثة. كما أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من خلال الجمع بين عملية التخثر والتلبد / الامتزاز مع الكلور أهمية كمية الكلور التي يتم إدخالها في التخلص من الملوثات.

**الكلمات المفتاحية:** التخثر - التلبد ، الماء المقطر، مياه السدود ، مياه البحر ، الامتزاز ، قشور البازلاء ، قشور الفول ، الترتوفان ، ال-تيروزين ، حمض 5-أمينوساليسيليك ، الكلور.