

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie civil et d'Hydraulique
Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم الهندسة المدنية والري
المرجع:

Mémoire présenté en vue de l'obtention
Du diplôme de
Magister

Option : Hydraulique Urbaine et ouvrages

**Etude de l'incidence de la présence simultanée
de la cytosine et de la caféine au cours de la
chloration et de l'adsorption sur charbon actif
des substances humiques en eaux minéralisées**

Présenté par :

Masmoudi Toufik

Soutenu publiquement le

Devant le jury composé de :

Dr. ACHOUR Samia	Professeur	Président.	université de Biskra
Dr. GUERGAZI Saadia	Professeur	Directeur de mémoire	université de Biskra
Dr. YUCEF Leila	Professeur	examineur	université de Biskra
Dr. ABDESSALEM Nora	M.C.A	examineur	université de Biskra

REMERCIEMENTS

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pu être réalisé. Le présent travail a été réalisé au niveau du Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYS) de l'université Mohamed kheider de Biskra, lequel a acquis une grande expérience dans le domaine de traitement des eaux.

Cette page de ce mémoire de Magister, malgré les apparences est la plus difficile à rédiger, en effet comment exprimer en si peu de mots toute ma connaissance aux personnes qui m'ont encouragé. Ces quelques lignes sont une occasion pour moi de remercier les personnes qui, de près ou de loin, m'ont soutenu de diverses manières et sans qui, ce travail n'aurait pas aboutit.

Ainsi, j'adresse ma gratitude, mes remerciements les plus sincères à Melle **Saadia Guergazi**, Professeur à l'Université de Biskra, pour l'intérêt qu'elle a accordé à mes travaux de recherche, pour son aide précieuse, pour le temps qu'elle a bien voulu me consacrer et pour le fait de n'avoir ménagé aucun effort à mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.

Je me dois de remercier, le Professeur **Bachir Achour** responsable du laboratoire Larhys et le Professeur **Samia Achour** chef de l'équipe qualité et traitement des eaux de ce même laboratoire, pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury, et pour m'avoir accueillis au sein de leur Laboratoire. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma très respectueuse gratitude.

J'adresse également mes vifs remerciements à Madame **Youcef Leïla**, Professeur à l'Université de Biskra pour l'intérêt qu'elle a manifesté à ce travail et pour sa présence en tant qu'examinatrice.

Je suis très reconnaissant à Madame **Abdessalem Nora**, Maître de conférences A à l'Université de Biskra pour l'honneur qu'elle m'a fait en participant à ce jury.

Mes remerciements vont aussi à mes collègues **Yahiaoui Khemissi** et **Ouakouak abdelkader** pour leurs encouragements, ainsi que pour leurs nombreux et précieux conseils qui, ont su m'apporter leur soutien moral tout au long des différentes étapes de ce travail.

Résumé

L'objectif de notre étude est d'apporter une contribution à la connaissance de l'incidence de la présence de deux bases azotées (cytosine et caféine) sur la chloration des substances humiques et d'enregistrer les performances du charbon actif dans la rétention et l'élimination des substances humiques par adsorption en présence de ces deux bases azotées dans des milieux de minéralisation variables. Différents paramètres réactionnels ont été contrôlés. Un procédé hybride a été testé, couplant l'adsorption et la chloration dans le but de réduire les composés précurseurs des trihalométhanes. Les résultats des essais expérimentaux montrent que la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence de la caféine ou de la cytosine, est très importante aussi bien en distillée qu'en en eaux minéralisées et quel que soit la variation des différents paramètres. Cette consommation est corrélable aux caractéristiques physico-chimiques des eaux et surtout aux teneurs et à la nature des constituants organiques et minéraux en présence. De même, nos résultats n'ont pas enregistré l'apparition du break-point.

L'adsorption des substances humiques en présence séparément de deux bases azotées précitées sur charbon actif en poudre et en grain a présenté des très bons rendements dans les eaux testées. La variation de la teneur initial de la substance humique en présence de la caféine ou de la cytosine dans l'eau distillée et de forage a induit une augmentation des rendements d'élimination des substances humiques avec l'augmentation de la teneur initial en substances humiques puis ils subissent une diminution. Tandis que l'effet de la variation de la masse des deux bases azotées (caféine ou cytosine) a enregistré un effet inhibiteur sur le phénomène d'adsorption. Le phénomène est apparu contradictoire avec la variation de la masse des charbons actifs. La chloration des substances humiques en présence individuellement de la cytosine et la caféine après adsorption a induit une réduction plus au moins remarquable dans les potentiels de consommation en chlore. Donc, réduction des composés organohalogénés en particulier les trihalométhanes ayant des effets toxiques vis-à-vis de la santé humaine (effet mutagène et cancérigène).

Abstract

The objective of our study is to contribute to the knowledge of the impact of the presence of two nitrogenous bases (cytosine and caffeine) on the chlorination of humic substances and record the performance of activated carbon in retention and removal the humic substances by adsorption in the presence individually of these two nitrogenous bases in the variables media of mineralization. Various reaction parameters were controlled. A hybrid process has been tested, coupling adsorption and chlorination in order to reduce trihalomethane precursor compounds. The experimental results of the chlorine reactivity of humic substances in the presence of caffeine or cytosine testing is very important both in distilled or mineralized water and regardless the variation of the different parameters. This consumption is correlated to the physicochemical characteristics of the water and especially the nature of organic and inorganic constituents of water content. Similarly, in our results the appearance of the break point didn't successfully register. The adsorption of humic substances in the presence of two individually abovementioned nitrogenous bases on powdered and grain activated carbon presented very good yields in mineralized water. The variation of the initial content of humic substance in the presence of caffeine or cytosine induced an increase removal efficiency of humic substances with increased initial content of humic substances and they undergo a decrease regardless in distilled and drilling water.

While the variation of the mass of these two nitrogenous bases (cytosine or caffeine) recorded a reduction in the ability to remove humic substances for both types of activated carbon tested in different dilution media. Which means that the inhibitory effect of two nitrogen bases tested is well marked. The phenomenon appeared contradictory with the variation of the mass of active carbon. The chlorination of humic substances in the presence individually of caffeine and cytosine after adsorption induced a reduction not very remarkable of the chlorine consumption potentials. Therefore, reducing the formation of organohalogen compounds in particular trihalomethanes, which have toxic effects to human health (mutagenic and carcinogenic).

ملخص

الهدف من دراستنا هو المساهمة في معرفة تأثير وجود اثنين من القواعد النيتروجينية (السيتوزين والكافيين) بشكل منفصل على كلورة المواد الدبالية وتسجيل أداء الكربون المنشط في الاحتفاظ و إزالة المواد الدبالية في وجود القواعد النيتروجينية في بيئات متغيرات تمعدن، تم رصد العديد من معلمات التفاعل. وقد تم اختبار طريقة الهجين، واقتران امتصاص والكلورة من أجل التقليل من مركبات سلائف مركبات ثلاثي هالو الميثان.

نتائج الاختبارات التجريبية على كلورة المواد الدبالية مع وجود مادة الكافيين أو السيتوزين، قد أظهرت أن إمكانية استهلاك الكلور مهم جدا سواء في الماء المقطر أو في المياه المعدنية. ويرتبط هذا الاستهلاك إلى الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمياه وخصوصا

مضمون وطبيعة المكونات العضوية وغير العضوية من الماء.ومن جهة أخرى، أظهرت النتائج أن إمكانات استهلاك الكلور في المياه المعدنية وكذلك في الماء المقطر، مهما كان المركب العضوي النيتروجيني. ويرتبط هذا الاستهلاك إلى الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمياه وخصوصا مضمون وطبيعة المكونات العضوية وغير العضوية الموجودة في المياه. كما انه، لم تسجل نتائجا ظهور نقطة فصل.

أظهرت نتائج امتصاص المواد الدبالية في وجود اثنين بشكل منفصل من القواعد النيتروجينية على مسحوق وحبوب الكربون المنشط فعالية في إزالة المواد الدبالية. كما أن تغيير جرعات المادة الدبالية في وجود مادة الكافيين أو السيتوزين في الماء المقطر والمياه الجوفية أدت إلى زيادة الكفاءة في إزالة المواد الدبالية مع زيادة المحتوى في المواد الدبالية ثم أنها تسجل تناقص. في حين أظهر التغيير في كتلة القواعد النيتروجينية (السيتوزين أو الكافيين) أن لها تأثير كايح بشكل خاص على ظاهرة الامتزاز. كما ظهرت ظاهرة تتعارض مع الاختلاف من كتلة الكربون المنشط. أن كلورة المواد الدبالية في وجود المنفرد للسيتوزين أو الكافيين بعد عملية الامتصاص تسببت في انخفاض أكثر أو أقل ملاحظة في استهلاك الكلور. وبالتالي، الحد من المركبات الهالوجينية وبخاصة مركبات ثلاثي هالو الميثان التي لها آثار سامة على صحة الإنسان (تأثير متحول و سرطاني).

PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

Communications internationales :

1. **Masmoudi T., Yahiaoui K., Guergazi S., Achour S. (2013).** Etude de la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en eau de surface – cas des eaux de oued M'chounech, wilaya de Biskra- Séminaire international sur l'hydrogéologie et l'environnement, 5-7 Novembre 2013, Ouargla (Algérie).
2. **Masmoudi T., Yahiaoui K., Guergazi S., Achour S. (2013).** Elimination des substances humiques par adsorption sur charbon actif en poudre en présence de la caféine. Quatrième Congrès international Eau, Déchets et Environnement, 18-20 Decembre 2013, Agadir (Maroc).
3. **Masmoudi T., Yahiaoui K., Guergazi S., Achour S. (2014).** Elimination de la substance humique par adsorption sur charbon actif en poudre en présence de la cytosine. Quatrième forum de l'eau. Les ressources en eau : Effets des changements climatiques et perspectives d'adaptation. Sousse , 24-26 Mars 2014, Sousse (Tunisie).
4. **Guergazi S., Masmoudi T., Yahiaoui K., Achour S. (2014).** Incidence de la présence des deux bases azotées sur la combinaison des deux procédés de traitement chloration-adsorption des substances humiques sur charbon actif. Quatrième forum de l'eau. Les ressources en eau : Effets des changements climatiques et perspectives d'adaptation. Sousse , 24-26 Mars 2014, Sousse (Tunisie).

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	01
----------------------------	----

Première partie : Etude bibliographique

Chapitre I : Généralité sur les substances humiques et les bases puriques et pyrimidiques

I.1 Introduction.....	04
I.2 Généralité sur les substances humiques.....	04
I.2.1. Historique.....	05
I.2.2. Formation des substances humiques.....	06
I.2.3. Les principes de formation des substances humiques.....	07
I.2.3.1. Humus	09
I.2.3.2. Acides fulviques.....	09
I.2.3.3 Acides humiques.....	10
I.2.4. Les sources de substances humiques.....	11
I.2.4.1. Les substances humiques naturelles.....	11
I.2.4.2. Les substances humiques artificielles	12
I.2.5. Structures et composition élémentaire des substances humiques.....	12
I.2.5.1. Structures des substances humiques.....	12
I.2.5.2. Composition élémentaire.....	13
I.2.6. Substances humiques dans les eaux de surface.....	14
I.3. Généralités sur les bases puriques et pyrimidiques.....	15
I.3.1. Les bases puriques et pyrimidiques	16
I.3.2. Caractéristiques des bases puriques et pyrimidiques.....	16
I.3.3. Les nucléosides et les acides nucléiques.....	18
I.3.4. Caractéristiques chimique bases puriques et pyrimidiques.....	19
I.3.4.1. Les bases puriques majeures.....	19
I.3.4.2. Les bases pyrimidiques majeures.....	20
I.3.4.3. Les bases mineures ou bases rares.....	21
I.3.5. Les propriétés des bases azotées.....	21
I.3.5.1. Absorption de la lumière	21

I.3.5.2. Leurs formules chimiques	22
I.3.5.3. La tautomérisation des bases azotées.....	22
I.3.6. Les bases puriques et pyrimidiques dans les eaux de surface.....	23
I.4. Etat de connaissance sur la cytosine et la caféine.....	24
I.4.1. La Cytosine.....	24
I.4.1.1. Historique.....	24
I.4.1.2. Structure de la cytosine	24
I.4.1.3. Fonction de la cytosine	24
I.4.1.4. Tautomérie.....	25
I.4.1.5. Réactions chimiques.....	25
I.5. La caféine	25
I.5.1 La caféine dans les espèces végétales.....	26
I.5.2 .Teneur en caféine de différents aliments et boissons.....	26
I.5.3. Propriétés physico-chimiques.....	27
I.6. Conclusion.....	28

Chapitre II : Chloration des substances humiques et les bases azotées

II.1.Introduction.....	30
II.2. Généralités sur le procédé de la chloration	30
II.3. Historique sur le chlore	31
II.3.1 Les propriétés du chlore.....	32
II.3.1.1 Les propriétés physiques du chlore.....	32
II.3.1.2 les propriétés chimiques du chlore.....	32
II.4. Mécanismes réactionnels de la chloration.....	33
II.4 Action du chlore sur les constituants de l'eau.....	34
II.4.1 Action désinfectante du chlore.....	34
II.4.2 Réactivité du chlore vis-à-vis de la matière minérale.....	35
II.4.2.1. Azote ammoniacal.....	35
II.4.2.2. Fer et manganèse.....	36
II.4.2.3.Les ions bromures	37
II.4.2.4. Les chlorures et les sulfates.....	38

II.4.3. Réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique.....	38
II.4.3.1 Réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques.....	38
II.4.3.2 Réactivité du chlore vis-à-vis des bases puriques et pyrimidiques.....	40
II.4.4. Chloration des eaux de surface et formation des trihalométhanes.....	43
II.4.4.1. Mise en œuvre de la chloration.....	43
II.4.4.2. Réactivité du chlore vis-à-vis des eaux de surface algériennes.....	43
II.4.4.3. Formation des trihalométhanes.....	46
II.5.5 Conclusion.....	48

Chapitre III : Adsorption des substances humiques en présence

de la matière organique azotée

III.1 Introduction.....	50
III.2 Description du phénomène d'adsorption.....	50
III.2.1 Définition.....	50
III.2.2 Nature de l'adsorption.....	51
III.2.2.1 Adsorption physique.....	51
III.2.2.2 Adsorption chimique.....	52
III.2.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	53
III.2.4. Les conditions d'équilibre.....	53
III.2.4.1 Model de Freundlich.....	55
III.2.4.2 Modèle de Langmuir.....	56
III.2.4.3 Autres modèles.....	57
III.2.5 Cinétique d'adsorption.....	59
III.2.6. Facteurs liés aux phénomènes d'adsorption.....	60
III.2.7 Les principaux adsorbants employés.....	61
III.2.7.1 La Porosité.....	62
III.2.7.2 La surface spécifique.....	62
III.2.8 Le charbon actif	63
III.2.6.1.1 Fabrication du charbon actif.....	63
III.2.6.1.2 Carbonisation	63
III.2.6.1.3 Activation du charbon.....	63
III.2.6.1.4 Différentes formes du charbon actif.....	64
III.2.7 Facteurs influençant l'adsorption.....	65
III.2.7.1 Température.....	65
III.2.7.2 pH.....	65
III.3 Mise en œuvre du charbon actif.....	65

III.4 Adsorption de la matière organique sur charbon actif.....	66
III.4.1. Adsorption des substances humiques sur charbon actif.....	66
III.3.2 Adsorption des composés azotés.....	69
III.3.1 Adsorption des substances humiques en présence de la matière organique azotée.....	70
III.4 Conclusion.....	72

Deuxième partie : Etude expérimentale

Chapitre I : Procédure expérimentale

I.1. Introduction.....	74
I.2 Préparation des solutions.....	74
I.2.1 Solutions de composés organiques testés.....	74
I.2.2 Caractéristiques des composés organiques testés.....	74
I.3 Milieux de dilution.....	75
I.3.1 Eau distillée.....	75
I.3.2 Eaux minéralisées.....	75
I.4. Procédés testés.....	76
I.4.1.Procédé de la chloration.....	76
I.4.1.1. Solutions de chlore.....	76
I.4.1.2. Dosage du chlore résiduel.....	77
I.4.1.3. Description des essais de la chloration.....	77
I.4.2.Procédé d'adsorption.....	78
I.4.2.1 Description des essais d'adsorption.....	78
I.4.2.2. Dosage des substances humiques.....	79
I.4.2.3.Caractéristiques des charbons actifs testés.....	81
I.5. Couplage des deux procédés Adsorption /Chloration.....	82
I.6. Conclusion.....	82

Chapitre II : Chloration des substances humiques en présence de la cytosine

et de la caféine dans différents milieux de dilution

II.1. Introduction.....	83
II.2 résultats et discussions.....	83
II.2.1. Potentiel de consommation en chlore	83
II.2.2. Influence du taux de chloration (Break point) sur la chloration des substances humiques en présence de la cytosine et la caféine.....	87
II.2.3. Effet du pH sur la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence de la cytosine et la caféine dans des milieux de dilution variable.....	90

II.2.3.1. Effet du pH sur les potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence de la cytosine et la caféine.....	91
II.2.3.2. Effet de la variation du pH et du temps de contact sur les consommations en chlore des substances humiques en présence de la cytosine et la caféine.....	93
II.2.4. Effet de la variation de la teneur initiale en substance humique et de la variation de la masse de la caféine et la cytosine sur les potentiels de consommation en chlore	96
II.3. Conclusion.....	99

Chapitre III : Adsorption des substances humiques sur charbon actif

en présence de la caféine et de la cytosine. Effet sur le procédé de la chloration

III.1. Introduction.....	100
III.2. Résultats et discussion.....	100
III.2.1. Cinétique et diffusion des essais d'adsorption des substances humiques en présences séparément de la cytosine et de la caféine.....	100
III.2.2. Effet de la variation des paramètres réactionnels sur l'élimination des substances humiques sur charbon actif en présence séparément des bases azotées dans différents milieux....	110
III.2.2.1. Effet de la variation séparément de la masse de la cytosine et de la caféine en présence des substances humiques sur les rendements d'élimination des substances humiques	111
III.2.2.2. Effet de la variation de la teneur initiale en substances humiques en présence séparément de la cytosine et de la caféine sur les rendements d'élimination des substances humiques.....	113
III.2.2.3. Effet de la variation de la masse des charbons actifs sur les rendements d'élimination des substances humiques en milieu de dilution différents en présences séparément de la cytosine et de la caféine.....	115
III.3. Couplage Adsorption/Chloration des substances humiques en présences séparément de la caféine et de la cytosine	120
III.4 Conclusion.....	123
Conclusion Générale.....	125
Références Bibliographiques.....	129
Annexe.....	143

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
01	Voies de formation des substances humiques	07
02	Proposition de structure schématique d'un noyau d'acide Humique	12
03	Proposition de structure d'un noyau d'acide fulvique	13
04	Représentation d'une molécule d'ADN	17
05	Les hétérocycles aromatiques dérivent du noyau pyrimidine et purine	17
06	Structure de nucléoside et de nucléotide	19
07	Structures chimiques de différentes bases puriques	20
08	Structures chimiques des différentes bases pyrimidiques	21
09	Spectre d'absorbance des bases puriques et pyrimidiques	22
10	Formules de tautomérisation des molécules des bases pyrimidiques et des bases puriques	23
11	Structure de la cytosine	24
12	Equilibre tautométrique amino-imino de la molécule de cytosine	25
13	Structure de la caféine	27
14	Spectre d'absorbance de la caféine	28
15	Les différentes formes du chlore selon le pH de l'eau chlorée	34
16	Courbe du break point ($\text{NH}_4^+ = 1 \text{ mg/l}$)	36
17	Corrélation entre la consommation en chlore et chlore et la turbidité des eaux de barrages	44
18	Courbe de break point (Exemple d'une eau de barrage de Foug ElGherza et celui de Fontaine des Gazelle)	46
19	Phénomène d'adsorption	51
20	Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide	53
21	Classification des isothermes	54
22	Allure d'une isotherme de Freundlich	56
23	Allure d'une isotherme de Langmuir	57
24	Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption	59
25	Représentation de la structure poreuse du charbon actif	63
26	Image de la surface d'un charbon actif	65
27	Courbe d'étalonnage de substances humiques en eau distillée	80
28	Courbe d'étalonnage de substances humiques en eau de forage « région de Sidi okba »	80
29	Courbe d'étalonnage de substances humiques en eau de Youkous « région de Tebessa »	81
30	Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel dans les différents milieux de dilution	88
31	Evolution de la consommation en chlore des substances humiques en présence de la caféine et la cytosine et eau distillée et eaux minéralisées en fonction de la variation du taux de chlore introduit.	89
32	Influence du pH et du temps de contact sur la consommation en chlore par les substances humiques avec les bases azotées (cytosine et caféine) en eau distillée	93
33	Influence du pH et du temps de contact sur la chloration des substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine en eau de youkous	94
34	Influence du pH et du temps de contact sur la chloration des substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine en eau de forage (Sidi Okba).	94
35	Evolution des potentiels de consommation en chlore (P.C.C) en fonction de la variation de la teneur initiale des substances humiques en présence d'une dose fixe de la cytosine et de la caféine dans différents milieux de dilution.	97
36	Evolution des potentiels de consommation en chlore (P.C.C) des substances humiques en fonction de la variation de la caféine et de la cytosine dans différents milieux de dilution.	98
37	Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la caféine sur charbon en poudre	101
38	Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la caféine sur charbon actif en grains	101
39	Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la cytosine sur charbon actif en poudre	102
40	Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la cytosine sur charbon actif en grains	102
41	Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la caféine en eau distillée sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG).	107
42	Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la cytosine en eau distillée sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG).	107

43	Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la caféine en eau de Youkous sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG).	108
44	Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la cytosine en eau de Youkous sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG).	108
45	Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la caféine en eau souterraine sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG).	108
46	Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la cytosine en eau souterraine sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG).	109
47	Effets de la variation de la masse de la caféine sur le rendement d'élimination des SH sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de dilutions différentes.	111
48	Effets de la variation de la masse de la cytosine sur le rendement d'élimination des SH sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de dilutions différentes	112
49	Effets de la variation de la concentration initiale en SH sur le rendement d'élimination des SH en présence de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de dilutions différentes.	113
50	Effets de la variation de la concentration initiale en SH sur le rendement d'élimination des SH en présence de la cytosine sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de dilutions différentes.	114
51	Effets de la variation de la masse du charbon actif en poudre (CAP) et en grain (CAG) sur l'adsorption des substances humiques en présence séparément de la caféine dans des milieux de dilution différentes.	116
52	Effets de la masse du charbon actif en poudre et en grains sur l'adsorption des substances humiques en présence de la cytosine dans des milieux de dilution différentes	116
53	Effets de la masse du charbon actif en poudre (CAP) et charbon actif en grains (CAG) sur l'adsorption des substances humiques en eaux minéralisées	118
54	Effets de la masse du charbon actif en poudre (CAP) et charbon actif en grains (CAG) sur l'adsorption des substances humiques en eaux distillée	118
55	Effet de la variation de la concentration initiale des SH en présence de la caféine et de la cytosine sur le potentiel de consommation en chlore en eau distillée après d'adsorption sur charbon actif	121
56	Effet de la variation de la masse de la caféine et de la cytosine en présence séparément de la substance humique sur le potentiel de consommation en chlore en eau distillée après d'adsorption sur charbon actif.	121
57	Effet de la variation de la masse du charbon actif sur le potentiel de consommation en chlore en présence de la caféine et de la cytosine en eau distillée	122

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
01	Classification et propriétés générales des substances humiques	11
02	Composition élémentaire spécifique des acides humiques et fulviques	14
03	Substances humiques dans quelques types d'eaux de surface algériennes	15
04	Proportions des bases azotées dans l'ADN et l'ARN d'Escherichia coli	19
05	Teneur en caféine de différents aliments et boissons	27
06	Potentiels de réactivité des substances humiques vis-à-vis du chlore dans différents milieux	39
07	Demandes en chlore (D) de la cytosine dans différents milieux de dilution	41
08	Potentiels de réactivité vis-à-vis du chlore de quelques types des eaux de barrage algérien	48
09	Distinctions entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	52
10	Différents équations des isothermes employées dans des études	58
11	Caractéristiques des principaux adsorbants industriels	61
12	Caractéristiques des substances humiques étudiées	74
13	Propriétés chimiques et physiques de la cytosine et de la caféine	75
14	Méthodes de dosage des paramètres physico chimiques des eaux testés	76
15	Caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution	76
16	Etalonnage des substances humiques en eau distillée	79
17	Etalonnage des substances humiques en eau de forage « région de Sidi okba »	80
18	Etalonnage des substances humiques en eau de Youkous« région de Tebessa »	81
19	Potentiel de consommation en chlore des substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine dans les différents milieux de dilution.	83
20	Les potentiels de consommation en chlore des substances humiques exemptes des bases azotées dans les différents milieux de dilution testés.	86
21	Écarts (E) entre les potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence de la cytosine et caféine et seuls dans les différents milieux de dilution.	86
22	Potentiel de consommation en chlore des substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine en fonction de la variation du pH dans les différents milieux de dilution	91
23	Consommation en chlore par les substances humiques en présence de la caféine et la cytosine en fonction de la variation du pH après 10 minutes du temps de contact	95
24	Consommation en chlore par les substances humiques en présence de la caféine et la cytosine en fonction de la variation du pH après 5 heures du temps de contact.	96
25	Rendements maxima d'élimination de substance humique en présences séparément des bases azotées dans différents milieux de dilution et temps d'équilibre	103
26	Rendements maxima d'élimination de substance humique seuls en distillée et en eaux minéralisées et temps d'équilibre.	104
27	Constantes de vitesse K' et coefficients de corrélation R% au cours de l'adsorption des substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine dans l'eau distillée	109
28	Constantes de vitesse K' et coefficients de corrélation R% au cours de l'adsorption des substances humiques en présence de la caféine dans les eaux minéralisées	110
29	Constantes de vitesse K' et coefficients de corrélation R% au cours de l'adsorption des substances humiques en présence de la cytosine dans les eaux minéralisées	110
30	Potentiels de consommation en chlore des eaux testées après étape d'adsorption sur charbon actif	123

LISTE DES ACRONYMES SCIENTIFIQUES

Abs	Absorbance en UltraViolet
ADN	Acide désoxyribonucléique
ARN	Acide ribonucléique
AF	Acides Fulviques
AH	Acides Humiques
ATP	Adénosine triphosphate
BET	Brunauer, Emmet, Teller
CAG	Charbon actif en grain
CAP	Charbon actif en poudre
Cl₂ int	Chlore introduit
Cl₂ cons	Chlore consommé
Cl₂ résid	Chlore résiduel
COD	Carbone organique dissous
COT	Carbone organique total
cAMP	Adénosine Monophosphate cyclique
DSS	Dodecylsulfate de Sodium
EDTA	Acide Ethylène Diamine Tétra Acétique
FAD	Flavine adénine dinucléotide
GTP	Guanosine-Triphosphate
HCl	Acide chlorhydrique
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
LARHYSS	Laboratoire de recherche en hydraulique de surface et souterraine.
MO	Matière organique
MON	Matière organique naturelle
NAD	Nicotinamide adénine dinucléotide
N.T.U	Néphélométrie turbidity unites
P.C.C	Potentiel de consommation en chlore
PFTOX	potentiel de formation des organohalogénés totale.
Rend	Rendement
SH	Substances Humiques
SUVA	Spécifique Ultraviolet absorption
TAC	Titre alcalimétrique complet
TA	Titre hydrotimétrique
THM	Trihalométhane
U.V	Ultra-violet

Ressource naturelle, l'eau est devenue un bien économique convoité dont la gestion risque de constituer un problème planétaire majeur. La population du globe a été multipliée par trois au cours de ce siècle, la consommation d'eau douce par sept. Depuis 1970, la quantité d'eau disponible par être humain a diminué de 40% et deux habitants de la planète sur cinq connaissent des difficultés d'approvisionnement. La ressource en eau est une véritable richesse, à la fois précieuse, fragile et limitée, qui doit faire l'objet d'une gestion durable, cohérente et rationnelle. Il ne s'agit pas moins d'appréhender les mécanismes complexes du cycle naturel de l'eau que d'évaluer les moyens de sauvegarder les ressources, d'en protéger la qualité, que de développer les technologies de contrôle et d'épuration les plus appropriées et les moins onéreuses et de lutter contre les gaspillages (Lesage, 2009).

Aujourd'hui la protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux ne cessent de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes. L'Organisation Mondiale de la Santé quand à elle ne fixe pas de lois en la matière mais donne des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles. Cependant, les insuffisances existantes dans la protection de ces eaux face aux nombreuses pollutions peuvent contribuer à la dégradation de la qualité de ces eaux et à l'augmentation de certains micropolluants minéraux et surtout organiques indésirables dans les eaux destinées à la consommation (Legube, 1996).

Les eaux naturelles et en particulier les eaux de surface contiennent des concentrations variables en substances humiques. Ces molécules organiques proviennent de l'oxydation chimique et biologique de polyccharides, protéines et dérivés des tannins et lignines puis de leur polymérisation. (Thurman, 1985). Les substances humiques sont constituées de trois types de produits, les acides humiques, les acides fulviques et l'humine, tous trois définis sur des bases uniquement méthodologiques (Andreux et Murtier-Lamy, 1994). Ce sont des colorants naturels de l'eau qui tiennent une part non négligeable des matières organiques dissoutes, (Achour, 2001). Les substances humiques possèdent des propriétés d'échangeurs d'ions et des propriétés de complexation, elles peuvent être un véhicule pour la plupart des substances toxiques (métaux lourds, pesticides...) participent également à la corrosion du système de distribution et au colmatage des résines et des membranes (Mantoura et al., 1978). Ces substances exigent d'être éliminées car elles sont susceptibles de provoquer aussi bien des problèmes organoleptiques (couleur, goût,...) que des problèmes de santé publique par formation des produits à toxicités chroniques après l'étape de chloration et /ou désinfection (Achour et Moussaoui, 1993).

De même, les bases azotées (puriques et pyrimidiques), sont des molécules qui font partie des nucléotides, qui sont eux-mêmes des éléments de l'ARN et de l'ADN. Bien que la plupart de ces composés soient présents à de faibles concentrations, beaucoup d'entre eux soulèvent de considérables préoccupations toxicologiques et écotoxicologiques, en particulier lorsqu'ils sont présents en tant que composants de mélanges complexes.

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 (Achour et Guergazi, 2002). Néanmoins, la présence d'une quantité considérable de pollution d'origine organique dans l'eau et sa réactivité avec les composés réducteurs tels l'ammoniac, fer et manganèse,... ect, conduit à la consommation d'une partie non négligeable du chlore introduit et par conséquent le rendent donc moins disponible pour l'effet désinfectant voulu (Achour et Guergazi, 2002) et de prendre en considération la formation des sous-produits organohalogénés (Norwood et christman, 1987 ; Achour et Moussaoui, 1993).

Dans cette même concordance, une filière de potabilisation conventionnelle à l'étape de la chloration et très importante constitue souvent une technique de choix complémentaire à la filière de base, c'est le procédé d'adsorption, qui s'avère efficace dans la rétention et l'élimination des composés organiques et minérales solubles d'une eau sans être modifiés. Des études antérieures (Ayele et al, 1993), ont par ailleurs montré que l'origine et la nature de la matière humique, la granulométrie et la distribution des pores des adsorbants ainsi que les caractéristiques physico-chimiques du milieu affectent d'une manière significative le rendement d'élimination des substances humiques. Plusieurs auteurs cités par Khirani (2010) et Amimeur (2012), ont montré que le charbon actif est considéré comme l'un des adsorbants les plus polyvalents et de nombreux travaux ont prouvé son efficacité. Aux États-Unis d'Amérique, l'amendement de 1986 «Safe Drinking Water Act» identifie le charbon actif comme la meilleure technologie disponible pour enlever les polluants organiques synthétiques des sources d'eau (Le Cloirec et al, 1997).

Dans ce contexte, l'objectif primordial de notre étude est d'observer l'impact de la présence indépendamment de deux bases azotées à savoir, la cytosine et de caféine au cours de la chloration des substances humiques en eaux minéralisées et d'enregistrer les performances du charbon actif dans l'élimination des substances humiques par adsorption en présence de la cytosine et de la caféine. De même, un couplage des deux procédés adsorption/chloration des substances humiques en présence de ces deux bases azotées a été également réalisé.

Pour aboutir à notre objectif, Le manuscrit est scindé en deux parties :

La première partie est une approche bibliographique, permettant de replacer les connaissances sur la pollution des eaux en insistant sur les caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques, tout en faisant une description générale sur les substances humiques et les bases azotées, nous décrivons les différents aspects théoriques et pratiques de la chloration de la matière organique des eaux naturelles et en particulier les substances humiques et la réactivité des bases azotées vis-à-vis le chlore. Nous présenterons aussi, le procédé d'adsorption des substances humiques et les bases azotées sur charbon actif en poudre et en grain, ainsi que les travaux qui ont été réalisés dans ce domaine.

La seconde partie de notre travail a pour objectif de présenter l'étude expérimentale, qui permettra dans un premier temps, de donner une appréciation sur les caractéristiques physico-chimiques des eaux minéralisées testées et cela après la description générale de différentes méthodes et matériels utilisés dans les essais de notre étude à l'échelle du laboratoire. Dans un second temps, notre étude sera consacrée à l'évaluation de :

- ❖ La réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence des deux bases azotées dans des milieux de dilution différentes et pour lesquels différents paramètres réactionnels seront contrôlés (pH, taux de chloration fixe et variable, variation de la concentration initiale des SH, variation de la masse de la cytosine et de la caféine ainsi que la variation du temps de contact). Leur influence sera observée au cours du suivi des consommations en chlore.

- ❖ Le rendement d'élimination des substances humiques (SH) en présence de la cytosine et de la caféine dans des milieux de dilution différentes sur le charbon actif en grains et en poudre. Divers paramètres réactionnels ayant une influence sur les rendements de rétention des SH seront pris en compte tels que, le temps d'agitation, la masse de l'adsorbant (charbon actif en poudre et en grain), masse des co-adsorbats (cytosine et caféine) et l'effet de la teneur initiale des SH.

Et pour clôturer la partie expérimentale, l'étude des deux procédés précités (chloration et d'adsorption) permettra d'évaluer la pertinence d'un procédé hybride couplant l'adsorption et la chloration dans la réduction des composés précurseurs des trihalométhanes.

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude.

I.1. Introduction

Les substances humiques sont abondamment présentes dans les compartiments sol et eau de l'environnement. Ces composés sont formés au cours d'un processus naturel, de nature essentiellement microbiologique, qui transforme une partie du carbone végétal ou animal en composés plus stables que les formes initiales. Les substances humiques constituent une grande partie du carbone organique dissous dans les eaux de surface (30 à 50 %) ou dans les sols (60 à 90 %). Susceptibles de provoquer aussi bien des problèmes organoleptiques (couleur, goût,...), que des problèmes de santé publique par rétention ou formation de composés toxiques (pesticides, métaux, organohalogénés,...), Ces substances exigent d'être éliminées.

Dans ce contexte, on trouvera aussi l'azote organique qui constitue un nutriment essentiel pour de multiples organismes (microorganismes, végétaux).

Habituellement les composés organiques azotés sont répertoriés en plusieurs groupes selon les caractéristiques chimiques de leurs monomères. Le premier groupe rassemble les protéines et les acides aminés, le second groupe correspond aux ADN, ARN, nucléotides et aux acides nucléiques.

Ce groupe renferme les bases puriques et pyrimidiques. Ces composés jouent un rôle fondamental dans la transmission des caractères génétiques.

Notre présent chapitre a pour but d'élaborer un état de connaissances sur les substances humiques ainsi que les bases puriques et pyrimidiques. Nous présenterons successivement l'historique ainsi que les caractéristiques globales de ces deux grands groupes de composés.

I.2. Généralités sur les substances humiques

I.2.1. Historique

De nombreux articles-revues et ouvrages scientifiques et pédagogiques tels que ceux de (McClellan et Lehr, 1969; McClellan et Van Kauwenbergh, 1990; Achour, 2001; Tchangbedji et al., 2003; Tchangbedji et al., 2005) ont été consacrés, en ce dernier quart de siècle, à la description et à la mesure de l'importance de la matière organique en particulier de type humique par voies directes et indirectes dans la nature (milieux aquatiques et sols). L'ensemble de ces travaux ont pu enregistrés que parmi, les composés organiques qui se trouvent dans la nature, on trouvera les substances humiques. Ces Substances (substances humiques) regroupent les acides humiques (AH) et les acides fulviques (AF) constituent une fraction significative de la matière organique dissoute et l'essentiel de sa composante colorée. Ce sont des composés macromoléculaires naturelles constituent la matière organique des sols. Elles sont formées essentiellement au cours des processus de dégradation des matières végétales et animales par les microorganismes. Ces substances représentent une fraction importante du carbone organique dissous contenu dans les eaux

interstitielles des sols (60-70%) et dans les eaux lacustres, fluviales et marines (30-50%). Elles sont sur le plan physico-chimique, les constituants du sol les moins connus malgré les nombreux travaux qui leurs ont été consacrées (Young, 1975 et McClellan, 1980; McClellan et Van Kauwenbergh, 1990). Elles constituent un mélange complexe de molécules organiques hétérogènes, caractérisées par un haut poids moléculaire comprises entre 1000 et 300000 daltons et une couleur allant du jaune au noir. Leurs voies de synthèse chimique et biochimique sont mal connues et leur séparation en produits purs et identifiables (Eyheraguibel, 2004).

Certains chercheurs (Croué, 1987; Legube et al., 1990; Achour, 2001 et Guergazi, 2006), reconnaissent les substances humiques comme un groupe de composés de nature spécifique, de formule et de structure bien définie et poursuivent l'étude de leurs propriétés, de leur origine et des mécanismes de leur formation.

D'autres regardent l'humus du sol comme un mélange de substances organiques représentant les produits de décomposition des résidus animaux et végétaux et considèrent que les substances humiques sont un produit artificiel formé pendant l'extraction par l'action des alcalis.

Dans cette optique, d'autres chercheurs Schreiner (1909, 1928) et Shorey (1930, 1938) ont étudié l'isolement à partir du sol de produits non spécifiques. Ils ont établi l'existence dans le sol, de plus de 40 substances chimiques différentes appartenant à divers groupes de la chimie organique: acides organiques, hydrocarbures, graisses, stérols, aldéhydes, sucres, substances organophosphorées, substances contenant de l'azote. Ces travaux ont agencé indiscutablement l'existence dans le sol de substances non spécifiques, comme constituants de la matière organiques des sols.

En 1930, Shmuk a réalisé une étude approfondie sur la nature des substances humiques. Il a présenté les acides humiques comme les constituants les plus caractéristiques de l'humus. Il a pensé que les acides humiques ne sont pas des composés chimiquement individualisés, mais un groupe de composés, avec des caractéristiques générales particulières. Il a montré aussi, qu'il se forme des esters éthyliques, ce qui indique la présence de groupements carboxyles (COOH) dans les acides humiques. Par traitement au chlorure de benzoyle, il a obtenu des esters d'acide benzoïque, montrant ainsi la présence de groupements phénoliques (-OH). Sur ce, Shmuk (1930), a établi la nature aromatique des acides humiques des sols. A partir de ce moment, l'attention des chercheurs a été détournée à l'étude des substances humiques proprement dites.

Mais avant ces travaux, Deherain en 1908, a présenté l'hypothèse selon laquelle les substances humiques sont dues à une synthèse entre protéines et substances incrustantes (c'est-à-dire lignines). En même temps la présence d'azote dans les substances humiques est définitivement

démontrée par les travaux de Doyarenko en 1901 et ceux de Suzuki en 1906-1908. Puis Jodidi en 1910 et Kelly et al., en 1914, ont montré aussi la nature protéique de l'azote.

Un autre axe important de ses travaux concerne les formes de l'azote dans le sol. Oden (1919), a considéré l'azote comme une impureté, Shmuk (1930) a considéré l'azote comme un constituant de l'acide Humique, en provenance des protéines des microorganismes. Selon Smuk (1930), deux éléments principaux sont présents dans la molécule d'acide humique : un constituant contenant l'azote (protéines) et le cycle benzénique (provenant de la lignine), ces deux composants ayant des liaisons chimiques et ne constituent pas un simple mélange.

I.2.2. Formation des substances humiques

La formation des substances humiques s'effectue par le processus d'humification qui repose sur des mécanismes complexes de dégradation de la matière organique par les microorganismes. Il conduit à la formation de substances brunes par des réactions de polycondensation oxydative, avant la minéralisation totale (Tissaux, 1996). Les substances humiques sont ubiquitaires. Elles se retrouvent dans les sols, les sédiments et les eaux naturelles (MacCarthy et al., 1990).

La synthèse des substances humiques est conditionnée par de nombreux facteurs (nature de la matière organique, conditions environnementales). La variabilité de ces facteurs engendre la formation des molécules diverses et rend difficile leur étude (Eyheraguibel, 2004). Les propriétés du sol (nature de la matière organique, activités biologiques de la microflore) et les conditions environnementales (pH, température, humidité) influent directement sur la composition et la structure des substances humique (Barancikova et al. 1997).

La formation des substances humiques reste un des aspects les moins compris de la chimie de l'humus. Plusieurs théories coexistent quant à l'origine des substances humiques impliquant une origine végétale par la dégradation des tissus lignifiés et une origine microbienne par la décomposition des autres résidus organiques (Flaig, 1964). Les principales voies de synthèse mettent en cause la lignine, les composés phénoliques de diverse origines, les polysaccharides et leur biodégradabilité relative pour expliquer la formation biochimique des substances humiques (figure 1). Ces résidus organiques subissent de profondes transformations et ne ressemblent plus à leur structure d'origine (Eyheraguibel, 2004).

Les substances humiques peuvent avoir des origines très diverses. Elles peuvent provenir de toute matière organique d'origine animale, végétale ou bactérienne. Ceci inclut par exemple les fumiers et les composts, les boues d'épuration ou les lixiviats d'ordures ménagères (Eyheraguibel, 2004).

Par ailleurs, il est possible de fabriquer des substances humiques artificielles par action d'une base ou d'un acide, le plus souvent à chaud, à partir d'un grand nombre de produits végétaux

riches en composés ligno-cellulosiques le plus souvent des résidus de récoltes (pailles, tiges de maïs etc.) (Richard, 2002). Le point commun à toutes les substances humiques, indépendamment de leurs origines, est la complexité de leurs structures, ce qui ne permet pas leur rattachement à aucune des classes biochimiques habituelles (Stevenson, 1982).

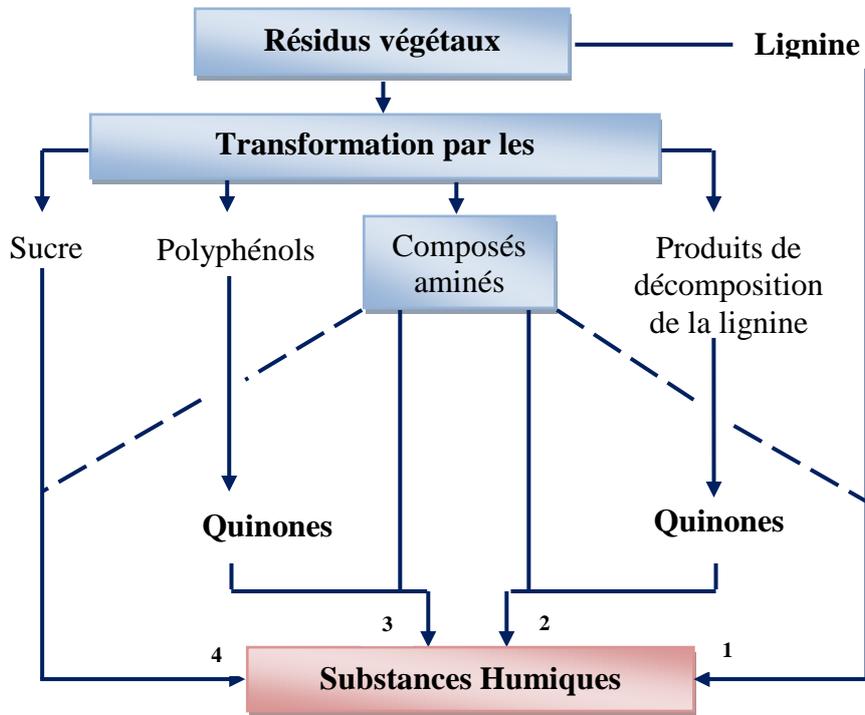


Figure 1: Voies de formation des substances humiques (d'après Stevenson, 1982, 1994)

I.2.3. Les principes de formation des substances humiques

Rappelons que les substances humiques sont conventionnellement définies comme une série de substances de masse moléculaire relativement élevée de couleur brune à noir et formées au cours de réactions de synthèse dans le sol (Stevenson, 1982). Une autre définition, considère les substances humiques comme des substances naturelles, d'origine biologique, hétérogènes, de couleur jaune à noir et résistantes à la dégradation (Aiken et al, 1985). Le caractère très vague de ces définitions rend particulièrement utile les définitions opérationnelles qui ont été données précédemment et qui conduisent aux catégories de substances désignées par acides humiques, acides fulviques et humines.

Cependant, ce fractionnement bien que très utile ne donne aucune information sur la véritable nature de ces substances et notamment leur structure. De plus, la distinction entre les substances humiques et non humiques n'est pas facile. Ces deux groupes de substances possède les mêmes groupes fonctionnels et leur séparation n'est pas nettement tranchée. Il n'est pas possible

d'affirmer qu'une substance humique préparée ne contienne pas de substances non humiques et cela d'autant plus quand on a affaire à des petites masses moléculaires (Calvet, 2003).

Il existe aujourd'hui, deux approches pour traiter le problème de la structure des substances humiques. La première consiste à élaborer des structures moléculaires destinées à décrire les propriétés des substances humiques. De nombreux modèles de structure ont été proposés (Schnitzer et Khan, 1972; Leenher, 1989 et Schlten et Scnitzer, 1997). Ces modèles diffèrent par la distribution des groupes fonctionnels et leur arrangement mais peuvent rendre compte de quelques propriétés observées. Selon Burdon (2001), il n'existe pas d'arguments permettant de dire que ces modèles représentent correctement les substances humiques.

Aujourd'hui, comme l'indique Calvet (2003), on peut améliorer la perception que l'on a des substances humiques en adoptant ce que MacCarthy (2001) appelle « les principes de substances humiques »:

Principe n°1 : « Les substances humiques sont des mélanges complexes et très hétérogènes de molécules réactives, mais résistantes, produites par la biodégradation des matières organiques et formés partout dans l'environnement au cours de processus impliquant des réactions chimiques aléatoires entre des molécules diverses réagissant de manière aléatoire ».

Principe n°2 : « L'hétérogénéité moléculaire des substances humiques en fait des matériaux résistants à la dégradation ce qui leur confère un rôle important dans le fonctionnement de l'écosystème terrestre »

Le premier principe est une définition des substances humiques et ses conséquences sont les suivantes :

- Les substances humiques sont dépourvues d'un motif chimique de base étendu et se répétant régulièrement, ce ne sont pas des polymères au sens strict.
- Les substances humiques ne peuvent pas faire l'objet d'une purification comme les composés chimiques définis.
- L'essence des substances humiques réside dans la combinaison de leur extrême hétérogénéité et de leur grande réactivité.
- Les substances humiques provenant de différentes sources présentent une grande uniformité de leurs principales propriétés.
- Il n'est pas possible d'envisager une structure moléculaire ou un ensemble de structures qui décrivent l'ensemble des liaisons dans une molécule de substances humiques.

Compte tenu de cette analyse, certains auteurs considèrent qu'il est sans intérêt et donc inutile d'essayer de construire de modèles moléculaires de substances humiques. Il paraît préférable de décrire leurs propriétés sur la base des informations chimiques et physiques disponibles sans

essayer de les assembler dans une structure moléculaire qui n'existe pas. Face à toutes ces contraintes, il est vraisemblablement impossible de trouver deux molécules de substances humiques exactement semblables (Dubach et Mehra, 1963).

Par conséquent, comme il a été indiqué par Swaby et Ladd (1962) cités par Calvet (2003), que les substances humiques sont probablement formées de manière chaotique (désordonné). Comme il a été souligné par Stevenson (1982), il n'existe pas de régularité dans la structure moléculaire des substances humiques.

Enfin, selon Calvet (2003), la conséquence du deuxième principe énoncé précédemment est que le caractère très hétérogène des substances humiques lié à l'existence de réseaux moléculaires complexes enchevêtrés avec de nombreuses liaisons covalentes variées, explique leur résistance à la biodégradation. En effet, il faudrait en plus de l'accessibilité des molécules, qu'un grand nombre de systèmes enzymatiques interviennent simultanément, ce qui est peu probable. Les substances humiques se distinguent en cela des bio-polymères (amidon, cellulose...etc.), qui sont rapidement dégradables.

La matière organique des sols est donc composée de substances humiques et non humiques. Les substances non humiques sont des composés facilement dégradables tels que les hydrates de carbone, protéines, lipides, cires, etc. Les substances humiques constituent une famille de composés complexes (Rajan et Watkinson, 1992). Elles sont subdivisées en trois fractions suivant leur solubilité dans l'eau ajustée à différentes conditions acido-basiques. Il s'agit des:

I.2.3.1 Humus : C'est une fraction des substances humiques, qui reste insoluble dans l'eau à toutes les valeurs de pH. Ces substances disposent de la taille moléculaire la plus grande, leur poids moléculaire étant d'environ 300 000 daltons. La teneur en oxygène de cette matière est aussi la plus petite, comprise entre 32 et 34 %, alors que la teneur en azote la plus grande, est aux alentours de 4 %. En raison du poids moléculaire élevé, l'excès de charge négative sur leurs surfaces ne suffit pas à s'attacher les macromolécules, même dans des milieux à pH fortement alcalins. Leur mobilité en état coagulé dans le sol doit donc être considérée comme nulle (Chander et Fuerstenau, 1984).

I.2.3.2 Acides fulviques

Les acides fulviques résultent de la solubilité plus ou moins rapide, au contact de la phase minérale, des «précurseurs» originaires des litières. Il s'agit des acides phénoliques et aliphatiques, des «polymères» phénoliques plus ou moins colorés, des chaînes des saccharides et des polypeptides. Ces composés se polymérisent rapidement dans le sol, suivant les conditions écologiques locales, et l'activité microbiologique globale. Les acides phénoliques et les polymères

constituent le «noyau» de la macromolécule fulvique, les autres composés forment les chaînes latérales (Schnitzer and Khan, 1978; Koriko, 2010).

Les acides fulviques sont solubles dans des solutions alcalines diluées, et ne précipitent pas, même si la solution est légèrement acidifiée. La taille moléculaire de ces substances est la plus petite, leur poids moléculaire est d'environ 2000 daltons. La teneur en oxygène de cette matière est la plus élevée, entre 45 et 48 %, la teneur en azote la plus réduite < 4% (Schnitzer and Khan, 1978, Stevenson, 1994).

En raison du poids moléculaire minime, l'excès de charge négative sur leurs surfaces est suffisant, dans des domaines de pH neutres ou légèrement alcalins à se joindre les macromolécules et, de ce fait leur mobilité dans le sol est considérable.

I.2.3.3 Acides humiques

Selon les références bibliographiques cité par Koriko (2010), les acides humiques au début de leur formation sont plus proches des acides fulviques. Ils sont d'autant plus polymérisés, que la «charge minérale» est plus forte. Leurs chaînes sacchariques ou peptidiques latérales sont moins importantes par rapport au noyau phénolique. La distinction acide fulvique - acide humique dans la première phase d'évolution de ces substances apparaît donc comme artificielle. Par contre, c'est au sein de l'ensemble des acides humiques qu'intervient une distinction fondamentale. Car il existe deux groupes d'acides humiques:

- Les acides humiques «*jeunes*» peu polymérisés et proches des acides fulviques sont des composés qui résistent moins à la biodégradation microbienne. Ils sont « bruns » et résultent de la polymérisation rapide de composés hydrosolubles par oxydation enzymatique (Ben Ayed et al, 2001). Les acides humiques « jeunes » offrent un «turnover » (renouvellement) du carbone relativement rapide (Valyasko et al ,1968; Chander et Fuerstenau, 1979).
- Les acides humiques «*évolués*» sont de grosses molécules, à noyau phénolique très important par rapport aux chaînes latérales et de couleur «grise». Leur liaison avec les argiles est très intime. Ces macromolécules sont résistantes à la biodégradation microbienne. Ceci explique «l'âge moyen» mesuré au C¹⁴ très élevé de l'humus des sols qui est riche en acides humiques (Chander et Fuerstenau, 1984).

Selon les chercheurs cités par Eyheraguibel (2004), une fraction des substances humiques est insoluble dans l'eau dans des conditions acides (pH <2) fraction précipite à (pH = 1) mais se dissout à des valeurs de pH plus élevées. Les acides humiques se dissolvent dans des solutions alcalines diluées, et précipitent dès que la solution est légèrement acidifiée. La taille moléculaire de

ces substances est moyenne, leur poids moléculaire oscille entre 5000 et 100 000 daltons. La teneur en oxygène de cette matière est également moyenne, comprise entre 33 et 36 %, tout comme la teneur en azote, autour de 4 %. En raison du poids moléculaire moyen, il faut un domaine de pH au-dessus de 8 pour que l'excès de charge négative sur les surfaces de ces molécules soit suffisant à agréger les macromolécules, et leur mobilité dans le sol dans des conditions pH neutres est limitée.

Les principales propriétés des acides fulviques et humiques sont récapitulées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Classification et propriétés générales des substances humiques (Stevenson et Cole, 1999)

Acide fulvique		Acides humiques	
Acide crenique	Acide apocrenique	AH brun	AH gris
Jaune clair	Marron jaune	Marron foncé	Noir-gris
<p style="text-align: center;">————— Augmentation du degré de polymérisation —————→</p>			
2000	————— Augmentation de la masse moléculaire	—————→	800000
45%	————— Augmentation du taux de carbone	—————→	62%
48%	————— Diminution du taux d'oxygène	—————→	30%
1400	————— Diminution de l'acidité	—————→	500

I.2.4. Les sources de substances humiques

D'après la bibliographie d'Eyheraguibel (2004), il existe de nombreuses sources de substances humiques qui diffèrent par leur genèse et leur composition. Les différents types de substances humiques conservent une nature de macromolécules carbonées à dominante aromatique, plus ou moins substituées et liées à des fonctions aminées, des chaînes glucidiques et aliphatiques. La distinction entre les différentes sources s'effectue selon leur processus de formation qui peut être soit naturel soit artificiel. Dans chaque cas, l'intervention de l'homme dans l'obtention des molécules humiques peut varier, de la simple extraction au contrôle du procédé.

I.2.4.1. Les substances humiques naturelles

Stewart, (1989); Senesi et Brunetti, (1996), ont bien enregistré que les substances humiques naturelles sont issues des processus de formation naturels faisant intervenir des transformations chimiques et microbiologiques. Elles se retrouvent dans les sols, dans des formations géologiques spécifiques comme les tourbières, les dépôts de lignines ou dans les produits de transformation de la matière organiques par l'homme tels que les fumiers ou le compostage. L'intervention de l'homme

et généralement limitée à la suite d'extraction des matières humiques (sols, tourbes, léonardien) mais peut apparaître dans le contrôle du procédé de fabrication (compostage).

I.2.4.2. Les substances humiques artificielles

Les substances humiques artificielles sont issues de procédés de fabrication entièrement contrôlés par l'homme. Des transformations biochimiques effectuées sur des matières carbonées peuvent produire des matières humiques appelés substances humiques. Ces processus correspondent à des dégradations contrôlées de substrat organiques par voie microbienne. Ils sont réalisés en bioréacteur avec un mélange de souches défini et ne correspondant pas à la variabilité présente dans le milieu naturel (Richard, 2002 ; Eyheraguibel, 2004).

I.2.5. Structures et composition élémentaire des substances humiques

I.2.5.1. Structures des substances humiques

Malgré de nombreuses études (Schnitzer et Khan, 1972; Stevenson, 1982 ; Koriko, 2010), la structure des substances humiques reste mal définie et il est difficile de la représenter par une formule moléculaire. Donc, il est important de définir les principaux groupements fonctionnels présents dans cet acide et qui sont responsables de sa réactivité. Il s'agit essentiellement des groupements carboxyliques (-COOH), phénoliques et alcooliques (OH), carbonyles (CO), des quinones, des cétones (-CO-) et amines (-NH-). Cependant, plusieurs modèles ont été proposés ne présentant en générale que des séquences de structure humique. Ils tiennent compte de la nature aromatique et phénolique des molécules et de la présence de groupements carboxyliques, quinones et de dérivés aminés peptidiques, comme l'indiquent les figures 2 et 3 représentant les schémas d'un acide humique et d'un acide fulvique (Jablonski, 1935 et Stevenson, 1982).

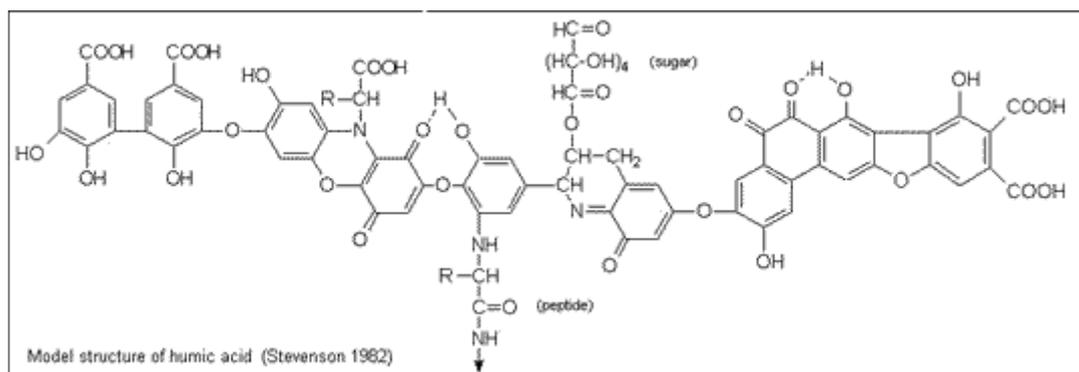


Figure 2 : Proposition de structure schématique d'un noyau d'acide Humique (Stevenson, 1982).

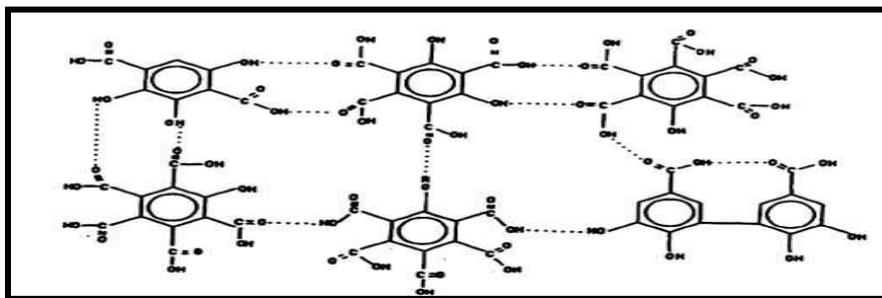


Figure 3: Proposition de structure d'un noyau d'acide fulvique (Jablonski, 1935).

Les structures moléculaires proposées dans les figures ci-dessus (2 et 3) expliquent pourquoi les matières humiques présentent un réseau à la fois fermé et lâche, susceptible de retenir des corps tels que des métaux et leurs oxydes et hydroxydes, des molécules organiques aussi diverses que des acides gras, des phtalates dialkylés, des hydrates de carbone, des peptides, etc.

Cette fixation s'exerce aussi à l'égard de toute une série de produits organiques artificiels, en particulier des substances toxiques utilisées comme insecticides. Tous ces corps sont retenus en fonction de la grandeur de leurs molécules ou leurs ions et de l'importance des sites disponibles, propres aux groupements oxygénés des matières humiques (Koriko, 2010).

I.2.5.2. Composition élémentaire

L'analyse élémentaire permet de déterminer la composition des substances humiques. De par leur nature organique, les substances humiques sont composées de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N), de soufre (S) et d'oxygène (O) (Schnitzer, 1978). Les constituants majeurs des acides humiques et fulviques sont le carbone et l'oxygène. Les teneurs en carbone des acides humiques sont supérieures à celles des acides fulviques. Par contre, la concentration en oxygène dans les acides fulviques est supérieure à celle des acides humiques. Ceci est dû au fait que les acides fulviques contiennent plus de groupements carboxylique (COOH) et les hydrates de carbone (tableau 2). Le rapport O/C permet de différencier les acides humiques (O/C =0,5) des acides fulviques (O/C =0,7). Le rapport H/C est inversement proportionnel à l'aromaticité ou au degré de condensation (Tipping, 2002 ; Eyheraguibel, 2004 et Koriko, 2010).

Les fonctions carboxyliques et phénoliques des substances humiques possèdent une distribution de pKa assez large à cause des interactions entre sites. La communauté scientifique s'accorde pour limiter la gamme de pKa des acides carboxyliques entre 4 et 8 et celle des fonctions phénoliques entre 8 et 11. De plus, les substances humiques des eaux naturelles ont la particularité d'absorber à la fois dans le visible (350 nm) et l'ultraviolet (254 nm).

Tableau 2: Composition élémentaire spécifique des acides humiques et fulviques étudiés par Steelink (1985) (Cité par Gaëlle, 2010).

Elément	Acides humiques	Acides fulviques
Carbone	53,8 à 58,7%	40,7 à 49,8%
Oxygène	32,8 à 38,3%	39,7 à 49,8%
Hydrogène	3,2 à 6,2 %	3,8 à 7,0 %
Azote	0,8 à 4,3 %	0,9 à 3,3 %
Soufre	0,1 à 1,5 %	0,1 à 1,5 %

I.2.6. Substances humiques dans les eaux de surface

Dans les eaux de surface, les substances humiques proviennent de l'accumulation et de la réaction chimique naturelle des sous-produits résultant de la décomposition des matières organiques. L'on retrouve fréquemment ces substances dans les sols, les eaux de surface, les eaux usées, le compost, les sédiments marins et ceux des lacs, les tourbières, les schistes carbonneux et les lignites.

Les substances humiques, les tannins et les lignines se trouvent le plus souvent dans l'eau de surface ainsi que dans les nappes phréatiques peu profondes qui sont reliées à des eaux de surface ou à des marécages de façon hydraulique. Ces substances organiques peuvent être également présentes à l'occasion dans l'eau de puits, surtout si celui-ci n'a pas été bien construit.

Il est important de signaler, que dans les eaux de surface algériennes la concentration des substances humiques peut dépasser les 1 mg/l (Achour, 2001). Ces substances jouent un rôle non négligeable dans les filières de production d'eau potable à cause de :

- Leur participation à la coloration des eaux (jaune brun) et à l'acidification des eaux faiblement minéralisées.
- Leur propriété d'accumulation et de transport des micro-polluants organiques (pesticides, hydrocarbures etc...) et minéraux (métaux lourds). (Astruc, 1986 ; Thibaud, 1987)
- Leur consommation en réactifs chimiques au cours des étapes de la potabilisation des eaux (clarification, oxydation, désinfection) (Lefebvre, 1990; Lemarchand, 1981).

Toutefois, les résultats de diverses études antérieures réalisées au laboratoire en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) de la Faculté des Sciences et la Technologie de l'Université de Biskra (Algérie) ont pu donner un aperçu sur les concentrations en substances humiques des différents types d'eaux de surface algériennes sont présentés dans le tableau 3 (Achour, 2011; Achour et Guergazi, 2002; Guergazi, 2006; Achour et al., 2009).

Tableau 3 : Substances humiques dans quelques types d'eaux de surface algériennes

Eaux de surfaces	Substances humiques (mg/l)	Références
Barrage de Beni Zid	3,94	Harrat, 2007
Barrage de Zit Emba	5,11	
Barrage d'Ain Dalia	3,80	
Barrage de Hammam Debagh	4,64	
Barrage de Cheffia	11,25	
Barrage de Mexa	27,41	
Barrage de Fontaine des Gazelles	2,58 à 3,32	Harrat, 2007 Et Amimeur, 2011
Barrage de Foum El Gherza	7,10	
Tichy Haf	5,25	
Kherrata	8,50	

I.3. Généralités sur les bases puriques et pyrimidiques

C'est à la fin du dix neuvième siècle que le lauréat du Prix Nobel de Chimie (1902), le chimiste allemand Emil Fischer décrit, pour la première fois, la synthèse du bicycle fusionné imidazo[4,5-d] pyrimidine (Fischer, E, 1898,1899), il donne à ce composé le nom de purine (purum uricum) en 1884, terme adopté officiellement à la fin du XXème siècle (Union internationale de chimie pure et appliquée) (Sahnoun, 2011).

Emil Fischer décrit la synthèse de cet hétérocycle, le plus répandu des hétérocycles azotés dans la nature (Rosemeyer, 2004), à partir de l'acide urique. Comme pour la purine, un grand nombre de dérivés puriques, telles les bases azotées, avaient été isolées bien avant que leurs structures ne soient établies.

Parmi ces purines, qui ne diffèrent que par la présence et/ou la position de groupements hydroxyle et amino, on retrouve l'adénine, la guanine, la xanthine et l'acide urique.

À l'état naturel, les purines se retrouvent le plus souvent dans les nucléosides et leurs dérivés phosphorylés, les nucléotides (adénosine, guanosine, ATP, GTP, CAMP, NAD, FAD...) (http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_nucl%C3%A9ique).

Elles sont impliquées dans de nombreux processus métaboliques tels que le stockage de l'énergie dans les cellules (Schlenk, 1984), l'activation de protéines kinases (Rall et al., 1958), la signalisation cellulaire (Schmidt et al., 2007), ou encore dans les processus d'oxydo-réduction cellulaires (Schlenk, 1984 ; Ghisla et al, 1989).

I.3.1 Les bases puriques et pyrimidiques

La purine et la pyrimidine sont deux systèmes hétérocycliques qui contiennent des atomes d'azote entrant dans la composition des acides nucléiques l'ADN et l'ARN. Ils sont souvent appelés bases hétérocycliques azotées (Fisher et al., 2001).

Cinq bases majeures, partagées en deux séries, entrent dans la composition des nucléotides et leurs polymères. Elles vont conférer aux composés biologiques dont elles font partie des propriétés capitales (figures 4 et 5).

Les bases pyrimidiques : Elles sont contenues dans l'ADN et l'ARN, elles dérivent de la pyrimidine. Il y a trois bases pyrimidiques: la thymine, l'uracile et la cytosine. Ce sont des molécules contenant de l'azote et qui entrent comme les bases puriques, dans la composition des nucléotides et des nucléosides (figures 4 et 5).

Il est important de signaler que :

La cytosine (**C**): présente à la fois dans l'ADN et les ARN.

La thymine (**T**): présente presque exclusivement dans l'ADN.

L'uracile (**U**): présente uniquement dans l'ARN.

Les bases puriques : Ce sont des constituants de l'ADN et de l'ARN. Elles sont principalement l'adénine et la guanine, ce sont des dérivés de la purine. Leurs molécules sont des bases azotées formées de deux cycles adjacents.

I.3.2. Caractéristiques des bases puriques et pyrimidiques

Les bases puriques et pyrimidiques jouent un rôle porteur de l'information génétique, il existe d'autres dérivés puriques et pyrimidiques qu'on peut rencontrer dans les tissus tel que la caféine, la théobromine, la nicotine...etc.

C'est par les liaisons hydrogène entre paire de bases azotées que sont liés deux brins de l'hélice d'ADN (figure 4). Les acides nucléiques sont des molécules biologiques ayant un poids moléculaire de 103 à 109 Daltons. Ils sont formés par la polymérisation sous forme de longues chaînes non ramifiées d'unités simples appelées « nucléotides ».

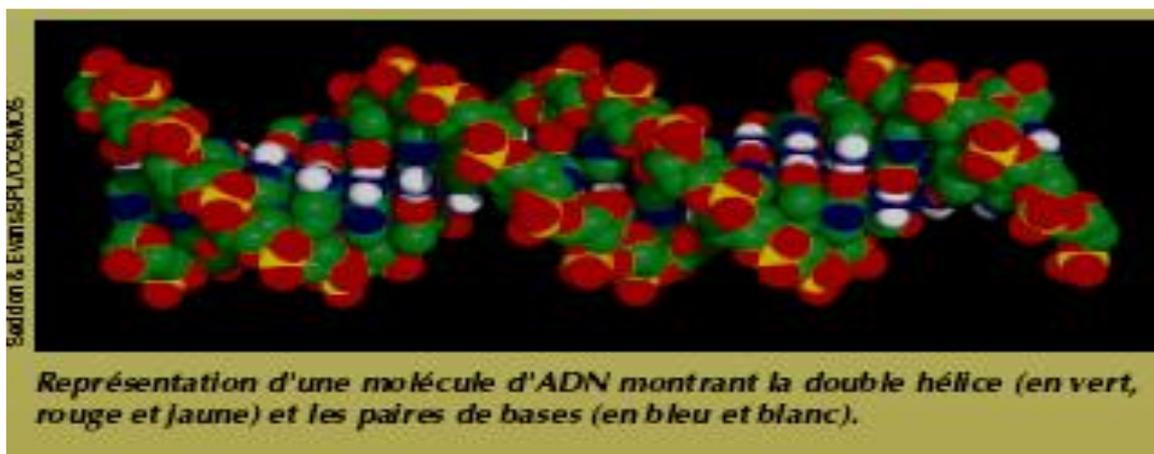


Figure 4 : Représentation d'une molécule d'ADN

Les bases puriques et pyrimidiques sont des dérivés oxygénés, aminés ou méthylés d'hétérocycles azotés à caractère basique. Elles appartiennent à deux classes de molécules selon le noyau aromatique qui en constitue le squelette.

Le noyau pyrimidine est le plus simple: c'est un noyau aromatique à six atomes, quatre carbones et deux azotes, les deux azotes en position méta (n° 1 et 3). Ces bases pyrimidiques contiennent un seul cycle et sont numérotées dans le sens horaire (Figure 5).

Le noyau purine est constitué de deux noyaux hétérocycliques accolés, un de six atomes et l'autre de cinq atomes, ayant deux carbones en commun au milieu (figure 5).

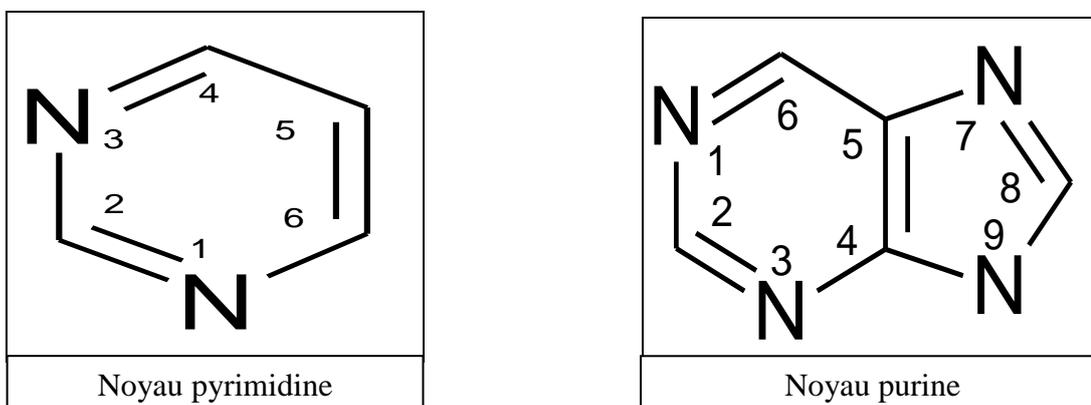


Figure 5 : Les hétérocycles aromatiques dérivent du noyau pyrimidine et purine.

Les purines et les pyrimidines sont deux éléments constitutifs des acides nucléiques. Seuls deux purines (adénine et guanine) et trois pyrimidines (cytosine, uracile et thymine) sont largement présentes dans les acides nucléiques. Par rapport à ces carbones communs, les azotes occupent des positions symétriques (n° 1 et 3 à gauche, n° 7 et 9 à droite) (figure 5). Les différentes bases

rencontrées dans les acides nucléiques se dérivent selon les substituants qui portent les atomes de ces noyaux, elles dérivent de 2 types d'hétérocycles.

En conséquence, les bases azotées sont des molécules aromatiques dont le noyau est soit une purine (bases puriques), soit une pyrimidine (bases pyrimidiques) formant les deux familles de base des nucléotides naturels.

I.3.3. Les nucléosides et les acides nucléiques

Un nucléoside est formé d'une base azotée et d'un sucre liés par une liaison N-osidique. Dans un nucléoside, on numérote les atomes de la base par des chiffres: 1, 2, 3, etc..., et les carbones du sucre sont numérotés 1', 2', 3', etc..., (figure 6).

Les sucres (ribose ou désoxyribose) se lient aux bases azotées par des liaisons impliquant un des azotes de la base (azote n°1 des pyrimidines ou azote n°9 des purines) et le carbone n°1 de l'ose (carbone réducteur ou fonction semi-acétalique). La liaison d'une base azotée avec un des sucres donne un nucléoside. La liaison d'un nucléoside avec un phosphate se fait par une estérification de la fonction alcool primaire (carbone n°5') du sucre et une des trois fonctions acides du phosphate. L'ester obtenu est un nucléotide.

Un nucléotide est donc formé d'une base azotée, liée par une liaison osidique avec un sucre, lui-même lié par une liaison ester avec un phosphate (figure 6). Les nucléotides sont les blocs unitaires qui constituent les acides nucléiques (ADN, ARN) chez les bactéries, les virus, les champignons, comme dans toutes les cellules eucaryotes (Louisot, 1983). Un nucléotide comporte trois composants (figure 6) liés de manière covalente (Doré, 1989):

- Une base azotée purique ou pyrimidique.
- Un ose (ribose dans l'ARN et désoxyribose dans l'ADN).
- l'acide phosphorique.

L'ADN est le support de l'information génétique et de sa transmission, il est composé de quatre bases azotées : deux bases puriques (Adénine (A) et Guanine (G)), et deux pyrimidiques (Thymine (T) et Cytosine (C)) (Stryer et al, 2000).

L'ARN est l'acide nucléique qui permet la traduction en protéines de l'information contenue dans les gènes. Sa structure est similaire à l'ADN, sauf qu'il contient le sucre ribose à la place de désoxyribose et la base pyrimidique uracile à la place de la thymine.

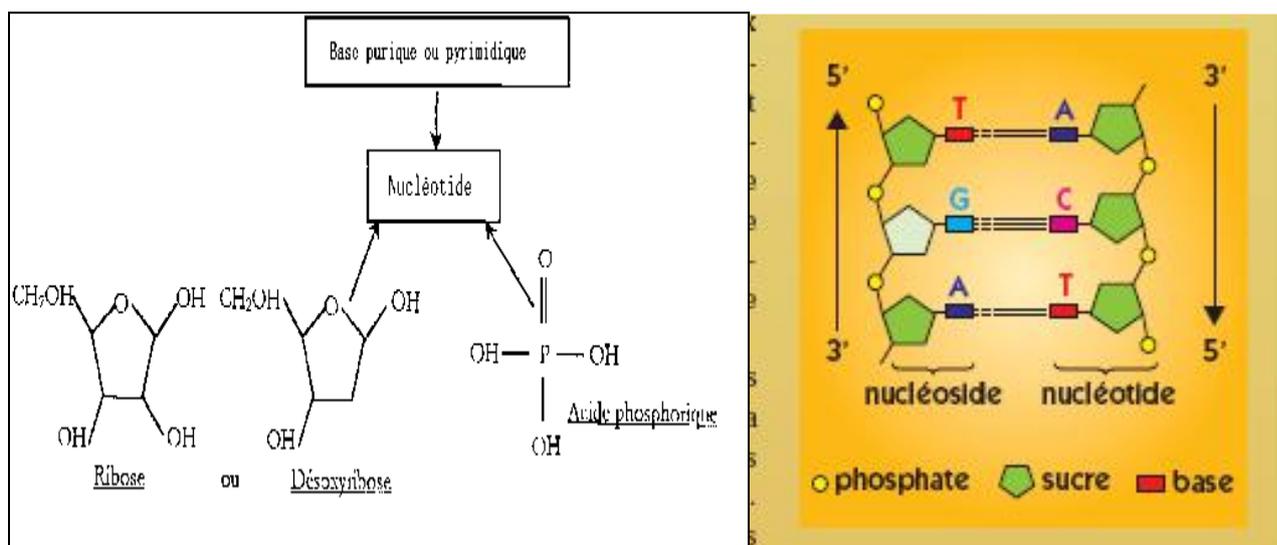


Figure 6. Structure de nucléoside et de nucléotide (Doré, 1989).

Le tableau 4 montre les proportions des bases puriques et pyrimidiques dans l'ADN et l'ARN d'Escherichia coli (Louisot, 1983).

Tableau 4 : Proportions des bases azotées dans l'ADN et l'ARN d'Escherichia coli (Louisot, 1983).

Acide nucléique	Adénine	Guanine	Cytosine	Uracile	Thymine
ARN	25,3	28,8	24,7	21,2	-
ADN	26	24,9	25,2	-	23,9

I.3.4. Caractéristiques chimique bases puriques et pyrimidiques (Kessous, 2002 ; Prévost, 2009).

I.3.4.1. Les bases puriques majeures

Rappelant que ce sont des constituants de l'ADN et de l'ARN, les bases puriques sont au nombre de deux: l'adénine et la guanine.

- Les purines ont un double noyau aromatique comportant à gauche un cycle hexagonal de 4 carbones et 2 azotes et à droite un cycle pentagonal de 3 carbones (dont 2 communs avec le précédent) et 2 azotes (figure 5).
- L'adénine est constituée d'un noyau purine dont le carbone 6 est substitué par une fonction amine. Elle est la seule des bases nucléiques dont la formule ne contient pas d'atome d'oxygène (figure 7).
- La guanine est constituée d'un noyau purine dont le carbone 2 est substitué par une fonction amine et le carbone 6 par une fonction cétone (figure 7). On y trouve alors:

Adénine ou 6-Amino-purine ayant un groupement amine en position 6. Guanine ou 2-amino-6-oxy-purine. L'adénine et la guanine forment les deux bases majeures. Les structures chimiques des dérivées de la purine sont présentées sur la figure 7.

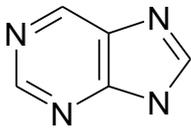
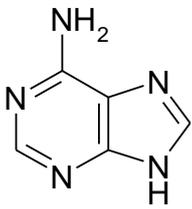
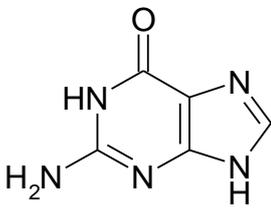
		
Purine	Adénine	Guanine
Imidazopyrimidine	6-amino-purine	2-amino-6 oxy-purine

Figure 7 : Structures chimiques de différentes bases puriques

I.3.4.2. Les bases pyrimidiques majeures

Elles sont contenues dans l'ADN, il y a trois bases pyrimidiques : la thymine, l'uracile et la cytosine, elles sont dérivées de la pyrimidine et elles ont un noyau aromatique hexagonal de 4 carbones et 2 azotes (figure 8).

- La cytosine est constituée d'un noyau pyrimidine dont le carbone 4 est substitué par une fonction amine et le carbone 2 par une fonction cétone.
- L'uracile est constitué d'un noyau pyrimidine dont les carbones 2 et 4 portent des fonctions cétone.
- La thymine est aussi constituée d'un noyau pyrimidine dont les carbones 2 et 4 portent de fonctions cétone, mais dont le carbone 5 est substitué par un méthyle.

Elles comportent un noyau de pyrimidine hétérocyclique (N en position 1 et 3)

On y trouve alors:

- La cytosine (C) ou 2 - oxy 4 - amino pyrimidine : présente à la fois dans l'ADN et les ARN.
- L'uracile (U) ou 2,4 - dioxy-pyrimidine : présente uniquement dans l'ARN.
- Thymine (T) ou 5 méthyl-uracile ou 2,4-dioxy 5 méthyl - pyrimidine : présente presque exclusivement dans l'ADN.

On parle de base majeure parce qu'en fait, l'adénine, la thymine, la guanine et la cytosine se retrouvent dans toutes les ADN et l'adénine, l'uracile, la guanine et la cytosine dans les ARN. La figure 8 présente les différentes structures chimiques des dérivées de la pyrimidine.

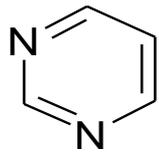
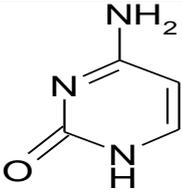
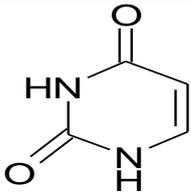
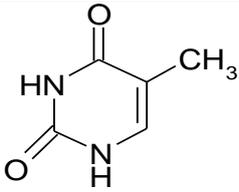
			
pyrimidine	cytosine	uracile	thymine
	2-oxy-4-aminopyrimidine	2,4dioxypyrimidine	5-méthyl-2,4dioxypyrimidine

Figure 8 : Structures chimiques des différentes bases pyrimidiques

I.3.4.3. Les bases mineures ou bases rares

On les rencontre en très faible quantité dans la plupart des acides nucléiques. Cependant, elles jouent un rôle très important dans la régulation des acides nucléiques. Ces bases rares sont des dérivés des bases usuelles. Souvent, elles possèdent des groupements méthyles.

I.3.5. Les propriétés des bases azotées

I.3.5.1. Absorption de la lumière

Les hétérocycles des différentes bases ainsi que leurs dérivés, nucléosides ou nucléotides présentent des spectres d'absorption caractéristiques dans l'ultraviolet dépendent du pH. L'aire de ces spectres dans cette région est plus élevée pour les purines (à deux cycles). Leurs absorptions sont donc plus importantes. Ces propriétés optiques sont communément utilisées pour la détection, de dosage et le contrôle de pureté d'acides nucléiques (Prévoist, 2009).

La fluorescence de ces bases est par contre inutilisable, l'émission se situe dans la région UV300-320 nm et elle est très faible (400 fois plus faible que celle du tryptophane pour les purines et 2500 fois pour les pyrimidines). La figure 9 présente le spectre d'absorbance des bases puriques et pyrimidiques.

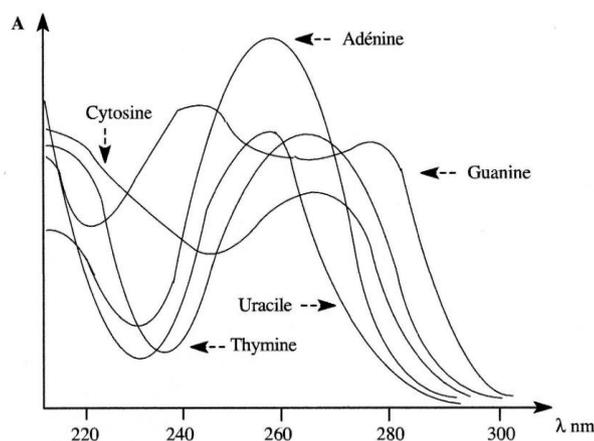


Figure 9 : Spectre d'absorbance des bases puriques et pyrimidiques (Prévoist, 2009).

I.3.5.2. Leurs formules chimiques

- les hétérocycles azotés sont susceptibles d'ionisation.
- les doubles liaisons créent des systèmes conjugués pour lesquels certaines propriétés physiques sont remarquables (spectre, hydrophobicité, empilement (stacking)).

Les bases puriques et pyrimidiques présentent deux types de structures cycliques.

L'adénine et la guanine, sont des dérivés de la purine, chacune d'elles à deux hétérocycles carbone-azote réunis avec différentes chaînes latérales.

La thymine, la cytosine et l'uracile sont des dérivés de la pyrimidine, chacune de ces bases a un seul noyau carbone-azote et elles diffèrent par leur chaînes latérales. Pour une espèce donnée, la nature et les proportions de chaque base sont déterminées, mais l'ordre dans lequel elles sont disposées sur les motifs glucidiques donne la spécificité au niveau de l'individu (Kessous, 2002).

De par leurs formes, la cytosine s'associe toujours à la guanine, l'adénine s'associe toujours à la thymine dans l'ADN et à l'uracile dans l'ARN. Plus précisément l'adénine forme un double pont d'hydrogène avec la thymine ou l'uracile. Tandis que la guanine forme un triple pont d'hydrogène avec la cytosine.

Les bases puriques et pyrimidiques sont des bases faibles qui ne portent pas de charge à pH égal à 7, elles sont relativement hydrophobes, donc peu solubles dans l'eau. Les groupes polaires carboxyles et amines et les atomes d'azotes des cycles sont aptes à établir des liaisons hydrogéné (Kessous, 2002; Leclerc et al, 1995).

I.3.5.3. La tautomérisation des bases azotées

La résonance entre de nombreux atomes délocalise les électrons des doubles liaisons. Les bases peuvent exister sous 2 formes tautomères selon le pH : forme énol et forme céto.

L'aromaticité des noyaux ainsi que l'électronégativité des $-OH$ et des $-NH_2$ participent à la formation d'un équilibre entre cétones et énols.

Les structures sur la figure 10 montrent la forme céto ou lactame qui est plus appréciable au pH physiologique que la forme énol ou lactime, la forme amino et la forme imino.

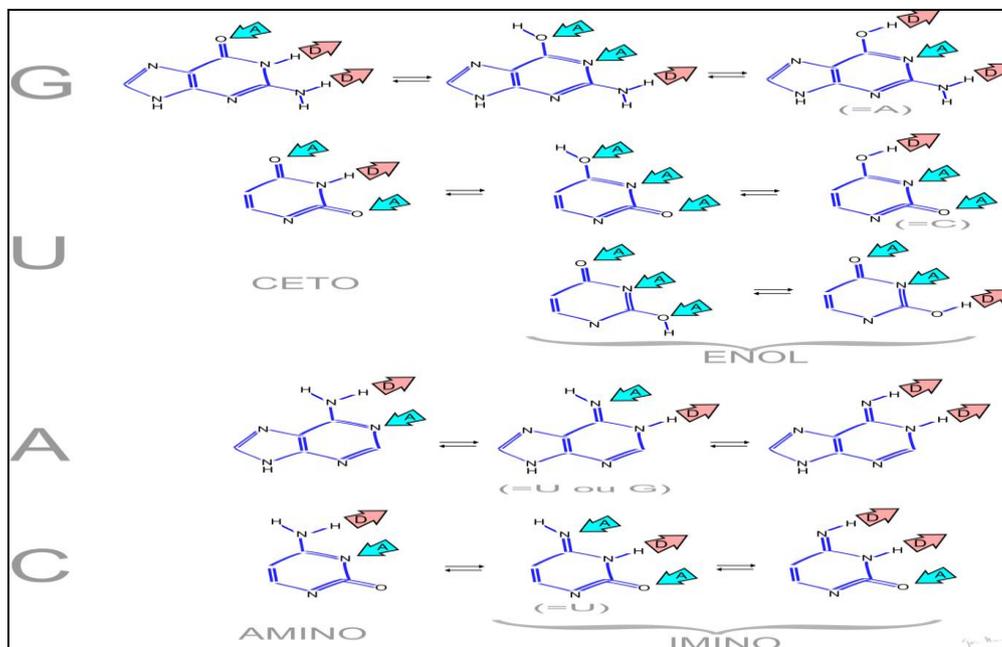


Figure 10 : Formules de tautomérisation des molécules des bases pyrimidiques et des bases puriques

La structure chimique des bases implique la présence de doubles liaisons conjuguées, des systèmes conjugués pour lesquels certaines propriétés physiques sont remarquables (spectre, hydrophobicité, empilement). La délocalisation des électrons π des doubles liaisons entraîne des conséquences importantes :

- la molécule est fortement stabilisée
- la molécule est plane (thymidines) ou presque plane (purines)
- la molécule existera sous différentes formes tautomères

I.3.6. Les bases puriques et pyrimidiques dans les eaux de surface

Dans les eaux naturelles, les bases azotées (bases puriques et pyrimidiques) font partie de la matière organique volatile qu'on peut les trouver à des faibles concentrations (Kessous, 2002).

1.4. Etat de connaissance sur la cytosine et la caféine

I.4.1. La Cytosine

La cytosine est une base azotée dérivée de la pyrimidine qui se produit dans les acides nucléiques. C'est la cytosine qui code l'information génétique dans la chaîne polynucléotidique d'ADN ou d'ARN est l'un des plusieurs types de bases qui sont incorporés dans la molécule d'acide nucléique (Lailach et al, 1967 ; Prévost, 2009).

I.4.1.1. Historique

En 1894, la cytosine a été découverte par l'hydrolyse du tissu de thymus de veau par Albrecht Kossel. La première structure de la cytosine a été publiée en 1903 et la structure a été validée quand il a été synthétisé (confirmé) (L'Encyclopédie Britannique).

I.4.1.2. Structure de la cytosine

La cytosine est une base azotée de la famille des pyrimidines, de formule brute $C_4H_5N_3O$, la cytosine est constitué d'un noyau aromatique hétérocyclique, un groupe amine à C_4 , et un groupe céto à C_2 . C'est donc une molécule hétérocyclique (Lailach et al, 1967). La figure 11 présente une structure de la cytosine.

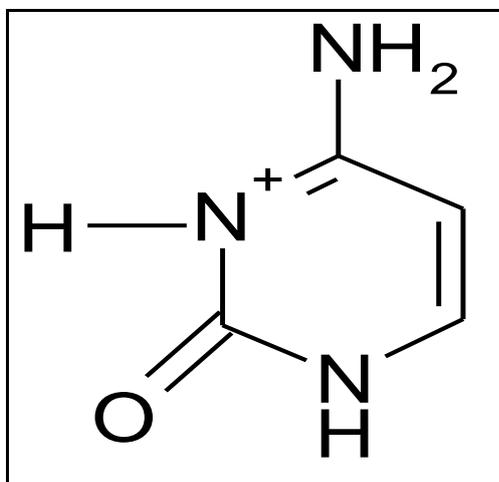


Figure 11: Structure chimique de la cytosine (Lailach et al, 1967).

I.4.1.3. Fonction de la cytosine (<http://www.futura-sciences.com/magazines/sante/infos/dico/d/genetique-cytosine-701/>)

Elle participe à la formation de la cytidine (où la cytosine est associée à un ribose) qui entre notamment dans la composition des acides nucléiques (ADN et ARN). Dans les acides nucléiques, la cytosine s'apparie avec la guanine grâce à trois liaisons hydrogènes.

La cytosine est la seule base pouvant être méthylée dans l'ADN, une modification épigénétique qui a pour effet de modifier l'expression des gènes.

I.4.1.4. Tautomérie

La cytosine peut passer par une tautomérie, en échangeant de l'extrémité amino de la fonctionnalité imino par transfert de proton intermoléculaire (figure 12).

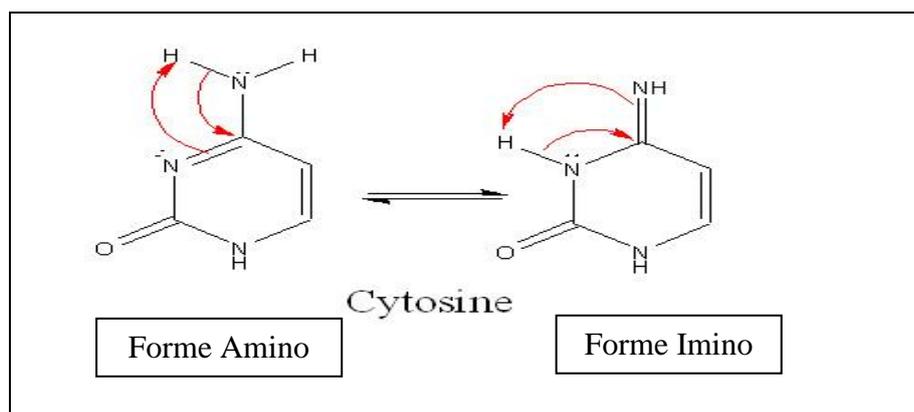


Figure 12 : Equilibre tautomérique amino-imino de la molécule de cytosine

I.4.1.5. Réactions chimiques (L'Encyclopédie Britannique, sixième édition ANNEE)

La cytosine est présente dans l'ADN et de l'ARN ou comme partie d'un nucléotide . Lorsque la cytidine nucléoside se lie avec trois groupes phosphate il forme la cytidine triphosphate (CTP). Cette molécule peut agir comme un cofacteur des enzymes, et peut transférer un phosphate et de convertir l'adénosine diphosphate (ADP) à l'adénosine triphosphate (ATP).

Dans l'ADN et de l'ARN, la cytosine est appariée avec la guanine. Cependant, il est intrinsèquement instable, et peut se transformer en uracile (désamination spontanée). Cela peut conduire à une mutation ponctuelle s'il n'est pas réparé par les réparation de l'ADN des enzymes telles que glycosylase d'uracile, qui clive l'uracile dans l'ADN.

I.4.2. La caféine (Antenne médicale de prévention du dopage, Languedoc Roussillon, 2010)

La caféine est une substance naturelle d'origine végétale utilisée pour ses propriétés stimulantes sur le système nerveux, et du système cardio-vasculaire. Elle diminue la sensation de la fatigue, facilite le travail intellectuel et attaque la somnolence. Connue depuis des milliers d'années.

Aujourd'hui, elle est présente dans notre culture et on la retrouve sous différentes formes, notamment dans les boissons telles que le café, le thé, les sodas industriels, les boissons énergisantes, ainsi que dans des produits pharmaceutiques et des compléments alimentaires.

La caféine est un alcaloïde d'origine végétale, appartenant à la famille des bases puriques ou plus précisément des méthylxanthines (ou xanthines). C'est une substance présente dans les graines, les feuilles et les fruits de différentes plantes, on la retrouve dans plusieurs plantes tropicales. Elle est présente dans les grains de café, les feuilles de thé, le cacao (chocolat) ou la noix de kola.

Dans sa forme pure, elle est une poudre blanche d'un goût extrêmement amer (Boulekras .N, 2010). Elle agit comme un mécanisme de défense naturel.

En effet, la caféine est toxique pour les insectes, paralysant ou tuant ceux qui s'en nourrissent. En 1819, le chimiste allemand Friedrich Ferdinand Runge a isolé pour la première fois la caféine pure. Il la nomma « kaffein » en tant que composé chimique du café, qui en français devient caféine. La caféine est toujours disponible en grande quantité en tant que sous-produit de la décaféination.

I.4.2.1. La caféine dans les espèces végétales (Chabaud, 2010)

Dans le monde végétal, la caféine est retrouvée dans plusieurs espèces végétales de différentes familles originaires d'Amérique du Sud principalement, mais aussi d'Asie et d'Afrique. La caféine est souvent accompagnée d'autres alcaloïdes, notamment des méthylxanthines comme la théobromine et théophylline. On y trouve :

- **Le caféier, *coffea sp. arabica et canephora (robusta)***: Grain de café séché (la torréfaction diminue la teneur en caféine) 0,6-2% pour l'arabica, et 3-4,5% pour le robusta.
- **Le théier, *Camellia sinensis*** : Feuilles thé séchées ; on distingue thé vert et thé noir car la fermentation influe de manière importante sur leur composition : environ 2,2% de caféine pour le thé vert, et jusqu'à 4% dans le thé noir.
- **Le Cacaotier, *Theobroma cacao*** : Fève de cacao (le **cacao** est la poudre obtenue après torréfaction et broyage de l'amande des fèves de cacao fermentées) : de 0,05- 0,30% de caféine.
- **Le Guarana, *Paullinia cupana*** : Amande du grain séché, et c'est la drogue la plus riche en caféine, de 2,0-5,8%.
- **Le Maté, *ilex paraguariensis*** : Feuilles séchées, de 0,3-2,4% de caféine.
- **Noix de Kola, *cola acuminata*** : Graines séchées, environ 1,5-3% de caféine.

I.4.2.2 .Teneur en caféine de différents aliments et boissons

Les teneurs en caféine dans différents aliments et boissons sont présentés dans le tableau 5.

<http://www.danger-sante.org/category/cafeine/>.

<http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/securit/facts-faits/caffeine-fra.php>.

<http://www.medecinedusportconseils.com/2009/12/06/cafeine-et-sport/>.

Tableau 5: Teneur en caféine de différents aliments et boissons

Boisson	Teneur en caféine mg/l
Café filtre	700-1100
Café infusé	570
Café percolateur	500-600
Café soluble (instantané)	350-450
Café espresso	1400-1800
Boisson type cola (light ou non)	110-130
Café décaféiné	13
Thé noir	180-280
Thé vert	110-180
Cappuccino	110-260
Boisson cacao (200mg/100g)	20-40
Chocolat noir	60-80/100g
Red Bull ou Burn	320

I.4.2.3. Propriétés physico-chimiques

La caféine est une base purique de formule brute $C_8H_{10}N_4O_2$, ou 1,3,7-triméthylxanthine ou encore 1,3,7- triméthyl-1H-purine-2,6-dione. La caféine est une substance naturellement présente dans les feuilles, graines ou fruits de plus de 63 espèces de plantes dans notre planète (Abdul Mumin et al, 2006; Nour Violeta et al, 2008; Wanyika et al, 2010; Violeta Nour et al, 2010).

La figure 13 présente la structure chimique de la caféine.

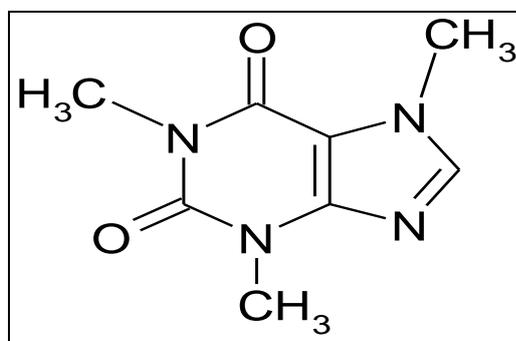


Figure 13 : Structure de la caféine (Abdul Mumin et al, 2006).

De son vrai nom IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée) 3,7-dihydro-1,3,7-triméthyl-1H-purine-2,6-dione, la structure de la caféine a été découverte par le chimiste allemand Emil Fischer. Il réalisa la synthèse à la fin du XIX siècle.

Comme beaucoup d'alcaloïdes produits par les plantes, la caféine serait à la fois un pesticide naturel détruisant les insectes s'attaquant à la plante et un inhibiteur de la germination des graines autres que celles produites par la plante, lui offrant ainsi une meilleure chance de survie.

La caféine est une molécule de la famille des méthylxanthines, qui comprend également la théophylline et la théobromine. Sous sa forme pure, elle est une poudre blanche d'un goût extrêmement amer. La caféine est modérément soluble dans l'eau et les solvants organiques. À haute température, la solubilité de la caféine dans l'eau augmente (Nour Violeta et al, 2008 ; Chaboud, 2010).

La caféine stable dans les milieux relativement acide et basique, est une base faible et peut réagir avec des acides pour donner des sels. Cependant dans une solution aqueuse normale, elle n'est pas ionisée. Dissoute, elle peut être présente sous forme de dimères ainsi que de polymères. La caféine est une substance absorbant dans l'UV avec un maximum à la longueur d'onde de 274 nm (figure 14) (Prévost, 2009).

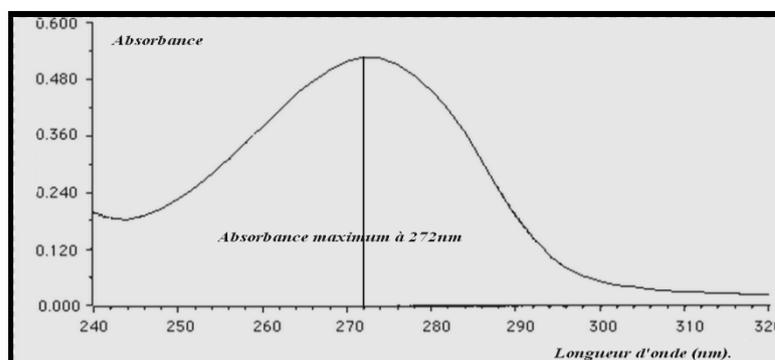


Figure 14: Spectre d'absorbance de la caféine (Prévost, 2009).

I.5. Conclusion

Le présent chapitre a pour but de donner un état des connaissances sur les substances humiques et les bases azotés à savoir les bases puriques et pyrimidiques.

Nous avons pu exhiber que les substances humiques proviennent de l'accumulation et de la réaction chimique naturelle des sous-produits résultant de la décomposition des matières organiques, que l'on retrouve fréquemment ces substances dans les sols, les eaux de surface, les eaux usées, le compost, les sédiments marins et ceux des lacs, les schistes carbonneux et les lignites.

Il existe trois types de substances humiques dont l'acidité et la composition chimique diffèrent légèrement. Il s'agit des acides humiques, des acides fulviques et des humus.

Nous avons également présenté des données sur la concentration des substances humiques dans quelques types d'eaux de surface algériennes.

De même, les bases puriques et pyrimidiques sont deux systèmes hétérocycliques qui contiennent des atomes d'azote, avec des doublets libres, ils sont souvent appelés bases hétérocycliques azotées. Ils sont porteurs de l'information génétique. Des teneurs en caféine dans les boissons et dans différentes alimentations ont été aussi présentés.

Dans ce chapitre, nous avons fait une description générale sur les deux bases azotées qui présente l'objectif de notre étude. Il s'agit également de la cytosine, base majeure de la pyrimidine, elle entre dans la structure de l'ADN et de l'ARN ainsi que la caféine. C'est un alcaloïde d'origine végétale, appartenant à la famille des bases puriques.

En fin, il est important de signaler que les prochains chapitres seront une synthèse sur les différents travaux qui ont été réalisés sur deux procédés de traitement des substances humiques. À savoir le procédé de la chloration et celui de l'adsorption sur charbon actif.

II.1 Introduction

Les substances humiques représentent souvent une part non négligeable de la charge organique totale des eaux de surface (Achour et Moussaoui, 1993 ; Achour, 2001), exigent d'être éliminées car elles sont susceptibles de provoquer aussi bien des problèmes organoleptiques (couleur, goût,...) que des problèmes de santé publique par rétention ou formation de produits toxiques (pesticides, métaux, organohalogénés,...) (Meier, 1988; Achour, 1992).

De même, les bases azotées (puriques et pyrimidiques), sont des molécules qui font partie des nucléotides, qui sont eux-mêmes des éléments de l'ARN et de l'ADN. Bien que la plupart de ces composés soient présents à des faibles concentrations, beaucoup d'entre eux soulèvent de considérables préoccupations toxicologiques et éco-toxicologiques, en particulier lorsqu'ils sont présents en tant que composants de mélanges complexes (Eyheaguibel, 2004).

La chloration des eaux est la technique de désinfection la plus employée dans le monde afin de lutter contre les maladies d'origine hydrique causées par des micro-organismes pathogènes.

Cependant, les réactions entre le chlore et les matières organiques naturelles (MON) présentes dans les eaux conduisent à la formation de nombreux sous-produits de désinfection (SPD). Depuis la mise en évidence de trihalométhanes (THM) dans les eaux de distribution chlorées au début des années 1970, plus de 600 SPD ont été identifiés dans les eaux de distribution.

Toutefois, lors de la mise en évidence de trihalométhanes (THM) dans les eaux potables de plusieurs villes américaines (Bellar et Lichtenberg, 1974), la chloration connut une ombre. Les travaux de Meier, (1988) et Morris et al, (1992) ont ensuite montré que les sous – produits de la chloration pouvaient présenter un effet mutagène et/ou cancérigène.

Dans ce contexte, l'objectif du présent chapitre est de présenter les propriétés physico-chimiques du chlore, ses méthodes de dosage, son pouvoir désinfectant, son action sur la matière minérale et organique des eaux naturelles et ses effets sur la santé publique. Apporter une contribution à la connaissance de la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques et les bases azotées.

II.2. Généralités sur le procédé de la chloration

La chloration de l'eau potable est largement répandue dans le monde pour prévenir et limiter le risque infectieux véhiculé par l'eau du robinet. Elle consiste à éliminer et/ou inactiver les microorganismes tels les virus, les bactéries et les protozoaires, susceptibles de transmettre de graves maladies (Desjardins, 1997). 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 (Achour, 2001).

En 1974, la découverte des SPC dans les réseaux d'eau potable en France (Agence française de sécurité des aliments - veille France) a entraîné la réalisation de nombreuses études pour caractériser les propriétés toxicologiques et épidémiologiques de ces composés.

Depuis cette date, plusieurs études épidémiologiques ont montré une association entre les SPC et certains cancers chez l'homme (vessie et colorectal le plus souvent). Les résultats des études concernant les effets des SPC sur la reproduction et le développement sont en revanche beaucoup plus controversés et peu significatifs. Près de 600 SPC sont identifiés et les familles majoritaires ont été régulièrement étudiées dans les réseaux d'eau potable. Parmi celles-ci, les trihalomethanes (THM) et les acides haloacétiques (HAA) représentent entre 20 et 30 % de la masse totale des SPC.

La formation des SPC dépend de la nature de l'eau brute (les eaux de surface sont plus favorables à la formation de SPC), des conditions d'élimination de la matière organique et de la stratégie de désinfection (nature du désinfectant, point d'injection, dose appliquée, temps de contact). Par ailleurs, plusieurs cités dans notre étude bibliographique ont montrés une évolution des SPC dans les réseaux d'eau de distribution. Ces études, menées aux Etats-Unis et au Canada pour la plupart, mais aussi en France et en Europe ainsi qu'en Asie, ont quantifié l'augmentation des concentrations en THM dans les réseaux d'eau potable.

La chloration apparaît donc, comme le procédé le moins coûteux et le plus répandu à travers le monde (Dégremont, 1989), en Algérie, il constitue le seul moyen de désinfection (Achour et Moussaoui, 1993).

II.3. Historique sur le chlore (Water treatment solutions: <http://www.lenntech.fr/>)

Le chlore gazeux fut découvert vraisemblablement au treizième siècle. Le dichlore (Cl_2) fut préparé sous forme pure pour la première fois par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele en 1774. Scheele chauffa une pierre marron (du dioxyde de manganèse; MnO_2) avec de l'acide chlorhydrique (HCl). Lorsque ces substances sont chauffées les liaisons sont cassées provoquant ainsi la formation de dichlorure de manganèse (MnCl_2), d'eau (H_2O) et de dichlore gazeux (Cl_2).

Mécanisme de réaction (II-1):



Scheele découvrit que le dichlore gazeux était soluble dans l'eau et qu'il pouvait être utilisé pour blanchir les papiers, les végétaux et les fleurs. Il réagit avec les métaux et les oxydes de métaux. En 1810 Davy Humphry, un chimiste anglais qui testa les réactions fondamentales du dichlore gazeux et découvrit que le gaz que Scheele avait trouvé devait être un élément, puisqu'il n'était pas inséparable. Il nomma ce gaz chlore (Cl), d'après le mot grec 'chloros', qui signifie jaune-verdâtre et qui se réfère à la couleur du chlore gazeux (White, 1999; Watt, 2002).

En 1835, le chlore a été utilisé pour enlever les odeurs de l'eau, mais ce n'est quand 1890 que le chlore a été découvert en tant que produit efficace pour la désinfection et il permit de réduire plusieurs maladies transmises par l'eau. Avec cette découverte, la chloration a commencé en Grande-Bretagne et c'est ensuite répandu aux États-Unis en 1908 et au Canada en 1917.

Aujourd'hui la chloration est la méthode de désinfection la plus répandue et elle est utilisée pour désinfecter l'eau à travers le monde (www.safewater.org).

II.3.1 Les propriétés du chlore

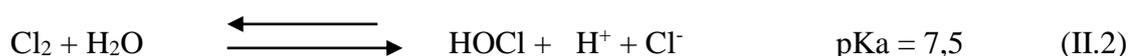
II.3.1.1 Les propriétés physiques du chlore

Le dichlore (Cl₂) est un des éléments le plus réactifs, il se lie facilement aux autres éléments. Dans le tableau périodique le chlore peut être trouvé parmi les halogènes dont la masse atomique est de 35,457 (White, 1999). Dans la nature, on trouve le chlore uniquement sous forme d'ion chlorure (Cl⁻), d'une valence de -1 (White, 1999). L'ion chlorure est présent en grande quantité dans la nature. Le chlore à l'état moléculaire (Cl₂) n'est pas d'origine naturelle, il peut être produit industriellement soit par électrolyse du chlorure de sodium dissous dans l'eau, soit par l'oxydation du chlorure d'hydrogène (Connell, 1996; White, 1999).

À l'état gazeux, le chlore est jaune verdâtre, il est 2,5 fois plus lourd que l'air (masse volumique de 3,2 g/L, à 0°C et à 101,3 KPa), sa solubilité est de 14,6 g/l à 0°C (U.S. EPA, 1994).

II.3.1.2 les propriétés chimiques du chlore

L'introduction du chlore gazeux (Cl₂) dans l'eau conduit à la dissolution rapide du chlore, un équilibre s'établit avec l'acide hypochloreux (HOCl), selon la réaction chimique suivante (II.2):



D'autres part l'hydrolyse de l'hypochlorite de sodium (NaOCl) et l'hypochlorite de calcium de Ca(OCl)₂ conduisent aux mêmes produits (HOCl) que celui du chlore gazeux suivant les réactions (II.3) et (II.4) (CIRC, 1991; Connell, 1996; White, 1999) :



Puis l'acide hypochloreux se dissocie lui-même en ion hypochlorite (OCl^-) et en protons H^+ (II.5).



L'eau de Javel, qui n'est autre qu'une solution d'hypochlorite de sodium est un produit chimique courant aux nombreux usages, tant en milieu domestique (hygiène de la maison, de la cuisine, nettoyage du linge...) qu'en milieu professionnel (hôpitaux, laboratoires, industries...). Le terme « Eau de Javel » désigne une solution aqueuse et alcaline d'hypochlorite de sodium (NaOCl) et de chlorure de sodium (NaCl).

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° chlorométriques environ, $\text{pH}=12,50$) (Dégremont, 1989; Dore, 1989).

$$1^\circ \text{ chlorométrique} = 3,17 \text{ g/l de chlore actif}$$

II.3.2. Mécanismes réactionnels de la chloration

D'après (Desjardins, 1997), le chlore gazeux et les hypochlorites réagissent rapidement dans l'eau pour former de l'acide hypochloreux, HOCl , qui est le produit le plus actif dans la désinfection.

Selon le même auteur, les réactions du chlore gazeux (II.2), de l'hypochlorite de sodium (II.3) et de l'hypochlorite de calcium (II.4), montrent que la différence principale entre les hypochlorites et le chlore gazeux concerne les produits secondaires. En effet, l'addition de chlore gazeux libère des ions hydrogène (H^+), ce qui abaisse le pH de l'eau, alors que l'addition d'hypochlorites libère des ions hydroxydes (OH^-), ce qui augmente le pH de l'eau.

Toutes ces réactions chimiques (II.2, II.3, II.4), ainsi que l'efficacité de la désinfection, dépendent beaucoup du pH, de la concentration ou bien la quantité du chlore à mettre en œuvre et de la température du milieu aqueux. Conditions qui déterminent l'importance de la transformation de l'un ou l'autre des trois dérivés chlorés, Cl_2 , HOCl et OCl^- . À un pH faible, le HOCl est prédominant et est efficace pour inactiver les germes pathogènes et à un pH de 8,5, il y'a prédominance de l'ion OCl^- , il représente environ 91,2%.

À titre d'exemple à des températures de 0°C et 20°C, une solution aqueuse de chlore à un pH de 6,5 renfermerait de 95,5 à 92,4 % de HOCl et de 4,5 à 7,6 % d'ions OCl^- . À un pH de 8,5, l'équilibre est inversé et la solution ne renferme plus que 17,5 à 10,8 % de HOCl et de 82,5 à 91,2 %

d'ions OCl^- . La figure 15 met en évidence les différentes formes de chlore selon le pH de l'eau chlorée. Pour obtenir une efficacité de désinfection maximale, il est recommandé d'effectuer la chloration à un pH allant de 7 à 8 (White, 1999; Pisc, 2000; OMS, 2004).

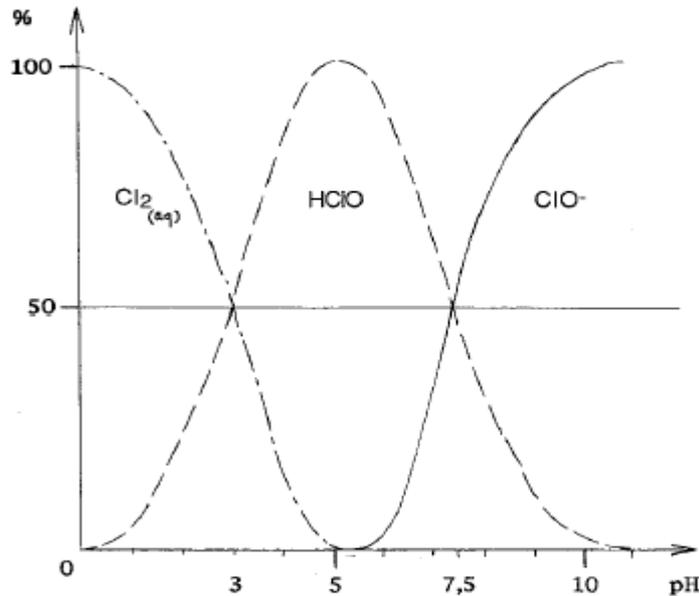


Figure 15: Les différentes formes du chlore selon le pH de l'eau chlorée (Rejsek, 2002).

II.4 Action du chlore sur les constituants de l'eau

II.4.1 Action désinfectante du chlore

Les traiteurs d'eau ont montré que l'efficacité bactéricide de l'acide hypochloreux est de 80 à 100 fois supérieure à celle de l'ion hypochlorite (ClO^-). Cette efficacité n'est pas seulement due à son fort pouvoir oxydant, mais à sa faible taille moléculaire qui facilite sa pénétration dans la cellule (Desjardins, 1997). Quelques fois, l'eau à stériliser contient des réducteurs oxydables par le chlore et dans ce cas une partie du chlore introduit est réduit à l'état de chlorure, devient indisponible pour l'effet désinfectant recherché. Il est donc nécessaire d'introduire la notion d'excès de chlore résiduel (Merlet, 1986). C'est ce résiduel qui présente un pouvoir rémanent important et favorise l'action désinfectante du chlore, à condition que cela ne produise pas un goût ou une odeur de chlore dans l'eau traitée.

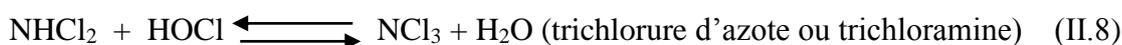
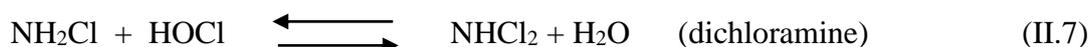
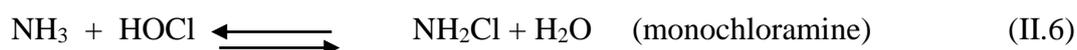
II.4.2 Réactivité du chlore vis-à-vis de la matière minérale

Les sels minéraux représentent la partie la plus importante des composés en solution dans les eaux naturelles. Ils proviennent pour l'essentiel du lessivage des sols par les eaux de pluie. Aussi, leur teneur dépend-elle directement de la nature des roches du bassin versant. Elle peut varier du milligramme par litre au gramme par litre pour les eaux les plus salées. Parmi ces ions, on trouve le Fer (Fe^{+2}), le manganèse (Mn^{+2}), les nitrites (NO^{-2}) et l'ammoniac (NH^{+4}) qui présentent des réactivités très importantes vis-à-vis du chlore et pouvant également contribuer à l'augmentation des consommations en chlore. D'autres éléments minéraux tels que les sulfates et les chlorures ont un rôle inhibiteur dans les réactions de chloration des matières organiques. Ceci est confirmé par les recherches qui ont été effectuées par Guergazi, (1998), Achour et Guergazi, (2002).

Dans ce cas, nous nous insisterons à l'effet du chlore sur la matière minérale ayant une réactivité prépondérante vis-à-vis du chlore tels que : l'azote ammoniacal, fer, manganèse, bromures et ceux ayant un effet inhibiteur les chlorures et les sulfates.

II.4.2.1. Azote ammoniacal

L'ammoniac, ou son ion NH_4^+ est l'un des produits de décomposition des protéines et à ce titre, il se trouve régulièrement dans les eaux usées et les eaux de surface. Les réactions du chlore libre avec l'ammoniac sont rapides et complexes, étant fonction du pH, du rapport des concentrations du chlore libre appliqué et de l'ammoniac, de la température et du temps de contact. L'ion ammonium avec le chlore, produit des réactions de substitution suivant le rapport chlore/azote (Ellis, 1991) (II.6), (II.7), (II.8), (II.9) :



Pour des taux de chloration suffisamment élevés, la réaction globale qui conduit à la dégradation totale de l'azote ammoniacal peut s'écrire (II.9):



Cette réaction montre que l'oxydation complète de l'azote ammoniacal en azote gazeux nécessite un taux de chloration correspondant à un rapport molaire chlore/azote de 1,5 ou à un rapport massique de 7,6. Le point singulier correspondant à cette oxydation totale de l'azote

ammoniacale est appelé point de rupture ou break-point (Doré, 1989). La figure 16 met en exergue la courbe de break-point d'une eau naturelle.

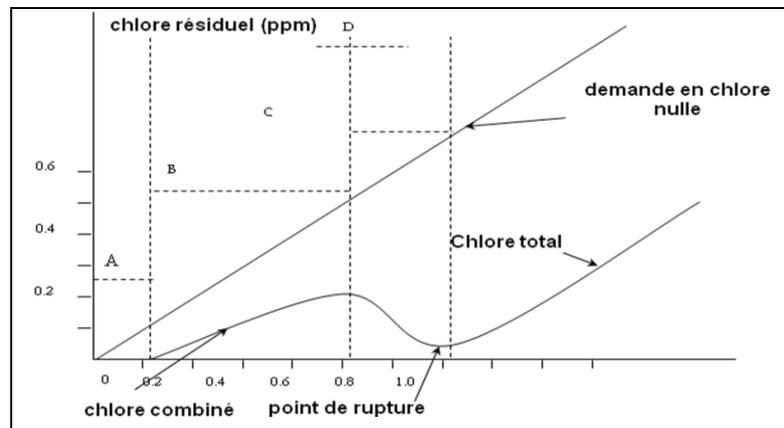


Figure 16: Courbe du break point ($\text{NH}_4^+ = 1 \text{ mg/l}$) (Desjardins, 1997).

Cette courbe peut être décomposée en quatre zones :

- Zone A : Consommation instantanée du chlore par les éléments très réducteurs.
- Zone B : Formation des chloramines
- Zone C : Destruction des chloramines
- Zone D : Apparition du chlore libre

En présence de la matière organique que ce soit de types humiques ou hétérocycliques, les résultats obtenus par Bacha (2006), Guergazi (2006) et Ghachem (2011), ont bien enregistré qu'en présence d'azote ammoniacal la matière organique présente une réactivité appréciable vis-à-vis du chlore, cette réactivité provoque un déplacement du break-point vers les forts taux du chlore pour les substances humiques. Tandis que, pour les composés hétérocycliques ces travaux ont notés pour des taux de chlore faibles, le chlore résiduel est nul indiquant une forte réactivité des bases azotées tandis que pour des taux plus élevés, le résiduel augmente avec l'élévation du chlore appliqué en induisant la formation de chloramines très stables (pas de formation de break-point).

II.4.2.2. Fer et manganèse

Ces éléments se trouvent dans l'eau sous forme réduite Fe^{2+} et Mn^{2+} ou chélatés par les acides humiques Merlet, (1986) a mis en évidence qu'en présence du chlore, il se produit Fe^{+3} et Mn^{+4} qui précipitent sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et MnO_2 . Ces composés insolubles dans l'eau pourront

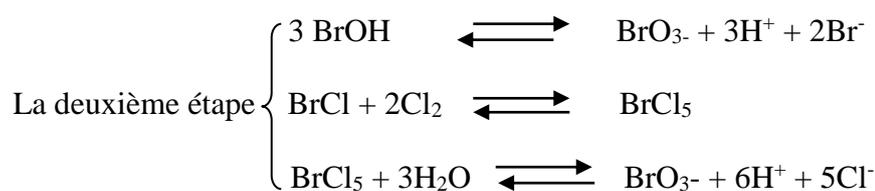
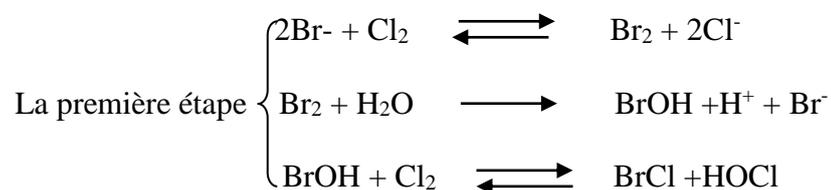
être ensuite éliminés facilement au cours des étapes de clarification selon les réactions suivantes (II.10), (II.11) (Doré, 1989) :



Les travaux réalisés par Knocke et al (1990), ont permis de constater que seulement 10% de manganèse a été oxydé par le chlore après 2 heures à pH = 8, tandis que le fer est oxydé rapidement en quelques secondes à pH = 6. Le fer et le manganèse exigent une dose de chlore égale à quatre fois la dose stœchiométrique pour qu'ils s'oxydent. De même, les travaux réalisés par Guergazi et Achour (2006) ont montré que l'oxydation du fer et du manganèse nécessitent une dose de chlore assez importante avec une élimination plus nette pour le fer que le manganèse.

II.4.2.3. Les ions bromures

La réaction du chlore, avec les ions bromures conduit à la formation d'autres entités intermédiaires bromées telles que Br₂, HOBr, BrO⁻, BrCl et BrCl₅ qui sont beaucoup plus réactives dans les réactions d'halogénéation que le chlore. Selon Szabo et Csanyi cités par Ishikawa et al (1986), la réaction de Br⁻ avec Cl₂ se déroule en deux étapes :



La première étape et la deuxième étape sont favorisées respectivement pour un pH entre 6,5 et 7,5 et un pH plus élevé. De même, ils ont montré que l'oxydation des bromures par l'hypochlorite conduit à la formation d'hypobromite selon une réaction de deuxième ordre.

Parallèlement à l'azote ammoniacal, en présence des ions bromures la chloration de la matière organique de type humique et hétérocyclique présente des potentiels de consommation en chlore assez importante en eau distillée. Par contre en eau minéralisées les potentiels de

consommation en chlore présentent tantôt une réactivité importante et tantôt une réactivité moins importante. Ceux-ci est dû selon (Achour, 2001; Guergazi, 2006 et bacha 2006) à la composition de la matrice minérale de l'eau minéralisée qui constituait par des éléments promoteurs et/ou inhibiteurs de la réaction chlore. L'ensemble de ces éléments entrant en réaction compétitive avec le chlore, matière organique et bromures engendrant une action positive ou négative vis-à-vis du chlore.

II.4.2.4. Les chlorures et les sulfates

Les travaux réalisés par Guergazi et Achour depuis l'année 1998 jusqu'à 2006 ont bien montré que les chlorures et les sulfates jouent un rôle inhibiteur de la réaction de chloration vis-à-vis de la matière organique qu'elle soit simple et/ou complexe tels que les bases puriques et pyrimidiques ainsi que les substances humiques. Ceci est dû d'une part à un déplacement de l'équilibre de la réaction d'hydrolyse vers le sens inverse et d'autre part à une augmentation dans la force ionique et donc la baisse de l'activité de l'entité chlorante.

II.4.3. Réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique

Le chlore peut réagir sur les composés aromatiques, il peut conduire à des réactions de substitution électrophiles, d'hydroxylation, de décarboxylation, de polycondensation, d'addition sur les doubles liaisons (Dore, 1989). Ces réactions conduisent à la formation des produits organohalogénés en particulier les trihalométhanes (THM) (Achour, 2001; Thibaud, 1987).

II.4.3.1 Réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques

Les travaux de recherche sur les substances humiques ont montré que la réactivité du chlore vis à vis des substances humiques est souvent comparable à celle observée sur certaines eaux de surface et en particulier les eaux contenant des quantités importantes de matières organiques. Cette réactivité se traduit par une forte demande en oxydant, une diminution de la couleur et la formation de nombreux produits de réaction chlorés et non chlorés malgré l'évolution peu significative de carbone organique total (Merlet, 1986 ; Achour, 2001), en particulier les trihalométhanes (THM) (Croué, 1987 ; Xu et al, 2001 ; Lévesque et al, 2002 ; Achour et Guergazi, 2002). Ces auteurs ont expliqué généralement l'augmentation des potentiels de consommation en chlore par la structure des substances humiques, indiquant que le chlore peut réagir sur un grand nombre de sites présents dans la structure des substances humiques et en particulier les noyaux phénoliques. De même, l'existence

d'autres groupements organiques de réactivités différentes peuvent aboutir à des produits de chloration eux-mêmes réactifs vis-à-vis du chlore tels que les acides aminés.

En comparaison avec l'eau distillée, les travaux enregistrés par (Achour et Guergazi 2002) ont montré que la minéralisation a une influence notable sur la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques soit globalement, soit par le biais des éléments minéraux spécifiques tel que l'azote ammoniacal et les bromures. Le tableau (6) présente les potentiels de consommation en chlore (mg/l) des substances humiques dans différents milieux de dilution en Algérie. Sachant, que le pourcentage en carbone de la substance humique testée est de 51%.

Tableau 6: Potentiels de réactivité des substances humiques vis-à-vis du chlore dans différents milieux (Guergazi, 1998).
[SH] =10mg/l ; m=2 ; temps =24 heures.

Eaux	PCCl ₂ (SH)	
	mgCl ₂ /mg (SH)	mgCl ₂ /mg C
Distillée	0,69	1,35
Ifri	1,04	2,04
Youkous	0,99	1,94
Drouh	0,83	1,63
Biskra	1,06	2,08

Cette réactivité est fonction de plusieurs paramètres réactionnels comme le temps de contact, le taux de chloration et le pH du milieu.

L'influence de la variation du temps de contact sur l'évolution de la consommation du chlore a fait le problème de recherche dans plusieurs travaux (Reckhow, 1984; Jadas Hecart, 1989; Guergazi, 2006; Achour et al, 2002). Pour une température et un taux de chlore fixes, ces travaux ont mis en évidence que l'évolution de la consommation du chlore en fonction de la variation du temps de contact s'effectue grossièrement en deux étapes:

- Une étape de consommation rapide au cours des premières minutes de réaction voire les premières heures.
- Une deuxième étape de consommation beaucoup plus lente qui peut se prolonger jusqu'à plusieurs d'heures.

Ainsi les travaux d'Achour et Guerguazi (2002) ont montré également que plus de 50 % du chlore a été également consommé dans la phase rapide. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Qualls et Johnson (1983) et Achour (1992).

Qualls et Johnson (1983), indiquent aussi que la demande en chlore des substances humiques dépend peu du pH, phénomène antagoniste de la spéciation du chlore (HOCl/ClO^-) et celle des sites présents avec les variations de pH. De même, les travaux d'Achour (2001), de Guergazi (2006) ont montré que la demande en chlore pour les substances humiques est apparue maximale pour un pH neutre en eau distillée. Toutefois, elle subit une certaine diminution lorsque le pH devient acide ou basique aussi bien en eau distillée qu'en eau minéralisée.

L'ensemble des résultats obtenus sont reconfirmés par les travaux cités dans la bibliographie de Croué (1984).

II.4.3.2 Réactivité du chlore vis-à-vis des bases puriques et pyrimidiques

Dans la littérature, il ya peu d'études qui traitent la réactivité du chlore vis-à-vis des bases puriques et pyrimidiques. Les travaux de Gould et Hay (1982), Chapman et al (2002), en mis en évidence que l'action du chlore sur les bases puriques et pyrimidiques se manifeste par trois types de réactions :

- des réactions de substitution.
- des réactions d'addition avec formation de chlorhydrine.
- des réactions d'oxydation.

L'oxydation des bases puriques et pyrimidiques, peut aller jusqu'à l'ouverture des cycles, et le taux de chlore appliqué peut déterminer le degré d'avancement de la réaction (Gould et Hay (1982); Gillian et al., 1988). Cette oxydation conduit aussi à la formation de composés N-chloro organiques de base d'acide nucléique et des chloramines. Il ya formation de dichloramines pour les faibles rapports de chlore (Cl/N) et la formation de mono et dichloramines pour les forts rapports de chlore (Cl/N). Shang et al., (2000) ; Bacha et al., 2006 et Guergazi (2006) ont mis en évidence que la formation du break point n'est pas évidente pour les bases puriques et pyrimidiques, ainsi la demande en chlore pour les bases puriques (telles que la guanine et l'adénine) est plus importante que pour les bases pyrimidiques (telles que la cytosine et l'uracile).

Les travaux de Watts et al (1982), de Gould et al (1984) ont montré que la réactivité du chlore vis à vis de l'uracile est assez faible et peut être comparée à celle d'un cycle aromatique désactivé. Toutefois, il ya identification de la formation de la chloro-5-uracile pour des taux de

chlore assez faibles ($\text{Cl}_2/\text{uracile}$ de l'ordre de 1). Selon ces chercheurs, ce produit de substitution ne serait pas le produit ultime de la réaction.

Dans le même contexte les études qui ont été effectués par (Bacha et al, 2006 ; Guergazi, 2006) sur l'effet du chlore sous forme d'hypochlorite de sodium sur les bases pyrimidiques et pyrimidiques (cytosine, guanine et uracile) dans l'eau distillée et dans des milieux de minéralisation variable sous différents paramètres réactionnels (taux et temps de chloration, pH), ont montrés que le potentiel de consommation en chlore pour ces bases azotés est important quel que soit la nature du milieu réactionnelles. Cette réactivité est due à leurs structures hétérocycliques comportant des électrons délocalisés, ce qui confère au cycle une réactivité nucléophile (Lalande et Le Meur, 1997). De plus, la fonction amine (NH_2) libre portée par l'hétérocycle azoté • active en général le cycle et rend les substitutions • électrophiles plus faciles (Arnaud, 1983). Le tableau 7 présente les potentiels de consommation en chlore de la cytosine dans des milieux de minéralisés.

Tableau 7 : Demandes en chlore (D) de la cytosine dans différents milieux de dilution
(Bacha et al, 2006 ; Guergazi, 2006)

Milieu de dilution	D (mole Cl_2 / mole Cytosine)
Eau distillée	14
Eau de Youkous	17
Eau de Drouh	17.5

Toutefois, l'influence du pH du milieu s'est traduite différemment selon la base azotée et le milieu de dilution. Gillan et al., (1988), ont montré que le pH joue un rôle primordial sur la réactivité du chlore vis-à-vis de des bases azotées. Pour un $\text{pH}=6,5$ la réactivité est maximale, et diminue pour un $\text{pH}=9$ (basique). Ceci a été expliqué soit par la forme du chlore à pH voisin de la neutralité (forme moléculaire HOCl) qui est très réactif vis-à-vis des composés organiques. Ces travaux ont été également confirmés par les résultats qui ont été obtenu par Bacha et al., 2006 et Guergazi (2006). Ces mêmes chercheurs ont bien montrés que, quelle que soit le pH du milieu réactionnel, la cinétique de la réaction d'oxydation présente deux étapes, une étape rapide et une étape lente.

Shang et al., (2000) ; Gillian et al., (1988), ont affirmés que la réaction du chlore avec la cytosine est un processus assez compliqué. Ceci est dû à la présence d'un groupe amino primaire dans l'hétérocycle aromatique de la structure de la cytosine. Ces mêmes auteurs ont identifié la

formation de quantités remarquables de chloramines stables tels que la 1-chlorocytosine, 3-chlorocytosine, 5-chlorocytosine et 3,5-chlorocytosine.

Shang et al (2000), ont suggérés qu'au cours de la chloration de la cytosine et l'uracile que le groupement aminé exocyclique de la cytosine était plus réactif que l'azote hétérocyclique vis-à-vis de la réaction de substitution par le chlore. Cet aspect est en rapport avec la formation de composés organiques N-chlorés. Assimilés aux chloramines, ce groupement azoté hétérocyclique de la cytosine pourrait assez facilement subir un clivage menant ainsi à la formation de chloramines minérales. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Gould et Hay (1982).

Les travaux de Gould et Hay (1982) sur la nature des réactions entre le chlore et la cytosine ont montrés qu'il y a production d'un ensemble complexe de produits, y compris les chloramines organiques. Cinquante pour cent du chlore ajouté à la cytosine a été établi comme chlore combiné d'une grande stabilité, preuve la présence de différents N-chlorocytosines. Ces mêmes travaux ont confirmés la forte dépendance entre la réactivité des bases azotées testées (uracile, cytosine, guanine) et certains paramètres réactionnels, ainsi les potentiels de consommation en chlore augmentent en passant du pH= 4 à pH= 9. Ils ont montrés aussi que la chloration de la caféine donne un ensemble complexe de clivage du noyau et de produits de réarrangement dans une réaction relativement lente. La chloration donne un produit de 8-chlorocaféine, mais ce processus a été relativement mineur. La réaction a été assez lente, dépendance fort du pH, et a donnée des espèces de chlore combiné et de chlorure. L'analyse des espèces de chlore a donné peu de preuves de la formation de liaisons carbone chlore.

Les travaux réalisés par Ghecham (2011), ont pu montrer que le potentiel de consommation en chlore de la caféine est assez important aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. D'autre part la variation de la dose de chlore introduit a abouti à une courbe de Break point en eau distillée, par contre en eaux minéralisées le break-point n'apparut pas. Donc, les chloramines formées (organiques et minérales) sont très rigides et très stables, elles nécessitent un temps contact assez long ou des doses de chlore assez importantes pour qu'elles se dégradent. Ces mêmes travaux ont montré que le pH influe d'une manière notable sur la chloration de la caféine quel que soit le milieu de dilution et le milieu acide favorise la réactivité de la caféine vis-à-vis du chlore.

II.4.4. Chloration des eaux de surface et formation des trihalométhanes

II.4.4.1. Mise en œuvre de la chloration

Dans une station de traitement l'étape d'oxydation peut se situer à deux niveaux (Doré, 1998 ; Degremont, 2005). En préoxydation avant l'étape de la clarification, et/ou après la post oxydation avant distribution des eaux aux usagers. Cette étape est reconnue aussi sous la dénomination de l'étape de la désinfection qui a pour objectif principale l'inactivation des germes pathogènes et de maintenir un résiduel bactériostatique dans le réseau de distribution, de manière à éviter la dégradation de l'eau, en particulier par réviviscence bactérienne. Son efficacité dépend du pouvoir désinfectant utilisée (chlore, dioxyde ou ozone), du temps de contact avec l'eau, des conditions physicochimiques de l'eau (pH, température, turbidité) et de la qualité du traitement en amont (Amimeur, 2011).

La préoxydation est une étape préalable et nécessaire, si les eaux à traiter contiennent beaucoup d'ammoniaque, du fer ou du manganèse, et peu de matière organique. La préoxydation peut avoir différents objectifs (Degremont, 2005; Rodier, 2009).

- Elimine le gout, les odeurs et la couleur.
- Elimine l'ammoniaque.
- Elimine le fer et le manganèse : l'oxydation les transforme en hydroxydes insolubles facilement séparables du liquide par décantation et filtration.
- Améliorer la clarification.
- Oxyder les matières organiques dissoutes, qui se transforment en composés plus facilement biodégradables.
- Maintenir la propreté des installations, en luttant contre la prolifération d'organismes non pathogènes (algues) mais qui nuisent au bon fonctionnement de certains ouvrages : décanteurs et filtres.

Dans les stations de traitement algériennes, la chloration s'applique aussi bien en préoxydation qu'en désinfection (phase finale du traitement).

II.4.4.2. Réactivité du chlore vis-à-vis des eaux de surface algériennes

Les résultats de diverses études antérieures réalisées au laboratoire en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) de la Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénieur de l'Université de Biskra (Algérie) ont pu donner un aperçu sur la réactivité du chlore vis-à-vis des eaux de surface algériennes et le potentiel de formation des composés organohalogénés en particulier les THM, elles ont également mis en exergue (Achour et Moussaoui, 1993 ; Achour et

Guergazi, 2002 ; Achour et al., 2008). Les consommations en chlore ou demandes en chlore des eaux de barrage algériennes sont considérables et varient de 5,80 à 16,22 mg Cl₂/l. Les différences observées entre les diverses eaux pourraient être corrélables avec leurs caractéristiques physico-chimiques, et plus particulièrement avec les teneurs et la nature des constituants tant organiques que minéraux. La demande en chlore la plus élevée est enregistrée par Achour et al (2009), au niveau de l'eau du barrage de Beni Haroun qui présente des concentrations élevées en composés consommateurs de chlore (tels que les matières organiques, l'ammoniaque et les bromures).

Par ailleurs, les eaux comportant des charges organiques de type humique importantes (comme pour les barrages de Chefia et Mexa) présentent des demandes en chlore plus élevées que les eaux à faible teneur en SH (comme pour les barrages de Foug El Gherza, Fontaine des gazelles et Beni Zid) (Achour et al., (2009). Les eaux de Hammam Debagh, Zardezas, Aïn Zada et Aïn Dalia sont caractérisées par des proportions en matières organiques d'origine humique (18 à 28%) d'assez faibles et de faibles valeurs de SUVA (Spécifique Ultraviolet absorption), les consommations en chlore importantes peuvent alors être expliquées par la présence de constituants organiques non humiques mais suffisamment réactifs avec le chlore.

Pour la plupart des eaux, il est également noté une bonne corrélation entre la turbidité des eaux brutes et leurs potentiels de consommation en chlore (Figure 17), ce qui confirme l'importance de la présence de la matière organique sur la réactivité des eaux de surface au cours de la chloration (Guergazi et al., 2007).

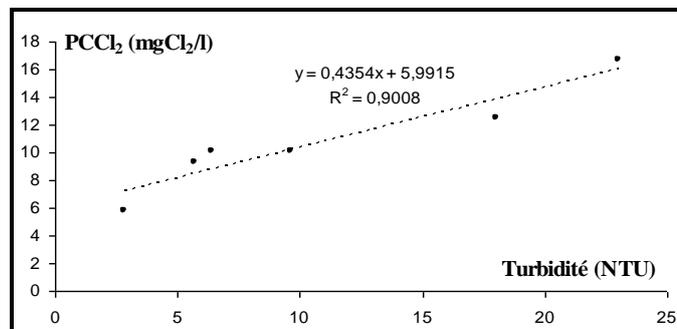


Figure 17: Corrélation entre la consommation en chlore et chlore et la turbidité des eaux de barrages (Guergazi et al., 2007)

Les différences de réactivité observées entre les eaux testées par Achour et al, (2009) peuvent aussi être attribuées à la présence de certains éléments minéraux pouvant conditionner les consommations en chlore. Ainsi, des éléments minéraux réducteurs, tels que l'ammoniaque, les bromures, le fer ou le manganèse peuvent conduire à de nombreuses réactions entrant en

compétition avec les réactions chlore/matières organiques (Dore, 1989; Achour et Guergazi, 2002; Guergazi, 2006).

Par ailleurs, à des teneurs voisines en matières organiques et en azote ammoniacal, les fortes teneurs en chlorures et en sulfates pourraient induire une diminution de la consommation en chlore par une baisse de l'activité des entités chlorantes (Achour et Guergazi, 2002). De plus, les eaux à forte turbidité organique peuvent créer une demande importante en chlore (Otson et al., 1981).

A côté de la réactivité du chlore vis-à-vis des eaux de surface algérienne Achour et Guergazi, (2002); Guergazi, (2006), Harrat (2007) et Yahiaoui (2011) ont pu étudier différents paramètres tels que la cinétique et l'effet de la variation des doses de chlore introduit. Les résultats de ces chercheurs ont bien enregistré que l'évolution de la consommation du chlore en fonction des eaux de surface algérienne à savoir les eaux du barrage de Foum El Gherza, Fontaine des Gazelles, Hammam Debagh, Zardezas, Aïn Zada et Aïn Dalia présente deux étapes une étape rapide suivi par une autre lente qui pourra aller jusqu'à 72 heures.

L'évolution du chlore résiduel en fonction du chlore introduit lors de la chloration des eaux de surface a abouti à des courbes sont connues en traitement des eaux sous la dénomination de courbe de break point. Nous remarquons que, sur ces courbes, le chlore résiduel passe par un maximum puis décroît, passe par un minimum et croit ensuite régulièrement.

Pour la plupart des eaux testées et notamment les eaux les plus chargées en matières organiques, la courbe de break point présente 4 zones caractéristiques d'une réactivité importante vis-à-vis du chlore. Ces chercheurs ont remarqués que la formation des chloramines est très rapide, par contre les réactions de leur destruction sont très lentes. Pour des taux de chloration élevés et un temps de contact assez grand, la réaction totale conduit à la dégradation totale de l'azote ammoniacal. Le point de rupture ou break point correspond à l'oxydation complète de l'azote ammoniacal et l'apparition dans le milieu de chlore libre. Selon la figure 18, ils ont relevés qu'une forte réactivité de chlore avec les matières organiques et minérales, et un déplacement du break point vers les forts taux massiques, supérieurs à 7,6, break-point théorique. Ceci a été s'expliquer par la compétitivité des réactions chlore/ammoniac et chlore/composés organiques.

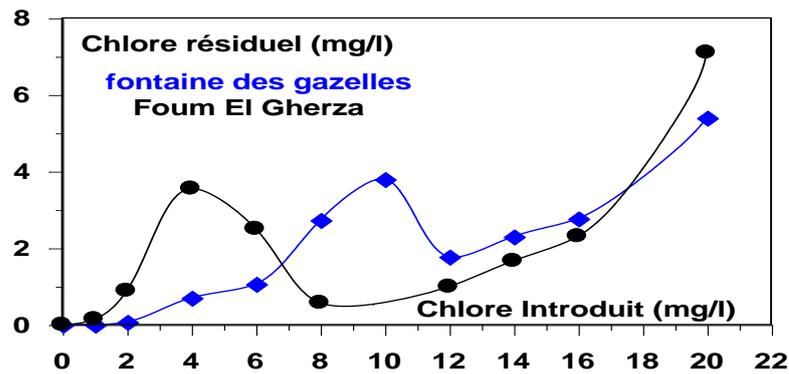


Figure 18 : Courbe de break point (Exemple d'une eau de barrage de Foum ElGherza et celui de Fontaine des Gazelle (Guergazi, 2006).

II.4.4.3. Formation des trihalométhanes

Les trihalométhanes (THM) sont des composés constitués d'un seul atome de carbone lié à des halogènes, de formule générale CHX_3 , où X est habituellement du chlore, du brome ou une combinaison de ces deux éléments. Les THM mesurés dans l'eau chlorée sont: le chloroforme ($CHCl_3$), le bromodichlorométhane ($CHBrCl_2$), le chlorodibromométhane ($CHClBr_2$) et le bromoforme ($CHBr_3$). Ces substances existent à l'état liquide à la température ambiante (Santé Canada, 1993). Elles sont relativement extrêmement volatiles (Santé Canada, 1993) et se dégradent dans l'air par réaction photooxydative avec une demi-vie de 26 à 260 jours dans le cas du chloroforme et d'environ deux mois pour les autres trihalométhanes bromés (Organisation mondiale de la Santé, 2000).

Rappelons que les THM sont des sous-produits de la chloration de l'eau formés principalement par réaction du chlore avec des substances organiques naturelles (substances humiques et fulviques) présentes dans l'eau (Santé Canada, 1993). Le chloroforme est généralement le principal THM mesuré dans l'eau potable (jusqu'à 90 % en poids de tous les THM), mais sa proportion par rapport à l'ensemble des THM peut varier de façon significative selon la teneur de l'eau brute en bromure (qui peut entraîner alors une formation de sous-produits bromés) et selon le pH de l'eau (Mills et al., 1998; Levallois, 1997).

Les THM ne représentent toutefois qu'une fraction des produits qui peuvent se former lors de la chloration de l'eau. Parmi les autres sous-produits susceptibles d'être formés, on retrouve des acides acétiques halogénés, des acétonitriles halogénés, des cétones halogénées, des aldéhydes chlorés, des chlorophénols, du trichloronitrométhane (chloropicrine) (Cumming et Jolley, 1993), du 3 chloro-4- (dichlorométhyle)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX) (Wright et al., 2002), etc.

Les concentrations de THM (et autres sous-produits de la chloration) peuvent être très variables d'un réseau à l'autre. En général, les concentrations les plus élevées se retrouvent dans l'eau traitée provenant de sources à fortes teneurs en matières organiques, comme les lacs et les rivières, et les concentrations les plus faibles, dans les sources souterraines (Milot et al., 2000; Santé Canada, 2000; Tremblay, 1999). Les teneurs en THM peuvent donc varier de façon importante en fonction de la matière organique (COT) mais également en fonction d'autres paramètres de la qualité de l'eau tels les bromures, le pH, l'ammoniac, l'alcalinité et la température. Les paramètres de traitement (enlèvement de la matière organique avant le point d'application du désinfectant, type de désinfectant, dose de désinfectant, temps de contact) et la saison (les concentrations sont généralement plus élevées en été et plus faibles en hiver) influencent aussi les concentrations de THM dans l'eau (Laferrière et al., 1999; Singer, 1993).

Les résultats qui ont été obtenus par Achour et al., (2009) au cours de la chloration de plusieurs types d'eaux de surface algériennes ont bien enregistré que les potentiels de formation en THM les plus élevés sont observés pour les eaux les plus riches en composés organiques, notamment pour celles dont la charge organique est essentiellement naturelle (barrages de Beni Zid, Chefia, Mexa, Aïn Zada et Hammam Ghrouz) (tableau 7). L'évolution de l'absorbance en UV après 24 heures, caractéristique de l'aromaticité, indique qu'une fraction de la matière organique présente a pu être dégradée en structures aliphatiques, parmi lesquelles les THM. En effet, la diminution des absorbances UV après chloration a varié de 21 à 70%, selon le type d'eau et la nature de la matrice organique. Pour toutes les eaux testées, le chloroforme a été le THM majoritairement formé.

Cependant, la proportion en THM bromés, notamment en bromoforme, a sensiblement augmenté avec celle de la teneur initiale en bromures dans les eaux, comme cela a été le cas pour les eaux du Sud (barrages de Foug El Gherza et Fontaine des Gazelles) ou celles du littoral (barrages de Zardezas et Beni Zid) (tableau 8). Les valeurs déterminées constituent bien sûr les concentrations maximales en THM pouvant se former lors de la chloration des eaux de surface. Elles restent inférieures aux valeurs guides recommandées (200 µg/l pour le chloroforme, 60 µg/l et 100 µg/l pour les dérivés bromés) (OMS, 1998).

Tableau 8: Potentiels de réactivité vis-à-vis du chlore de quelques types des eaux de barrage algérien (Achour et al., 2009)

Barrages	PCCl ₂ (mg Cl ₂ /l)	PFTHM (µg/l)	PFTOX (µg Cl ⁻ /l)
Zardezas	12,30	65	726
Beni Zid	7,58	67	493
Ain Zada	9,55	72	721
Ain Dalia	9,35	46	489
Hammam Debagh	10,46	62	860
Hammam Ghrouz	9,90	81	608
Chefia	10,32	93	792
Mexa	12,48	112	822
Fontaine des gazelles	6,00	45	450
Foum El Gherza	5,80	39	471
Beni Haroun	16,22	78	985

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue l'importance de la chloration dans la production d'une eau destinée à la consommation humaine « eau potable ». Ces eaux nécessitent avant leur usage des traitements de natures physico-chimiques et mécaniques.

Dans une chaîne de traitement, l'utilisation du chlore nous ramène à dire que :

Le chlore est un puissant agent d'oxydation et de désinfection. Sous sa forme gazeuse et/ou liquide, il sert couramment à inactiver les microorganismes pathogènes présents dans les approvisionnements d'eau.

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: réactions d'oxydation sur les fonctions réductrices, réactions d'addition sur les liaisons insaturées et réactions de substitution électrophile sur les sites nucléophiles.

L'inconvénient de la pratique de la chloration est la formation des composés organohalogénés et en particulier les trihalométhanes souvent toxiques. Les substances humiques sont considérées comme les plus forts consommateurs du chlore et les principaux précurseurs sont

les trihalométhanes (T.H.M). Ce qui a conduit certains traiteurs d'eaux à utiliser l'étape de chloration qu'en fin de traitement, lorsque la plus grande partie de la matière organique a déjà été éliminée.

Les travaux cités dans la revue bibliographique mettent en évidence la grande réactivité des composés organiques azotés étudiés vis-à-vis du chlore en particulier ceux hétérocycliques nommés bases puriques et pyrimidiques. L'action du chlore sur ces composés se manifeste par des réactions de substitution et/ou par un clivage du cycle aromatique par oxydation.

La réactivité des bases puriques et pyrimidiques entrant dans la composition des acides nucléiques des microorganismes est invoquée pour interpréter l'inactivation des germes pathogènes.

D'autre part, la minéralisation des eaux a marquée son effet inhibiteur sur la réaction chlore/matière organique par les chlorures et les sulfates.

III.1 Introduction

L'adsorption est la fréquente technique adoptée pour le traitement de l'eau et des effluents industriels. Son principe repose sur la propriété des matériaux solides à fixés sur leurs surfaces certains polluants minéraux et organiques.

Dans les usines modernes de production d'eau potable, l'utilisation des filtres à charbon actif en grains (CAG) a été mise en œuvre. Dans le but de retenir par adsorption une partie de la pollution organique qui n'a pu être éliminée par les premières étapes de traitement de clarification.

Par ailleurs, les propriétés absorbantes des divers charbons actifs commerciaux ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études (Lee et al, 1981; Roberts et al, 1982). Ces travaux ont permis de comparer l'adsorbabilité de grandes classes de composés organiques et de montrer l'influence des caractéristiques physiques du charbon sur l'adsorption de grosses molécules telles que les acides humiques (Wuber et Zimmer, 1989).

L'objectif fondamental de ce chapitre est d'exposer une description générale sur le procédé d'adsorption et les différents paramètres qui caractérisent ce phénomène, ainsi que, le mode de fabrication du charbon actif que ce soit en poudre ou en grains et sa mise en œuvre. Les différents travaux qui ont été réalisés sur l'adsorption de la matière organique de type humique et les bases puriques et pyrimidiques sur charbon actif seront également exposés.

III.2 Description du phénomène d'adsorption

III.2.1 Définition

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuels parmi celles-ci sont:

- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide (Edeline, 1992).
- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles: (liquide/solide) ou (gaz/solide), on parlera donc du couples (adsorbat/adsorbant) (Robel, 1989).
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve (Jelly et al, 1997).

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat qui est appelée plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

- Selon Laurette (2004) cité par Boulkrah (2008), L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des

solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (figure 19).

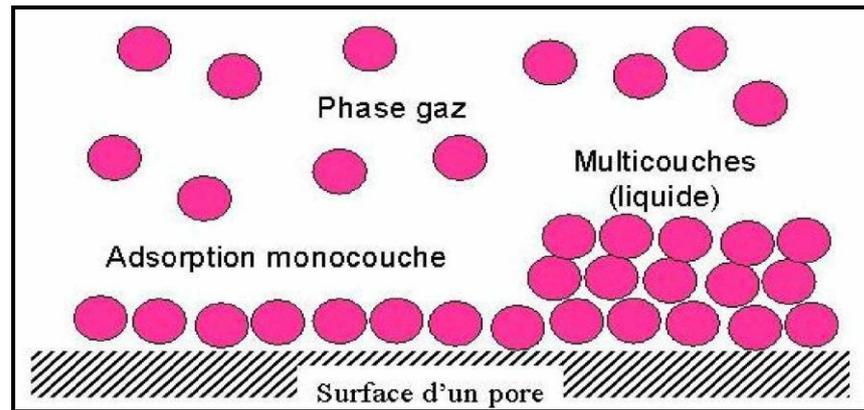


Figure 19: phénomène d'adsorption (Laurette, 2004)

III.2.2 Nature de l'adsorption

L'adsorption est le processus suivant lequel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) appelées adsorbats se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbats sont appelés sites actifs. Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption: l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption (Roberts, 1989; Chitour, 1992).

III.2.2.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Ce phénomène est contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes), mais il peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux, en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbats dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant.

L'adsorption n'est un phénomène spécifique, dans ce cas, l'adsorbant retient en général toutes les espèces en quantité plus au moins grandes. Ces quantités étant proportionnelles à la surface réelle de l'adsorbant (Edeline, 1992).

Dans la bibliographie citée par Slasli (2002), il a indiqué que la physisorption présente un intérêt particulier car, elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères.

- La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ / mole.
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- L'adsorption Physique est complètement réversible.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles.

III.2.2.2 Adsorption chimique

Dite chimisorption ou encore adsorption activée, est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal/ mol (Chitour, 2004). D'après Weber (1980), l'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intra particulaire totale du charbon. Le tableau 9 présente quelques caractéristiques comparatives entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau 9 : Distinctions entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Chitour, 2004).

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 Kcal/mole environ	10 Kcal/mole environ
Température de processus	Relativement basse	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
La cinétique	Très rapide	Lente
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

III.2.3. Description du mécanisme d'adsorption (Yahiaoui, 2010)

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes.

Diffusion externe : elle correspond au transfert de soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un liquide dans un lit de l'absorbant.

Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration de soluté.

Diffusion de surface : Elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la figure 20.

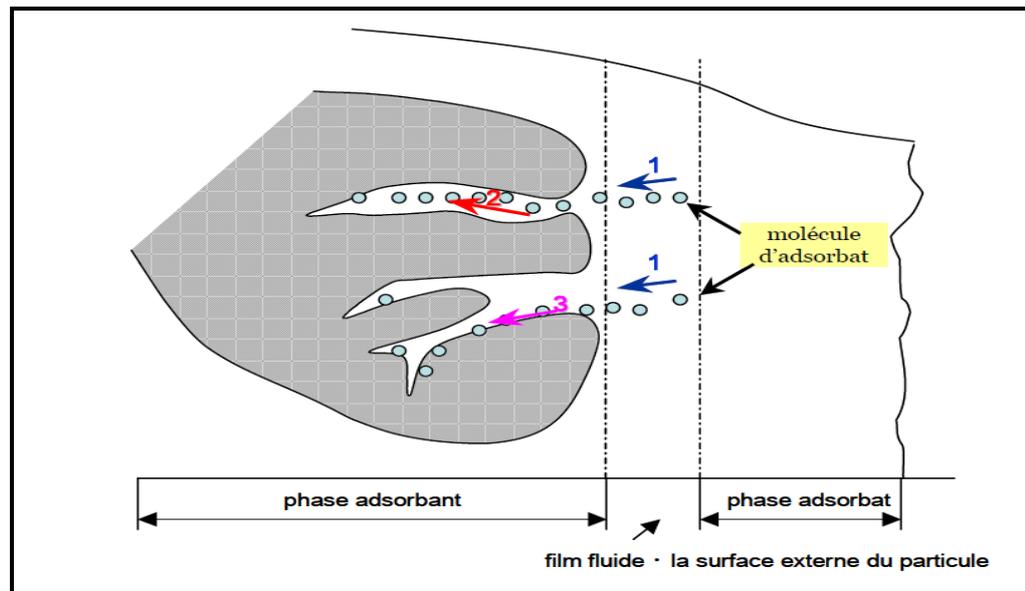


Figure 20 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide
1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface.

III.2.4. Les conditions d'équilibre (Leclerc, 1995)

Il s'agit de décrire l'importance de la fixation du composé sur la surface de l'adsorbant. La description mathématique est fondée sur les principes thermodynamiques de la loi d'action de masse et de la conservation de la matière. Les réactions de sorption peuvent donc être décrites par des relations combinant ces deux principes.

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant la concentration d'un élément en solution à celle du même élément dans la phase solide. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont les plus couramment utilisées comme modèle pour étudier l'adsorption de la matière organique des eaux de surface sur différents matériaux poreux.

La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure (figure 21). Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique (Brunauer, 1994).

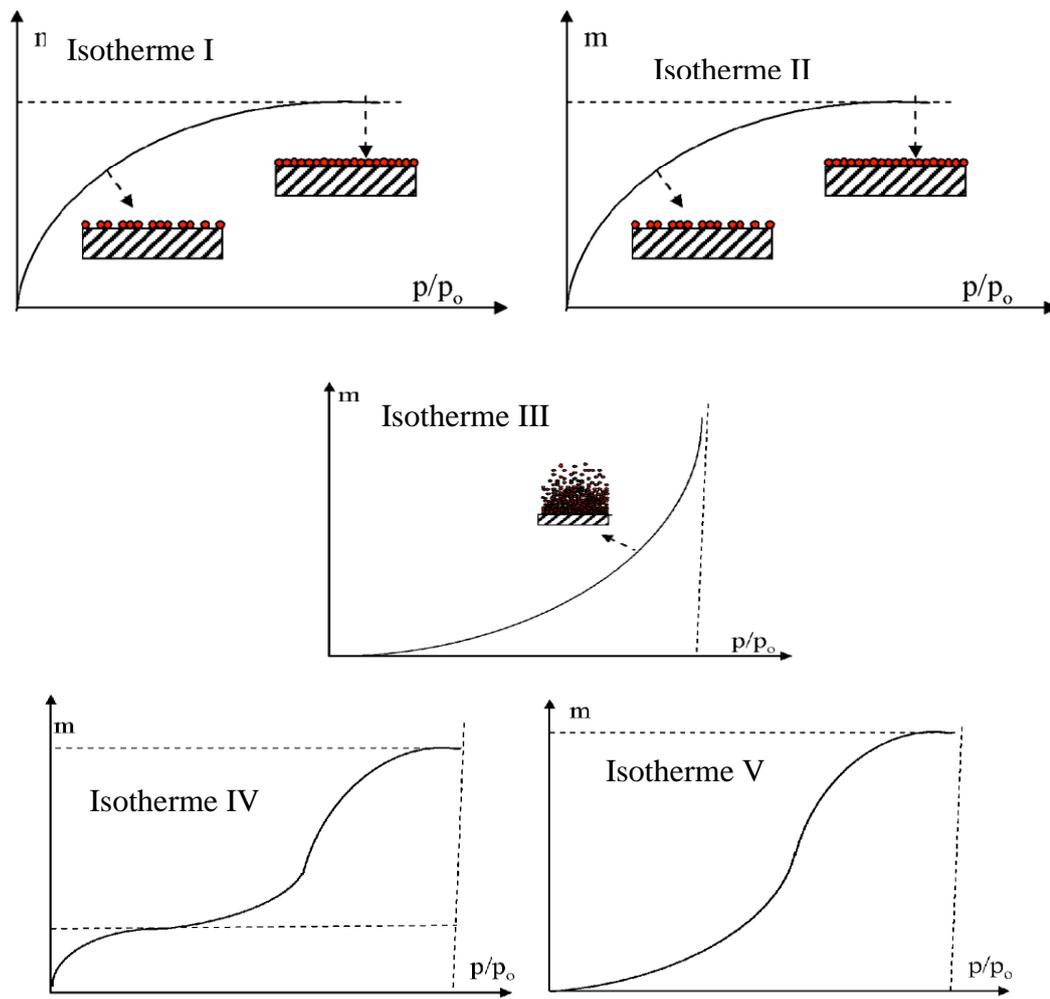


Figure 21 : Classification des isothermes selon (Brunauer et al ,1994)

$$x = P / P_o.$$

P: pression à l'équilibre.

P_o: pression de vapeur saturante.

m: masse de produit adsorbé par unité de matériau adsorbant.

Les isothermes de type I, sont typiques d'une adsorption en monocouche, qui correspond au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement

rempli. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.

Les isothermes de type II, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de type III, Cette isotherme est relativement rares elle indique la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.

Les isothermes de type IV, peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type II (adsorption forte, mais limitée). Les isothermes de type IV présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

Les isothermes de type V, reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

III.2.4.1 Model de Freundlich

Selon la bibliographie de plusieurs chercheurs dont les plus récents (Khirani, 2007; Yahiaoui, 2010 et Amimeur, 2012), ont bien enregistré que la relation empirique de Freundlich a été largement utilisée pour les systèmes hétérogènes et en particulier pour décrire le phénomène d'adsorption des composés organiques sur plusieurs matériaux adsorbants. L'isotherme est décrite par l'équation empirique (III. 1) suivante:

$$q = x/m = KC_e^{1/n} \quad (III.1)$$

$q = x/m$: quantité de soluté adsorbée (x) par unité de masse adsorbante (m) à l'équilibre

C_e : concentration de la substance restée en solution à l'équilibre.

K, n : constantes d'isothermes (qu'il faut évaluer pour chaque température et qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant) sont déterminées graphiquement après linéarisation de la relation (III.1) sous forme logarithmique (III.2):

$$\text{Log } x/m = \text{Log } K + 1/n \text{ Log } C_e \quad (III.2)$$

La pente de la droite est la constante $1/n$ et l'ordonnée à l'origine $\text{Log } K$.

En général, n est compris entre 0,8 et 2, et est proportionnel à la force de l'adsorption. Le modèle de Freundlich n'est valable que pour des solutions diluées pour lesquelles il est recommandé. La figure 22 montre l'allure d'une isotherme de Freundlich.

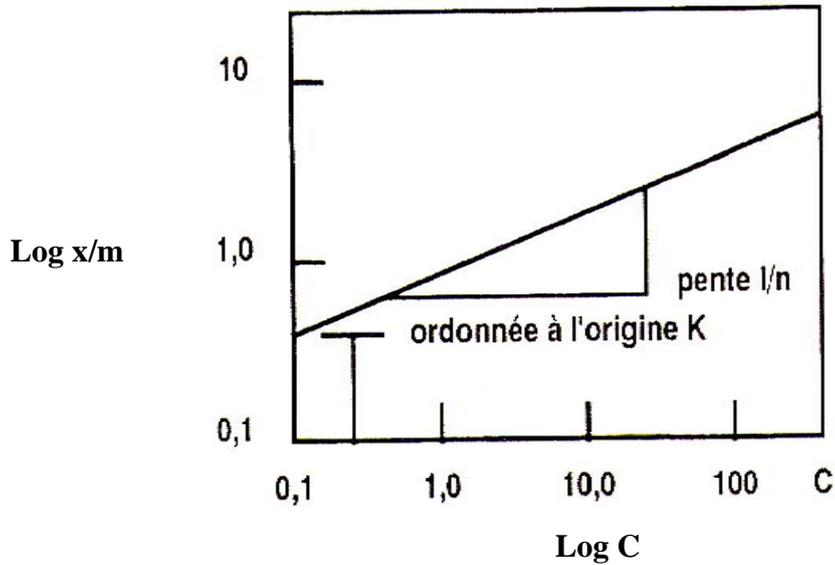


Figure 22: Allure d'une isotherme de Freundlich

III.2.4.2 Modèle de Langmuir

Selon les travaux cités par Brasquet et Le Cloirec, (2000); Hamdaoui et Naffrechoux, (2007) et Al Mardini, (2008), le modèle d'adsorption décrit par Langmuir en 1918 est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits, pour le cas des gaz.

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes (Legube, 1996):

- Chaque molécule adsorbée occupe un site actif bien localisé.
- Un site actif ne peut contenir qu'une et une seule particule adsorbable.
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents.
- Il n'y a aucune interaction entre deux particules adsorbées sur des sites voisins, l'adsorption s'effectue suivant une couche mono-moléculaire (le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface).

L'isotherme de Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. Il a établi une équation de la forme:

$$q = x/m = q_m \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (\text{III.3})$$

Où

$q = x/m$: quantité de soluté adsorbée (x) par unité de masse adsorbante (m) à l'équilibre.

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b : constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir (l/mg).

C_e : la concentration de soluté à l'équilibre (mg/l).

Pour obtenir les paramètres d'équilibre du modèle de Langmuir (q_m et b), on peut exploiter la relation (III.3) sous la forme linéaire suivante: L'allure de l'isotherme de Langmuir est présentée sur la figure 23.

$$1/q = (1/q_m) + (1/q_m * b) * (1/C_e)$$

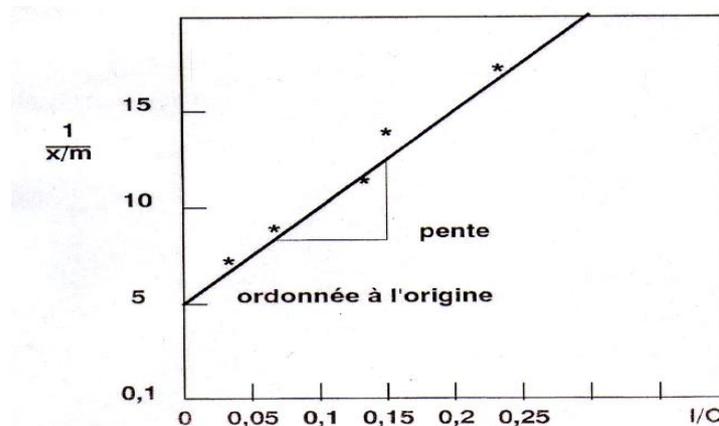


Figure 23 : Allure d'une isotherme de Langmuir

III.2.4.3 Autres modèles

D'autres modèles cités dernièrement dans les travaux d'Amimeur (2012) sont avancées pour décrire les isothermes d'adsorption d'un gaz sur un solide, ont été transposés pour l'étude d'adsorption en phase liquide. Ce sont les équations de Temkin (1941), Fowler et Guggenheim

(1965), Hill (1946), De Boer (1953), Kiselev (1958) et celle d'Elovich et Larinov (1962), cette équation est compatible avec la fixation de plusieurs couches de solutés sur la surface de l'adsorbant. L'ensemble de ces relations sont regroupées dans le tableau 10.

Tableau 10: Différents équations des isothermes employées dans des études

Nom	Equation et Application	Cités dans les études de
Temkin	$\frac{q}{qm} = \theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(K_T C_e)$ <p>Adsorption chimique</p>	Hinz, 2001 ; Hamdaoui et Naffrechoux, 2007
Hill et De Boer	$K_1 C_e = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{K_2 \theta}{RT}\right)$ <p>Adsorption physique et chimique</p>	Cités également par Hamdaoui et Naffrechoux, 2007
Fowler et Guggenheim	$K C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)} \exp\left(\frac{2\theta W}{RT}\right)$ <p>Adsorption physique et chimique</p>	
Kiselev	$K_1 C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)(1+K_n \theta)}$ <p>Adsorption physique et chimique</p>	
Elovich	$\frac{q}{qm} = \theta = K_e \cdot C_e \exp\left(-\frac{q}{qm}\right)$ <p>Adsorption physique et chimique (multicouche)</p>	

Nomenclature:

q : Capacité d'adsorption par unité de masse d'adsorbant (mg.mg⁻¹ ou mol.g⁻¹)

m : Concentration de l'adsorbant (gL⁻¹ ou mol.L⁻¹).

$\theta = \frac{q}{qm}$ Taux de recouvrement des sites des matériaux adsorbant.

ΔQ : Variation de l'énergie d'adsorption Kj.mol⁻¹.

R = Constante des gaz parfait = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

T, température absolue (en K)

K_T , constante de Temkin (en $L \cdot mg^{-1}$)

C_e : Concentration résiduelle du soluté en phase liquide ($g \cdot L^{-1}$ ou $mol \cdot L^{-1}$).

K_e , constante d'Elovich (en $L \cdot mg^{-1}$).

K : Constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption ($g \cdot L^{-1}$ ou $mol \cdot L^{-1}$),

$K = K_1/K_2$.

K_1 : Constante d'adsorption ($L \cdot mol^{-1}$) d'Hill et De Boer, Kiselev.

K_2 : Constante d'interaction entre les molécules adsorbées ($K_j \cdot mol^{-1}$) d'Hill et De Boer.

K_n : Constante de formation de complexe de molécule adsorbée (sans unité).

W : Energie d'interaction entre les molécules adsorbées ($K_j \cdot mol^{-1}$) d'Hill et De Boer.

III.2.5 Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide.

Le transfert surface de l'adsorbant se déroule en quatre étapes (figure 24) et qui peuvent être résumées ainsi (Weber et Smith, 1987 ; Cardot, 2002; Greanga, 2004; daines et Bozkaya, 2008), d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention du soluté.

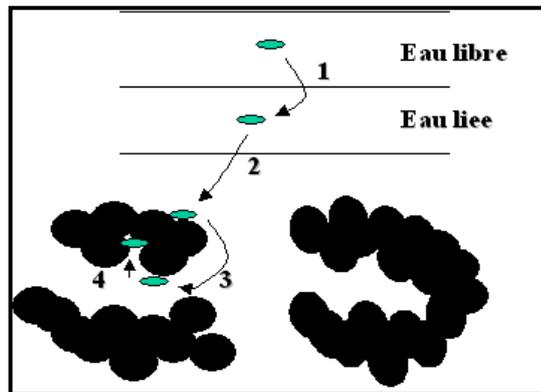


Figure 24: Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption (Cardot, 2002).

1ère étape : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.

2^{ème} étape : Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.

3^{ème} étape: Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.

3a : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.

3b : A l'état libre, par diffusion de pore.

4^{ème} étape : adsorption dans un micropore. Etape très rapide.

Au cours de l'agitation et dans le cadre de réacteurs discontinus l'épaisseur de film liquide va être limitée, la seconde étape peut être négligée. Le seul facteur limitant de la réaction sera la diffusion intra particulaire. Le phénomène de diffusion est souvent décrit par la combinaison des lois de Fick selon la relation suivante (Robert, 1989).

$$C_t/C_o = 1 - \bar{\delta} / r_p (D_e t / \pi)^{1/2}$$

C_t : quantité de soluté fixée au temps t .

D_e : coefficient de diffusion effective.

r_p : dimension d'une particule de l'adsorbant.

III.2.6. Facteurs liés aux phénomènes d'adsorption

Selon Daines et Bozkaya (2008), le transfert lors de l'adsorption ou de la désorption, est principalement dû à une différence de concentration. On peut donc faire varier le taux d'adsorption, en faisant varier la concentration de l'adsorbant ou de l'adsorbat. Si le taux de charbon est augmenté dans la matrice, il va adsorber une plus grande quantité de matière organique.

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs, relatifs aux propriétés physico chimiques de l'adsorbant, de l'adsorbat et des conditions extérieures.

Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont instantanés et sont liés aux facteurs suivants :

1. Les facteurs liés à l'adsorbant

- La granulométrie influence la cinétique d'adsorption ainsi que l'accessibilité aux pores.
- L'indice d'iode est un indicateur global de la capacité d'adsorption vis-à-vis des petites molécules. Il s'agit de la masse de diode (en g) capable de se fixer sur les instaurations de 100g de matière. Plus il est élevé, plus grande sera la capacité du charbon.

2. Les facteurs liés à l'adsorbat

- La solubilité est inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption.

- L'augmentation de la masse moléculaire accroît la capacité d'adsorption. Cependant, si elle devient trop grosse, elle n'a plus accès aux micropores, donc cela va diminuer le nombre de sites possibles de façon conséquente.
- La structure de la molécule influence sa capacité d'adsorption. Plus une molécule se rapproche d'une structure symétrique ou coplanaire, plus elle sera adsorbable. De même pour la répartition des charges de façon homogène, par opposition aux molécules dont la charge est concentrée sur un atome.

3. Les facteurs extérieurs :

- Etant donné que le phénomène d'adsorption est exothermique, l'augmentation de la température entraîne la diminution de la capacité d'adsorption.
- La présence de plusieurs molécules dans une solution va induire une compétition entre celles-ci. En eau naturelle, la compétition est importante entre les micropolluants (concentration maximum de quelques $\mu\text{g/L}$) et la matière organique naturelle (concentration de l'ordre du mg/L). Par conséquent, leur concentration respective désavantage les micropolluants présents dans l'eau.

De plus, la matière organique occupe les macropores (plus de 50nm de diamètre) de l'adsorbant du fait de leur grande taille. Cette position entraîne la diminution du nombre de sites d'adsorptions accessibles aux plus petites molécules organiques. La matrice organique a donc pour effet de diminuer la surface spécifique du charbon.

III.2.7 Les principaux adsorbants employés

Les principaux adsorbants employés dans les usines de traitement sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées. Le tableau 11 présente quelques caractéristiques de différents adsorbants industriels (Sun et Meunier, 2007).

Tableau 11 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier, 2007)

Adsorbants	Surface Spécifique m^2/g	Dimensions des Pores (nm)	Porosité Interne
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les particularités suivantes:

- Haute capacité d'adsorption;

- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration;
- Sélectivité élevée;
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau;
- Prix peu élevé.

III.2.7.1 La Porosité

La classification de l'union internationale de chimie pure et appliquée (U.I.C.P.A) définit trois types de porosité:

- les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores.
- les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mesopores.
- les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).
- La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre V_0 par unité de masse). De plus, le recouvrement des champs de force généré par les parois nanopores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mesopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle des nano et mesopores.

III.2.7.2 La surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant est connue comme une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . L'estimation de sa valeur est conventionnellement fondée sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné, la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption (Slasli, 2002)

Parallèlement à ces deux paramètres (la porosité et la surface spécifique), les travaux de Baudu (2011), ont bien confirmé que les caractéristiques physico-chimiques des charbons peuvent influencer l'adsorption de polluants organiques. Donc, la capacité d'adsorption de composés organiques est proportionnelle à la surface microporeuse de l'adsorbant. Les micropores de taille inférieure à 2 nm influencent particulièrement l'adsorption. Les forces d'interactions générées par les parois opposées des micropores entraînent une augmentation du potentiel de réaction, d'où une adsorption préférentielle des molécules organiques dans ces structures. Il a suggéré aussi que :

- Si les structures microporeuses sont inaccessibles à l'adsorbat (pores bouchés, taille des molécules trop importante), on observe une diminution de la capacité d'adsorption.

- Si les fonctions de surface à caractère basique ou acide ont un rôle important sur l'adsorption. Elles augmentent le caractère hydrophile des charbons actifs, ce qui peut favoriser l'adsorption de certaines molécules organiques en multipliant les possibilités d'interactions spécifiques dipôle-dipôle ou ion-dipôle.

III.2.8 Le charbon actif

Les charbons actifs ont une caractéristique essentielle qui est l'existence d'un réseau très développé de micropores, les quels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important. Ils constituent une matrice de carbone inerte et microporeuse, dotée d'une très grande surface interne (700 à 1500 m^2/g) (Al mardini ,2008 ; Lahaut, 2006). Cette surface spécifique dépend du matériau de base, de la méthode d'activation et de la densité. La figure 25 présente la structure poreuse du charbon actif.

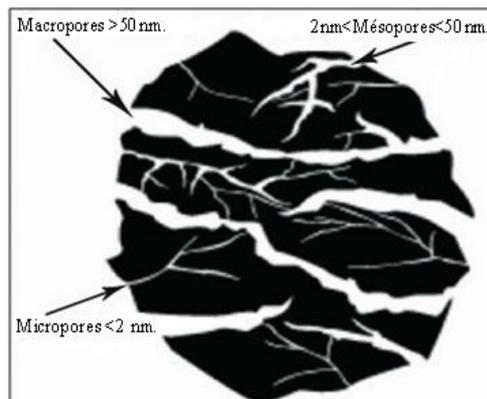


Figure 25: Représentation de la structure poreuse du charbon actif (Al Mardini ,2008).

III.2.6.1.1 Fabrication du charbon actif

Les déchets solides sont utilisés comme matière première pour la production de charbon actif après carbonisation et activation. Parmi ces déchets, les plus utilisés sont: le bois, les coques de noix de coco, les noyaux et grignon d'olive, noyaux de dattes, la paille, la sciure de bois...etc.

III.2.6.1.2 Carbonisation

Après séchage de la matière première, il est procédé à une carbonisation qui s'effectue sous atmosphère contrôlée à 400 - 600°C pendant 5 à 6 heures, celle-ci a pour but d'éliminer les matières

organiques volatiles emprisonnées dans le squelette carboné. Une fois carbonisés les produits obtenus ont une structure poreuse limitée (surface spécifique 10 m²/g).

III.2.6.1.3 Activation du charbon

On peut distinguer deux voies d'activation: Une activation physique ou le matériau carbonisé est soumis à une atmosphère hautement contrôlée en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau à 1000°C et une autre activation chimique qui met en jeu un agent chimique tel que le chlorure de zinc, acide phosphorique ou sulfurique, KOH,...etc.

Au cours du temps, le charbon actif va retenir de nombreux composés et ensuite se saturer.

La régénération s'opère en deux étapes :

1. Réduire le taux de minéraux. On effectue alors un lavage à l'acide pour les éliminer.
2. Éliminer la matière organique restante. On commence par éliminer l'eau et les composés volatiles en chauffant le charbon usagé à 500°C. Puis on l'oxyde en présence de vapeur d'eau, de CO₂ ou d'un mélange de deux à 750°C.

III.2.6.1.4 Différentes formes du charbon actif

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont:

Le Charbon actif en poudre (CAP)

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 µm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide.

En vue d'optimiser l'utilisation du CAP consiste à le coupler avec l'utilisation des membranes de micro et d'ultrafiltration. Celles-ci vont éliminer la pollution particulaire alors que le CAP éliminera la pollution dissoute par adsorption.

Le charbon actif en grain (CAG)

Les charbons actifs en une paille supérieur à 1 mm, avec un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible.

Le charbon actif en grains est utilisé dans les filtres. Il peut être utilisé, soit en premier étage de filtration, en remplacement du filtre à sable ou dans un filtre bicouche sable/charbon. Soit en deuxième étage de filtration pour l'affinage.

Les filtres à CAG sont la meilleure solution technico-économique pour faire face à une pollution chronique d'une ressource. Lorsqu'un pic de pollution est présent dans l'eau à traiter, il pourra être plus ou moins écarté en fonction de l'âge du charbon actif. En effet, un charbon actif

neuf peut faire face à plusieurs $\mu\text{g/L}$ d'atrazine mais cette possibilité n'existe plus en fin de fonctionnement. Dans ce dernier cas, il faut soit régénérer le CAG, soit utiliser une autre adsorbant tel que le CAP (Drouet, 2005).

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.

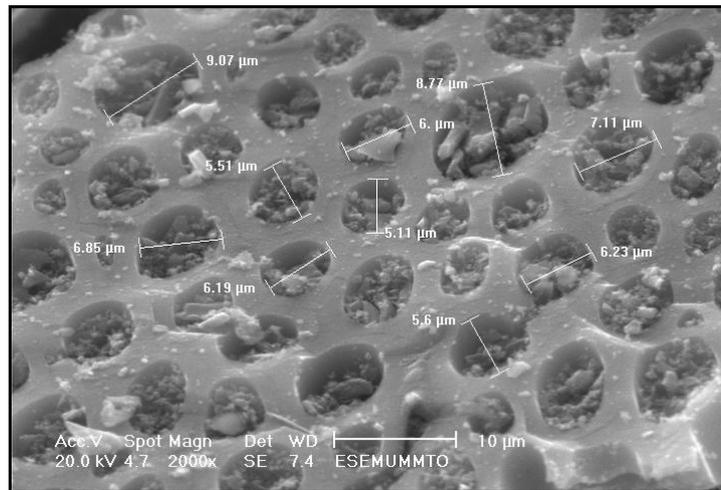


Figure 26 : Image de la surface d'un charbon actif

III.2.7 Facteurs influençant l'adsorption

III.2.7.1 Température

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C (Cardot, 1999). Dans notre cas, les essais d'adsorption ont été effectués dans un intervalle 18-19°C.

III.2.7.2 pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât, ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

III.3 Mise en œuvre du charbon actif

Le charbon actif est un matériau peut être utilisé pour traiter une gamme variée d'effluents domestiques et industriels contenant des polluants organiques et inorganiques. Les travaux cités dans la bibliographie de Khirani (2007), Yahiaoui (2010) et Amimeur en (2012), ont pu montrer que l'utilisation du charbon actif est la meilleure technologie disponible pour éliminer les polluants organiques des eaux. Aux États-Unis, l'amendement de 1986 «*Safe Drinking Water Act*» identifie le charbon actif comme la meilleure technologie disponible pour enlever les polluants organiques synthétiques des sources d'eau. Ces travaux ont bien enregistré que, les charbons actifs ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la récupération de solvants volatiles, la fixation de colorants et le traitement des gaz.

Dans les installations de production de l'eau potable le charbon actif est employé sous ces deux formes; le charbon actif en grains et le charbon actif en poudre. Le charbon actif en grains est utilisé comme filtre, dans le but est de retenir par adsorption une partie de la pollution organique qui n'a pas pu être éliminée par les premières étapes de traitement de clarification en particulier l'étape de la coagulation floculation. Tandis que, le charbon actif en poudre est souvent employé sous forme libre (mis en suspension), il peut être injecté directement durant la phase de la floculation pour améliorer l'élimination des odeurs et de la matière organique. Il pourra être ajouté, directement dans les bassins de boues activées pour l'épuration des eaux usées (Dégremont, 2005).

III.4 Adsorption de la matière organique sur charbon actif

III.4.1. Adsorption des substances humiques sur charbon actif

L'adsorption sur le charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour, la méthode la plus utilisée et la plus efficace pour la réduction de la matière organique et en particulier de type humique. En effet, la capacité d'adsorption de composés organiques est proportionnelle à la surface microporeuse de l'adsorbant. Les forces d'interactions générées par les parois opposées des micropores entraînent une augmentation du potentiel de réaction d'où une adsorption préférentielle des molécules organiques dans ces structures.

Les caractéristiques physiques du charbon actif ont une influence évidente sur l'adsorption de grosses molécules telles que les substances humiques (Lee et al., 1981; Roberts et Summers, 1982; Hubert et Zimmer, 1989 ; Randtke et Jespen, 1982) ont indiqué que l'adsorption de la matière organique naturelle sur le charbon actif est promue par l'augmentation de la force ionique et la présence de cations bivalents particulièrement le calcium (Ca^{+2}).

Dans ce contexte, Khirani (2007), a testé trois charbons actifs fournis par (NORIT SA.UF, WB35 et SA. PLUS) avec des distributions variables de tailles, de pores afin de comparer leurs rendements d'élimination des substances humiques naturelles et synthétiques. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorbant SA. UF (structure mésoporeuse) présente une meilleure efficacité d'adsorption que les deux autres charbons (structure microporeuse). La raison de cette efficacité est due essentiellement à sa plus grande surface spécifique qui lui donne également un volume poreux largement plus important que les deux autres charbons testés.

Karanfil et al., (1996) ont découvert que la taille moléculaire n'est pas le seul paramètre contrôlant l'adsorption des macromolécules organiques par le charbon actif, il semble que dans certains cas, les interactions chimiques entre ces macromolécules sont plus importantes que la taille du matériau.

Plusieurs auteurs attirent l'attention sur quelques constituants de la matière organique naturelle (MON) qui rencontrent des difficultés à accéder aux volumes microporeux du fait de leurs tailles importantes, par contre l'adsorption dans les mésopores est plus facile, en particulier pour les substances humiques (Karanfil, 1996; Moreno-Castilla, 2004).

Les travaux de Ayele et al., (1990) relatifs à l'adsorption d'acides humiques (AH) et le dodécylsulfate de sodium (DDS) sur charbon actif en poudre (CAP), mettent en évidence une interaction de nature compétitive DDS/AH résultant d'une part d'une compétition des mêmes sites d'adsorption et d'une compétition cinétique, la vitesse d'adsorption du DDS sur (CAP) est plus rapide que celle du (AH) rendant ainsi les sites disponibles moins accessibles pour les acides humiques (répulsion électrostatique et encombrement stérique). L'adsorption préalable de composé organique sur (CAP) peut entraîner un conditionnement des sites d'adsorption des (AH) de façon favorable ou défavorable.

McCreary et Snoeyink (1979) ont étudié l'effet des types de substances humiques sur l'adsorption par charbon actif extraits à la fois de feuille et de sol, à partir de l'eau de puits, et aussi à partir d'un acide humique commercial. Ils ont constaté que les propriétés d'adsorption des substances humiques de sources différentes varient considérablement. La nécessité d'étude pilote sur site pour déterminer l'adsorbabilité des substances humiques.

L'effet du pH est a été remarqué par Weber et al(1978) et McCreary et Snoeyink (1979). Une diminution du pH de la solution rend les substances humiques moins soluble et plus facilement adsorbé sur du charbon actif. Ces même chercheurs ont bien approuvé que la plus grande

concentration de phosphate dans l'échantillon de l'eau a donné une plus grande capacité d'adsorption de carbone.

Les travaux cités par Khirani (2007), Yahiaoui (2010) et Amimeur (2012), ont bien reprecisé, que grâce à des propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif est capable d'adsorber toutes sortes de composés organiques et inorganiques. A cet effet, les charbons ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'élimination de la matière organique des eaux de surface que de la matière organique commerciale (d'origine artificielle).

Cependant, Dabrowski et coll (2005) ont été précisé que l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat).

Du fait de sa structure poreuse, le charbon actif est capable de séquestrer un grand nombre de molécules organiques. La charge organique globale d'une eau, mesurée par l'oxydabilité au permanganate ou par le carbone organique totale (COT) est diminuée par le charbon actif en poudre (CAP) d'environ 10% dès l'étape de décantation. Cette adsorption élimine indifféremment la matière organique biodégradable et non biodégradable Pujol et al, (1994).

Les travaux réalisés par Daifullah et al., (2004), Khirani (2007) et Yahiaoui (2010) semblent s'entendre sur le fait que le charbon actif qu'il soit en poudre (CAP) ou en grain (CAG) est efficace pour éliminer la matière organique de type humique présente naturellement dans des eaux naturelles et même en solutions synthétiques, cette élimination peut atteindre les 90%. D'autres tels que, Oxenford et Lykins (1991) ont montré que le charbon actif en poudre serait généralement moins efficace que le charbon actif en grain pour éliminer ces composés organiques (substances humiques).

Lors de l'étude de l'influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre, Ayele et al, (1993) ont montré que ces molécules humiques manifestent un comportement différent lors de leur adsorption sur charbon actif en poudre selon leur origine et selon leur nature ou structure.

Snoeyink et Murin, (1979) ont remarqué qu'en présence d'acides humiques et fulviques, la capacité d'adsorption du dichlorophénol et du trichlorophénol sur charbon actif diminue de 30 à 60 %. D'autre part, Sorial et al, (1994) ont mis en évidence que la présence de la matière organique de type humique diminue la capacité maximale d'adsorption du charbon vis à vis du chloroforme,

du chlorobenzène et du dibromochloropropane. Herzing et al., (1977) ont pu montrer que l'adsorption de substance comme la géosmine est diminuée de 10 % en présence d'acides humiques.

La présence des substances humiques gêne l'élimination de certains pesticides comme l'atrazine et le lindane sur charbon actif en poudre Fabre (1990). Les travaux d'Ayele et al, (1993) ont confirmés les résultats de Fabre (1990), qui ont montré que les modifications de la capacité d'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre en présence des substances humiques se traduisent globalement par une inhibition de l'adsorption du pesticide.

III.3.2 Adsorption des composés azotés

Diverses études cités dans les travaux de Bouchemel (2007) ont prouvés que les molécules aliphatiques azotées ne s'adsorbent que peu sur le charbon actif. A titre d'exemple l'alanine, qui est une molécule aliphatique, s'adsorbe très peu sur deux types de charbon actifs (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 (Le Cloirec, 1985).

D'autre part l'étude de Gonzalez -Pradas et al, (1994) montre une bonne adsorbabilité de la chlorophylle- a sur une bentonite naturelle ou activée à l'acide sulfurique. L'adsorption est mieux décrite par la loi de Freundlich que par la loi de Langmuir.

L'ensemble de ces travaux sont en accords avec les résultats obtenus par Bouchemel (2007) au cours de l'étude de la possibilité de rétention de la tyrosine sur différents adsorbants.

Dans le même contexte, les travaux réalisés par Ouakouak (2010) ont montrés que les composés organiques azotés tels que les 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 à 98,9% pour le charbon actif en grains. Le temps d'équilibre est atteint après 2 heures pour le diuron et après 3 heures pour l'atrazine. Il a montré aussi que, les mécanismes de fixation du diuron et de l'atrazine sur le charbon actif en poudre dépendent du pH du milieu. De même, ces travaux ont montré que la capacité de rétention des composés organiques azotés tels que les deux herbicides (diuron et l'atrazine) par la bentonite, le kaolin et la goethite reste très inférieure à celle obtenue par utilisation du charbon actif.

Les travaux d'Ouakouak (2010) ont montré aussi que, les composés organiques azotés tels que la cytosine et la caféine 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 à 98,9% pour le charbon actif en grains. Le temps d'équilibre est atteint après 1 heure de contact pour la cytosine, 2 heures pour la caféine.

D'autre part, ces mêmes travaux ont montré aussi que les mécanismes de fixation du diuron et de l'atrazine sur le charbon actif en poudre dépendent du pH du milieu, et que la capacité de rétention des composés organiques azotés testés (la cytosine et la caféine) par la bentonite, le kaolin et la goéthite reste très inférieure à celle obtenue par utilisation du charbon actif.

Les travaux de Yang et al, (2012) sur l'adsorption de la nicotine sur charbon actif en solution aqueuse ont montré que :

- La quantité de sites activés et la taille des pores étaient importantes pour l'adsorption de la nicotine. Les mésopores ont joué un rôle de canal d'adsorption à haute concentration et les micropores étaient importants pour l'adsorption physique. L'effet des sites activés avait une grande importance dans l'adsorption de la nicotine sur charbon actif.
- Les sites activés liés aux molécules de nicotine bloqueraient les mésopores et influence par la suite sur l'adsorption physique.
- En général, la quantité adsorbée de la nicotine augmente avec le temps de contact à toutes les températures, et la température n'a que peu d'effet sur le temps d'équilibre et à 34,85°C semble être la température la plus appropriée pour l'adsorption chimique.
- L'adsorption de la nicotine sur plusieurs types de charbons actifs (préparés à partir de la sciure du sapin et activé chimiquement et physiquement et un charbon actif commerciale) a atteint l'équilibre dans environ 60 minutes.
- Les calculs thermodynamiques ont montré que l'adsorption a été spontanée et endothermique. Les résultats montrent qu'il existe une forte interaction entre les molécules de nicotine et les sites activés.
- Les résultats ont indiqué que le charbon actif qui contient une taille de pores appropriés, des groupes acides et la présence des atomes de Zinc et du Fer s'était favorable pour l'adsorption de la nicotine et aurait une bonne propriété d'adsorption.

III.3.1 Adsorption des substances humiques en présence de la matière organique azotée

Les substances humiques présentes dans les eaux de surface engendrent des problèmes qui sont globalement représentés par une détérioration de la qualité organoleptique, un développement bactérien dans les conduites du réseau de distribution (Clark et al. 1993). Le traiteur d'eau dispose à l'heure actuelle d'un arsenal relativement complet pour lutter contre la pollution organique.

Certains matériaux adsorbants peuvent être utilisés sous forme de poudre que l'on introduit au niveau du flocculateur. Bien que le charbon actif reste considéré comme l'un des adsorbants les plus performants.

L'utilisation de l'adsorption sur charbon actif pour l'élimination de micropolluants dans l'eau destinée à la consommation est de plus en plus fréquente, et la littérature est abondante sur la mise en œuvre, les paramètres de fonctionnement ou les mécanismes d'interactions soluté-matériau dans le cas d'une alimentation parfaitement connue. Parmi les composés organiques azotés d'origine naturelle, les acides aminés libres et combinés constituent une source de substrat carboné pour les biomasses libres et fixées présentes dans les réseaux de distribution (Hureiki et al, 1996).

Les travaux de Al mardini (2008) qui porte sur l'effet inhibiteur des MON sur l'adsorption de micropolluant organique ont montré nettement que l'effet de la présence de acide humique Aldrich (AHA), à 2,3-2,7 mg/L de COD, est pratiquement sans effet sur l'adsorption du Bromacil à fortes concentrations, alors que cet effet est significatif pour les concentrations plus faibles.

Il est intéressant de signaler que les seuls travaux qui ont été réalisés sur l'effet d'élimination des substances humiques en présences des acides aminées à savoir la tyrosine et l'histidine sont ceux qui ont été réalisées par Guergazi et al., (2012). Ces travaux ont bien enregistré :

- En présence de l'histidine et de la tyrosine les cinétiques d'élimination des substances humiques sur charbon actif en poudre ont enregistré des rendements qui ne dépassent pas les 60% avec un temps d'équilibre un peu court en comparaison avec le temps d'équilibre des substances humiques seules.
- En ce qui concerne l'effet de la variation de la masse du charbon actif en poudre, leurs résultats ont indiqués la présence d'un phénomène antagoniste entre l'histidine et la tyrosine. Par contre dans le cas de la variation de la masse de la tyrosine et de l'histidine, leurs résultats ont enregistré une diminution appréciable dans les rendements d'élimination des substances humiques avec l'augmentation de la concentration de ces deux composés organiques azotés. Les auteurs ils ont bien indiqué que ceux-ci pourraient être dus à un effet inhibiteur ce qui traduit par la suite à une diminution dans la capacité de rétention des substances humiques. Notre résultat a été confirmé par les travaux d'Ayele et al. (1993).
- Dans le même contexte, ces même auteurs ont montré aussi que, la variation de la teneur initiale en substances humiques sur l'effet des rendements d'élimination des substances humiques en présence d'une concentration fixe de la tyrosine et de l'histidine sur charbon actif en poudre a montré que les rendements augmentent avec l'augmentation de la masse des substances humiques jusqu'à une teneur de 12 mg/ puis il subit une diminution. Ces résultats suivent les deux lois de Langmuir et de Freundlich d'une façon satisfaisante, ce qui indique que les deux modèles conviennent pour décrire la fixation des substances

humiques et que la rétention des substances humiques en présence de la tyrosine et de l'histidine obéit bien à un phénomène d'adsorption.

Les travaux publiés par Ayelle et al, (1993) ont mis en évidence un effet plus important du pH sur l'adsorption de l'atrazine, en présence qu'en absence des substances humiques. En d'autres termes, ils ont prouvé qu'à pH acide la vitesse d'adsorption de l'atrazine est plus importante en présence des substances humiques. Il semble qu'une augmentation du pH ait tendance à diminuer la vitesse d'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre. D'après les cinétiques, les capacités expérimentales d'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre sont évaluées. Elles ont montré aussi, que la présence des substances humiques diminue la fixation des herbicides (altrazine). La diminution de l'altrazine est plus importante:

- lorsque la concentration en substances humiques augmente.
- avec les acides fulviques d'origine aqueuse qu'avec les acides humiques commerciaux.

Par contre, des différences importantes sont observées dans l'adsorption des acides fulviques et humiques sur charbon en poudre lorsque cette adsorption se déroule en présence d'atrazine : les acides fulviques ne sont pas influencés alors que l'affinité des acides humiques pour le charbon actif est amélioré.

Les travaux de Kilduff et Karanfil (2001) qui portent sur l'effet de la présence des substances humique sur l'adsorption du trichloréthylène (TCE) sur charbon actif, ont mis en évidence que la réduction dans l'adsorption du (TCE) est liée fondamentalement à la quantité du matériau humique adsorbé indépendamment de la force ionique, ou la concentration en calcium au cours du dopage. Ils ont constaté que l'ion calcium peut s'associer au substance humique adsorbée, il y a donc soit une possibilité d'une forte de liaison entre l'acide humique et de la surface de charbon, ou la facilité des changements de conformation des substances humiques, ce qui réduit par la suite l'adsorption du TCE.

III.4 Conclusion

Les données bibliographiques cités dans ce chapitre nous a permis d'exposer une description sur le phénomène d'adsorption des substances humiques, les bases azotées et de voir les différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur différents adsorbants.

A travers ce chapitre nous avons pu avoir plusieurs renseignements qui nous a permis de conclure que :

La cinétique d'adsorption se fait en trois étapes ; diffusion externe, diffusion interne et diffusion de surface.

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide.

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, la température, présence d'espèces compétitives, masse de l'adsorbat, distribution des diamètres des pores, masse moléculaire de l'adsorbat, solubilité de l'adsorbat, nature des groupements fonctionnels.

La modélisation de l'adsorption par l'utilisation de différents modèles (les plus utilisés sont la loi de Freundlich et loi de Langmuir), ces isothermes d'équilibre permettront d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène d'adsorption, et la relation entre les concentrations de soluté et l'adsorbant.

Dans une chaîne de traitement des eaux pour la production d'une eau potable, l'utilisation du charbon actif en poudre ou en grain 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.

I.1. Introduction

Avant d'aborder la présentation et la discussion des différents résultats obtenus au cours de notre étude, il nous paraît impératif de décrire les diverses méthodes expérimentales et analytiques suivies.

Au cours de ce chapitre, nous préciserons les méthodes de dosage des différents paramètres physico-chimiques ainsi que la préparation des solutions des substances humiques et les bases azotées. Nous décrirons ensuite les protocoles expérimentaux utilisés pour les deux procédés de la chloration et de l'adsorption.

Il est important de noter que notre travail a été réalisé au niveau du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) de l'université de Biskra.

I.2 Préparation des solutions

I.2.1 Solutions de composés organiques testés

Les solutions des composé organiques considérés (substances humiques, Caféine et Cytosine) sont préparées à partir de produits commerciaux purs à 99% (Aldrich) et ce, par dilution dans l'eau distillée et dans les eaux de forages à minéralisation variable. Les solutions mères des composés purs ont des concentrations de 100 mg/l. A partir de celles-ci, des solutions filles de substances humiques et composés azotés sont ensuite préparées à des concentrations de 10 mg/l pour les substances humiques et de 5 mg/l pour la caféine et la cytosine.

Mise à part l'eau distillée, les milieux de dilution sont constitués par une eau souterraine issue d'un forage près de la région de Biskra (Sud Est Algérien) et une eau commerciale de Youkous. Ces eaux sont exemptes initialement de toute trace de matière organique et de chlore résiduel libre.

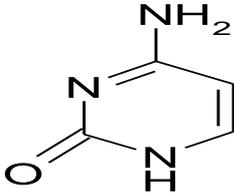
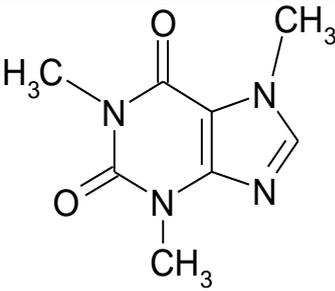
I.2.2 Caractéristiques des composés organiques testés

Les caractéristiques générales des substances humiques, de la caféine et de la cytosine sont présentées dans les tableaux 12 et 13.

Tableau 12: Caractéristiques des substances humiques étudiées (Achour, 2001)

Analyse élémentaire %	Fonction carboxyles (meq.mg.g ⁻¹)	Fonction hydroxyles (meq.g ⁻¹)	Aromaticité unité DO mg ⁻¹ SH
C =51,5 ; O =29,3 ; H = 4,6 ; N =0,7	3,4	0,8	0,015

Tableau 13 : Propriétés chimiques et physiques de la cytosine et de la caféine

Structure	Propriétés chimiques	Propriétés physiques
 <p>Cytosine</p>	<p>Formule chimique: C₄H₅N₃O.</p> <p>Masse molaire=111,10g</p>	<p>Propriétés : poudre blanche</p> <p>la longueur d'onde, $\lambda = 260 \text{ nm}$</p>
 <p>Caféine</p>	<p>Formule chimique: C₈H₁₀N₄O₂</p> <p>Nom : 1,3,7-trimethylxanthine</p> <p>Masse moléculaire : 194,19g</p>	<p>Propriétés : poudre cristalline blanche, inodore, goût extrêmement amer.</p> <p>la longueur d'onde, $\lambda = 275 \text{ nm}$</p> <p>Point de fusion : 235-238°C</p>

I.3 Milieux de dilution

I.3.1 Eau distillée

L'eau distillée utilisée dans nos travaux a 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.

I.3.2 Eaux minéralisées

Pour apporter une contribution à la connaissance de l'effet de la minéralisation sur les procédés d'adsorption et de la chloration des substances humiques en présence de la cytosine et de la caféine, nous avons opté à deux eaux minéralisées, une eau minérale de Youkous et une eau de forage de la région de sidi okba (Wilaya de Biskra). Les principaux paramètres physico-chimiques caractéristiques de ces eaux sont présentés dans le tableau 15. Ils sont déterminés par les méthodes standards d'analyse décrites par Rodier (2009), ou dans les catalogues de l'appareillage utilisé. Elles sont aussi bien volumétriques, colorimétriques et potentiométriques. L'ensemble de ces méthodes sont résumés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Méthodes de dosage des paramètres physico chimiques des eaux testés

Paramètres	Nom des appareils	Méthodes volumétrique
Température	Thermomètre	
pH	pH –mètre digital (CONSORT c 933)	
Conductivité	Conductimètre électrique (BIOBLOCK ScientificLF315)	
TH, TAC, Ca ²⁺		Complexométrie à l'EDTA
Fe ²⁺ , Mn ²⁺ et SO ₄ ²⁻	Photomètre, Palintest	
Cl ⁻		Mohr

Tableau 15: Caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution

Paramètre	Eau Youkous	Eau de Forage (Sidi Okba)
Température (°C)	18,9	18
pH	7,9	7,55
Conductivité (µs/cm)	341	7000
TH (°F)	36	210,60
TAC (°F)	6,4	10,50
Ca ²⁺ (mg/l)	96	124,4
Cl ⁻ (mg/l)	15,88	1826,40
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	42	1330,0
Fe ²⁺ (mg/l)	0,13	0,22
Mn ²⁺ (mg/l)	0,20	14,10

I.4. Procédés testés

I.4.1. Procédé de la chloration

I.4.1.1. Solutions de chlore

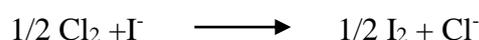
On utilise une solution concentrée d'eau de javel (NaClO) d'environ 35 à 40 degré chlorométriques qu'on dilue dans l'eau distillée. Les solutions de chlore utilisées sont préparées à une concentration allant de 1/10 ou 1/100 d'eau de javel concentrée (hypochlorite de sodium NaOCl). Cette solution est ramenée à un pH entre 7 et 8 par ajout d'acide chlorhydrique concentré.

Le chlore actif est présent sous forme d'un mélange d'acide hypochloreux HClO et d'ions hypochlorites ClO⁻. Avant chaque essai son titre est vérifié par la méthode iodométrique à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃, 5H₂O) N/10, (Rodier, 2009).

Durant nos essais, la solution concentrée d'eau de javel est conservée à l'obscurité et à température ambiante afin d'éviter la décomposition du chlore.

I.4.1.2. Dosage du chlore résiduel

Le dosage du chlore résiduel est effectué par la méthode iodométrique. C'est une méthode de base pour la détermination des teneurs en chlore résiduels des eaux et des extraits de javel, elle est aussi convenable pour mesurer les concentrations en chlore total supérieures à 1 mg/l. Le chlore libre et le chlore combiné déplacent l'iode des iodures :



Cette méthode est basée sur l'oxydation non sélective des iodures en iode. L'iode ainsi formé est titré par une solution de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃) jusqu'à décoloration de la solution. Parfois on utilise un indicateur d'oxydoréduction (amidon) à fin de mettre en évidence la fin de la réaction (Doré, 1989).

Pour déterminer le chlore résiduel, on a utilisé la méthode iodométrique, c'est une méthode volumétrique qui implique à un milieu très acide (pH compris entre 3 à 4) en introduisant des ions iodure, puis en dosant l'iode libéré par le thiosulfate de sodium. Ce qui permet le dosage du chlore sous forme Cl₂. Les résultats correspondent donc à des équivalents oxydants (HOCl, ClO⁻) que l'on exprime en mgCl₂/l (Rodier, 1996).

Le chlore résiduel s'exprime par :

$$\text{Cl}_2 \text{ résiduel (mg/l)} = 35,5 \cdot 10^3 \cdot \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2}$$

N₁ : normalité de thiosulfate de sodium.

V₁ : Volume de thiosulfate de sodium (ml).

V₂ : Volume de la prise d'essai =10 ml.

I.4.1.3. Description des essais de la chloration

La chloration des substances humiques en présence séparément de la cytosine et de la caféine se fait par ajout de microquantités d'eau de javel diluée au 1/10. Après un temps de contact allant de 2 minutes 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.

$$\text{Chlore consommé (mg/l)} = \text{Chlore introduit (mg/l)} - \text{chlore résiduel (mg/l)}$$

Les essais de chloration des substances humiques en présence indépendamment de la caféine et de la cytosine sont réalisés d'abord sur des solutions aqueuses diluées de concentration en substances humiques égale à 10 mg/l et de 5 mg/l pour la caféine ou de la cytosine dans de l'eau distillée en milieu tamponné puis dans les eaux minéralisées.

Différentes paramètres réactionnels ont été également étudiés au cours de la chloration des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine tels que :

- La détermination du potentiel de consommation en chlore après un temps de contact de 24 heures et chlore introduit = 40 mg/l.
- Effet de la variation du chlore résiduel en fonction de la variation des doses de chlore introduit. Dans le but est d'avoir la courbe du Break-point.
- Effet du pH sur les potentiels de consommation en chlore et sur l'évolution de la consommation en chlore en fonction de la variation du temps de contact. Ce temps est varié entre 2 minutes à 360 minutes.

Dans ce cas nous avons testé trois pH, (pH = 7, 4 et 9). En eau distillée, des tampons phosphates sont utilisés pour ajuster le pH 4 et 7, un tampon borate pour ajuster le pH 9. Lorsque le milieu est minéralisé, en ajustant le pH acide par l'ajout de l'acide chlorhydrique 3 fois normale ou concentré et la soude (3fois normales) pour avoir un pH basique égale à 9.

I.4.2.Procédé d'adsorption

I.4.2.1 Description des essais d'adsorption

Nous avons réalisé nos essais d'adsorption en eau distillée puis en eaux minéralisées (Youkous et eau de forage) en réacteur statique en adoptant différentes étapes et conditions opératoires:

Dans un premier temps, les essais d'adsorption ont consisté à suivre les cinétiques d'élimination des substances humiques en présences séparément de la cytosine et de la caféine sur charbon actif en grains et en poudre. Dans un bécher contenant un litre d'une solution de 10 mg/l des substances humiques et 5 mg/l de la cytosine ou bien de la caféine, nous avons procédé au rajout de 1 g de l'adsorbant dans l'eau (eau distillée et eaux minéralisées). Les solutions ont été agitées pendant 6 heures sur des agitateurs électromagnétiques.

Si l'adsorbant est en grains (CAG) les échantillons prélevés sont centrifugés dans d'une centrifugeuse de marque « Hettich Zentrifugen Universal » à une vitesse de 3000 tr/min pendant 60

minutes. Par contre, si l'adsorption est effectuée par le charbon actif en poudre (CAP), les échantillons des solutions prélevés sont filtrés par une pompe sous vide à l'aide d'une membrane d'acétate de cellulose à 0,45 μm de porosité.

Dans un second temps, nos essais ont pour objectif d'observer l'effet de la variation des différents paramètres réactionnels tels que la masse d'adsorbant, la concentration initiale des substances humiques et l'effet de la variation de la masse des bases azotées (cytosine et la caféine) sur les rendements d'élimination des substances humiques.

Les doses optimales d'adsorbant correspondent alors au rendement d'élimination le plus élevé avec le rendement défini par $R = (1 - C_e/C_0) \times 100$

C_0 : Concentration initiale des substances humiques (mg/l).

C : Concentration résiduelle des substances humiques en solution (mg/l).

Il est important de signaler que l'ensemble de nos essais ont été ajustés à un $\text{pH} = 7 \pm 0,1$. L'ajustement est effectué par l'acide chlorhydrique à 3 N et par la soude NaOH à 3 N.

I.4.2.2. Dosage des substances humiques

Le dosage des substances humiques s'effectue par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 254 nm. Le spectrophotomètre utilisé est de type Light Wave WPA.

Les teneurs résiduelles en substances humiques sont évaluées grâce à des courbes d'étalonnage de l'absorbance en fonction des concentrations en mg/l de substances humiques pour chaque milieu.

Les composés organiques azotés testés à savoir la cytosine et la caféine absorbent en UV à la longueur d'onde à laquelle on dose les substances humiques (254 nm). Lorsque les substances humiques se trouvent en solution avec la cytosine ou avec la caféine, on réalise un témoin correspondant à la concentration de la substance non dosée et on élimine l'absorbance correspondant ($\lambda = 260$ nm, pour la cytosine et $\lambda = 272$ nm, pour la caféine). Une telle méthode de dosage est également utilisée par Fabre et al (1990) et par Ayele et al (1993).

L'étalonnage de l'appareil est répété avant chaque série de mesure, les tableaux (16 à 18) et la figure (27 à 29) présentent des exemples de l'étalonnage pour chaque composé.

Tableau 16 : Etalonnage des substances humiques en eau distillée

Concentration de SH (mg/l)	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12
Absorbance $\lambda = 254$ nm	0	0,024	0,058	0,072	0,106	0,119	0,149	0,210	0,238	0,286

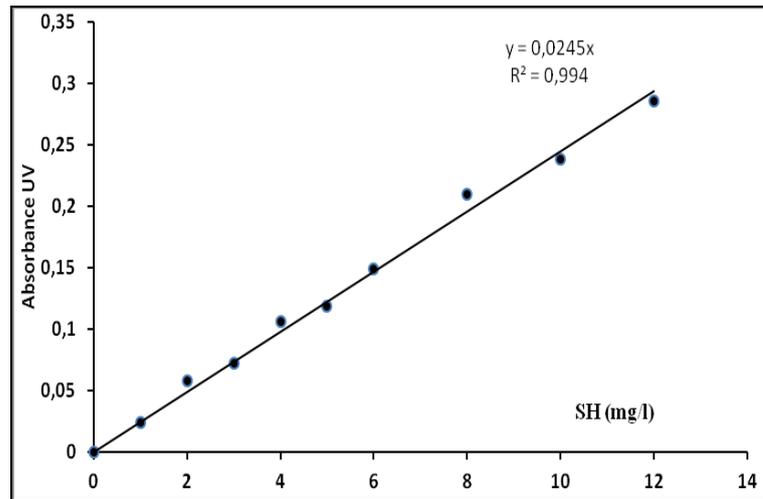


Figure 27: Courbe d'étalonnage de substances humiques en eau distillée

Tableau 17 : Etalonnage des substances humiques en eau de forage « région de Sidi okba »

Concentration de SH (mg/l)	1	2	3	4	5	6	8	10	12
Absorbance $\lambda = 254 \text{ nm}$	0.055	0.065	0.090	0.104	0.130	0.151	0.180	0.214	0.250

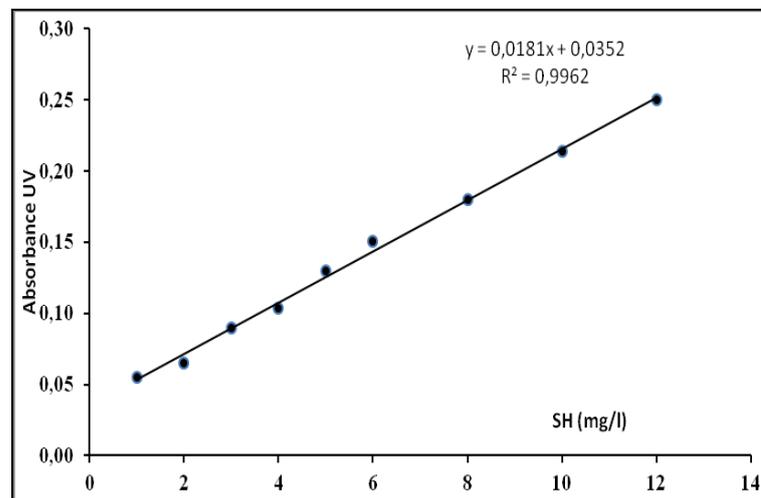


Figure 28: Courbe d'étalonnage de substances humiques en eau de forage « région de Sidi okba »

Tableau 18 : Etalonnage des substances humiques en eau de Youkous
« région de Tebessa »

Concentration de SH (mg/l)	1	2	3	4	5	6	8	10
Absorbance $\lambda = 254 \text{ nm}$	0.018	0.050	0.058	0.068	0.090	0.125	0.142	0.178

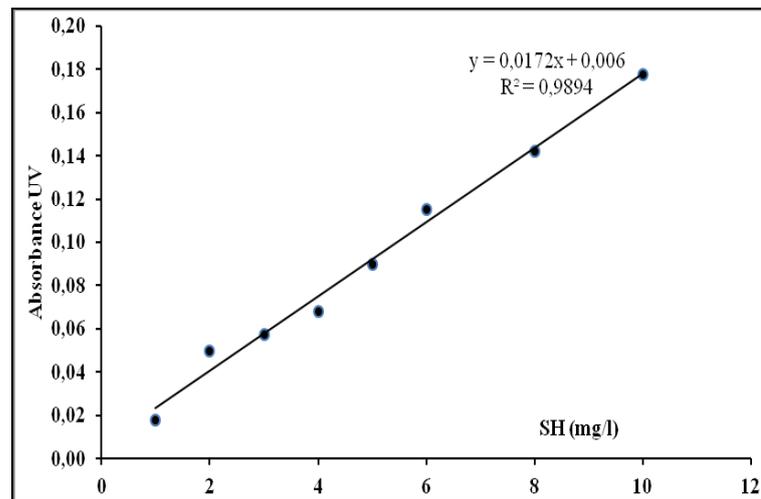


Figure 29: Courbe d'étalonnage de substances humiques en eau de Youkous
« région de Tebessa »

I.4.2.3. Caractéristiques des charbons actifs testés

❖ Charbon actif en grains

- Produit utilisé : DARCO, produit aldrich
- pH : acide
- Granulométrie : 12- 20 mesh (0,3-0,5 mm)
- Surface spécifique : 550 m²/g

❖ Charbon actif en poudre

- Produit utilisé : laboratoire de chimie Riedel –de Haen
- Mésoporeux
- Granulométrie de 20 nm
- Surface spécifique : 658 m²/g

I.5. Couplage des deux procédés Adsorption /Chloration

Une combinaison est réalisée entre le procédé d'adsorption et le procédé de la chloration. Elle a pour objectif de tester les performances de l'adsorption dans la réduction des potentiels de consommation en chlore, donc diminution dans la concentration des composés organohalogénés en particulier les trihalométhanes qui sont formés après la chloration.

I.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous nous sommes attachés à la description générale des principales méthodes expérimentales adoptés.

Pour ce fait, deux familles de molécules organiques ont été choisies, un composé poly aromatique (substances humiques) et deux bases azotées hétérocycliques (caféine et la cytosine). Ces différentes caractéristiques ont été également présentées.

Nous avons examiné aussi les différentes méthodes d'analyses physico-chimiques des milieux de dilution que nous avons testées, ainsi que une description générale des procédés l'adsorption et de la chloration.

II.1. Introduction

Le présent chapitre a pour but d'apporter une contribution à la connaissance de la réactivité du chlore vis à vis des substances humiques en présence de deux bases azotées à savoir la cytosine et la caféine en eau distillée et en eaux minéralisées.

Pour cela différents paramètres réactionnels ont été également contrôlés (taux de chlore à introduire fixe et variable, temps de contact, pH, variation des doses des substances humiques et des bases azotées). Les résultats qui nous allons obtenir seront comparés avec ceux obtenus par divers travaux et en particulier les travaux qui ont été réalisés dans le laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS).

II.2 Résultats et discussions

II.2.1. Potentiel de consommation en chlore

Les potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence séparément de la cytosine et la caféine en eau distillée et en eaux minéralisées ont été déterminé selon les conditions expérimentales suivantes: Une dose du chlore introduit de 40 mg/L, pour ne pas avoir un déficit du chlore. Le temps de réaction est fixé à 24 heures, dans le but de satisfaire au maximum la demande en chlore et pour que la réaction soit achevée. La concentration des substances humiques est de 10 mg/L. Tandis que, celle de la cytosine et de la caféine est de 5 mg/L, le pH du milieu a été fixé à 7. Nous avons utilisé une solution tampon de pH égale à 7 pour l'eau distillé, pour les eaux minéralisés nous avons gardés le pH du milieu parce qu'il est voisin de la neutralité.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 19 en mgCl₂/l et en mgCl₂/mg C. Sachant que le pourcentage en carbone des substances humiques que nous avons considérés est de 51,50%.

Tableau 19: Potentiel de consommation en chlore des substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine dans les différents milieux de dilution.

[SH] = 10mg/L; Cl₂ introduit = 40 mg/L; [Cyt]=[Caf]=5 mg/L; Temps = 24heures

Milieu de dilution	SH + Composés organiques azotés	P.C.C (mgCl ₂ /l)	P.C.C (mgCl ₂ /mg C)
Eau distillée pH= 7	SH + Cytosine	28,64	5,56
	SH + Caféine	20,48	3,97
Eau de Youkous pH= 7,9	SH + Cytosine	31,84	6,18
	SH + Caféine	22,25	4,32
Eau de forage pH= 8	SH + Cytosine	36,45	7,08
	SH + Caféine	24,38	4,73

D'après les résultats obtenus et présentés dans tableau 19, nous pouvons dire qu'après 24 heures de réaction de chloration, le potentiel de consommation en chlore pour les substances humiques en présence séparément de la cytosine et la caféine est très important aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Ces résultats montrent qu'entre 51,19% et 91,13% du chlore introduit a été consommé pendant 24 heures. Cette réactivité est corrélable à la nature des structures des composés organiques mis en réaction (substances humiques, caféine et cytosine) et à la composition élémentaire des milieux de dilutions:

- À la structure des substances humiques, indiquant que le chlore peut réagir sur un grand nombre de sites présents dans la structure des substances humiques et en particulier les noyaux phénoliques. De même, l'existence d'autres groupements organiques impliqués dans la structure des substances humiques de réactivités différentes peuvent aboutir à des produits de chloration eux-mêmes réactifs vis-à-vis du chlore tels que les acides aminés.
- Ces fortes demandes en chlore peuvent s'expliquer aussi, par la structure aromatique stable de ces composés hétérocycliques testés à savoir la caféine et la cytosine, ce qui leur donne une grande aptitude aux réactions de substitution. Il en ressort, qu'en milieu neutre, tous ces composés pourront consommer une part non négligeable du chlore introduit dans une eau naturelle.

Selon la bibliographie, la théorie avancée par divers auteurs (Arnaud, 1983 ; Doré, 1989), dont les conditions d'expérience s'avèrent très proches des nôtres (pH voisin de 7, temps de contact de 15 à 24 heures), suggèrent que les réactions de substitution électrophile sont les plus caractéristiques de la chloration en série aromatique et la facilité avec laquelle elles se produisent, est une particularité essentielle du caractère aromatique. En effet, la présence des électrons π délocalisés, fortement polarisables, confère au cycle une réactivité nucléophile, ce qui facilite l'attaque du noyau par le réactifs électrophiles.

Nos résultats rejoignent également les résultats présentés par les travaux de Bacha et al (2006) ,Guergazi (2006) et Ghecham (2011) au cours de la chloration des hétérocycles azotés dans des milieux de minéralisation variables et qui témoignent toujours, ces composés présentent une très grande réactivité vis-à-vis du chlore aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées pour des conditions données de pH, de taux de chlore introduit et de temps de contact.

Les résultats de nos essais (tableau 19) ont montré aussi que:

- Le potentiel de consommation en chlore des substances humiques en présence de la caféine est moins important que celui de la cytosine aussi bien en eau distillée qu'en eau minéralisées, ces résultats sont en parfait accord avec les travaux de Gould et Hay (1982), qui ont montré que la chloration de la caféine donne un ensemble complexe de clivage du noyau et de produits de réarrangement dans une réaction relativement lente. Le chlore,

agissant sur la caféine en solution aqueuse, donne la 8-chloro caféine qui résulte de la substitution d'un atome de Cl à un atome de H. Par contre, la réactivité de la cytosine vis-à-vis du chlore a été mise en évidence dans les travaux de Bacha et al, (2006), ils ont montré que le potentiel de consommation en chlore pour la cytosine est important quel que soit la minéralisation totale du milieu de dilution. Cette importante demande en chlore est due à la structure aromatique de la cytosine comportant des électrons délocalisés, ce qui confère au cycle une réactivité nucléophile (Lalande et Le Meur, 1997).

Les travaux de Patton et al, (1972) ; Gillian et al, (1988) ; Shang et al ; (2000) ; Suzuki et al. (2002) cités par Bacha (2006) ont mis en évidence que, la chloration de la cytosine conduit à la formation de divers produits chlorés de substitution tels que la chloro-5 cytosine, chloro-3 cytosine, dichloro-3,5 cytosine et des chloramines organiques

➤ Les potentiels de consommation en chlore obtenus par les substances humiques en présence de la caféine et la cytosine augmentent avec l'augmentation de la minéralisation donc avec l'augmentation de la force ionique du milieu.

P.C.C eau du Forage > P.C.C eau de Youkous > P.C.C eau du Distillée

Ceci pourrait plutôt s'expliquer d'une part, par la présence des concentrations non négligeables en éléments réactifs vis-à-vis du chlore tels que le fer, manganèse et nitrates malgré la présence des concentrations non négligeables en éléments inhibiteurs de la chloration tels que les chlorures et les sulfates. D'autre, part cette réactivité pourrait être due au complexe formé par substances humiques/bases azotées au sein des milieux plus minéralisés et qui engendraient alors une réactivité appréciable vis-à-vis du chlore.

Toutefois, il est intéressant de souligner les différences de réactivité qui sont apparues en utilisant des milieux de dilution de minéralisations différentes tant sur le plan quantitatif (force ionique) que sur la composition de la matrice minérale.

Nos interprétations (tableau 19) peuvent être confirmées avec les essais que nous avons réalisés, de la chloration des substances humiques exemptes de la caféine et de la cytosine, en eau distillée et en eaux minéralisées (eau de youkous et de forage). Sachant que nous avons pris en considération les mêmes conditions opératoires précitées. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 20.

Tableau 20: Les potentiels de consommation en chlore des substances humiques exemptes des bases azotées dans les différents milieux de dilution testés.
[SH] = 10mg/L ; Cl₂ introduit = 40 mg/L ; Temps = 24heures

Milieu de dilution	Eau distillée	Eau de Youkous	Eau de forage
P.C.C. des SH seules (mgCl₂/l)	9,22	13,0	14,50

A travers ces résultats, nous pourrions suggérer, qu'en présence des bases azotées hétérocycliques (Caféine et Cytosine), la réaction du chlore avec les substances humiques subissent une augmentation considérable dépassant les 20 mg/L.

En prenant comme référence le potentiel de consommation en chlore des substances humiques en présence des bases azotées en eau distillée, les variations des potentiels par rapport à cette eau sont toutes positives et atteignent 7,81 mgCl₂/l en présence de la cytosine et de 3,9 mgCl₂/l en présence de la caféine. Ces observations rejoignent également à suggérer la théorie avancée par Achour et Guergazi (2002) et qui conduisent à penser que la minéralisation et donc la force ionique pourrait affecter la réaction du chlore avec les matières organiques présentes dans une eau.

Cependant, les résultats que nous avons obtenus peuvent être justifiés par le calcul de l'écart (E%) qui est exprimé en pourcentage entre les potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence des composés organiques azotés (cytosine et caféine) et en substances humiques seules (tableau 21).

Tableau 21 : Écarts (E) entre les potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence de la cytosine et caféine et les SH seules dans les différents milieux de dilution.

[SH] = 10mg/L ; Cl₂ introduit = 40 mg/L ; [Cyt]=[Caf]=5 mg/L ; Temps = 24heures

Milieu de dilution	SH + Composés organiques azotés	E%
Eau distillée	SH + Cytosine	67,81
	SH + Caféine	54,98
Eau de Youkous	SH + Cytosine	59,17
	SH + Caféine	41,57
Eau de forage	SH + Cytosine	60,22
	SH + Caféine	40,52

Le calcul montre que les variations et donc les écarts (E%) les plus élevés sont observés dans le cas de l'eau distillée non minéralisée qui ne contient aucun élément promoteur et/ou

inhibiteur de la réaction de la chloration. Par suite, on aurait pu s'attendre à ce que l'écart soit plus important en présence de l'eau de youkous moins minéralisée que l'eau de forage, mais nos résultats aboutissent à une inversion de l'ordre d'accroissement des écarts entre ces deux eaux. En effet, nous avons:

$$E_{\text{Eau distillée}} > E_{\text{Eau de forage}} > E_{\text{Eau de Youkous}}$$

On se référant aux travaux de Guergazi et Achour (2002) et Guergazi (2006), nous pouvons dire que, cette observation permet de suggérer une autre fois que la conductivité ou la minéralisation totale a une influence notable sur la réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique, soit globalement soit par le biais d'éléments minéraux spécifiques, présents dans la matrice minérale des eaux.

II.2.2. Influence du taux de chloration (Break point) sur la chloration des substances humiques en présence séparément de la cytosine et la caféine

L'évolution du chlore résiduel en fonction de la variation des doses de chlore pour les substances humiques en présence séparément de la cytosine et de la caféine, dans des milieux de dilution variable (eau distillée et deux eaux minéralisées) a été également effectuée pour une concentration de substance humique de 10 mg/L, la cytosine et la caféine à une teneur de 5 mg/L. Le pH du milieu est égal à 7, (tampon phosphate), pour l'eau distillée et à pH égal à celui du milieu pour les eaux minéralisées. Le temps de réaction est de 1 heure, les doses de chlore ajouté dans une série de fioles allant de 0 à 100 mg/L. L'évolution de nos chlores résiduels en fonction des chlores introduits ont abouti aux résultats présentés sur les courbes de la figure 30.

A travers ces résultats, nous pouvons constater que le chlore résiduel augmente avec l'augmentation des doses de chlore introduit aussi bien pour l'eau distillée qu'en eau minéralisée.

Au vu de nos résultats, on observe une consommation du chlore dès les premières doses de chlores introduits, ce qui implique qu'il y a une forte réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques avec ces hétérocycles (caféine et cytosine).

Dans le même contexte, on a enregistré aussi qu'il y'a formation d'une seule zone de chlore combiné, avec l'absence totale du break-point au point de rupture qui correspond à la dégradation totale de l'azote ammoniacal.

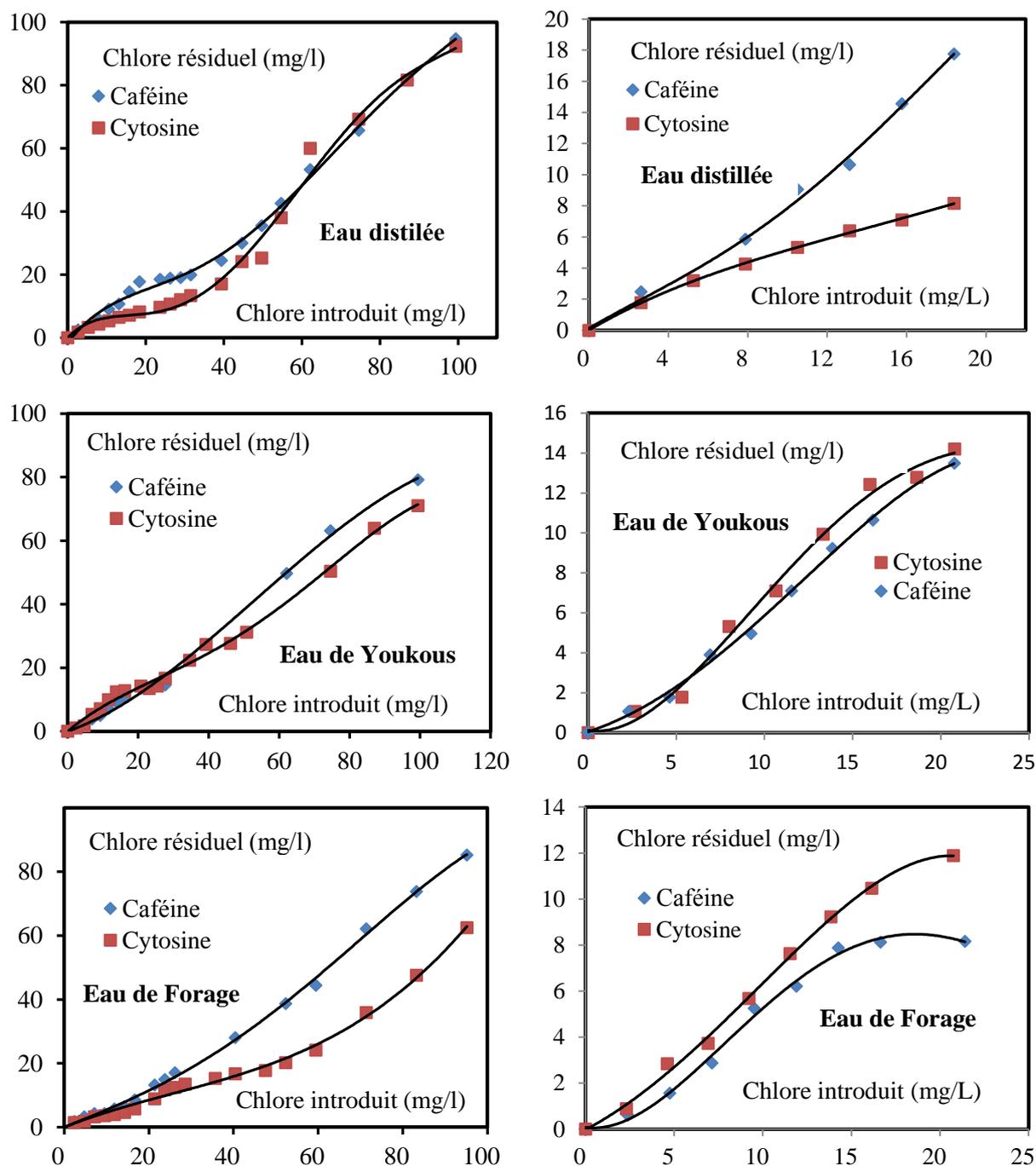


Figure 30 : Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel dans les différents milieux de dilution. $[SH] = 10 \text{ mg/L}$; $[Cyt] = [Caf] = 5 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 7$; Temps = 1 heure.

L'ensemble de nos résultats laisse suggérer que la réaction de chloration des substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine réagit différemment que la chloration des substances humiques dopées par une certaine concentration en azote ammoniacal, ou les résultats aboutissent très souvent à une courbe de break-point plus au moins prononcé.

Compte tenu de la complexité de la structure des substances humiques en présence de la cytosine et la caféine, ainsi que la variabilité de la composition chimique des milieux de dilution que nous avons considérée. Le traçage des courbes de la figure 31 ont été également abordés dans le but de suivre l'évolution de la consommation en chlore en fonction de la variation du taux de chlore introduit. Ces courbes montrent que, l'évolution de la consommation en chlore par les substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine en eau distillée se diffère de celui de l'eau de youkous et de forage testées.

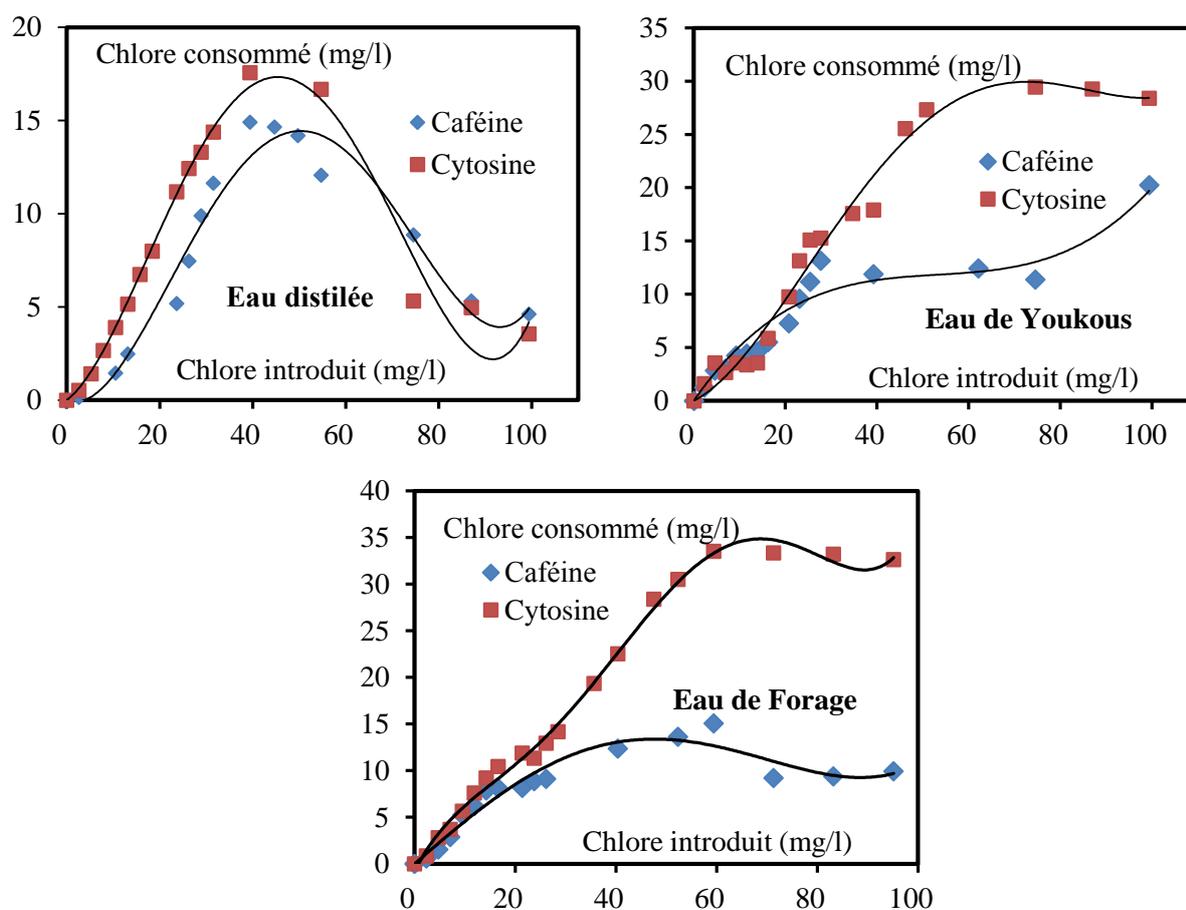


Figure 31 : Evolution de la consommation en chlore des substances humiques en présence de la caféine et la cytosine et eau distillée et eaux minéralisées en fonction de la variation du taux de chlore introduit. $[SH]= 10\text{mg/L}; [Cyt]=[Caf]= 5 \text{ mg/L}; \text{pH} = 7; \text{Temps} = 1\text{heure}$.

En eau distillée la consommation en chlore augmente avec l'augmentation des doses de chlore introduit, puis il subisse une diminution. Cette diminution est très bien marquée.

En eaux minéralisée la consommation en chlore augmente jusqu'à une dose allant de 50 à 80 mg/L puis elles subissent une stabilisation quasi totale quel que soit la variation de la minéralisation des milieux de dilution et l'augmentation des doses du chlore introduit.

Il est intéressant de signaler que dans la zone où il y'a augmentation dans la consommation en chlore quel que soit le milieu de dilution (eau distillée ou/et eaux minéralisées) que, le chlore entre en réaction de substitution compétitive avec les substances humiques et les hétérocycles aromatiques que nous avons considérés. Par contre, dans la zone de diminution, il pourrait être formation des composés aliphatiques et ou la réaction est au stade d'achèvement.

Cependant, pour faire une interprétation des résultats analytiques s'avèrent actuellement difficile, car les nombreux chercheurs se sont intéressés à l'action du chlore sur les substances humiques enrichies par l'azote ammoniacal, où ils ont enregistré l'apparition des chloramines et formation du break-point.

A ce moment, il nous a paru utile de tirer les deux hypothèses suivantes:

- Les chloramines qui sont formées sont très rigides, elles nécessitent un temps de contact assez long pour qu'il y'ait une destruction de ces dernières.
- Possibilité de formation de différents sous-produits et /ou des complexes chlorés aromatiques et aliphatiques, il n'y'a pas formation des chloramines.

II.2.3. Effet du pH sur la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence séparément de la cytosine et la caféine dans des milieux de dilution variable

Conjointement aux travaux qui ont été réalisés au laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS), sur le procédé de la chloration (Guergazi, 2006; Bacha, 2006 et Ghecham, 2011) et avant de suivre l'évolution de la consommation en chlore en fonction du pH et la variation du temps de contact par les substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine testés, nous nous sommes particulièrement intéressé à l'étude de l'influence du pH sur les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques dans l'eau distillée et les deux eaux minéralisées que nous avons adoptées. Nous nous sommes toujours limités à trois pH (pH= 4,7 et 9).

Nous nous sommes restreints à ces valeurs de pH afin de simuler les phénomènes qui peuvent avoir lieu si la chloration des eaux naturelles est faite sous conditions normales (pH = 7) ou anormales (pH acide ou basique) et pour qu'on puisse comparer nos résultats avec ceux de la bibliographie.

Il est nécessaire de signaler que l'ajustement du pH dans l'eau distillée est effectuée par des solutions tampons commerciales tels que, les tampons phosphates pour avoir le pH de 4 et 7 et le borate pour le pH égal à 9. Par contre, l'ajustement du pH des eaux naturelles adoptées est effectué par l'acide chlorhydrique trois fois normale pour avoir le pH acide et neutre et la soude (NaOH) de 3 à 5 fois normale pour avoir le pH basique.

II.2.3.1. Effet du pH sur les potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence séparément de la cytosine et la caféine

Dans le but de déterminer l'incidence de la variation du pH sur les potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence individuellement de la caféine et la cytosine. Les conditions opératoires que nous avons considérées sont: La concentration des substances humiques est de 10 mg/L, celle de la cytosine et la caféine est de 5 mg/L. La quantité du chlore introduit est de 40 mg/ et un temps de réaction de 24 heures, de telle façon à satisfaire au maximum la demande en chlore de ces trois pH différents (pH = 4, 7 et 9). Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans le tableau 22.

Tableau 22: Potentiel de consommation en chlore des substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine en fonction de la variation du pH dans les différents milieux de dilution.

[SH] = 10mg/L ; Cl₂ introduit = 40 mg/L ; [Cyt]= [Caf]=5 mg/L ; Temps = 24heures

Milieu de dilution	SH + Composés organiques azotés	P.C.C (mgCl ₂ /l) pH= 7	P.C.C (mgCl ₂ /l) pH= 4	P.C.C (mgCl ₂ /l) pH= 9
Eau distillée	SH + Cytosine	28,64	23,32	20,48
	SH + Caféine	20,48	27,58	18,70
Eau de Youkous	SH + Cytosine	31,84	29,71	36,10
	SH + Caféine	22,25	29,35	23,67
Eau de forage	SH + Cytosine	36,45	36,10	37,52
	SH + Caféine	24,38	29,0	22,25

Au regard de nos résultats (tableau 22), nous constatons qu'il y'a une bonne réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence des bases azotées testées (cytosine et caféine) quel que soit le pH que nous avons ajusté, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Ceci pourrait être s'expliquer par le fait que, le pH s'avère d'une importance capitale dans la mesure où il conditionne les différentes formes de liaisons possibles du chlore, l'état du substrat (protoné, neutre ou chargé négativement) et la dissociation des groupements fonctionnels dans la structure des composés testés.

Dans ce contexte, l'observation de nos résultats montre qu'en eau distillée la réactivité prédominante des substances humiques en présence de la cytosine est obtenue pour un pH égal à 7 puis la réactivité subisse une diminution lorsque le pH passe de 4 à 9.

$$P.C.C \text{ à } pH = 7 > P.C.C \text{ à } pH = 4 > P.C.C \text{ à } pH = 9$$

En présence de la caféine, la réactivité prépondérante des substances humiques est obtenue pour un pH égal à 4, puis la réactivité subisse une diminution lorsque le pH passe de 9 à 7.

$$P.C.C \text{ à } pH = 4 > P.C.C \text{ à } pH = 7 > P.C.C \text{ à } pH = 9$$

Ce fait pourrait s'expliquer par la spéciation du chlore et notamment par la prépondérance d'acide hypochloreux pour les pH faiblement acides ou voisins de la neutralité.

Tandis qu'en eaux minéralisées, on observe que la réactivité des substances humiques en présence séparément de la caféine et la cytosine vis à vis du chlore est très importante en eau de forage en comparaison avec l'eau distillée et l'eau de youkous moins minéralisée.

De même, les potentiels de consommations en chlore diffèrent d'une eau à une autre et d'une base azotée (caféine et cytosine) à une autre avec la variation du pH. Ce qui signifie que la structure des composés qui sont formés ainsi que la réactivité des éléments minéraux promoteurs et ceux qui sont inhibiteurs de la réaction de chloration réagissent différemment sous l'effet du pH. Notre réactivité est achevée comme suit:

En eau de Youkous

$$P.C.C (SH + Cyt) \text{ à } pH = 9 > P.C.C (SH + Cyt) \text{ à } pH = 7 > P.C.C (SH + Cyt) \text{ à } pH = 4$$

$$P.C.C (SH + Caf) \text{ à } pH = 4 > P.C.C (SH + Caf) \text{ à } pH = 9 > P.C.C (SH + Caf) \text{ à } pH = 7$$

En eau de Forage

$$P.C.C (SH + Cyt) \text{ à } pH = 9 > P.C.C (SH + Cyt) \text{ à } pH = 7 > P.C.C (SH + Cyt) \text{ à } pH = 4$$

$$P.C.C (SH + Caf) \text{ à } pH = 4 > P.C.C (SH + Caf) \text{ à } pH = 7 > P.C.C (SH + Caf) \text{ à } pH = 9$$

Cependant, d'une façon générale nos résultats pourraient être confirmés et rappelles l'hypothèse cités dans les travaux d'Achour (2001) et Guergazi (2006), qui font apparaître que le pH peut avoir une incidence majeure sur la réaction de chloration de la matière organique, parce qu'il détermine la spéciation du chlore, l'état du substrat (protoné, neutre ou chargé négativement) et la réaction éventuelle d'ions hydroxyles ou de protons sur le substrat. Suite à cette hypothèse, la variation du potentiel de consommation en chlore de nos résultats pourra être due soit à une seule de ces raisons, soit à la combinaison de plusieurs d'entre elles et c'est sans doute pourquoi il est variable.

II.2.3.2. Effet de la variation du pH et du temps de contact sur les consommations en chlore des substances humiques en présence de la cytosine et la caféine

Le suivi de l'évolution du chlore consommé par les substances humiques en présence de la caféine et la cytosine en fonction de la variation du temps de contact et la variation du pH (pH = 4, 7 et 9) a abouti à des courbes présentées sur les figures 32, 33 et 34. Sachant que le temps de réaction varie entre 2 minutes à 5 heures.

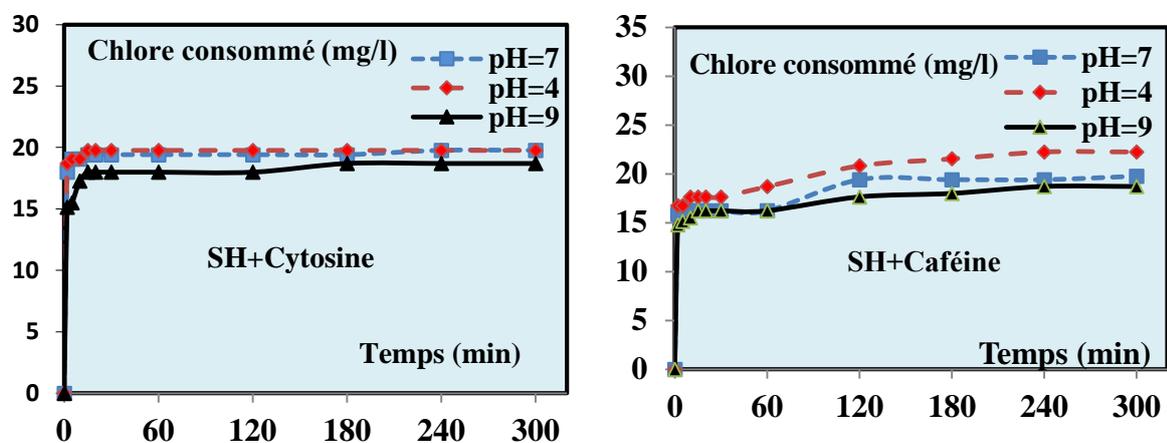


Figure 32: Influence du pH et du temps de contact sur la consommation en chlore des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine en eau distillée.
 $[SH] = 10\text{mg/L}$; $[Cyt] = [Caf] = 5\text{ mg/L}$; Cl_2 introduit=40 mg/L

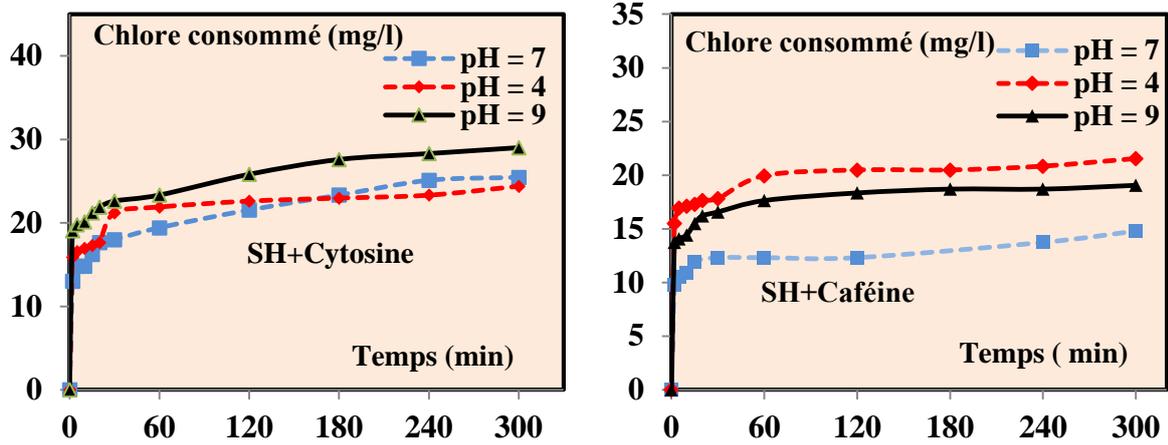


Figure 33 : Influence du pH et du temps de contact sur la consommation en chlore des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine en eau de youkouos.
 $[SH] = 10\text{mg/L}$; $[Cyt] = [Caf] = 5\text{ mg/L}$; Cl_2 introduit=40 mg/L

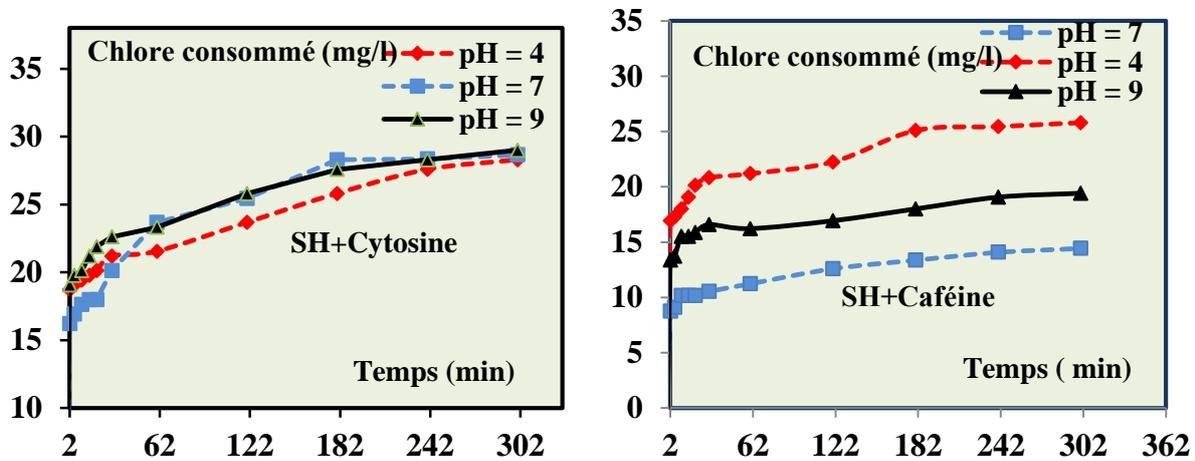


Figure 34 : Influence du pH et du temps de contact sur la consommation en chlore des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine en eau de forage (Sidi Okba).
 $[SH] = 10\text{mg/L}$; $[Cyt] = [Caf] = 5\text{ mg/L}$; Cl_2 introduit=40 mg/L

Ces figures (32,33 et 34) montrent la quantité du chlore consommé par les substances humiques en présence individuellement des composés hétérocycliques testés en mgCl_2/L . Ils indiquent que cette consommation a été effectuée en deux étapes aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées et quel que soit la variation du pH.

Une étape très rapide allant de 2 à 10 minutes about de laquelle 25,45 à 50,30% du chlore introduit a été également consommé. Ce qui prouve la forte réactivité des substances humiques en présence de ces deux hétérocycles (Caféine ou Cytosine).

Dans cette phase et en eau distillée, nous avons enregistré en présence de la caféine, une consommation maximale en chlore par les substances humiques à pH acide. Par contre, pour la cytosine la consommation maximale quasi égale est obtenue pour un pH acide égal à 4 et un pH

neutre égal à 7 (tableau 23). Ceci pourrait être interprété comme l'ont suggéré différents auteurs (Croué, 1987 ; Doré, 1989 ; Jadas Hecat, 1989 ; Merlet, 1986 et de Guergazi, 2006), par le fait qu'à ces pH la molécule étant polarisée $\text{HO}^{\delta-} - \text{Cl}^{\delta+}$, elle peut subir une rupture hétérolytique et libérer l'entité $\text{Cl}^{\delta+}$ électrophile très réactive vis-à-vis des sites nucléophiles, en particulier les structures aromatiques de type phénolique qui possèdent des groupements donneurs d'électrons, tels que les substances humiques, la caféine et la cytosine.

Tableau 23: Consommation en chlore par les substances humiques en présence de la caféine et la cytosine en fonction de la variation du pH après 10 minutes du temps de contact.

[SH] = 10mg/L; [Cyt] = [Caf] = 5 mg/L ; Cl_2 introduit = 40 mg/L

Milieu de dilution	Caféine			Cytosine		
	4	7	9	4	7	9
pH						
Distillée	17,64	16,22	15,51	19,06	19,06	17,28
Youkous	17,10	10,89	14,44	16,93	14,80	20,12
Forage	17,99	10,18	15,51	19,41	17,64	19,06

En eaux minéralisées, la consommation maximale en chlore par les substances humiques est obtenue par la cytosine à pH égal à 9 en eau de youkous, avec toutefois une légère augmentation en passant du pH=7 à pH=4 (tableau 23). En présence de la caféine, la réactivité maximale en chlore est obtenue à pH égal à 4, avec une forte augmentation de l'ordre de 4,97 mg Cl_2 /l en passant du pH = 7 à pH = 9. Comme, nous avons déjà indiqué dans le cas de l'effet du pH sur les potentiels de consommation en chlore, que ce phénomène antagoniste pourrait être dû à la forme présente en chlore actif (HOCl/ClO^-) et de celle des sites des substances humiques en présence de la cytosine et ceux en présence de la caféine avec les variations de pH.

Ensuite une deuxième étape de consommation de chlore beaucoup plus lente, succédant la première se prolonge à plusieurs heures de réaction et au cours de laquelle la vitesse de consommation en chlore devient faible. Cette étape lente pourrait être liée à des réactions compétitives ou successives de formation de divers produits chlorés ou non chlorés.

Cette étape s'étale sur un intervalle de temps allant de 20 minutes à 5 heures, dont laquelle la consommation en chlore atteint 62,50% pour les substances humiques en présence de la caféine est de 85,80% en présence de la cytosine.

Selon nos résultats (tableau 24), nous avons enregistré qu'il y'a une corrélation évidente entre les consommations en chlore de l'étape rapide et l'étape lente aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées (eau de youkous et eau de forage) et aux différents pH que nous avons considérés (pH= 4, 7 et 9).

Tableau 24: Consommation en chlore par les substances humiques en présence de la caféine et la cytosine en fonction de la variation du pH après 5 heures du temps de contact.
[SH] = 10mg/L; [Cyt] = [Caf] = 5 mg/L ; Cl₂ introduit = 40 mg/L

Milieu de dilution	Caféine			Cytosine		
	4	7	9	4	7	9
pH	4	7	9	4	7	9
Distillée	22,25	19,77	18,70	19,77	19,77	18,70
Youkous	21,54	14,80	19,06	24,38	25,45	29,00
Forage	25,80	14,44	19,41	28,29	30,42	34,32

A ce stade de nos résultats, nous pouvons dire que, la complexité des effets du pH voire ceux de la matière organique (substances humiques, caféine et cytosine) et celle de la composition des milieux de dilution en particulier les eaux minéralisées, ne permettent pas une complète interprétation des résultats que nous avons obtenus. Mais, ceci peut être commenté selon plusieurs auteurs cités par Guergazi (1998), par le fait que l'introduction du chlore dans l'eau engendre plusieurs réactions chimiques se déroulant simultanément et la vitesse de chacune de ces réactions dépendent d'autres paramètres, tels que la concentration et la nature des espèces organiques et minérales présentes initialement ou au cours de la phase de consommation rapide.

Il est important de signaler qu'au cours de la chloration des substances humiques seuls ainsi que la cytosine et la caféine, les travaux d'Achour (1992 et 2001) et Guergazi (1998 et 2006), ont bien montré que la consommation en chlore par les substances humiques reste toujours forte à un pH égal à 7, mais subit une certaine diminution lorsque le pH devient acide ou basique. Alors que les travaux de Bacha (2006) et Ghachem (2011), ont montré que la consommation en chlore de la cytosine et de la caféine a enregistré des valeurs maximales très proches quel que soit la valeur du pH pour la cytosine et une forte consommation pour un pH acide. Par contre, pour la caféine ils ont marqué une diminution au fur et à la mesure que le pH augmente.

D'une manière générale et conformément à la bibliographie, nous pourrions peut être suggérer et rappeler que le pH et la minéralisation du milieu ont une influence notable sur le procédé de la chloration en particulier pour les composés aromatiques, poly aromatiques tels que les substances humiques et les bases azotés, soit globalement soit par le biais des éléments minéraux en présence dans le milieu réactionnel.

II.2.4. Effet de la variation de la teneur initiale en substance humique et de la variation de la masse de la caféine et la cytosine sur les potentiels de consommation en chlore

Le but de cet essai est de voir l'incidence de la variation de la teneur initiale en substances humiques et de la variation de la masse de la caféine et de la cytosine sur les potentiels de

consommation en chlore vis-à-vis des substances humiques en eau distillée et en eaux minéralisées (eau de youkous et eau de forage). Pour aboutir à notre objectif nous avons considérés les étapes des essais suivantes.

- Variation de la teneur initiale en substances humiques de 2 à 14 mg/L et on fixant la concentration de la cytosine et de la caféine à 5 mg/L.
- Variation de la concentration de la cytosine et la caféine de 2 à 14 mg/L et on fixant la concentration des substances humiques à 10mg/L.
- Pour l'ensemble de ces essais le chlore introduit est de 40 mg/L, le temps de la réaction a été fixé à 24 heures.

Il est important de signaler que dans ces essais, nous avons travaillé à pH égale à 7 (solution tampon) et aux pH des milieux pour les eaux minéralisées.

Les résultats qui nous avons obtenus sont enregistrés sur les courbes des figures 35 et 36.

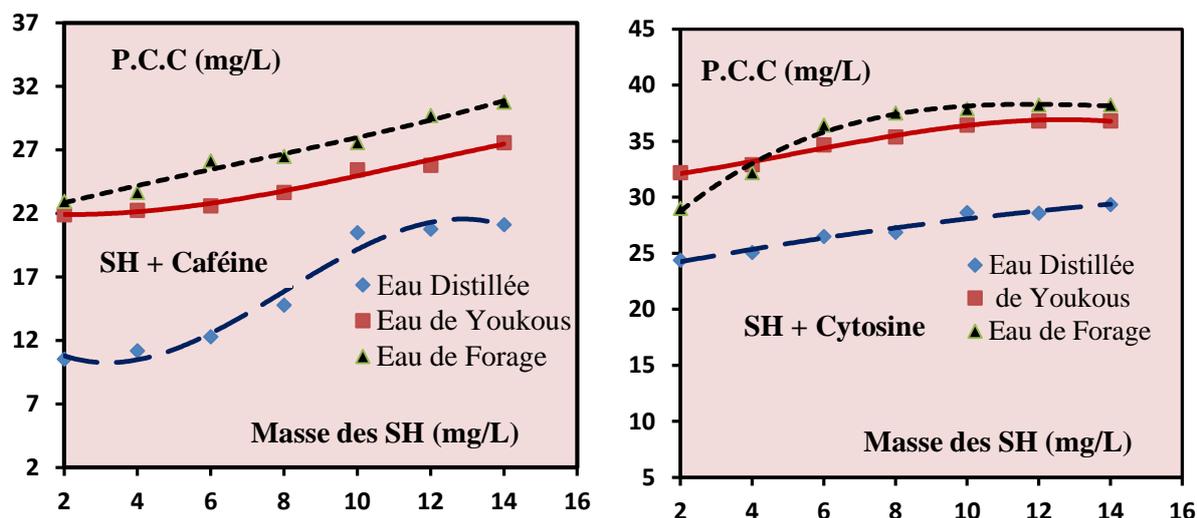


Figure 35: Evolution des potentiels de consommation en chlore (P.C.C) en fonction de la variation de la teneur initiale des substances humiques en présence d'une dose fixe de la cytosine et de la caféine dans différents milieux de dilution.

[Cytosine] = [Caf] = 5 mg/L ; Cl₂ introduit = 40 mg/L, Temps = 24 heures

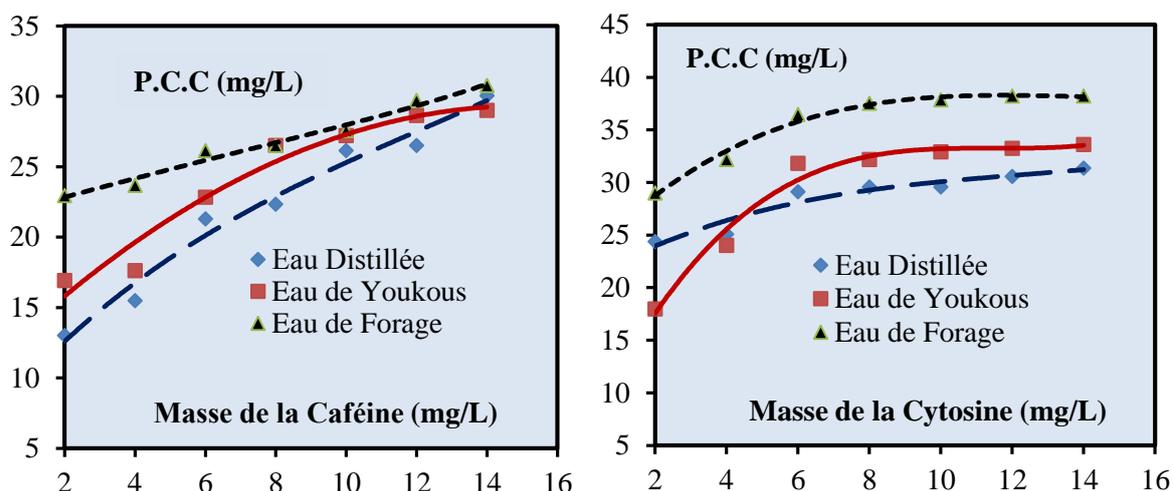


Figure 36 : Evolution des potentiels de consommation en chlore (P.C.C) des substances humiques en fonction de la variation de la caféine et de la cytosine dans différents milieux de dilution. [SH] = 10 mg/L ; Cl₂ introduit=40 mg/L; Temps = 24 heures

A travers nos résultats qui sont présentés sur les courbes des figures 35 et 36 on observe que, les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques augmentent avec l'augmentation de la teneur initiale en substances humiques, ainsi qu'avec la variation des masses de la cytosine et la caféine, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées (eau de youkous et l'eau de forage).

De même, au vu de nos résultats nous pouvons marqués que:

- Les courbes des figures 35 et 36 montrent que, les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques en présence séparément de la caféine et la cytosine subissent une augmentation jusqu'à 10 mg/L de substances humiques ajoutés (figure 35) et 5 mg/L dans le cas de la variation de la masse des bases azotées (figure 36), puis ils subissent une stabilisation quasi totale quelque soit la variation de la minéralisation des milieux de dilution. Sauf dans l'eau de forage l'augmentation des potentiels de consommation en chlore est plus marquée avec les substances humiques en présence de la caféine. Cette augmentation est de l'ordre de 6,39 par rapport au potentiel de consommation en chlore obtenus dans le tableau 20.
- Selon les courbes des figures 35 et 36 on observe aussi, que la réactivité maximale du chlore est obtenue par les substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine dans l'eau de forage le plus minéralisées. L'ordre de la réactivité est comme suit:

$$P.C.C \text{ eau de forage} > P.C.C \text{ eau de youkous} > P.C.C \text{ eau distillée}$$

Notre résultat est corréléable au potentiel de consommation en chlore obtenu dans le tableau 19.

En se référant aux travaux de Guergazi (2006), nous pouvons dire que l'ensemble de nos résultats laissent suggérer que la réaction de la chloration des substances humiques dans un milieu dépourvu d'éléments minéraux tel que l'eau distillée réagit différemment qu'un milieu contenant une variété plus au moins complexe de sels minéraux. Ces derniers participent à la réaction de la chloration et contribuent à l'augmentation et /ou à la diminution de la réactivité du chlore. Cette réactivité est fonction de différents paramètres réactionnels comme le temps de contact, le taux de chloration et le pH du milieu.

II.3. Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre est de donner une contribution à la connaissance de la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence séparément de deux bases azotées à savoir la cytosine et la caféine. Selon les conditions opératoires que nous avons adoptés. Les résultats que nous avons obtenus ont indiqués que:

- Les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques en présence séparément la caféine et de la cytosine sont très important aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Une forte réactivité est obtenue par l'eau fortement minéralisée, eau de forage qui provienne de Sidi Okba.
- L'effet de la variation des doses de chlore introduit a enregistré une augmentation dans le chlore résiduel avec la variation des doses de chlore introduit. Absence totale du break-point au point de rupture.
- En fonction de la variation du pH (pH = 4, 7 et 9), nous avons constaté qu'il y'a une bonne réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence séparément des deux bases azotées testées (cytosine et caféine) quel que soit le pH que nous avons ajusté, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Dans cette concordance, le suivi de la consommation en chlore des substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine en fonction de la variation du temps de contact et du pH a indiqué que cette consommation présente deux étapes. Une étape rapide suivie par une lent allant jusqu'à 5 heures du temps de réaction.
- En ce qui concerne l'effet de la variation de la teneur initiale en substance humique et de la variation de la masse de la caféine et la cytosine, les résultats ont enregistré une augmentation dans les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques quel que soit la variation du composé organique mis en solution.
- En fin, nos résultats ont bien montrés que, la chloration des substances humiques en présence de la cytosine et de la caféine, présente la réactivité importante en chlore dans l'eau de forage le plus minéralisée.

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser d'une part, à l'étude de l'incidence de la présence séparément des deux bases azotées, à savoir la cytosine et la caféine au cours de l'élimination des substances humiques par adsorption sur charbon actif. D'autre part, de réaliser des essais tout en testant la performance de deux types de charbons actifs sur l'abattement des potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence de ces deux bases.

Dans ce contexte, différents paramètres ont été également étudiés en vue d'évaluer les rendements d'élimination des substances humiques tels que :

- La cinétique d'adsorption des substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine.
- L'effet de la variation de la masse de l'adsorbant.
- Effet de la variation de la cytosine et de la caféine en présence de substances humiques.
- Effet de la variation de la teneur initiale en substances humiques en présence de la cytosine et de la caféine.
- Effet du pH.
- Incidence du procédé d'adsorption sur la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine.

Au cours de nos travaux expérimentaux, nous avons utilisé le charbon actif sous deux formes en poudre et en grains. Tandis que, le chlore est sous forme d'hypochlorite de sodium (eau de javel)

IV.2. Résultats et discussion

IV.2.1. Cinétique et diffusion des essais d'adsorption des substances humiques en présence séparément de la cytosine et de la caféine

Les essais d'adsorption sont réalisés en réacteur statique, dans des béchers d'un litre. Une solution de 10 mg/L de substances humiques et de 5 mg/L de bases azotées (cytosine ou caféine) est mise en contact avec une masse de 1000 mg de charbon aussi bien en poudre que celui en grains. Nous avons suivi les rendements d'élimination des substances humiques en présence indépendamment de la cytosine et de la caféine par les deux adsorbants précités dans différents milieux de dilution. Nous avons ajusté l'eau distillée et les eaux minéralisées testées à un $\text{pH} = 7 \pm 0,1$.

Le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre est allant jusqu'à six heures. L'évaluation du rendement d'élimination des substances humiques est suivie par le paramètre R% :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

Avec C_0 la concentration initiale en substances humiques (mg/L) et C_e la concentration des substances humiques résiduelles (mg/L), déduite de la courbe d'étalonnage (figures 27,28 et 29).

Les résultats obtenus (figures 37, 38, 39, et 40) montrent que les rendements d'élimination des substances humiques que ce soit en présence de la caféine ou de la cytosine augmentent avec le temps d'agitation des solutions aqueuses et atteignent des valeurs maximales de l'ordre de 61,83 à 97,02 %. Cependant, le temps d'équilibre des substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine allant de 10 minutes à 4 heures.

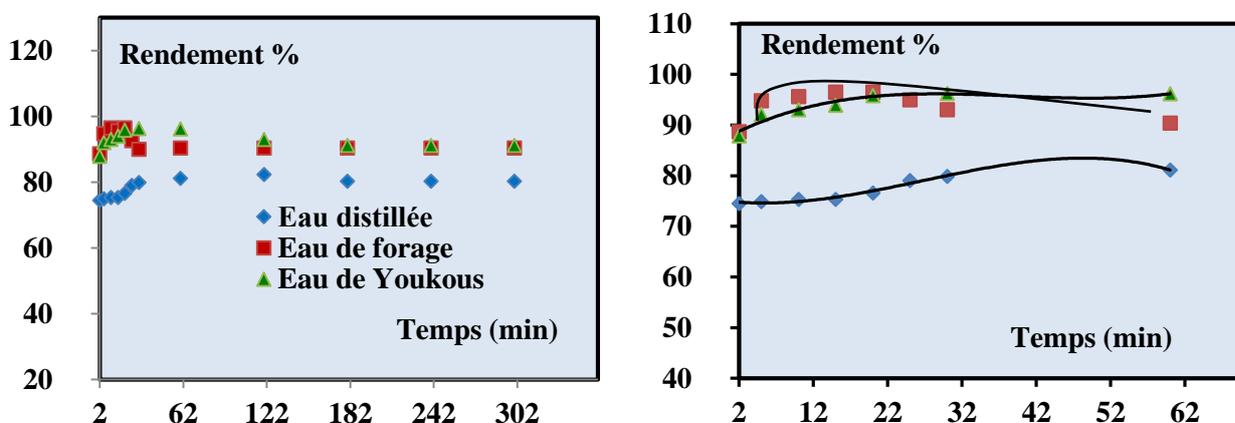


Figure 37: Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la caféine sur charbon en poudre (CAP) [SH] = 10 mg/L; [Caf] = 5 mg/L; [CAP] = 1g

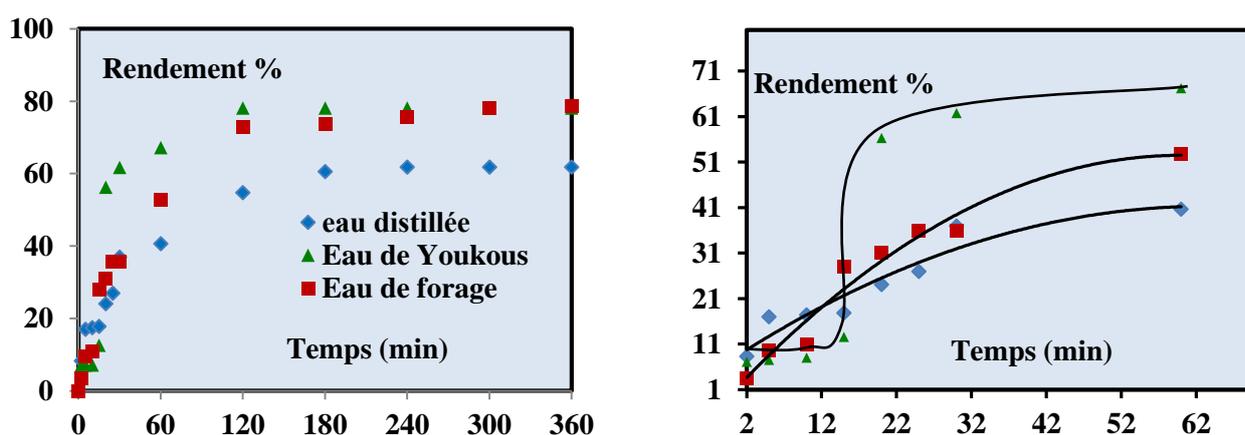


Figure 38: Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la caféine sur charbon actif en grains (CAG) [SH] = 10 mg/L; [Caféine] = 5 mg/L; [CAG] = 1g

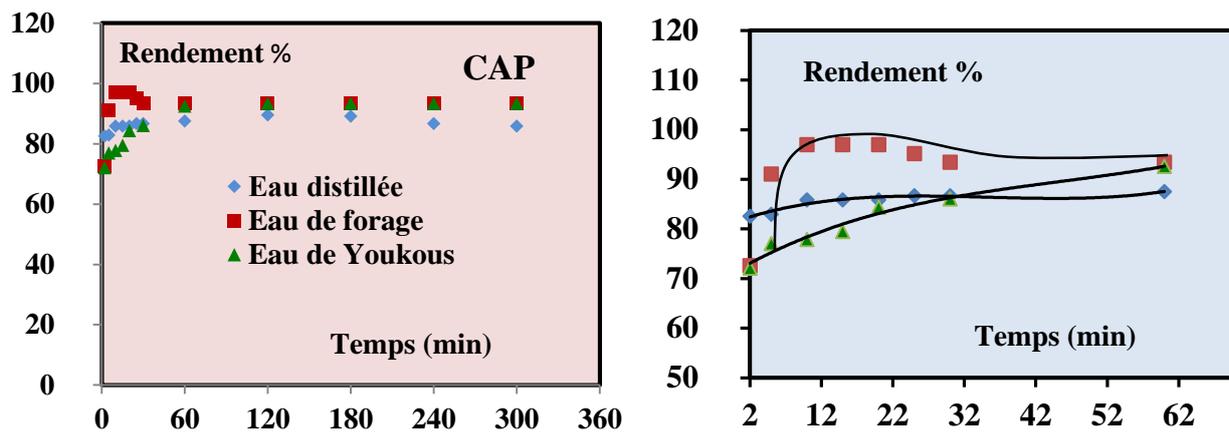


Figure 39 : Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la cytosine sur charbon actif en poudre (CAP) [SH] = 10 mg/L; [Cyt] = 5 mg/L; [CAP] = 1g

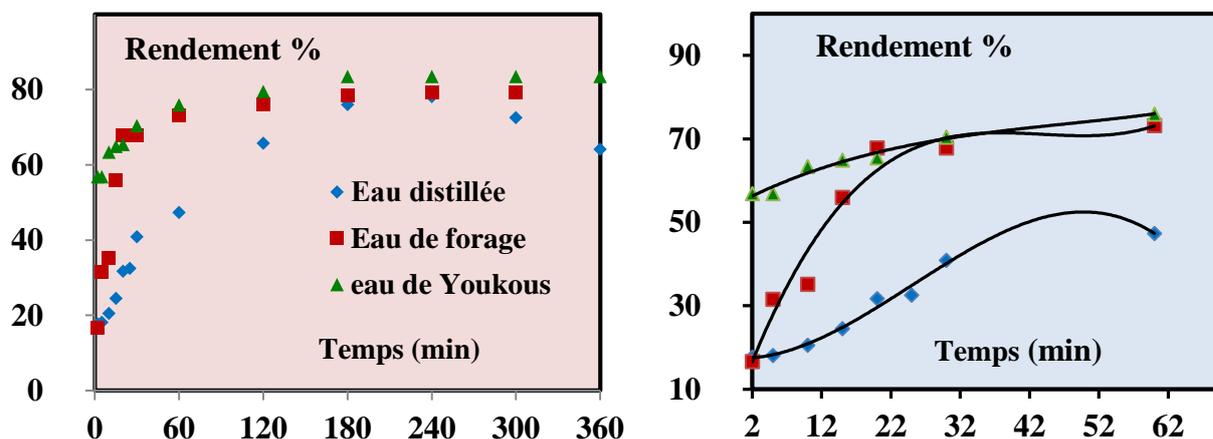


Figure 40 : Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la cytosine sur charbon actif en grains (CAG) [SH] = 10 mg/L; [Cyt] = 5 mg/L; [CAG] = 1g

Le tableau 25, récapitule les résultats des rendements maxima d'élimination des substances humiques en présence séparément de la cytosine ou de la caféine ainsi que, le temps d'équilibre sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution. A travers nos résultats, nous avons enregistré :

- Une augmentation dans les rendements d'élimination des substances humiques en présence de la caféine ou de la cytosine en eaux minéralisées en comparaison avec ceux obtenus en eau

distillée. Cette augmentation est de l'ordre de 7,39% à 14,14% pour le charbon actif en poudre et de 5,24% à 13,72% pour le charbon actif en grains. Ceci pourrait être corrélable à la présence dans les eaux minéralisées des éléments minéraux ayant pour rôle d'activer la rétention des substances humiques quelque soient la présence des co-adsorbants comme les bases azotées.

- Les rendements obtenus sur le charbon actif en poudre sont supérieures à ceux du charbon actif en grains. Ceux-ci pourraient être du probablement aux surfaces spécifiques développées pour chacun de ces charbons. Rappelant que le charbon actif en poudre est caractérisé par une surface spécifique de 658 m²/g supérieur à la surface spécifique du charbon actif en grains qui est de 550 m²/g. Ce qui peut expliquer que, le charbon actif en poudre adsorbe mieux les substances humiques même en présence de la cytosine ou de la caféine dans des milieux de minéralisation variables.
- Le temps d'équilibre est assez rapide pour le charbon actif en poudre dans le cas de l'eau de forage de Biskra caractérisée par une très forte minéralisation en comparaison avec l'eau de Youkous faiblement minéralisée et l'eau distillée exempte de tous trace d'élément minéraux.

Tableau 25: Rendements maxima d'élimination de substance humique en présences séparément des bases azotées dans différents milieux de dilution et temps d'équilibre

[SH] = 10mg/L; [Cyt] = [Caf] = 5 mg/L; [CAP] = [CAG] = 1000 mg/L; pH = 7± 0,1.

Milieu de dilution	Paramètres de la réaction	Charbon actif en poudre		Charbon actif en grains	
		SH+cytosine	SH+caféine	SH+cytosine	SH+caféine
Eau distillée	Rendement %	89,63 %	82,37 %	78,28 %	61,83 %
	Temps d'équilibre (mn)	120	120	240	240
Eau de forage	Rendement %	97,02 %	96,51 %	79,17 %	75,55 %
	Temps d'équilibre (mn)	10	20	240	240
Eau de Youkous	Rendement %	93,10 %	96,26 %	83,52 %	73,68 %
	Temps d'équilibre (mn)	180	30	180	180

Pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption des substances humiques en présences des bases azotées sur charbon actif, nous avons réalisés des essais complémentaire sur l'adsorption des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains en distillée et en eaux

minéralisées (Youkous et de forage) sans présence de la cytosine ou de la caféine, les résultats qui nous avons obtenus sont résumés dans le tableau 26.

Tableau 26: Rendements maxima d'élimination de substance humique seuls en distillée et en eaux minéralisées et temps d'équilibre [SH] = 10mg/L ; [CAP] =[CAG] = 1000 mg/L ; pH = 7± 0,1.

	Eau Distillée		Youkous		Forage (Biskra)	
	CAP	CAG	CAP	CAG	CAP	CAG
Rendement %	87,60	71,95	91,33	50,67	46,64	43,33
Temps d'équilibre (min)	180	180	15	15	10	15

Au regard de l'ensemble de nos résultats (tableaux 25 et 26), nous pouvons dire que:

A) En eau distillée:

Nous avons également constaté qu'il y'a augmentation dans la capacité d'élimination des substances humiques en présence de la cytosine allant de 2,03% à 7, 39%. Toute fois, une diminution allant de 5,23% à 9,82% dans la capacité d'adsorption des substances humiques en présence de la caféine, pour les deux types des charbons actifs testés. Cette diminution pourrait être provenir de la diminution de la tension superficielle de la suspension, ce qui provoquerait une meilleure solvatation des substances humiques. On contre partie, sur charbon actif en poudre, la présence de la caféine ou de la cytosine accélère le mécanisme d'adsorption, le temps d'équilibre subit une diminution de l'ordre de 60 minutes en comparaison avec l'adsorption des substances humiques seules.

Notre résultat et en particulier celle qui nous avons obtenus en présence de la caféine rejoindre ceux obtenus par Ayel et al (1990), qui ont montré que l'effet inhibiteur de la présence de dodécylsulfate de sodium (DSS) est très bien marqué au cours de l'adsorption des acides humiques sur charbon actif en poudre et en particulier à pH voisin de la neutralité. Ceci est expliqué par le fait que, les DSS s'absorbent à la surface du charbon actif déjà chargé négativement fait varier le potentiel Zéta vers des valeurs de plus en plus négatives augmentant ainsi les forces de répulsion entre les acides humiques et le charbon actif et diminuent leur adsorption. D'autre part, les sites occupés par le DSS ne sont plus disponibles pour les acides humiques.

De même, Murin et Snoeyink (1979) ont constaté une diminution de la capacité d'adsorption de 30 à 60% du dichlorophénol et de trichlorophénol sur charbon actif en poudre et en présence d'acides fulviques et humiques. Ainsi Herzin et al (1977) ont rapporté que l'adsorption des substances comme la géosmine est diminuée de 10% en présence des d'acides humiques.

B) En eaux minéralisées :

Il y'a toujours une très bonne élimination des substances humiques en présence respectivement de la cytosine et de la caféine et quel que soit la nature du charbon actif (en poudre ou bien en grains). Donc, l'effet inhibiteur sur les rendements d'élimination des substances humiques en présence séparément d'une dose fixe de ces deux bases azotées en eaux minéralisées n'apparue pas. Cette capacité est accompagnée par un temps d'équilibre assez long qui dépasse les 60 minutes. À l'exception pour le charbon actif en poudre en eau de forage, et en eau de youkous en présence de la caféine, nous avons enregistré un temps d'équilibre quasiment égal au temps d'équilibre obtenu au cours de l'adsorption des substances humiques seules.

A ce moment, nous pourront dire selon nos résultats (tableaux 25 et 26) que :

- La présence des bases azotées à savoir la cytosine ou la caféine diminuent la vitesse de réaction ce qui traduit automatiquement à une augmentation dans le temps d'équilibre.
- En se référant aux travaux d'Achour et Guergazi, (2002) et Guergazi (2006), la minéralisation à une influence notable sur les rendements d'élimination des substances humiques en présence de la cytosine et la caféine soit globalement soit par le biais des éléments minéraux spécifiques.

Cependant, il est important de signaler que l'ensemble de nos résultats rejoint les résultats qui ont été obtenus par Yahiaoui (2010) et Amimeur (2012) au cours de l'adsorption des eaux de surface par différents adsorbants, ou ils ont indiqué que l'origine et la nature de la matière humique, la granulométrie et la distribution des pores des adsorbants ainsi que les caractéristiques physico-chimiques du milieu affectent d'une manière significative les rendements d'élimination des substances humiques. De même, Blacke et al (2002), ont montré que l'adsorption des composés organiques telles que les substances humiques dépendrait non seulement de leur affinité vis-à-vis de l'adsorbant, mais également des interactions avec le solvant lui-même.

Dans les mêmes conditions opératoires de nos essais, des résultats contradictoires ont été également obtenu par les travaux qui ont été réalisée par Guergazi et al., (2013) sur l'élimination des substances humiques en présence de deux acides aminés (Tyrosine et Histidine). A travers leurs résultats, ils ont bien montré, qu'en présence indépendamment de la tyrosine et de l'histidine,

l'adsorption des substances humiques est perturbée. Ils ont enregistré une diminution dans la capacité d'adsorption de 29,56 à 39,03% sur charbon actif en poudre et de 37,15 à 53,26% sur charbon actif en grains.

L'examen des courbes $R\% = F(t)$, (figures 37 à 40), relatif à l'élimination des substances humiques présentes dans les différents milieux testés en présence individuellement de la cytosine et de la caféine montrent que les cinétiques de nos résultats présentent deux étapes distinctes.

La première étape est rapides jusqu'à environ 1 à 2 heures pour le charbon actif en grains et en poudre seulement après 5 à 10 minutes en utilisant le charbon actif en poudre et exceptionnellement pour l'eau de forage, aussi bien pour la cytosine que la caféine et de 20 minutes pour l'eau de Youkous ou les substances humiques sont en présence de la caféine. Ceci correspondrait à une fixation des substances humiques sur la surface du charbon, c'est l'étape de transfert de masse externe.

Cette étape est suivie par une deuxième qui ne se stabilise véritablement qu'après trois à cinq heures. Ceci peut s'expliquer par l'intervention d'un mécanisme de diffusion intraparticulaire qui constitue généralement l'étape limitante du processus. Ce qui suppose l'intervention d'un processus d'adsorption différent de celui du début de la réaction. Cette apparence est liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne) (Robert, 1989).

Nos résultats sont aussi, en parfait accord avec les recherches publiés par Ayel et al (1993) sur l'influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre. De même, les travaux de Khirani (2007) ont indiqué aussi que le rendement maximal d'élimination de la matière organique naturelle de type humique (10 mg/L) en solution synthétique sur 1g du charbon actif en poudre mésoporeux atteint 88% au bout d'un temps d'équilibre de l'ordre de 3 heures. Ces résultats rejoignent aussi les résultats obtenus par Yahiaoui (2010), qui a bien montré qu'au cours de l'adsorption des substances humiques en solution synthétiques d'eau distillée, le maximum d'adsorption est atteint après trois heures d'agitation et ceux de Guergazi et al., (2012) relatif à l'influence de la présence des acides aminés sur l'adsorption des substances humiques sur charbon actif en poudre, ils ont bien indiqué que 99% de substances humiques ont été éliminé au bout de deux heures.

Le phénomène de diffusion peut être mis en évidence en portant (C_t/C_0) en fonction de la racine carré du temps $(t^{1/2})$ (figures 41 à 46). Rappelons que C_0 et C_t étant respectivement les concentrations en soluté à l'instant initial et à l'instant t . Ceci découle de la loi de Fick, que nous avons présenté en bibliographie :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{6}{r_p} \left(\frac{D_e t}{\pi} \right)^{1/2}$$

Ou :

D_e : coefficient de diffusion effective.

r_p : Rayon des particules de l'adsorbant

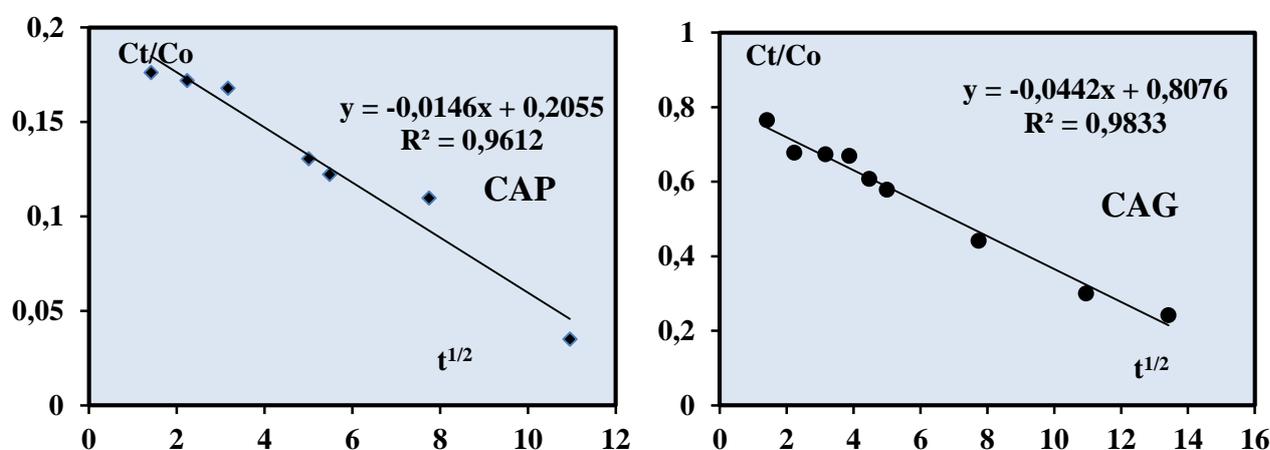


Figure 41: Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la caféine en eau distillée sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG).

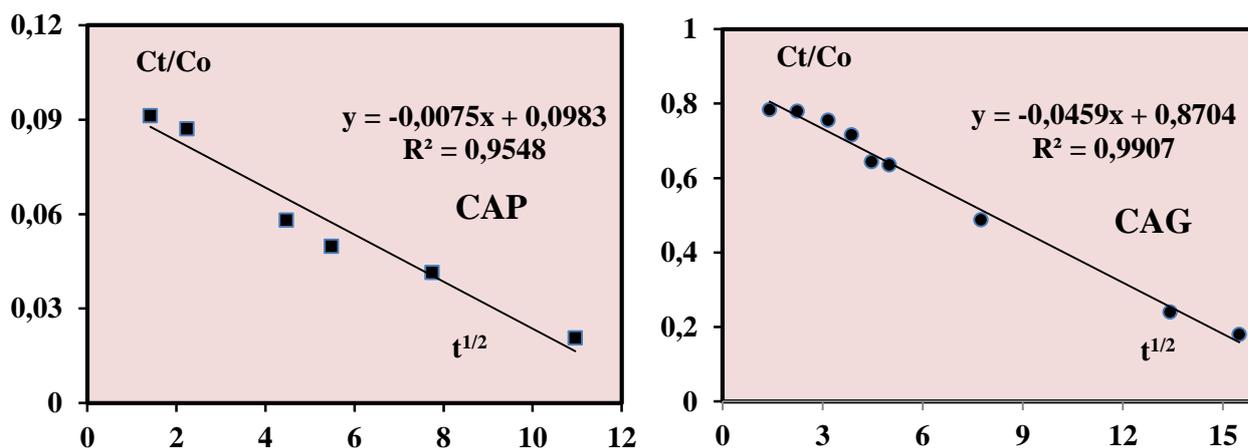


Figure 42: Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la cytosine en eau distillée sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG).

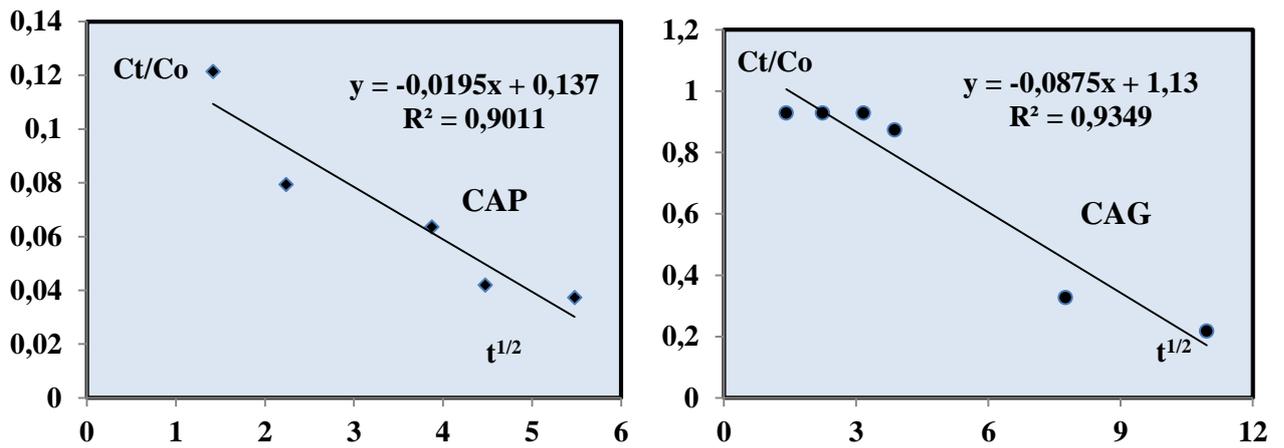


Figure 43: Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la caféine en eau de Youkous sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG).

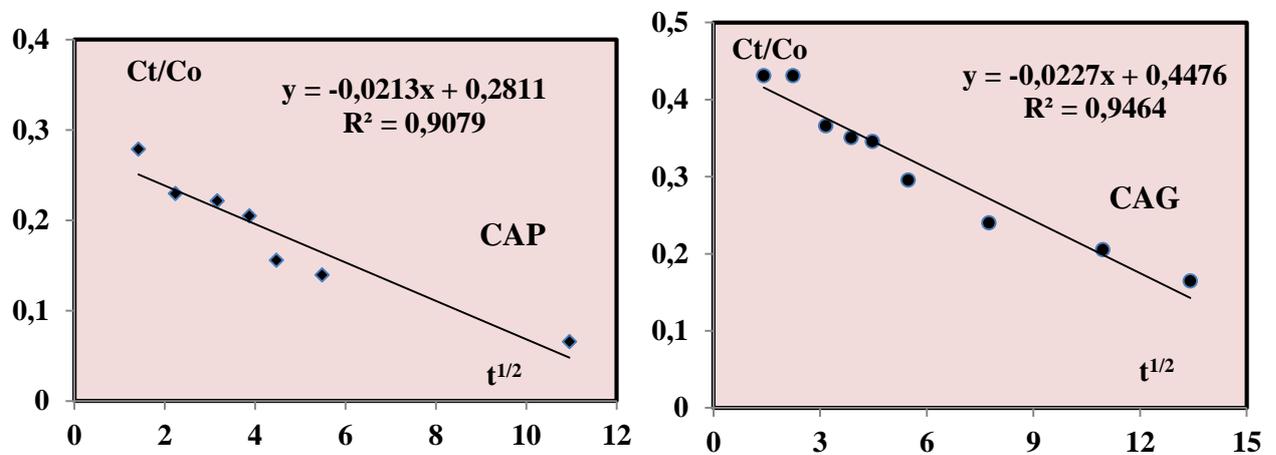


Figure 44: Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la cytosine en eau de Youkous sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG).

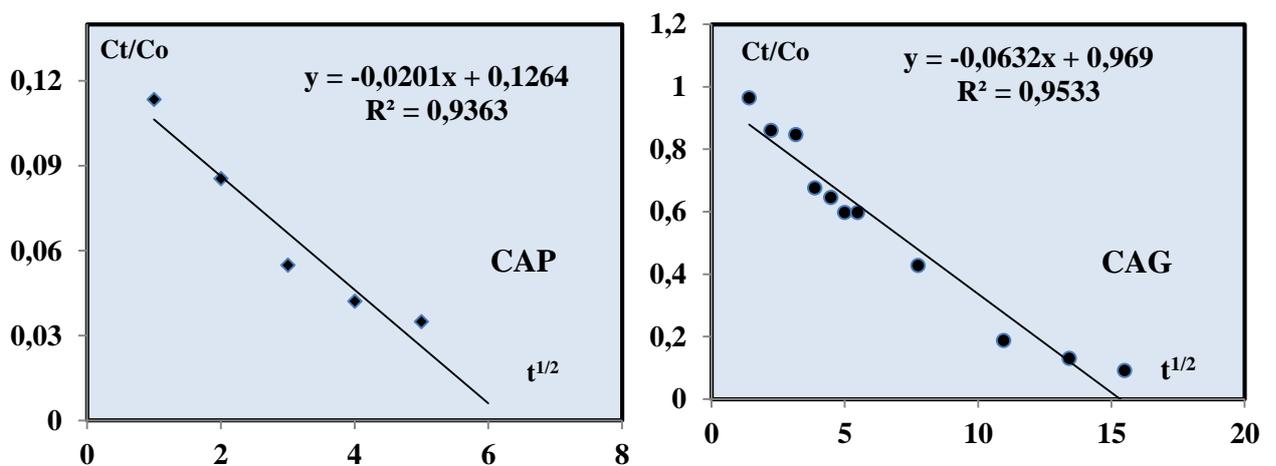


Figure 45: Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la caféine en eau souterraine sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG).

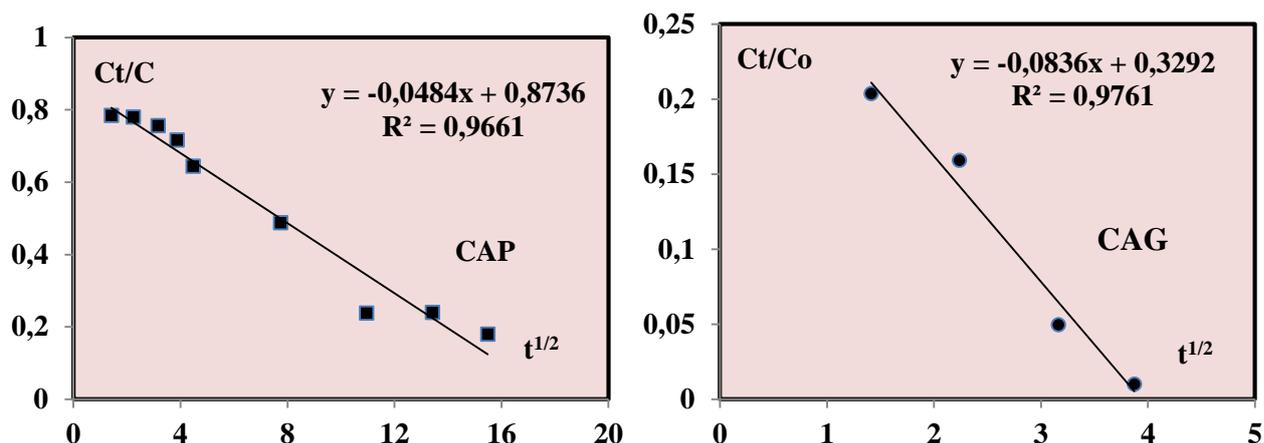


Figure 46: Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la cytosine en eau souterraine sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG).

La représentation de (Ct/Co) en fonction de $t^{1/2}$, sur les figures 41 à 46 confirme la présence du phénomène de diffusion des substances humiques en présence de la cytosine et de la caféine en eau distillée et en eaux minéralisées, la pente de la droite obtenue par un ajustement linéaire donne un coefficient de vitesse de diffusion k' (tableaux 27 à 29). De même, nous pouvons dire que, les allures des figures 41 à 46 montrent une bonne linéarité après les premières minutes de réaction pour les adsorbants que nous avons testés et que la diffusion pourrait donc intervenir dès les premières minutes de la réaction mais ne deviendrait prépondérante qu'après la fin de la phase rapide.

Tableau 27 : Constantes de vitesse K' et coefficients de corrélation $R\%$ au cours de l'adsorption des substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine dans l'eau distillée

Adsorbants	Eaux distillée			
	Caféine		Cytosine	
	K' ($\text{min}^{-1/2}$)	R%	K' ($\text{min}^{-1/2}$)	R%
Charbon actif en poudre	0,014	0,961	0,007	0,954
Charbon actif en grain	0,044	0,983	0,045	0,99

Tableau 28 : Constantes de vitesse K' et coefficients de corrélation R% au cours de l'adsorption des substances humiques en présence de la caféine dans les eaux minéralisées

Adsorbants	Eaux minéralisées			
	Youkous		Eau souterraine (Biskra)	
	K' (min ^{-1/2})	R%	K' (min ^{-1/2})	R%
Charbon actif en poudre	0,019	90,11	0,020	93,63
Charbon actif en grain	0,087	93,49	0,063	95,33

Tableau 29 : Constantes de vitesse K' et coefficients de corrélation R% au cours de l'adsorption des substances humiques en présence de la cytosine dans les eaux minéralisées

Adsorbants	Eaux minéralisées			
	Youkous		Eau souterraine (Biskra)	
	K' (min ^{-1/2})	R%	K' (min ^{-1/2})	R%
Charbon actif en poudre	0,021	90,79	0,048	96,61
Charbon actif en grain	0,022	94,64	0,080	97,61

Au vu de nos résultats obtenus (tableaux 27 à 29), nous pouvons dire que la vitesse de diffusion est importante dans le cas des substances humiques en présence de la caféine en eau faiblement minéralisée (eau de youkous) et en présence de la cytosine en eau fortement minéralisée (eau souterraine de la région de Sidi okba).

III.2.2. Effet de la variation des paramètres réactionnels sur l'élimination des substances humiques sur charbon actif en présence séparément des bases azotées dans différents milieux

Les objectifs de ces essais est de donner une contribution à la connaissance de l'effet de quelques paramètres réactionnels sur les performances du charbon actif dont l'élimination des substances humiques en présence séparément de la cytosine ou de la caféine dans des milieux de minéralisation variable. Les différents essais seront portés sur :

La variation de la concentration de la cytosine et de la caféine avec une concentration fixe de substance humique.

L'effet de la variation de la teneur initiale des substances humiques, on fixant dans ce cas la concentration de la cytosine et de la caféine.

En fin, on observe l'incidence de la variation des masses du charbon actif en poudre et celui en grains avec une concentration fixe de substances humiques et les deux bases azotées précitées.

Pour l'ensemble de ces essais le temps d'agitation sera égal au temps d'équilibre déterminé pendant l'étude de l'évolution des rendements d'élimination des substances humiques en fonction de la variation du temps de contact.

III. 2.2.1. Effet de la variation séparément de la masse de la cytosine et de la caféine en présence des substances humiques sur les rendements d'élimination des substances humiques

L'effet de la variation de la masse de la cytosine et de la caféine en présence séparément des substances humiques sur l'élimination des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grain à été réalisée pour une concentration de cytosine ou caféine allant de 2 à 14 mg/L et une masse de substance humique égale à 10 mg/L, le pH de différents milieux de dilution est de $7 \pm 0,1$, le charbon actif est de 1 g/L. Les résultats obtenus sont présentés sur les courbes des figures 47 et 48.

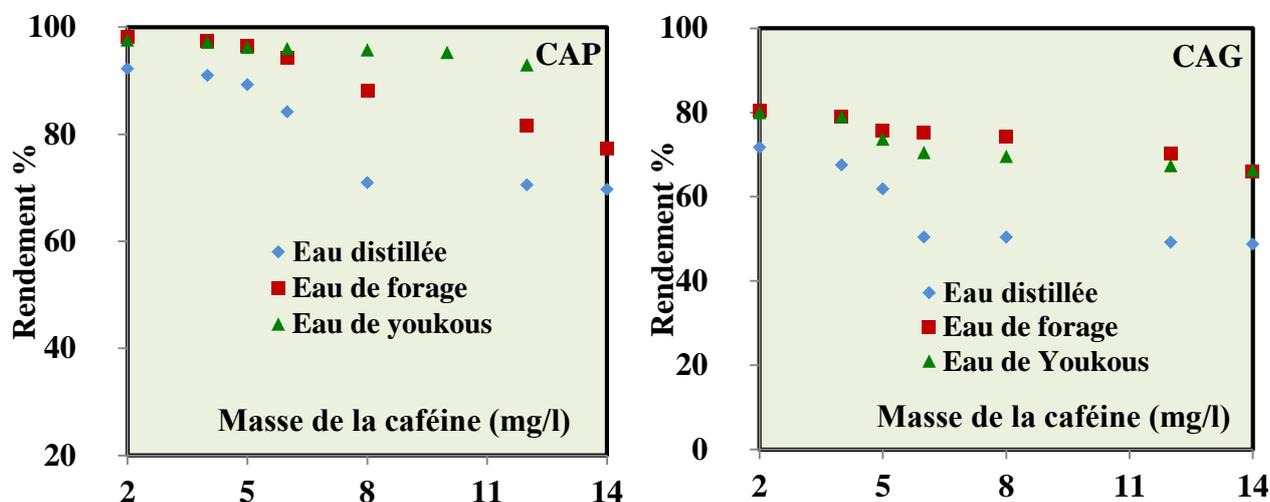


Figure 47: Effets de la variation de la masse de la caféine sur le rendement d'élimination des SH sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de dilutions différentes. [SH] = 10 mg/L; [CAP]=[CAG] = 1 g/L.

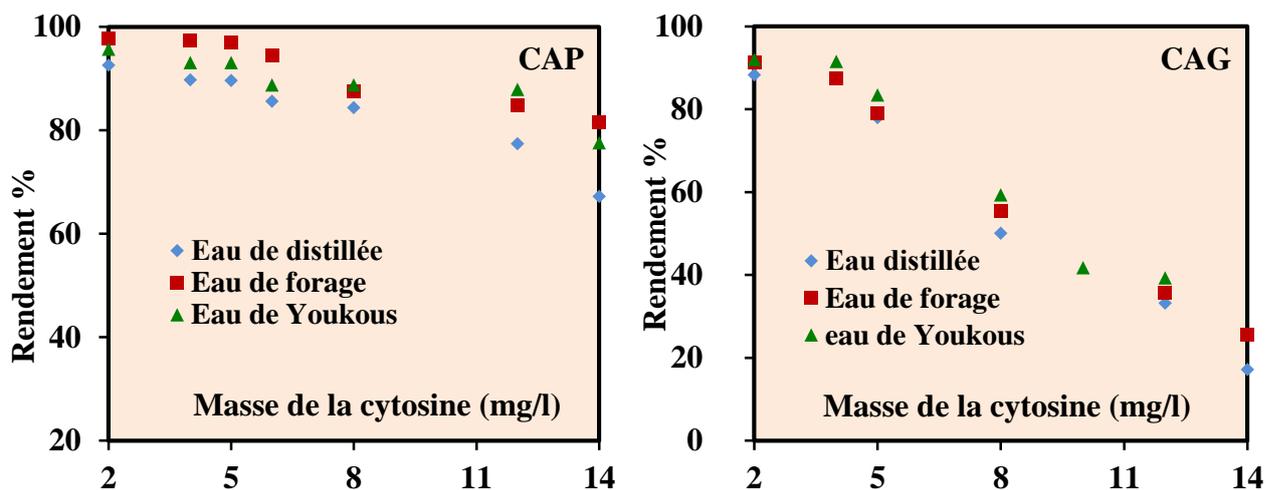


Figure 48: Effets de la variation de la masse de la cytosine sur le rendement d'élimination des SH sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de dilutions différentes. [SH] = 10 mg/L; [CAP]=[CAG] = 1 g/L.

Au regard de ces courbes nous avons enregistré une diminution dans les rendements d'élimination des substances humiques en présence de la cytosine et de la caféine aussi bien en eau distillée qu'en minéralisées de Youkois et de forage de Sidi Okba de la willaya de Biskra.

Ces résultats étant vraisemblablement liés à un effet inhibiteur du phénomène d'adsorption et que cet effet est accentué avec des concentrations croissantes de la cytosine et de la caféine allant de 6 à 14 mg/L. D'autre part notre résultat pourrait être se référer à l'hypothèse indiquant que les sites occupés par les bases azotées ne sont plus disponibles pour les substances humiques. Ainsi une saturation du charbon actif avec la cytosine ou la caféine peut conduire à une inhibition totale de l'adsorption des substances humiques (Ayel et al., 1990).

Selon cette hypothèse, nous pourrions se référer aux travaux (Fabre et al., 1990 et Ayel et al., 1990), qui ont suggérés que la diminution de la capacité d'adsorption des substances humiques en présence des doses croissantes des bases azotées à savoir la cytosine ou la caféine montre qu'il n'y a pas formation de complexe Substances humiques –bases azotées plus adsorbable et en particulier pour les valeurs qui dépassent les 6 mg/L de cytosine ou de caféine. Donc, l'effet inhibiteur de la cytosine ou de la caféine pourrait résulter à la fois d'une compétition d'adsorption entre la cytosine ou la caféine et les substances humiques pour des sites identiques à la surface du charbon actif que se soit en poudre et/ou en grains et de l'encombrement moléculaire résultant de la présence de la cytosine et la caféine (empêchement de la diffusion intraparticulaire des molécules des substances humiques).

L'ensemble de nos résultats pourraient être confirmés aussi par les travaux de Ayel et al., (1990) et Ayel et al., (1993) qui ont supposé que les sites d'adsorption hydrophobes du charbon actif sont occupés préférentiellement par les molécules de la cytosine ou de la caféine, ce qui diminue le potentiel électrocinétique (potentiel zêta) du charbon actif lorsque la concentration des bases azotées (caféine ou cytosine) varie de 6 à 14 mg/L et augmente les forces de répulsion coulombiennes entre la surface du charbon actif et les molécules de substances humiques chargées négativement à $\text{pH} = 7 \pm 0,10$.

Il est important de noter que notre résultat est comparable à ceux obtenus par Guergazi et al (2012) au cours de l'élimination des substances humiques en présence séparément de la cytosine et de la caféine.

III.2.2.2. Effet de la variation de la teneur initiale en substances humiques en présence séparément de la cytosine et de la caféine sur les rendements d'élimination des substances humiques

Dans cet essai, en fixant la masse des deux charbons actifs testés (en poudre et en grains) à une dose de 1 g/L, ainsi que la masse de caféine et de la cytosine à 5mg/L, nous avons fait varier les teneurs initiales des substances humiques dans la gamme de 2 à 14 mg/L.

A l'équilibre, les rendements d'élimination des substances humiques apparaissent sur les figures 49 et 50.

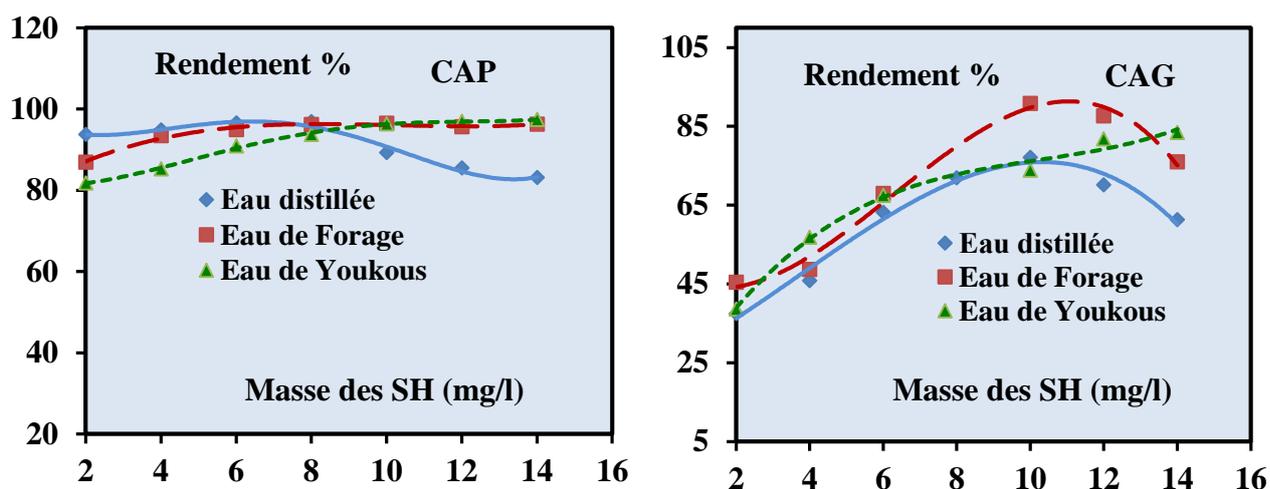


Figure 49: Effets de la variation de la concentration initiale en SH sur le rendement d'élimination des SH en présence de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de dilutions différentes. [Caf] = 5 mg/L; [CAP]=[CAG] = 1 g/L.

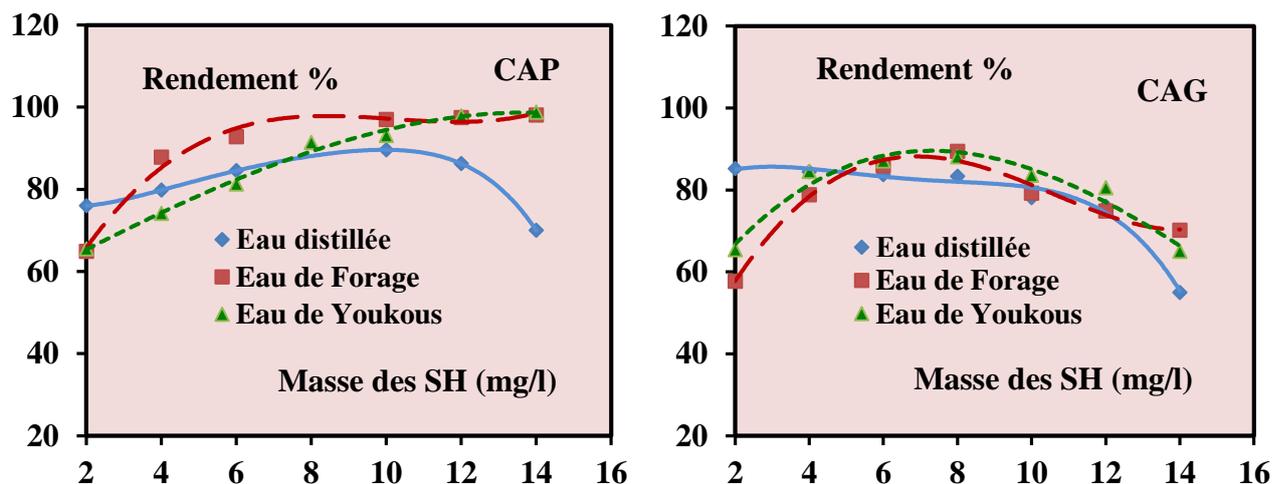


Figure 50: Effets de la variation de la concentration initiale en SH sur le rendement d'élimination des SH en présence de la cytosine sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de dilutions différentes. [Cyt] = 5 mg/L; [CAP]=[CAG] = 1 g/L.

L'effet de la variation de la teneur initiale en substances humiques en présence séparément d'une concentration fixe de la caféine ou de la cytosine sur l'élimination des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains sont apparus sur les courbes des figures 49 et 50. Ces courbes montrent que :

A) Eau distillée et eau de Forage

Les rendements d'élimination des substances humiques en présence de la caféine ou de la cytosine sur charbon actif en poudre et en grains augmentent avec l'augmentation de la teneur initiale en substances humiques jusqu'à une teneur de 10 mg/L, (correspondre au rendement optimal), puis ils subissent une diminution plus au moins remarquable. Les résultats que nous avons obtenus en eau distillée sont inversement proportionnelle à ceux obtenus par Guergazi et al., (2012).

B) Eau de Youkous

Dans ce type d'eau, nous avons enregistré deux phénomènes antagonistes: Il y'a une augmentation dans la capacité d'adsorption des substances humiques en présence de la caféine sur charbon actif en poudre avec l'augmentation de la teneur en substances humiques. Par contre, en présence de la cytosine et sur charbon actif en grains, nous avons enregistré une

diminution dans les rendements d'élimination des substances humiques avec l'augmentation de la teneur initial de cette dernière.

Il est important de signaler qu'en présence d'une concentration fixe de cytosine ou de la caféine et avec la variation de la masse des substances humiques les résultats obtenus sont parfaitement corrélable à ceux obtenus par Li et al., (2002), Khirani (2007) et Yahiaoui (2010), qui ont montré que les substances humiques provoquent une diminution dans les rendements d'élimination des substances humiques avec l'augmentation de la teneur en substances humiques quel que soit l'adsorbant qui ont été utilisés. Ils ont expliqué ce phénomène par le fait que les forces de répulsion électrostatiques qui se mettent en place entre les molécules organiques, non seulement entre celles retenues à la surface du charbon actif et les molécules adsorbées mais aussi entre celles adsorbées en surface et celles en solutions. Ils ont indiqué aussi qu'à pH neutre (tel que le milieu réactionnel de l'ensemble de nos essais), les composés humiques sont ionisés et portent des charges négatives. Donc, lorsque la concentration en matière organique est importante cela favorise les interactions répulsives entre les molécules.

En conséquence, nous pourrions peut être suggérer que c'est le même phénomène qui se produit lorsque l'adsorption est effectuée en solution synthétique de substances humiques en présence des bases azotées en eau distillée et en eau plus au moins minéralisée.

Dans ce contexte, nous pourrions dire que, malgré ce phénomène (diminution dans les rendements), mais nos résultats (figures 49 et 50) présentent toujours une bonne adsorbabilité sur charbon actif en poudre que celui en grains et qui dépasse les 50% en eau distillée et les 70% en eaux minéralisées.

III.2.2.3. Effet de la variation de la masse des charbons actifs sur les rendements d'élimination des substances humiques en milieux de dilution différents en présences séparément de la cytosine et de la caféine

Cette étape permis d'étudier l'effet de la variation de la masse des charbons actifs en poudre et en grains sur l'évolution des rendements d'élimination des substances humiques en présence séparément de la cytosine et de la caféine. Dans cet essai en fixant la concentration de la substance humique à 10 mg/L, ainsi que celle de la cytosine ou de la caféine à 5 mg/L, et on fait varier la masse du charbon actif en poudre et en grains à des concentrations allant de 0,20 à 4 g. A l'équilibre les résultats obtenus sont présentés sur les courbes des figures 51 et 52.

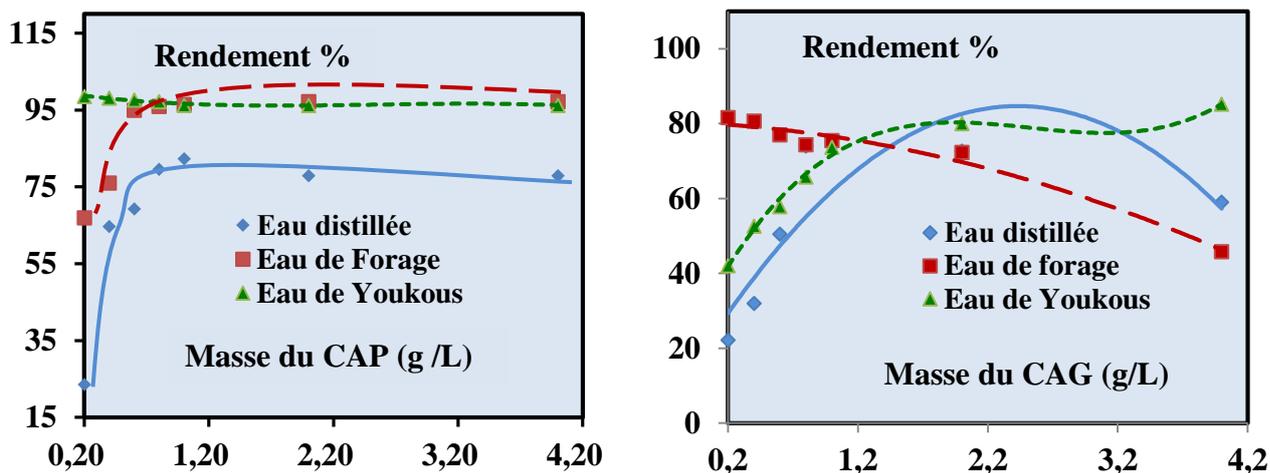


Figure 51: Effets de la variation de la masse du charbon actif en poudre (CAP) et en grain (CAG) sur l'adsorption des substances humiques en présence séparément de la caféine dans des milieux de dilution différents. [SH] = 10 mg/L; [Caf] = 5 mg/L.

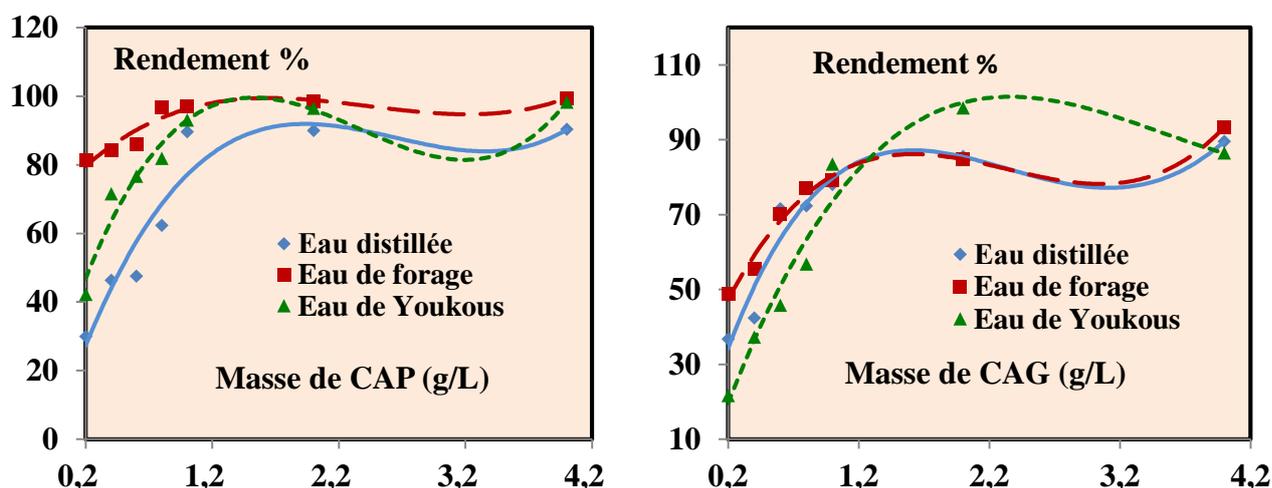


Figure 52: Effets de la masse du charbon actif en poudre et en grains sur l'adsorption des substances humiques en présence de la cytosine dans des milieux de dilution différents. [SH] = 10 mg/L; [Cyt] = 5 mg/L.

A travers ces résultats, nous pouvons dire que les rendements d'élimination des substances humiques en présence séparément de la caféine ou de la cytosine subissent des variations significatives lorsque les masses du charbon actif augmentent que se soit sous forme en poudre ou en grains aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

A) Substances humiques en présence de la Caféine

Les résultats obtenus (figure 51) montrent d'une part que, l'élimination des substances humiques en présence de la caféine sur charbon actif en poudre en eau distillée et de Forage augmente avec l'augmentation de la masse du charbon mis en jeu, puis les rendements subissent une diminution en eau distillée et une stabilité en eau de forage et cela pour des masses d'adsorbants situés entre 1 à 4 g.

Par contre, en eau de Youkous l'adsorption se manifeste différemment, les rendements subissent une diminution avec l'augmentation de la masse du charbon jusqu'à 0,8 g/L, puis ils se stabilisent. D'autre part, en présence du charbon actif en grains, le phénomène est apparu contradictoire. Il y'a une augmentation dans la capacité d'élimination des substances humiques avec l'augmentation du charbon actif en grains en eau distillée et en eau de Youkous, puis il y'a une diminution remarquable en comparaison avec ceux obtenus sur charbon actif en poudre. Mais en eau de Forage, une diminution appréciable est apparue dans les rendements débute dès les premiers masses d'adsorbant introduites.

B) Substances humiques en présence de la Cytosine

Les résultats obtenus (figure 52) montrent qu'en présence des substances humiques et de la cytosine, la capacité d'élimination des substances humiques augmente avec l'augmentation de la masse du charbon que se soit en poudre ou en grains, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées (eaux de Youkous et de Forage). Cette augmentation par rapport au rendement optimal est de 11,47% à 15,26% pour le charbon actif en poudre est de 0,77% à 5,49% pour le charbon actif en poudre.

Les résultats obtenus (figures 51 et 52) ont montré aussi que les rendements d'élimination restent globalement plus au moins importants malgré la diminution des rendements avec l'augmentation de la masse des charbons actifs. Ceux-ci pourraient être justifiés par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse. Nous pouvons ainsi enregistrer une amélioration des rendements en eaux minéralisées par rapport à ceux obtenus en eau distillée quelque soit le base azoté mis en en contact avec les substances humiques.

De la même manière que la cinétique d'adsorption des substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine, nous avons réalisés des essais conjointement à l'adsorption des substances humiques exemptes des bases azotées (Cytosine et caféine) avec la variation de la masse

d'adsorbant, les résultats obtenus (figures 53 et 54) ont montré l'existence des deux phénomènes contradictoires:

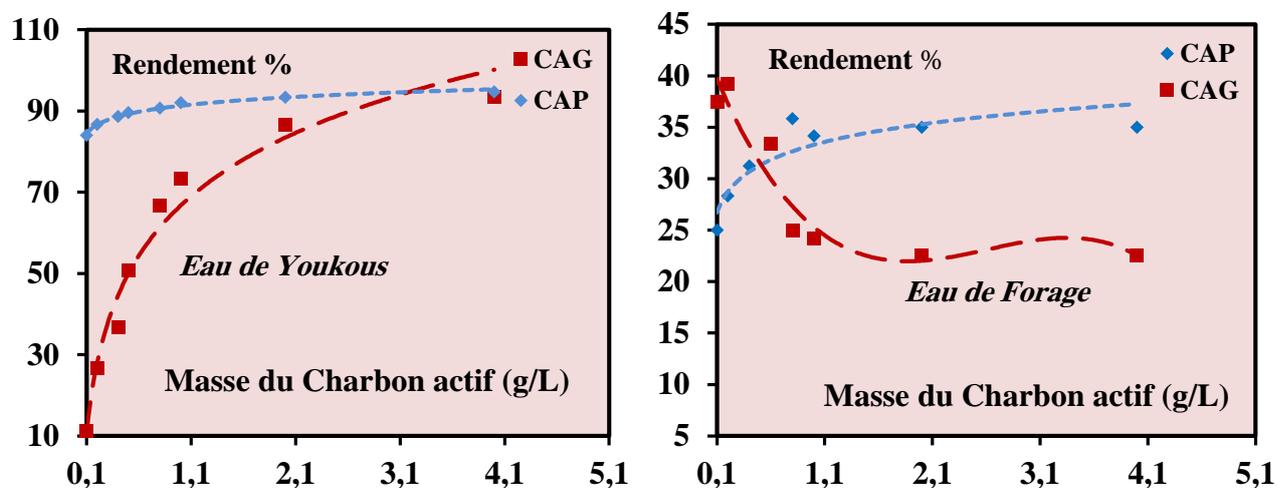


Figure 53 : Effets de la masse du charbon actif en poudre (CAP) et charbon actif en grains (CAG) sur l'adsorption des substances humiques en eaux minéralisées [SH] = 10 mg/l.

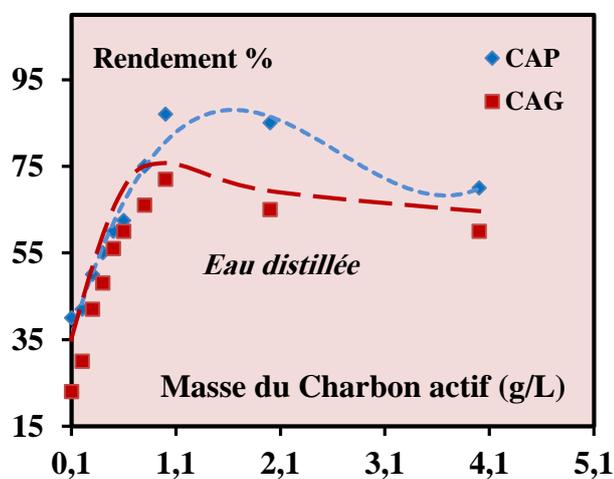


Figure 54: Effets de la masse du charbon actif en poudre (CAP) et charbon actif en grains (CAG) sur l'adsorption des substances humiques en eaux distillée [SH] = 10 mg/l.

- Le premier phénomène enregistré une augmentation dans les rendements d'élimination de 10 mg/l de substances humiques en eau distillée et en eau de Youkous faiblement minéralisée, avec l'augmentation de la masse du charbon actif en poudre et en grains. Ces rendements sont cruels en comparaison avec ceux obtenus en présence de la cytosine ou de la caféine.
- Le deuxième phénomène marque une augmentation dans les rendements d'élimination de 10 mg/l de substances humiques dans l'eau de forage de Sidi Okba (Biskra) fortement minéralisée jusqu'à une masse du charbon actif en poudre et en grains égal à 0,50 g puis ils subissent une diminution. Ce phénomène concorde en particulier les résultats obtenus au cours de l'élimination des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains en présences de la caféine.

Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'adsorption dans les eaux fortement minéralisées devient de plus en plus difficile au fur à mesure que la masse de l'adsorbant augmente. En effet, les doses optimales du charbon actif apparues en eau de forage (fortement minéralisée) sont inférieures à celles en solutions synthétiques d'eau distillée, ceci peut être attribué à l'intervention d'effets synergiques entre les divers constituants des eaux naturelles.

L'analyse de l'ensemble de nos résultats mettent en évidence une interaction de nature compétitive entre Substances humiques/Caféine, Substances humiques/Cytosine et l'adsorbant, résultants à la fois :

- D'une compétition sur les mêmes sites d'adsorption, malgré que les substances humiques ayant une meilleure affinité pour le charbon actif par rapport à la cytosine ou la caféine.
- D'une compétition cinétique, la vitesse d'adsorption des bases azotées seules (cytosine et caféine) sur charbon actif en poudre et en grains étant plus lente (Ouakouak, 2010), que celle des substances humiques rendant ainsi les rendements moins importants, donc il pourra y avoir un freinage dans le mécanisme et les sites disponibles seront moins accessibles pour les substances humiques (encombrement stérique) et en particulier dans le cas de la cytosine et la caféine et pour les fortes masses d'adsorbant.

En se référant aux travaux de Ayel et al., (1990) ; Fabre et al., (1990), nous pourrions dire peut être que la présence de la cytosine et la caféine n'entraînent pas la création de nouveaux sites d'adsorption pour les substances humiques, ce qui induit par la suite à une diminution du pouvoir adsorbant de ces macromolécules quelques soient les concentrations des charbons actifs aussi bien en poudre qu'en grains. Cette hypothèse pourrait être suggérée par les conclusions emportés par

Ayel et al (1990) au cours de l'étude de l'influence du dodécylsulfates de sodium (DSS) sur l'adsorption des acides humiques sur charbon actif en poudre.

III.3. Couplage Adsorption/Chloration des substances humiques en présences séparément de la caféine et de la cytosine

L'objectif de cette étape est de donner une contribution à la connaissance de la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence séparément de la cytosine et de la caféine après adsorption sur charbon actif en grains et en poudre dans les différents milieux de dilution qui nous avons testés.

Dans cette étape, la chloration à été réalisée pour une dose de chlore fixe de 40 mg/l et un temps de contact de 24 heures, c'est-à-dire nous allons enregistrer les potentiels de consommation en chlore après les étapes d'adsorption suivantes:

- Effet de la variation de la teneur initiale en substances humiques.
- Effet de la variation de la masse de la cytosine et de la caféine.
- Effet de la variation des masses du charbon actif en poudre et en grains.

Les résultats qui nous avons obtenus sont présentés sur les histogrammes (55 à 57) et sur les histogrammes de (1 à 6) en annexe.

Au vu de nos résultats, nous pouvons dire que, les substances humiques en présence séparément des bases azotées (Cytosine et Caféine) après adsorption ont enregistré une réactivité en chlore non négligeable, mais il n'excède pas les potentiels avant adsorption. Cette consommation est corrélable à la concentration des substances humiques restantes en solution après adsorption (C_e) et à la présence d'une matrice assez complexe de bases azotées (caféine et cytosine) et des sels minéraux non éliminés par adsorption, ayant une bonne réactivité vis-à-vis du chlore.

Nos résultats montrent aussi que, l'adsorption des substances humiques en présence de la cytosine sur charbon actif en grains donne une diminution pas assez importante dans les potentiels de consommation en chlore dans la majorité de nos essais. Cette réduction varie de 10 à 25 mg/l en présence des substances humiques avec la caféine et de 0,30 à 15 mg/l en présence de la cytosine aussi bien pour le charbon actif en poudre qu'en grains.

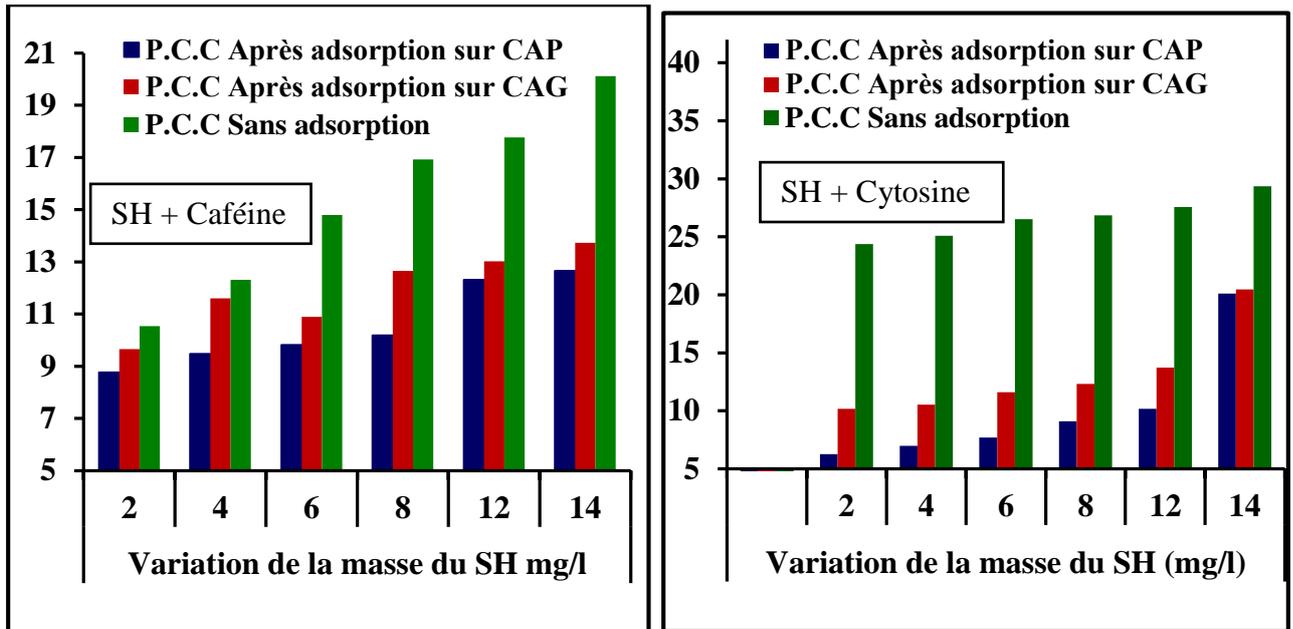


Figure 55: Effet de la variation de la teneur initiale des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine sur les potentiels de consommation en chlore en eau distillée après d'adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/l, [Caf] [Cyt]= 5 mg/l, [CAP] [CAG]= 1g/l, Temps = 24 heures.

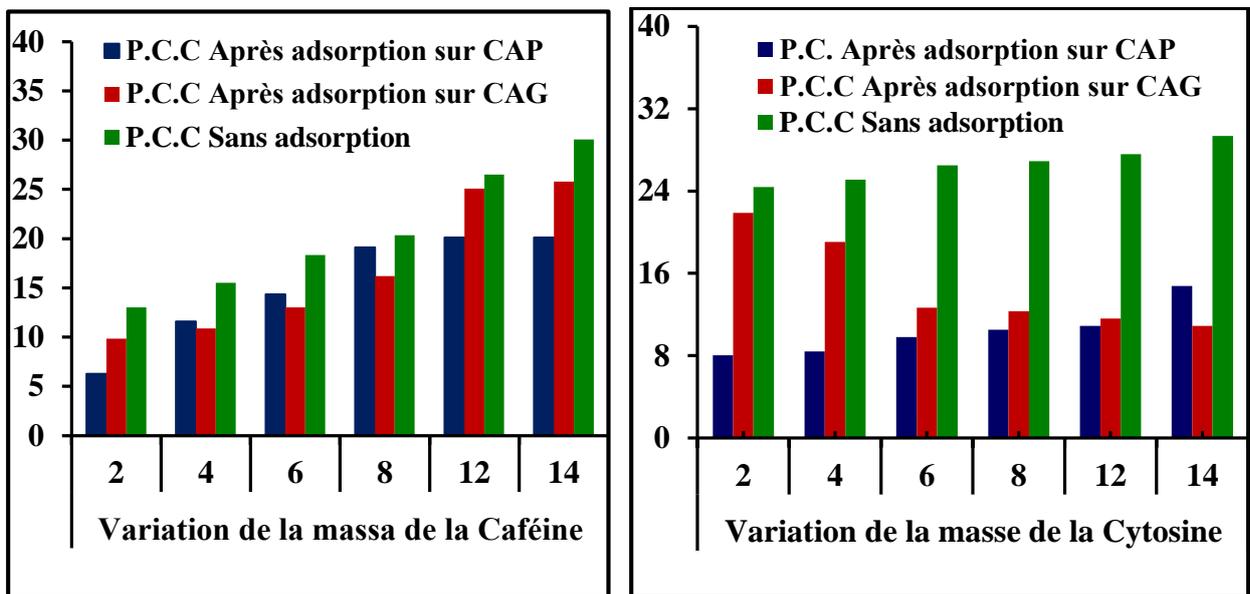


Figure 56: Effet de la variation de la masse de la caféine et de la cytosine en présence séparément de la substance humique sur les potentiels de consommation en chlore en eau distillée après d'adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/l, [SH]= 10 mg/l, [CAP] [CAG]= 1g/l Temps = 24 heures.

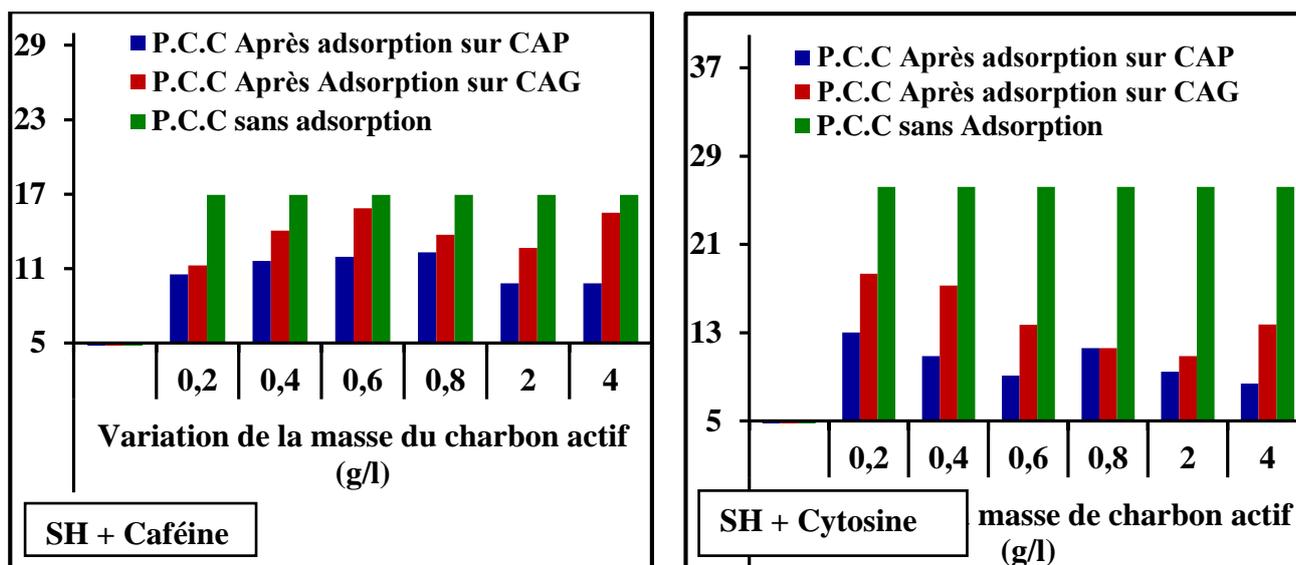


Tableau 57: Effet de la variation de la masse du charbon actif sur le potentiel de consommation en chlore des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine en eau distillée. Chlore introduit = 40 mg/l, [CAP] [CAG]= 1g/l, [SH]= 10 mg/l, Temps = 24 heures.

Actuellement, nos résultats sont apparus contradictoires avec les travaux réalisés par Bouillot et al, (1992) qui ont montré que l'élimination du carbone organique dissous biodégradable (CODB) (les substances humiques présentent une grande partie de CODB) par filtration sur charbon actif en grains mène à la diminution de la production de trihalométhanes. Ainsi que, les travaux de Yahiaoui (2010) ont bien montré qu'une étape préalable d'adsorption des eaux de surface et des substances humiques commerciales sur charbon actif en poudre et en grains (tableau 30) induit une diminution remarquable dans les potentiels de consommation en chlore.

Parallèlement à notre étude bibliographique, nous pouvons rappeler qu'une diminution de la matière organique de type humique précurseur des trihalométhanes (THM) conduit à la réduction de la quantité du chlore à introduire, ce qui se reflète directement sur la réduction de la formation des composés organohalogénés en particulier les trihalométhanes ayant des effets néfastes vis-à-vis de la santé humaine (effet mutagène et cancérigène).

Tableau 30: Potentiels de consommation en chlore des eaux testées après étape d'adsorption sur charbon actif Chlore introduit = 20 mg/l, Temps = 24 heures (Yahiaoui, 2010).

Eaux	Potentiel de consommation en chlore après 24 heures de réaction de chloration		
	sans adsorption	après adsorption sur CAP	après adsorption sur CAG
Fontaine des Gazelles	14,75	0,36	0,75
Fontaine des Gazelles + 2 mg/l(SH)	16,45	0,48	0,43
Foum-El-Gherza	18,75	4,97	0,35
Foum-El-Gherza + 5,25 mg/l (SH)	20	2,83	0,78
Distillée + 10 mg/l SH	8,64	1,75	2,96

En conséquence, nous pouvons aussi référer aux travaux de Bouillot et al, (1992) qui ont indiqué qu'il existe quelques alternatives permettant de mieux contrôler la production des composés organochlorés et en particulier les trihalométhanes, malgré qu'il est difficile de contrôler tous les facteurs influençant la formation des ces derniers:

- L'enlèvement des précurseurs avant la chloration, par coagulation - floculation et/ou par adsorption.
- L'utilisation d'un oxydant qui ne produit pas des trihalométhanes (THM).
- L'enlèvement des THM après leurs formations.
- Diminution du dosage du chlore sans compromettre la désinfection.
- Changement du point de chloration.

Enfin, notre résultat nous a permis de dire, qu'une étape préalable d'adsorption n'est capable de réduire d'une manière notable la réactivité du chlore vis-à-vis des composés précurseurs organohalogénés tels que les trihalométhanes ayant une toxicité chronique (effets mutagène et cancérigène). Donc, une étape préliminaire (coagulation- floculation) complémentaire à ce procédé est indispensable si le milieu contient des composés assez complexes (substances humiques, bases azotées,...etc) résistent très bien au chlore.

III.4. Conclusion

Ce chapitre a pour but de tester les performances du charbon actif en poudre et en grains dans l'élimination des substances humiques en présence de la caféine ou bien de la cytosine et

simultanément dans des milieux de minéralisation variables. Ainsi que, l'enregistrement de la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence de ces deux bases azotées après adsorption.

Les résultats qui nous avons obtenus ont montré qu'en présence d'une dose de 5 mg/L de la cytosine ou bien la caféine l'élimination des substances humiques est remarquable aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. La variation de la teneur initial de la substance humique en présence de la caféine ou de la cytosine dans l'eau distillée et de forage a induit une augmentation des rendements d'élimination des substances humiques avec l'augmentation de la teneur initial en substances humiques puis ils subissent une diminution. Par contre, en eau de youkous nos résultats à enregistré deux phénomènes antagonistes entre les substances humiques en présence de la caféine et de la tyrosine. Tandis que l'effet de la variation de la masse des deux bases azotées en présence séparément de la substance humique a marqué phénomène inhibiteur de la capacité d'adsorption.

Il est important de signaler que, le procédé d'adsorption à induit une diminution non négligeable dans les potentiels de consommation du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence individuellement de la cytosine et de la caféine aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées et quel que soit le type du charbon mis en évidence.

Notre étude s'est inscrite dans le cadre global de la recherche de l'amélioration du traitement des eaux destinées à l'alimentation humaine et plus particulièrement celle des eaux de surface. Compte tenu de la toxicité du chlore, il est nécessaire d'utiliser conjointement le procédé d'adsorption qui s'avère efficace dans la rétention et l'élimination des composés organiques solubles. Dans ce contexte, l'objectif de notre travail est donc d'observer l'impact de la présence individuellement de la cytosine ou de la caféine sur la chloration des substances humiques en eaux minéralisées et d'enregistrer les performances du charbon actif dans la rétention et l'élimination des substances humiques, par adsorption en présence de ces deux bases azotées. Une combinaison Adsorption / Chloration a été également réalisée.

Pour aboutir à notre objectif, le travail présenté dans ce mémoire s'est scindé en deux parties distinctes.

La première partie du mémoire a été consacrée à une recherche bibliographique portant d'une part, sur des généralités relatives aux substances humiques et les bases puriques et pyrimidiques. D'autre part, sur les procédés de la chloration et d'adsorption de ces composés.

Dans cette partie, nous avons bien marqué que les substances humiques sont des composés macromoléculaires constituent la fraction organique majoritaire la plus importante des eaux naturelles, soit 40 à 60% par fois même 90% du carbone organique dissous. Les substances humiques sont responsables aussi de la coloration de l'eau, possèdent des propriétés d'échangeurs d'ions et des propriétés de complexation. Elles peuvent être un véhicule pour la plupart des substances toxiques (métaux lourds, pesticides...), participent également à la corrosion du système de distribution et au colmatage des résines et des membranes. Il est important de signaler, que sur les biais des travaux qui ont été réalisés sur différents types d'eaux de surface algériennes, nous avons bien noté des concentrations en substances humiques dépassent les 1 mg/l.

De même, les bases puriques et pyrimidiques sont deux systèmes hétérocycliques qui contiennent des atomes d'azote, avec des doublets libres, ils sont souvent appelés bases hétérocycliques azotées. Certains entre eux sont porteurs de l'information génétique. Dans notre recherche bibliographique, nous avons accentué sur la cytosine, est une base azotée de la famille des pyrimidines. Elle fait partie des nucléotides, qui sont eux-mêmes une des éléments de l'ADN. Ainsi, que la caféine, est une substance qui appartient à la famille des méthylxanthines. La caféine est largement consommée dans le monde sous forme de café et de boissons type cola. Sachant, que ces deux bases font l'objet de notre étude.

Il est intéressant de noter que, dans cette partie, nous avons décrit aussi les procédés de la chloration et de l'adsorption, les principales lois régissant et les principaux matériaux adsorbants

utilisés en traitement des eaux en particulier le charbon actif (en poudre et en grains). Ainsi que, les travaux primordiaux qui ont été également réalisés dans ces domaines de recherche.

La deuxième partie du mémoire s'est attachée à la présentation, l'exploitation et l'interprétation des résultats expérimentaux ayant pour but d'observer l'incidence de la présence individuellement de la cytosine ou de la caféine sur la chloration des substances humiques en eaux minéralisées et d'enregistrer les performances du charbon actif dans l'élimination des substances humiques, par adsorption en présence de ces deux bases azotées en eau distillée et en eaux minéralisées à savoir l'eau de Youkous commercialisées et l'eau de forage de la ville de Sidi Okba willaya de Biskra. Une combinaison Adsorption / Chloration a été également réalisée. Différents paramètres réactionnels ont été examinés.

Les résultats des essais effectués sur la chloration des substances humiques en présence individuellement de la cytosine et de la caféine dans différents milieux de dilution, nous ont permis de tirer les principales conclusions suivantes:

- les potentiel de consommation en chlore sont très importants aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Ces résultats ont montré qu'entre 51,19% et 91,13% du chlore introduit a été consommé pendant 24 heures. Cette réactivité est corrélable à la nature des structures des composés organiques mis en réaction (substances humiques, caféine et cytosine) et à la composition élémentaire des milieux de dilutions. De même, ces potentiels augmentent avec l'augmentation de la minéralisation donc avec l'augmentation de la force ionique du milieu.
- L'effet de la variation des doses de chlore introduit a enregistré une augmentation dans le chlore résiduel avec la variation des doses de chlore introduit aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Donc, absence totale du break-point au point de rupture qui correspond à la dégradation totale de l'azote ammoniacal.
- En fonction de la variation du pH (pH = 4, 7 et 9), nous avons constaté qu'il y'a une bonne réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence des bases azotées testées (cytosine et caféine) quel que soit le pH que nous avons ajusté, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. De même, les potentiels de consommations en chlore diffèrent d'une eau à une autre et d'une base azotée (caféine et cytosine) à une autre avec la variation du pH. Ce qui signifie que la structure des composés qui sont formés ainsi que la réactivité des éléments minéraux promoteurs et ceux qui sont inhibiteurs de la réaction de chloration réagissent différemment sous l'effet du pH. Nous avons expliqué ce phénomène par le fait que, le pH conditionne les différentes formes de liaisons possibles du chlore, l'état du substrat (protoné, neutre ou chargé négativement) et la dissociation des groupements fonctionnels dans la

structure des composés testés. Dans cette concordance, le suivi de la consommation en chlore des substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine, en fonction de la variation du temps de contact et du pH a indiqué que, cette consommation présente deux étapes. Une étape rapide suivie par une autre lente allant jusqu'à 5 heures du temps de réaction.

- En ce qui concerne l'effet de la variation de la teneur initiale en substance humique et de la variation de la masse de la caféine et la cytosine, les résultats ont enregistré une augmentation dans les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques quel que soit la variation du composé organique mis en milieu réactionnels.

Parallèlement à la chloration les essais de l'adsorption des substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine sur charbon actif ont montré que :

- Les rendements d'élimination des substances humiques que ce soit en présence de la caféine ou de la cytosine augmentent avec le temps d'agitation des solutions aqueuses et atteignent des valeurs maximales de l'ordre de 61,83 à 97,02 % .Cependant, le temps d'équilibre des substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine allant de 10 minutes à 4 heures.
- Les rendements obtenus sur le charbon actif en poudre sont supérieures à ceux du charbon actif en grains. Nous avons interprété la meilleure adsorption du CAP par rapport au CAG par sa plus grande surface spécifique qui lui confère également un volume poreux largement plus important que le CAG parce que, le charbon actif en poudre présente le plus grand volume mésoporeux.
- Nos résultats ont montrés aussi que, le temps d'équilibre est assez rapide pour le charbon actif en poudre dans le cas de l'eau de forage de Biskra caractérisée par une très forte minéralisation en comparaison avec l'eau de Youkous faiblement minéralisée et l'eau distillée.
- En accord avec la littérature, les cinétiques d'adsorption se sont déroulées en deux étapes: Une étape rapide correspond au transfert de la masse externe et une seconde étape plus lente correspondant au processus de diffusion entre adsorbant et l'adsorbat qui constitue généralement l'étape qui limite le processus d'adsorption.
- D'une manière générale, l'adsorption des substances humiques en présence séparément des deux bases azotées précitées sur la variation du charbon actif en poudre et en grain a présenté des très bons rendements dans les eaux minéralisées. La variation de la teneur initial de la substance humique en présence de la caféine ou de la cytosine dans l'eau distillée et de forage a induit une augmentation des rendements d'élimination des substances humiques avec l'augmentation de la teneur initial en substances humiques puis ils subissent une diminution.

Par contre, en eau de youkous sur charbon actif en poudre où le rendement continue a augmenté

- En faisant varier la concentration séparément la cytosine et la caféine, les rendements d'élimination des substances humiques ont subit une diminution aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Dans cette étape, il nous a semblé peut être qu'il n'y a pas formation de complexe *Substances humiques –bases azotées* plus adsorbable. Donc, l'effet inhibiteur de la cytosine et la caféine pourraient résulter à la fois d'une compétition d'adsorption entre la cytosine et la caféine et les substances humiques pour des sites identiques à la surface du charbon actif que se soit en poudre et/ou en grains et de l'encombrement moléculaire résultant de la présence de la caféine et de la cytosine (empêchement de la diffusion intraparticulaire des molécules des substances humiques).
- La combinaison Adsorption/Chloration des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine a enregistré une diminution dans la réactivité du chlore non négligeable, mais il n'excède pas les potentiels avant adsorption. Cette consommation est corrélable à la concentration des substances humiques restantes en solution après adsorption (C_e) et à la présence d'une matrice assez complexe de bases azotées (caféine et cytosine) et des sels minéraux non éliminés par adsorption, ayant une bonne réactivité vis-à-vis du chlore.

Cependant, nos résultats nous ont permis de dire, qu'une étape préalable d'adsorption n'est pas capable de réduire d'une manière notable la réactivité du chlore vis-à-vis des composés précurseurs organohalogénés tels que les trihalométhanes ayant une toxicité chronique (effets mutagène et cancérigène). Donc, une étape préliminaire (coagulation- floculation) complémentaire à ce procédé est indispensable, si le milieu contient des composés assez complexes (substances humiques, bases azotées,...etc) résistent très bien au chlore.

Références Bibliographiques

- **Abdul Mumin, M., Kazi Farida Akhter., Md. Zainal Abedin., and Md. Zakir Hossain, (2006)**, Determination and characterization of caffeine in tea, coffee and soft drinks by solid phase extraction and high performance liquid chromatography (SPE-HPLC). *Malaysian J. Chem.*, 8: 45-51
- **Achour, S., (2001)**, Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tizi-Ouzou.
- **Achour, S., Guergazi, S., (2002)**, Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, *Rev. Sci. Eau*, 15, 3, 649-668.
- **Achour, S., Guergazi, S., (2011)**, Effet de la désinfection par le chlore sur la pollution des eaux de surface de la région de Biskra.
- **Achour, S., Harrat, N., Guergazi, S., (2009)**, L'état des ressources en eau au Maghreb en 2009, Chapitre 14 : Pollution organique des eaux de barrage de l'est algérien et effet de la chloration, 241-256, Ed. GEB-Environnement, Maroc.
- **Achour, S., Hellel, A., (2008)**, Influence de paramètres réactionnels sur la chloration de la phénylanine en présence d'eaux minéralisés, *LARHYSS Journal*, 7, p37-43.
- **Achour, S., Moussaoui, K., (1993)**, La chloration des eaux de surface algériennes et son incidence sur la formation de composés organohalogénés, *Environ. Technol.*, 14, 885-890.
- **Achour, S., (1992)**, La chloration des eaux de surface et ses effets sur la formation de composés organohalogénés toxiques, Thèse de Magister en Génie de l'Environnement, ENP, Alger.
- **Aiken, G. R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., and McCarthy. P., (1985)**, Introductory remarks. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*. Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L., and MacCarthy. P. (eds.). Wiley, New York, pp. 1-12.
- **Al mardini, F., (2008)**, Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieux aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de docteur. Chimie et microbiologie de l'eau, Université de Poitiers, France.
- **Amimeur, D., (2012)**, Elimination de la matière organique des eaux de surface par adsorption sur différents matériaux. Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Bejaia, Algérie.
- **Arnaud, P., (1983)**, Cours de chimie organique, 13ème édition, Bordas, Paris.
- **Ayele, J., Fabre, B., Mazet, M., (1990)**, Obtention de substances humiques à partir de différentes sources. Extraction au tétrahydrofurane. *Environ. Technol.*, 11, 555-564.

- **Ayele, J., Fabre, B., Mazet, M., (1993)**, Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre, *Revue des sciences de l'eau*, 6, 381-394.
- **Bacha, M., (2006)**, Chloration de bases puriques et pyrimidiques en présence de sels minéraux, Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- **Bacha, M., Achour, S., Guergazi, S., (2006)**, Chloration de la cytosine et de la guanine en présence de sels minéraux, *LARHYSS Journal*, 5, 179-185.
- **Barancikova, G., Senesi, N., Brunetti, G., (1997)**, "Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types." *Geoderma* 78(3-4): 251-266.
- **Baudu, M., Guibaud, G., Raveau, D., Lafrance, P., (2001)**. Prévission de l'adsorption de molécules organiques en solution aqueuse en fonctions de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs. *Water Qual.Res. J. Canada*. Vol 36, N° 4, 631–657
- **Ben Ayed, F., Bouaziz, J., Khattech, I., Bouzouita, K.,(2001)**, Produit de solubilité apparent de la fluoroapatite frittée, *An. Chim. Sci. Mat.*, 26 (6), (2001), pp. 75-86.
- **Bellar, T.A., Lichtenberg, J.J., (1974)**. Determining volatile organics at microgram – per – litre levels by gas chromatography, *J. Am. Water. Works.Assoc.*, 66, 739 – 744.
- **Blacke, G.U., Kulikova, N.A., Hesse, S., Kopinke, F.D., Perminova, I.V., And Frimmel, F.H., (2002)**, Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features.*Soil.Sci.Soc.Am.J.*66, 1805-1812.
- **Bouchemal, F., (2007)** ; Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. Mémoire de Magister en Hydraulique urbaine et aménagement, Université de Biskra, Algérie.
- **Boulekras, N., (2008)**, étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister en Hydraulique urbaine et aménagement, Université de Skikda, Algérie.
- **Bouillot, P., Servais, P., Billen, G., Levi, Y., (1992)**, Élimination du carbone organique dissous durant la filtration biologique sur charbon actif en grains. *Revue des sciences de l'eau*, 5: 33-49.
- **Boulekras, N., (2010)**, Chimie organique expérimentale, OPU (Algérie).
- **Brunauer, S., Demming, L.S., Demming, W.S., & Teller, E., (1940)**, On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1723-1732
- **Burdon, J., (2001)**, Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? *Soil Science*, 166(11): 752-770.
- **Calvet, R., (2003a)**, *Le Sol. Propriétés et fonctions (tome1)*. Eds France Agricole,456p

- **Calvet, R., (2003b)**, *Le Sol. Propriétés et fonctions (tome2)*. Eds France Agricole, 511p
- **Cardot, C., (2002)**, Les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus, Génie de l'environnement, Ed ellipses. France.
- **Cardot, C., (1999)**, Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus ; Edition Ellipses.
- **Chander, S., Fuerstenau D. W.(1979)**, Interfacial Properties and Equilibria in the Apatite-Aqueous Solution System, Journal of Colloid and Interface Science, 70 (3), pp 506-516.
- **Chabaud, M., (2010)**, La caféine, dossier AMPD, Languedoc-Roussillon.
- **Chitour, C.E., (2004)**, Physiochimie des surfaces, Ed.OPU, Alger, p : 87-100
- **Chitour, C.E., (1992)**, Physico-chimie des surfaces. Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Ed.OPU, Alger, 462p.
- **Cimetière, N., (2009)**, Etude de la décomposition de la monochloramine en milieu aqueux et réactivité avec des composés phénoliques. Thèse de Docteur de l'Université, Poitiers, France.
- **CIRC ,(1991)**, Chlorinated drinking water; chlorinated by-products; some other halogenated compounds; cobalt and cobalt compounds. IARC Monoger. Eval.Carcinogen. Risks Him, 52, 45-359.
- **Clark, R.M., Goodrich, J.A., Wymer, L.J., (1993)**, Effect of the distribution system on drinking water quality, J. Water SRT-Aqua, 42, 1,30-38.
- **Connell, G.F., (1996)**, Water disinfection series : The chlorination/chloramination handbook. American Water Works Association, Denver, CO.
- **Croué, J.P. (1987)**, Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface. Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers, France.
- **Cumming, R. B., Jolley, R. L., (1993)**, Occurrence and exposures to disinfectants and disinfection by-products, In Safety of water disinfection : Balancing chemical & microbial risks (Ed, Gunther F. Craun) ILSI Press, Washington, D.C., pp. 257-275.
- **Dabrowski, A., Podkoscilny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., (2005)**, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review. Chemosphere 58: 1049-1070.
- **Daifullah, A. A. M., Girgis, B .S., Gad, H.M.H., (2004)**, A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material. Colloids and Surfaces A, 235, 1-10.
- **Daines, C, BOZKAYA. B., (2008)**, Elimination de la matière organique dans les concentrats membranaires, Veolia Environnement Centre de Recherche sur l'Eau, Anjou Recherche.
- **Damien, L.C. (2002)**, Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.), thèse de doctorat de l'Université de Claude Bernard, Lyon 1.

- **Degrémont, (1989)**, Mémento technique de l'eau. 9^{ème} Ed. Ed. Lavoisier, Paris, Tome 1.
- **Degrémont, (2005)**, Mémento technique de l'eau. 10^{ème} Ed. Degrémont-Suez : Rueil-Malmaison.
- **Deherain, P., (1902)**, Traité de chimie agricole, Paris
- **Desjardins, R., (1997)**, Le traitement des eaux, 2^{ème} édition, Ed de l'école polytechnique de Montréal.
- **Doré, M., (1989)**, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Ed. Lavoisier. Paris.
- **Doyarenko, A.G., (1901)**, Humic acids as a nitrogenous constituent of soil, Izv. Moskov. S.-Kh Inst.,6,4.
- **Drouet, K., (2005)**, Etude de l'abattement des matières organiques et des pesticides contenus dans les concentrats de nanofiltration. ANJOU RECHERCHE
- **Dubach, P., & Mehra, N.C., (1963)**, The chemistry of soil humic substances. *Soils and Fertilizers*, 26: 293-300.
- **Edeline, M. F., (1992)**, Epuration physico-chimique des eaux, 2^{ème} édition, Ed. CEBEDOC, France
- **Eyheraguibel, Boris., (2004)**, Caractérisation des substances humiques biomimétiques - Effets sur les végétaux, Thèse de Doctorat, INP Toulouse France.
- **Fabre, B., (1990)**, Influence de la nature des sols et de la matière organique sur l'adsorption des pesticides, conséquences pour la pollution des nappes souterraines, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, n° d'ordre 381.
- **Fabre, B., Ayl, J., Mazet, M., Lafrance, P., (1990)**, Adsorption du pentachlorophénol sur divers matériaux : Influence de co-adsorbats organiques (Substances humiques et lindane), *Rev. Sci. Eau*. 3, 277-292.
- **Fisher, J., Arnold, J.R.P., (2001)**, L'Essentiel en chimie pour biologistes, Port Royal Livres, Paris.
- **Flaig, W., (1964)**, "Effects of micro-organisms in the transformation of lignin to humic substances." *Geochim. Cosmochim. Acta* 28: 1523-1535.
- **Gaid, K., (1981)**, Modes d'élimination de composés organiques sur filtre, cas d'un support interne et adsorbant. Cas d'un support consommable et non adsorbant, Thèse de doctorat d'état E.N.S.C. Rennes, série B. n° de série 200.
- **Gaëlle, R., (2010)**, Structure et dynamique de substances humiques et polyélectrolytes modèles en solution, Thèse de Doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, France.
- **Gillian, L.R., Filaderil, H.A., McIntyre, A.E., Graham, N.J.D., Perry, R., (1988)**, Isolation and identification of reaction products arising from the chlorination of cytosine in aqueous solution, *Environ. Sci. Tech.*, 22, 12, 1425-1429.

- **Ghisla, S., Massey, V., (1989)**, Eur. J. Biochem. 1989, 181, 1-17.
- **Ghecham, F. Z., (2011)**, Chloration de l'histidine et de la caféine dans des milieux de minéralisation variable, Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie
- **Gonzalez-Pradas, E., Villafranca-Sanchez, M., Socias-Viciano, M., Gallego C. A., (1994)**, Adsorption of chlorophyll-a from acetone solution on natural and activated bentonite, J. Chem. Tech. Biotechnol, 61, 175-178.
- **Gould, J.P., Hay, T. R., (1982)**, Water Science & Technology Vol 14 No 6-7 pp 629-640; IWA Publishing.
- **Greanga, M., (2004)**, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable.
- **Griffith, S.M., Schnitzer M., (1975)**, Analytical characteristics of humic and fulvic acids extracted from Tropical volcanic soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 39, 861- 67
- **Grim, R. E., (1968)**, Clay mineralogy. Ed, Mac Graw Hill, New York. Second Edition.
- **Guergazi, S., (1998)**, Chloration de la matière organique et incidence de la composante minérale des eaux de surface, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie
- **Guergazi, S., (2006)**, Influence de la minéralisation sur l'action d'oxydants vis-à-vis de la matière organique des eaux naturelles, Thèse de Doctorat en Sciences en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- **Guergazi, S., Achour, S., (2007)**, Pollution des eaux de surface du sud algérien. Effet de la désinfection par le chlore, Congrès international « Eau et Déchets ». Le 22-23 Novembre, Oujda, Maroc.
- **Guergazi, S., Yahiaoui, K., Achour, S., (2012)**, Influence de la présence des acides aminés sur l'adsorption des substances humiques sur charbon actif en poudre. 1^{er} Colloque International REZAS'12. Les Ressources En Eaux Dans Les Zones Arides Et Se mi-Arides REZAS'12. Beni mellal, Maroc.
- **Guergazi, S., Yahiaoui, K., Achour, S., (2013)**, Elimination des substances humiques en présence de l'histidine et de la tyrosine par adsorption, Courrier du Savoir – N°17, Décembre 2013, pp.25-31.
- **Guesbaya, N., (1998)**, Elimination des composés organiques par le procédé de coagulation-floculation, Thèse de Magister en sciences hydrauliques, Université de Biskra.
- **Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., (2007)**, Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon Part I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determination of Thermodynamic Parameters. Journal of Hazardous Materials
- **Harrat, N., (2007)**, Qualité des eaux de surface de l'Est algérien et leur réactivité vis-à-vis du chlore, mémoire de Magister, université d'Annaba, Algérie.

- **Herzing, D. R., Snoeyink, V.L., Wood, N.F., (1977)**, Activated carbon adsorption of odorous compounds 2- methylisoborneol and geosmin. *Journal. Américaino Water Works. Assoc.* 69 (4), 223 – 228.
- **Hinz, C., (2001)**, Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma* 99(3-4): 225-243
- **Hubert, L., Zimmer, G., Sontheimer, H., (1989)**, Powdered or granular activated carbon for micropollutant removed. *Aqua*, 38: 118-130.
- **Hureiki, L., Gauthier, C., Prevost, M., (1996)**, Etude de l'évolution des acides aminés totaux dans deux filières de traitement d'eau potable. *Rev. Sci. Eau*, 9, 3, 297-318.
- **Jablonski, A.Z., (1935)**, *Physic, The Photochemistry of Carotenoids*, 94, p 38.
- **Jadas Hécart, A., (1989)**, Contribution à l'étude de la demande en chlore à long terme d'une eau potable. Modélisation et identification de précurseurs organiques. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, n° d'ordre 282.
- **Jelly, M., Lurgi., (1997)**, Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération, *information chimique* n°166.
- **Jodidi, S., (1910)**. The chemical nature of organic nitrogen in the soil. *J. Am. Chem. Soc.* 32,396.
- **Kelly. W., Thompson, A., (1914)**, The organic nitrogen of Hawaiian soils. *J. Am. Chem. Soc.* 36, 429 et 434
- **Kessous, C., (2002)**, *Biochimie structurale*, Office des publications universitaires, Hydra, Alger.
- **Khirani, S., (2007)**, Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- **Kilduff, J.E., Karanfil, T., (2002)**, Trichloroethylene adsorption by activated carbon preloaded with humic substances: effects of solution chemistry, *water research*, volume36,p 1685-1698.
- **Knocke, W.R., Van Benschoten, J.E., Kearney, J.E., Rekhov, D.A., (1990)**, Alternative oxidants for the removal of soluble iron and manganese, Ed. AWWA Research Foundation, 132-142, U.S.A.
- **Koriko, Moursalou., (2010)**, Extractions, caractérisations et réactivités chimiques des substances humiques naturelles avec les phosphates de hahotoé-kpogamé. Conséquences sur leurs propriétés photodégradantes", Thèse de doctorat de l'Institut National des universités de Lomé (Togo) et l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand (France).

- **Karanfil, T., Schlautman, M.A., Kilduff, J.E., Weber, W.J., (1996)**, Adsorption of organic macromolecules by granular activated carbon.2. Influence of dissolved oxygen, *Envir. Sci. Technol* 30, 1336-1343.
- **Labanowski, J., (2004)**, Matière organique naturelle et anthropique: Vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de doctorat - Université de Limoges.
- **Laferrière, M., Levallois, P., Gingras, S., (1999)**, La problématique des trihalométhanes dans les réseaux d'eau potable s'alimentant en eau de surface dans le Bas St-Laurent, *Vecteur Environnement*, 32(3), 38-43.
- **Lailach, G. E., Thompson, T. D., Brindley, G.W., (1968)**, Absorption of Pyrimidines, Purines, and Nucleosides by Li-, Na-, Mg-, and Ca-Montmorillonite (Clay Organic Studies XII), *Clays Clay Min.* 16, 285–291.
- **Lalande, J., Le Meur, M. (1997)**, Chimie organique: Cours avec exercices résolus, SPEPC, Série Jean Le Hir, Masson, Paris.
- **Laurette, S., (2004)**, Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat ; université de Limoge, (2004).
- **Le Cloirec, P., (1985)**, Etude des interactions soluté–charbon actif. Modélisation de réactions biotiques et abiotiques, Thèse de docteur Es Sciences Physiques, ENSCR, Université de Rennes, France.
- **Le Cloirec, P., Brasquet, C., Subrenat, E., (1997)**, Adsorption on to fibrous activated carbon: Applications to water treatment. *Energy and Fuels*, 11, 331-336.
- **Le Cloirec, P., Brasquet, C., (2000)**, in *Adsorption Science and Technology*, D.D.Do Editor, World Scientific, Singapore, ISBN 981-02-4263-8 Modeling of the breakthrough curves of organic compounds in activated carbon cloth filters by the utilization of neural networks
- **Leclerc, V., (1995)**, Etude de la co-adsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbons actifs, Thèse de doctorat, Université de Limoges, n° d'ordre 28.
- **Lee, M.C., Snoeyink, V.L., Crittenden, J.C., (1981)**, Activated carbon adsorption of humic substances. *Journal AWWA*, 73 : 440.
- **Leenheer, J.A., (1989)**. Structural components and proposed structural models of fulvic acids from the Suwanee River, Georgia. In: L.J.A. Averett R.C., McKnight D.M., Thron K.A. (Editor), *Humic substances in the Suwanee River, Georgia : interactions, properties and proposed structures*. US Geological survey, Washington DC, Vol. OFR 87-557, pp. 331-360.
- **Lefebvre, E., (1990)**, Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux : Effet de la pré oxydation. Thèse Doctorat d'Université, Poitiers.

- **Legube, B., Xong, F., Croué, J.P., (1990)**, Etude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises (extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore), *Rev. Sci. Eau*, 3, 399-424.
- **Legube, B., (1996)**, Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide technique, Agence Loire. Bretagne, France.
- **Lemarchand, D., (1981)**, Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques dans l'eau potable sur charbon actif, Thèse de Docteur -Ingénieur, ENSCR, Rennes.France.
- **Levallois, P., (1997)**, Qualité de l'eau potable et trihalométhanes, *Bulletin d'information en santé environnementale*, 8(6), 1-4.
- **Lévesque, B., Ayotte, P., Tardij, R., Ferron, L., Gingras, S., Schlouch, E., Gingras, G., Levallois, P., Ewailly, E., (2002)**, Cancer risk associated with household exposure to chloroform, *J Toxicol Environ Health A*, 65, 7, 489-502.
- **Louisot, P., (1983)**, Biochimie générale et médicale/ Structurale, métabolique et séméiologique, SIMEP, Villeurbanne, Paris, chap 3, 143-180.
- **Li, F., Yuasa, A., Ebie, K., Azuma, Y., Hagishita, T., Matsui, Y., (2002)**, Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis, *Wat. Res.*, 36, 18, 4592-4604.
- **MacCarthy, P., (2001)**, The principles of humic substances. *Soil Science*, 166, pp. 738-751.
- **McCarthy, P., Bloom, P. R., Clapp, C.E., Malcolm, R.L., (1990)**, Humic Substances in Soil and Crop Science: An Overview. In: McCarthy, P., Clapp, C.E., Malcolm, R.L., Bloom, P. R(Eds.), *Humic Substances in Soil and Crop Science: Selected Readings*. Madison, Wisconsin, USA, pp., 261-271.
- **McClellan, G.H., Lehr, J.R., (1969)**, Crystal chemical investigation of natural apatites, *Am. Min.*, 54, pp 1374-1391.
- **McClellan, G.H., Van Kauwenbergh, S.J., (1990a)**, Mineralogy of sedimentary apatites. In A.J.G. Notholt & I. Jarvis, eds. *Phosphorite research and development*. Geol. Soc. Special Publication 52, (1990a), pp 23-31.
- **Mc Creary, J.J., Snoeyink, V.L., (1980)**, Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances. *Water Res.*, 14 (2), 151-160.
- **Meier, J.R., (1988)**, Genotoxic activity of organic chemicals in drinking water, *Mutat.Res.*, 196, 211-245.
- **Merlet, N., (1986)**, Contribution à l'étude du mécanisme de formation des trihalométhanes et des composés organohalogénés non volatils lors de la chloration de molécules modèles, Thèse de doctorat Es-Sciences physiques, n°436, Université de Poitiers, France.

- **Mills, C. J., Bull, R. J., Cantor, K. P., Reif, J., Hrudey, S. E. et Huston, P., (1998)**, Workshop report. Health risks of drinking water chlorination by-products: report of an expert working group, *Chronic Dis Can*, 19(3), 91-102.
- **Milot, J., Rodriguez, M. J., Sérodes, J. B., (2000)**, Modeling the susceptibility of drinking water utilities to form high concentrations of trihalomethanes, *Journal of Environmental Management*, 60, 155-171.
- **Moreno-Castilla, C., (2004)**, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *elsevier, Carbon* 42 83–94.
- **Morris, R.D., Audet A.M., Italo F.A., Mostelle F., (1992)**. Chlorination by-products and cancer: a meta-analysis: *Am. J. Public Health*, 82(7), 955 – 963.
- **Oden, S., (1919)**, Die Huminsäuren. *Kolloidchem. Beih.* 11, pp 75-260
- **Organisation mondiale de la Santé (2000)**, *Trihalométhanes*, In *Directives de qualité pour l'eau de boisson; Volume 2 -Critères d'hygiène et documentation à l'appui*, Genève, pp. 913-939.
- **Organisation mondiale de la Santé (1998)**, *Guidelines for drinking water quality*, 2nd Edition, Vol. 2, Health criteria and other supporting information-trihalomethanes, Geneva.
- **Otson, R., Williams, D.T., Bothwell, P.D., (1981)**, Comparison of trihalométhane levels and other water quality parameters for three treatment plants on the Ottawa River, *Environ. Sci. Technol.*,15, 1075-1087.
- **Ouakouak, A., (2010)**, 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.
- **Oxenford, J.L., Lykins, B.W., (1991)**, Conference summary: Practical aspects of the design and use of GAC. *Journal of the American Water Works Association*, 83, 58-64.
- **Patton, W., Bacon, V., Duffield, A.M., Halpern, B., Hoyano, Y., Pareira, W., Lederberg, J., (1972)**, Chlorination studies. I. The reaction of aqueous hypochlorous acid with cytosine, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 48, 880-884.
- **Peña-Médez, E. M., Havel, J., Patocka, J., (2005)**, *Humic substances compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine*. *J. Appl.Biomed.* 3, 13-24.
- **Prevost, V., (2002)**, Fiche technique de Tp. Spectrophotométrie UV-Visible, Lycée Hoche, Versailles, France.
- **Rajan, S.S.S., Watkinson, J.H., (1992)**, Un acidulated and partially acidulated phosphate rock: agronomic effectiveness and the rates of dissolution of phosphate rock, *Fert. Res.*, 33, pp267-277.
- **Rall, T. W., Sutherland, E., (1958)**, *W. J. Biol. Chem* 232, 1065-1076.

- **Randtke, S.J., Jespen C.P., (1982)**, Effect of salts on activated carbon adsorption of fulvic acids. *J. Am. Water. Works. Assoc.*, 74, 2, 84-93.
- **Rejesk, F., (2002)**, Analyse des eaux : Aspects réglementaires et techniques, Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, France
- **Richard, J. F., (2002)**, Caractérisation de substances humiques-like, comparaison avec des substances humiques naturelles. Toulouse, Institut National Polytechnique: 156.
- **Robert, L., (1989)**, Opérations unitaires, Adsorption. *Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques*, J 2730-2731.
- **Roberts, P.V., Summers, R.S. (1982)**, Performance of granular activated carbon for Total Organic Carbon Removal, *Journal AWWA*, 74-113.
- **Rodier, J., (2009)**, l'analyse de l'eau. 9ème édition, Ed. Dunod. Paris.
- **Rodier, J., (1996)** ; l'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8^{ème} édition, Ed.Dunod
- **Rosemeyer, H., (2004)**, The Chemodiversity of Purine as a Constituent of Natural Products *Chem. Biodivers.*1, 361-401.
- **Sahnoun, S., (2011)**, C-H Fonctionnalisation de purines : synthèse d'inhibiteurs potentiels de la HSp90, Thèse de Doctorat, Université de Paris sud 11, (France).
- **Santé Canada (1993)**, Les trihalométhanes. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada - Documentation à l'appui, Accessible à:
www.hc-sc.gc.ca/ehp/dhm/catalogue/dpc_pubs/rqepdoc_appui/rqep.htm,
- **Senesi, N., Brunetti, G., (1996)**, Chemical and Physico-chemical Parameters for Quality Evaluation of Humic Substances Produced during Composting. In *The Science of Composting*, European Commission
- **Schlenk, F., (1984)**, *Trends Biochem. Sc* 1984i. 12, 367.
- **Schmidt, A. P., Lara, D. R., Souza, D. O., (2007)**, *Pharmacol. Ther.*, 116, 401-416.
- **Shmuk, A.A., (1930)**, On the Problem of the Chemical Nature of the Organic Substances of the Soil—"Bull. pochvov. " (Bull. of Soil Science), Nos 5 -7. in Kononova (1966).
- **Schnitzer, M., Khan, S.U., (1972)**, Humic substances in the environment. M.Dekker, New York, 327 p.
- **Schnitzer, M., Khan, S.U., (1978)**. Soil organic matter. New York, Elsevier Scientific Publication.
- **Schreiner, O., Dawson. R., (1928)**, The chemistry of humus formation, *Proc. First Int. Cong Soil Sci.*, 3, 255.
- **Schreiner, O., Shorey, E.C., (1908)**, The isolation of picoline carboxylic acid from soils and its relation to soil fertility. *J. Am. Chem. Soc.* 30: 1297–1307

- **Schulten, H.R., Schnitzer, M., (1997).** Chemical model structures for soil organic matter and soils. *Soil Science*, 162: 115-130.
- **Schulten, H. R., Leinweber, P., (2000),** New insights into organic-mineral particles: composition, properties and models of molecular *structure*. *Biology and Fertility of Soils*, 30, pp. 399-422.
- **Shang, C., Gong, W.L., Blatchley, E.R., (2000),** Breakpoint Chemistry and volatile by product formation resulting from chlorination of model organic-N compounds, *Environ. Sci. Tech.*, 34,1721-1728.
- **Shorey, E.C., (1938),** The presence of allantoin in soils. *Soil Sci.*, 45, 117.
- **Snoeyink, V. V., Murin, C. L., (1979),** competitive adsorption of 2,4 chlorophenol and 2, 4 ,6 trichlorophenol in the nanomolar to micromolar concentration range. *Environ. Sci. Technol.*, 13 (3): 305-311
- **Singer, P. C., (1993),** Formation and characterization of disinfection by-products, In *Safety of water disinfection : Balancing chemical & microbial risks* (Ed, Gunther F. Craun) ILSI Press, Washington, D.C., pp. 201-219.
- **Slasli, M. A., (2002),** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approchethéorique et expérimentale;Université de Neuchatel.
- **Sorial, G.A., Cerminara, P., Papadimas, S.P., Suidan, M.T., Speth, T.F., (1994),** Competitive adsorption of VOCs and BOM: The role of molecular oxygen. *Journal Name: Journal of the American Water Works Association; (United States); Journal Volume: 86:3, Medium: X; Size: Pages: 80-90.*
- **Stevenson, F. J., Cole, M. A., (1999),** *Cycles of soil*. Second Edition. John Wiley & Sons, London.
- **Stevenson, F.J., (1982),** Extraction, fraction and general chemical composition of soil organic matter. In Stevenson FJ, editor. *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley and Sons, New York.
- **Stevenson F.J.,** *Humus Chemistry. Genesis, composition, reactions*, 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, (1994). 496p.
- **Stewart, D., Lawson, G. J., (1989),** Coal humic acids.In *Humic Substances II: In Search Search of structure*. M. H. B. Hayes, MacCarthy, P., Malcolm, R. L., Swift, R. S., Eds. New York, Wiley- Interscience: 641.
- **Stryer, L., Breg, J.M., Tymoczko, J.L., (2003),** *Biochimie: Medecine-Sciences*, 5ème édition, Flammarion, Delavigne, Paris.
- **Sun., Meunier., (2007),** Adsorption: Aspects théoriques, techniques de l'ingénieur, J2 720.
- **Suzuki, T., Masuda, M., Friesen, M.D., Fenet, B., Ohshima, H., (2002),** Novel products

generated from 2'-deoxyguanosine by hypochlorous acid or a myeloperoxidase-H₂O₂-Cl⁻ system: Identification of diimino-imidazole and amino-imidazolone nucleosides, *Nucl. Acids. Res.*, Oxford University, 30, 11, 2555-2564.

- **Suzuki, S. (1966)**, Studies of humus formation, *Bull. Coll. Agric. Tokyo*, 7, 95, 419,513, (1906-1908) in Kononova.
- **Swaby, R.J., Ladd, J.N., (1962)**. Chemical nature, microbial resistance and origin of soil humus. *Transactions of joint Meeting*, New Zeland, pp. 197-202
- **Terzyk, (2003)**, Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption, *Colloid interface Sci.*, 268, 301-329.
- **Thurman, E.M., (1985)**, Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters- Ed. by Nijhoff M., Dr W. Junk Publishers, Dordrecht.
- **Tchangbedji, G., Baba G., Agbeko, K ; Bailly, J.R., & Lacout, J. L., (2005)**, Monitoring of natural phosphate dissolution during composting process, *Phys., Chem. News.*, 23, pp 124-127
- **Tchangbedji, G., Djeteli, G., Kili, A. K., Savariaul, M. J., & Lacout, J. L., (2003)**, Chemical and structural characterization of natural phosphate of Hahotoé (TOGO), *Bull. Chem. Ethiop*, 17 (2), pp 1-8
- **Thibaud, H., (1987)**, Contribution à l'étude du mécanisme de formation de la chloropicrine au cours de traitements oxydants : Application aux eaux à potabiliser. Thèse de Doctorat d'Université de Poitiers, N° 90, Poitiers
- **Tipping, E., (2002)**, Cation binding by humic substances, environmental chemistry series, Cambridge, Cambridge university press, 434 p.
- **Tissaux, J.C., (1996)**, Une revue bibliographique des principaux mécanismes pédogénétiques pour caractériser le rôle du bois raméal fragmentés (BRF) dans le processus d'humification, Université Laval-Groupe de Coordination sur les Bois Raméaux: 34 p
- **Tremblay, H., (1999)**, *La problématique des trihalométhanes pour les réseaux s'alimentant en eau de surface au Québec*, Service de l'assainissement des eaux et du traitement des eaux de consommation, Direction des politiques du secteur municipal, ministère de l'Environnement du Québec.
- **U.S. E.P.A (Environmental Protection Agency des États-Unis) (1994)**, Final draft for the criteria document on chlorinated acids/aldehydes/ketones/alcohols. EPA 68-C2-0139. Health and Ecological Criteria Division, Office of Science and Technology, Office of Water, U.S. EPA, Washington, DC. http://www.regulations.gov/fdm_spublic-LASKArel11/.
- **Valyasko, V.M., Kogardo, L.N., Khodakovsky, I.L., (1986)**, Stability of fluorapatite, chlorapatite and hydroxylapatite in aqueous solutions at different temperature. *Goech. Inter.*, 5, (1968), pp. 21-30.

- **Violeta, N., Trandafir, I., Ionica, M.E., (2008)**, Quantitative determination of caffeine in carbonated beverages by an HPLC method. *J. Agroalimentary Processes Technol.*, 14: 123-127.
 - **Violeta, N., Trandafir, I., Ionica, M.E., (2010)**, Chromatographic determination of caffeine contents in soft and energy drinks available on the Romanian market. *St. Cerc. St. CICBIA*, 11: 351-358.
 - **Wanyika, H.N., Gatebe, E.G., Gitu, L.M., Ngumba, E.K., Maritim, C.W., (2010)**, Determination of caffeine content of tea and instant coffee brands found in the Kenyan market. *Afr. J. Food Sci.*, 4: 353-358.
 - **Watts, R.J., Stanton, P.C., Howsawkeng, J., et Teel, A.L., (2002)** « Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide ». *Wat. Res.*, **36** (17), 4283-4292.
 - **Weber, W. G., Smith, E.H., (1987)**, Simulation and models for adsorption process, *Environ. Sci. Technol.*, 11, 1040-1050.
 - **Weber, W. J., Vanvielt. (1980)**, *Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor*, 1, 15.
 - **Weber, W.J., Pirbazani, M., Melson, G., (1978)**, Biological growth on activated carbon: an investigation by scanning electron microscopy. *Env. Sci. Tech.* 12, 817–819.
 - **White, G.C., (1999)**, Handbook of chlorination and alternative disinfectants, 4nd Ed, John Wiley et Sons, New York.
 - **Xu, x., Fresenmaier, C., Wersel, C.P., (2001)**, Assessment of exposure to haloketones and haloacetic acids in aerosol during showering in microbial/disinfection by-products health effects symposium, March 24-26 2001, Mariott Hickory Ridge Conference Center, Liste, Illinois
 - **Yahiaoui, K., (2010)**, Incidence du procédé de la chloration sur l'élimination de la matière organique des eaux naturelles par adsorption sur charbon actif. Mémoire de Magister en Hydraulique urbaine et aménagement, Université de Biskra, Algérie.
 - **Yang, Ji-Liang., Zhou, Jian-Bin., (2012)**, Adsorption of Nicotine from Aqueous Solution by Activated Carbons Prepared from Chinese Fir Sawdust, *Acta Physico-Chimica Sinica*. China
-
- <http://www.medecinedusportconseils.com/2009/12/06/caffeine-et-spo>
 - <http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/securit/facts-faits/caffeine-fra.php>
 - <http://www.danger-sante.org/category/caffeine/>.
 - (<http://www.allergienet.com/fausses-allergies-alimentaires.htm>)
 - (http://www.futura-sciences.com/fr/definition/t/biologie-4/d/tyrosine_8606/).

- (<http://www.gov.ns.ca/nse/water/docs/droponwaterFAQ-SubstancesHumiques-Fr.pdf>)

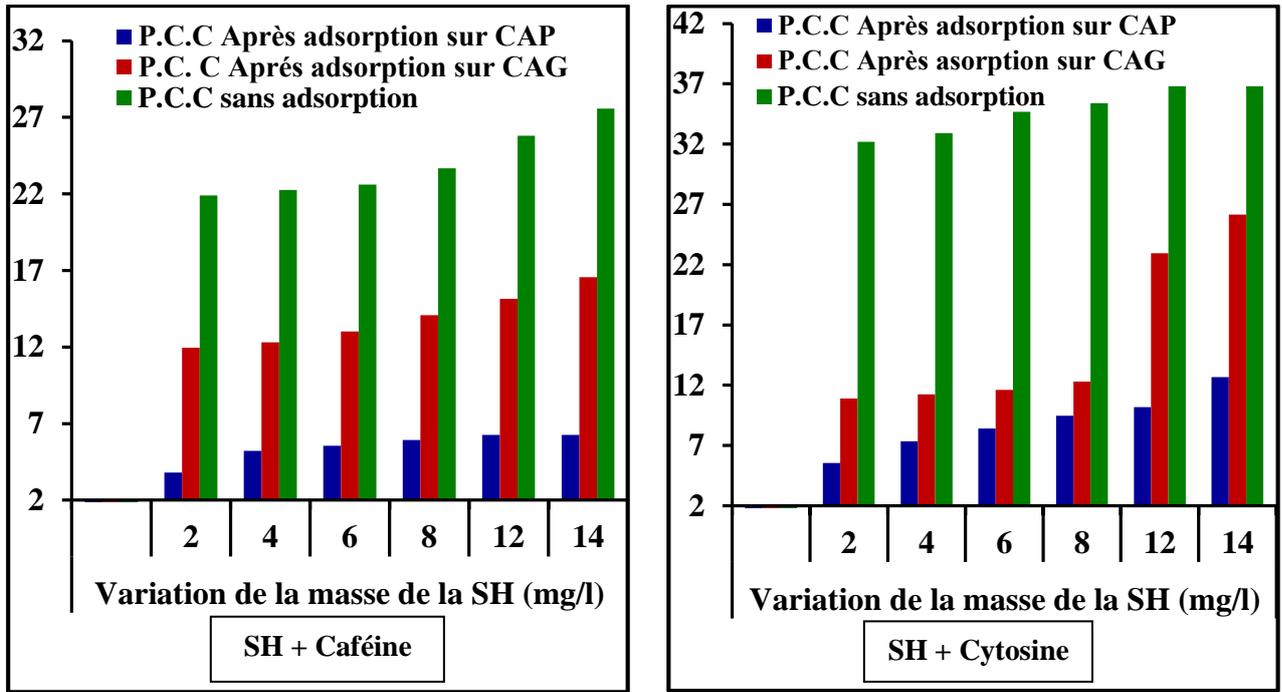


Figure 1: Effet de la variation de la teneur initiale des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine sur les potentiels de consommation en chlore en eau de forage après adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/l, [Caf]=[Cyt]= 5 mg/l, Temps = 24 heures.

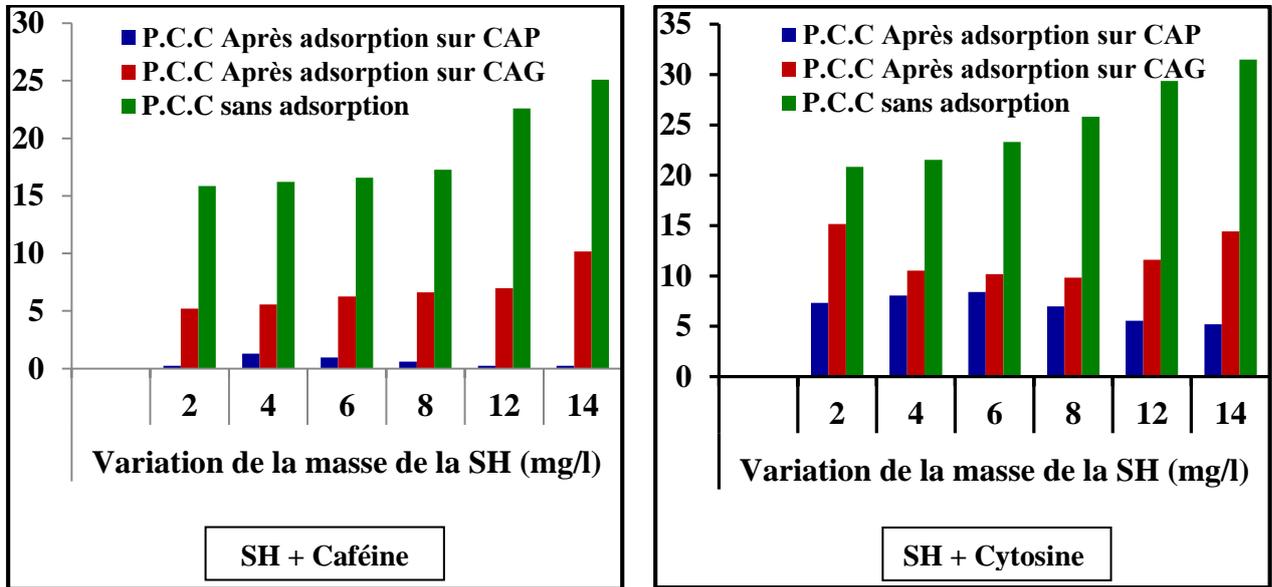


Figure 2: Effet de la variation de la teneur initiale des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine sur les potentiels de consommation en chlore en eau de Youkous après adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/l, [Caf]=[Cyt]= 5 mg/l, Temps = 24 heures.

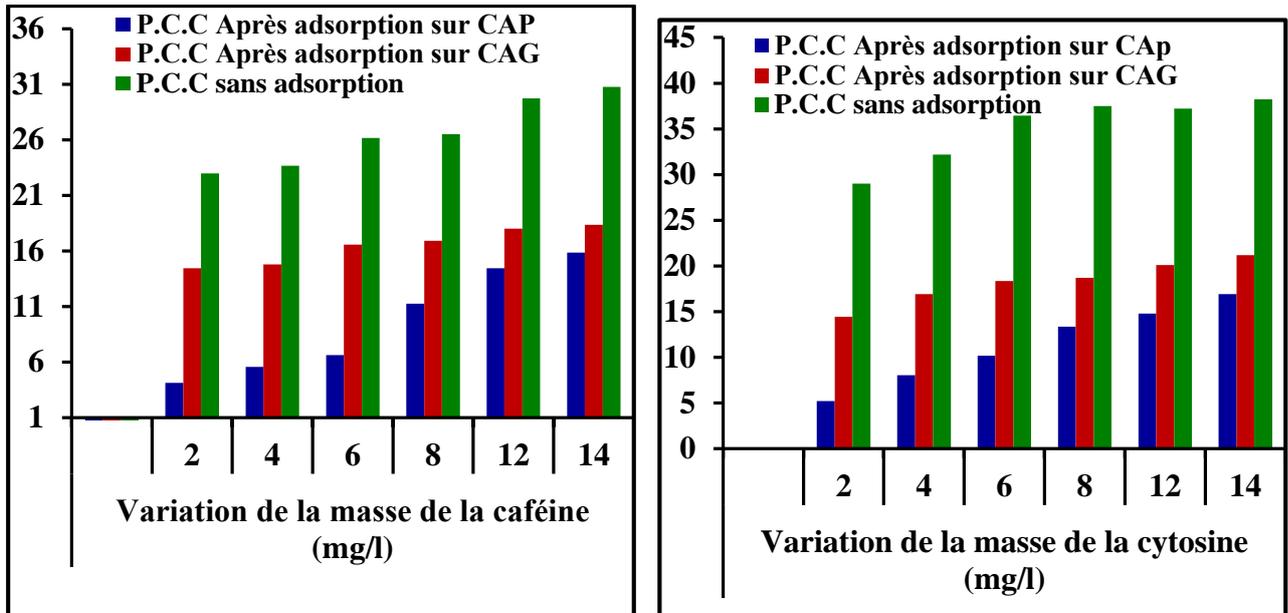


Figure 3: Effet de la variation de la masse de la caféine et de la cytosine en présence séparément de la substance humique sur les potentiels de consommation en chlore en eau de forage après adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/l, [SH]= 10 mg/l, Temps = 24 heures.

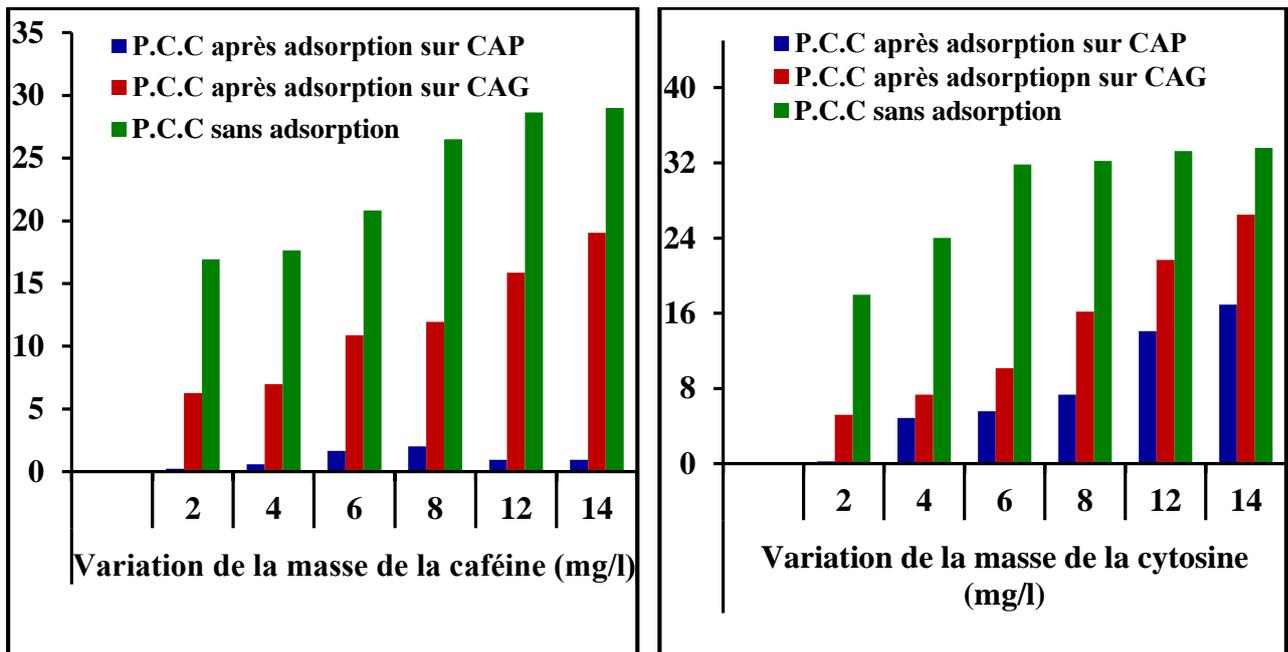


Figure 4: Effet de la variation de la masse de la caféine et de la cytosine en présence séparément de la substance humique sur les potentiels de consommation en chlore en eau de Youkous après adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/l, [SH]= 10 mg/l, Temps = 24 heures

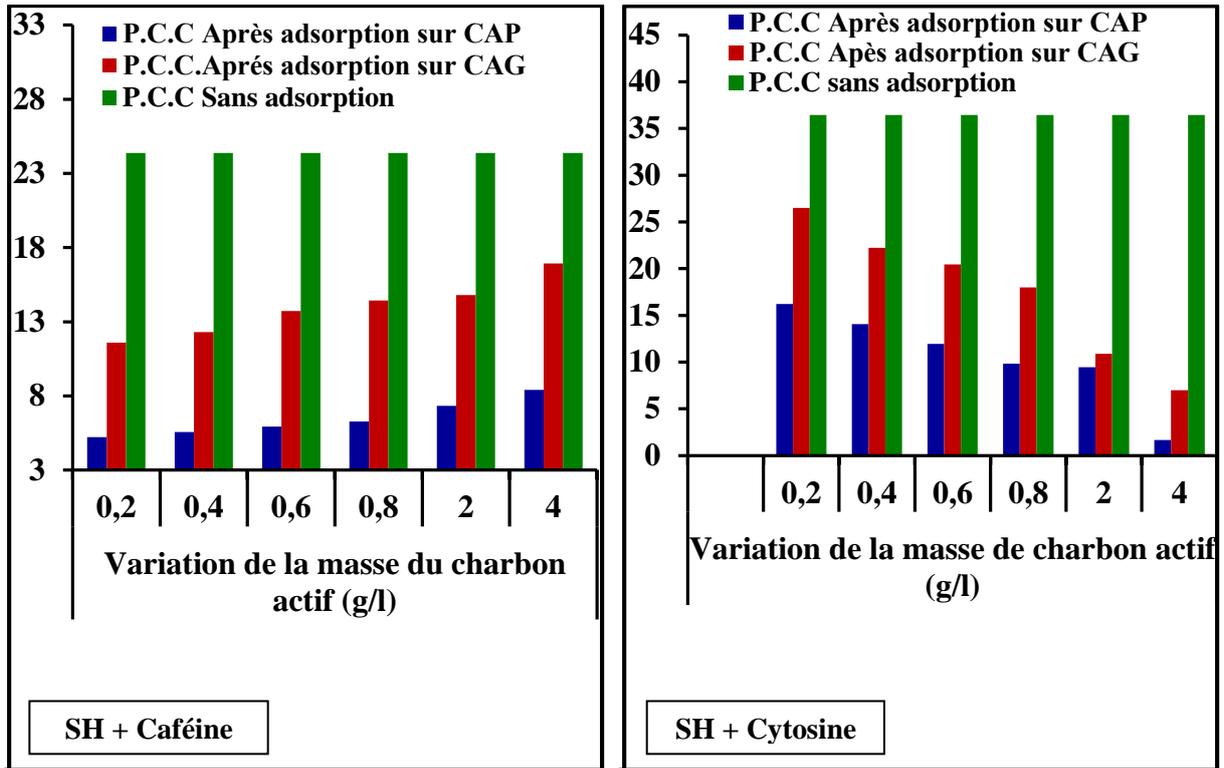


Figure 5: Effet de la variation de la masse du charbon actif sur les potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine en eau de forage. Chlore introduit = 40 mg/l, [Caf]= 5 mg/l, [Cyt]= 5 mg/l, [SH]= 10 mg/l, Temps = 24 heures

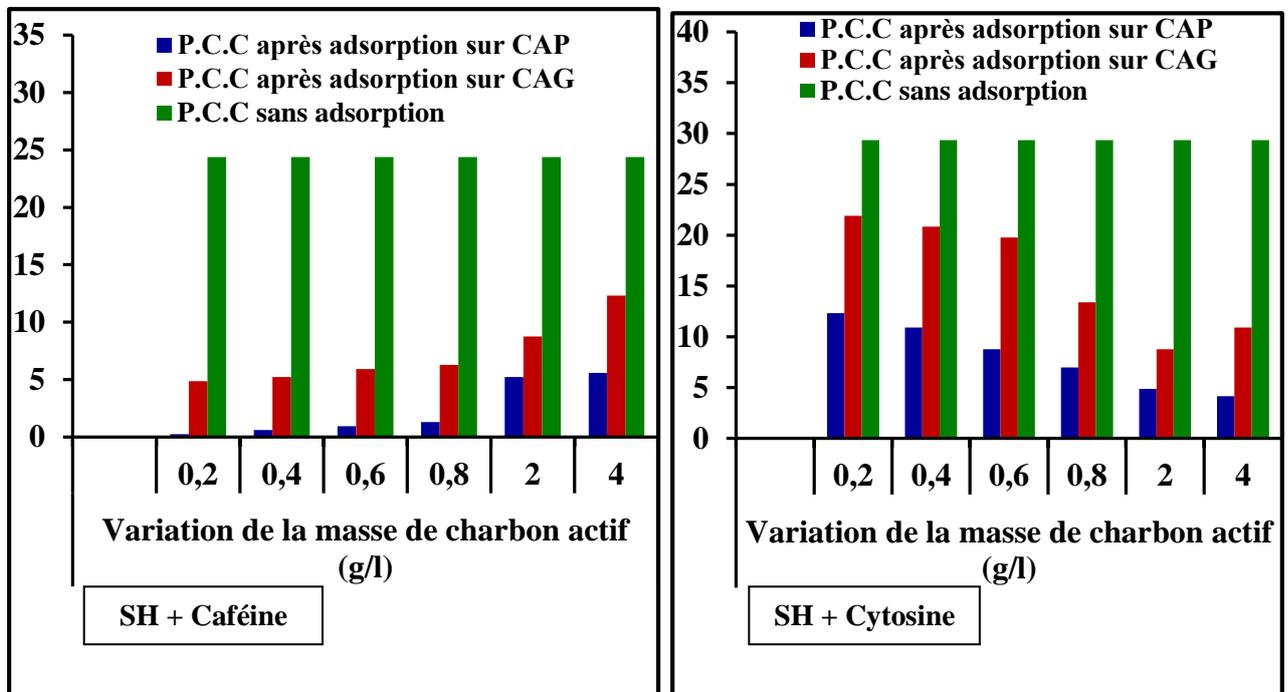


Figure 6: Effet de la variation de la masse du charbon actif sur les potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine en eau de forage. Chlore introduit = 40 mg/l, [Caf]= 5 mg/l, [Cyt]= 5 mg/l, [SH]= 10 mg/l, Temps = 24 heures