

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Génie civil et hydraulique  
Ref : .....



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

Thèse présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de  
**Doctorat LMD en : Hydraulique**

**Spécialité (Option) : Hydraulique urbaine**

**Intitulé**

**Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif**

Présentée par :

**Hamzaoui Sara**

Soutenue publiquement le 19 Janvier 2017

**Devant le jury composé de :**

<b>Pr. ACHOUR Samia</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>	<b>Université de Biskra</b>
<b>Pr. GUERGAZI Saâdia</b>	<b>Professeur</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>Université de Biskra</b>
<b>Pr. YUCEF Leila</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université de Biskra</b>
<b>Pr. BOUDOUKHA Abderrahmane</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université de Batna</b>
<b>Dr. LAKEHAL Moussa</b>	<b>Maitre de Conférences 'A'</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université d'Annaba</b>

# Remerciements

---

## Remerciements

Nous remercions en premier lieu dieu de nous avoir donné la force et la patience de terminer ce travail. Ce mémoire n'aurait pas pu voir le jour sans l'aide de nombreuses personnes que je tiens à remercier chaleureusement.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon encadreur mademoiselle le professeur **Guergazi Saadia** de son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, sa patience sa gentillesse son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui m'ont amené à réaliser ce travail.

Mes sincères remerciements vont à Madame **Achour Samia**, Professeur à l'Université de Biskra, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de ce mémoire. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail.

Je voudrais aussi remercier Monsieur **Boudoukha Abderrahmane**, Professeur à l'Université de Batna et Monsieur **Lakehal Moussa**, Maître de conférences A à l'Université d'Annaba pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

J'exprime également ma gratitude à Madame **Youcef Leila** pour ses connaissances, pour ses conseils judicieux et surtout ses encouragements et pour sa présence en tant qu'examinatrice.

Mes remerciements vont aussi à mon collègue Oussama Kheliel pour leur encouragement, ainsi que pour leur nombreux et précieux conseil.

Je voudrais aussi remercier Monsieur Debabache Djamel, pour son aide précieuse.

Je remercie sincèrement la petite famille du laboratoire qualité et traitement des eaux (LARHYSS) qui m'a accueilli et intégré pendant toute la durée de ma thèse. Achour Samia, Achour Bachir, Youcef Leila et Guergazi Saadia ont tous contribué à leur manière à cette thèse. Que dire sinon leur témoigner toute ma gratitude pour tout le bonheur qu'ils m'ont apporté. Merci aussi pour la bonne humeur que vous avez assurée tout au long de ses années.

Nous souhaitons associer à ces remerciements le responsable de département de génie civil et d'hydraulique monsieur Bouziane Toufik

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes parents qui ont joué évidemment un très grand rôle dans cette thèse en me donnant un environnement idéal dans mon enfance et en m'enseignant les valeurs d'humilité et d'honnêteté avec lesquels j'ai essayé d'aborder mon travail scientifique. Leur soutien moral et matériel m'a été indispensable tout au long de ces années. J'espère que ce travail leurs témoigne toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards.

*A mon père*  
*A ma très chère mère*

*A mes frères et sœurs*

*A Tamime et Talia*

*A Mimi*

*A la mémoire de bacha Malika*

*A toute ma famille*

*A tous mes amis réels et sur facebook*

*A tous ceux qui me sont chers*

*A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour*

## **Résumé :**

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. Les procédés utilisant l'adsorption constituent souvent une technique de choix, complémentaire à la filière de base, parce que l'adsorption s'avère efficace dans la rétention et l'élimination des composés organiques et minéraux solubles d'une eau sans être modifiés.

Dans ce contexte, les travaux qui font l'objet de cette thèse porte sur l'évaluation et l'optimisation des rendements d'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de minéralisation variable. Différents paramètres réactionnels ont été également considérés, tels que, la variation du temps de contact, pH, teneur initial en tyrosine et histidine, ainsi que l'effet de la variation de la masse de l'adsorbant. Des modèles gouvernant le phénomène d'adsorption ont été également considérés.

Les résultats que nous avons obtenus ont bien montré que l'introduction des substances humiques sur l'adsorption de la tyrosine et de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains met en évidence une interaction de nature compétitive entre Tyrosine/Substances Humiques et Histidine/Substances Humiques. Ce phénomène conduit une inhibition de l'adsorption de la tyrosine et de l'histidine. Ceci pourrait provenir d'une compétition de l'adsorption entre la tyrosine, l'histidine et les substances humiques, pour des sites identiques à la surface du charbon et de l'encombrement moléculaire résultant de la présence des substances humiques.

Par application des modèles de la cinétique de Lagergren, pseudo premier ordre et pseudo-second ordre, nos résultats ont montré que l'équation de Lagergren pseudo-premier ordre n'est pas applicable dans notre cas. Mais l'équation de deuxième ordre a montré que le modèle de Lagergren est applicable pour nos résultats expérimentaux. Donc, nous pouvons dire que la minéralisation a affectée le phénomène d'adsorption soit globalement soit par le biais des éléments minéraux en présence.

En fin, notre travail permet de préciser les phénomènes d'adsorption pouvant intervenir entre divers micropolluants susceptibles de s'adsorber simultanément sur charbon actif lors du traitement des eaux naturelles.

**Mots Clé :** Substances humiques, histidine, tyrosine, adsorption, charbon actif en poudre, charbon actif en grains, minéralisation

## **Abstract:**

Our study was part of the overall framework of the search for improved treatment of water intended for human consumption and particularly that of the surface water.

The processes using adsorption often a preferred technique, complementary to the base processes, because adsorption is effective in the retention and removal of soluble organic and inorganic compounds of water without being modified.

In this context, the works that are the subject of This thesis is about the evaluation and optimization of removal efficiencies of tyrosine and histidine in the presence of humic substances on powdered activated carbon and granular in the medium of the variable mineralization. Different reaction parameters were also considered, such as the variation of the contact time, pH, initial tyrosine and histidine as well as the effect of the variation of the mass of the adsorbent. Models governing the adsorption were also considered.

The results we obtained have shown that the introduction of humic substances on the adsorption of tyrosine and histidine on powdered activated carbon and granular highlights a competitive nature of interaction between Tyrosine / Humic Substances and histidine / Humic Substances. This phenomenon leads an inhibition of the adsorption of tyrosine and histidine. This could come from a competition between adsorption tyrosine, histidine and humic substances, for identical sites to the coal surface and molecular crowding resulting from the presence of humic substances. By applying models of the kinetics of Lagergren pseudo first order and pseudo-second order, our results showed that the equation of Lagergren pseudo first order is not applicable in our case. But the second-order equation has shown that the model of Lagergren is applicable to our experimental results. So we can say that the mineralization of the medium affected the adsorption either globally or through mineral elements present.

In the end, our work allows clarify the adsorption phenomena that can occur between various micro susceptible to adsorb simultaneously on activated carbon when treating natural waters.

**Key Words:** humic substances, histidine, tyrosine, adsorption, powdered activated carbon, granular activated carbon, mineralization

#### ملخص :

دراستنا جزء من الإطار العام للبحث عن تحسين معالجة المياه المخصصة للشرب وخاصة المياه السطحية. طريقة الامتزاز في غالب الأحيان هي التقنية المختارة لأنها فعالة في القضاء على المركبات العضوية والمعدنية الذائبة في المياه دون أن تغير من خصائصها.

في هذا السياق ، الأعمال التي تشكل موضوع هذه الأطروحة تركز على التقييم والاستغلال الأمثل لمردودية إزالة الاحمضين الامنيين التيروسين و الاستيدين في وجود المواد الدبالية بإضافة الكربون المنشط المحبب ومسحوق الكربون المنشط في أوساط مختلفة التمعدن. تم رصد العديد من عوامل التفاعل ، مثل زمن التفاعل ، الأس الهيدروجيني (pH) للوسط عامل التركيز الأولي للتيروزين والاستيدين بالإضافة الى تأثير الكتلة الممتزة للكربون المنشط. ودرسنا نماذج اخرى تتحكم في ظاهرة الامتزاز.

وقد أظهرت النتائج أن إدخال المواد الدبالية على امتزاز التيروسين و الاستيدين بإضافة مسحوق او حبيبات الكربون المنشط ، وسلطنا الضوء على الطبيعة التنافسية للتفاعل بين التيروسين / المواد الدبالية و الاستيدين / المواد الدبالية . وهذا يؤدي إلى تثبيط امتزاز التيروسين و الاستيدين . و يمكن أن ينجم عنه منافسة امتزاز بين التيروسين ، الاستيدين و المواد الدبالية في مواقع مماثلة على سطح الفحم و معظم الجزيئات الناتجة عن وجود مواد الدبالية.

بتطبيق نماذج Lagergren (لاجيرجين) من أجل المعادلة من الدرجة الأولى والثانية ، أظهرت نتائجنا أن المعادلة من الدرجة الأولى غير قابلة للتطبيق في حالتنا . لكن المعادلة من الدرجة الثانية أظهرت أن نموذج Lagergren ينطبق على النتائج التجريبية لدينا . لذا يمكننا القول أن التمعدن قد أثر على الامتزاز الكلي أو من خلال العناصر المعدنية الحالية. في النهاية ، عملنا يساعد على توضيح ظاهرة الامتزاز التي يمكن أن تحدث بين مختلف الجزيئات الملوثة الدقيقة , المرجح أن تمتص الكربون المنشط في وقت واحد عند معالجة المياه الطبيعية .

**الكلمات المفتاحية:** المواد الدبالية ، الاستيدين ، التيروسين ، الامتزاز ، مسحوق الكربون المنشط ، حبيبات الكربون المنشط ، تمعدن .

# SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## *Première partie : Partie bibliographique*

### **Chapitre I: Généralités sur les acides aminés et les substances humiques**

I.1. Introduction .....	6
I.2. Origine de la pollution organique azotée des eaux de surface .....	6
I.3. Les principales catégories de matières organiques azotées naturelles.....	7
I.3.1.Substances organiques azoté non humiques.....	7
I.3.1.1. Les acides aminés dans les eaux.....	8
I.3.1.2. Propriétés physico chimiques des acides aminés.....	8
I.3.1.2.1. Propriétés chimiques des acides aminés.....	8
I.3.1.2.2. Propriétés physiques des acides aminés.....	12
I.3.1.2.3. Equilibres acido-basiques.....	13
I.3.1.3. Classification des acides aminés (suivant la nature des chaines latérales).....	13
I.3.1.4. Les 20 acides aminés : rôles et intérêts.....	15
I.3.1.5. Les acides aminés dans les eaux naturelles.....	17
I.3.1.6. Description des acides aminés à tester.....	18
I.3.1.6.1.Tyrosine.....	18
I.3.1.6.1.1. Généralités sur la tyrosine.....	18
I.3.1.6.1.2. Propriétés physico chimique de la tyrosine.....	19
I.3.1.6.2. Histidine.....	20
I.3.1.6.2.1. Généralités sur l’Histidine.....	20
I.3.1. 6.2.2. Propriétés de l’histidine .....	20
I.3.2. Substances humiques .....	22
I.3.2.1. Formation des substances humiques.....	23
I.3.3.2. Propriétés physico-chimiques des substances humiques.....	25
I.3.3.3. Incidence des substances humiques sur la qualité des eaux, sol et la santé humaine.....	27
I.3.3.3.1. Incidence des substances humiques sur l’eau et le sol.....	27
I.3.3.3.2. Incidence des substances humiques sur la santé humaine.....	28
I.3.3.4. Les substances humiques dans les eaux de surface algériennes.....	28

I.4 Différents procédés d'élimination de la pollution organique azotée .....	29
I.4.1. Procédé de la coagulation- floculation.....	30
A) Pour les substances Humiques .....	31
B) Acides aminés.....	32
I.8. Conclusion.....	33

## **Chapitre II : synthèse bibliographique sur l'adsorption des acides aminés et des substances humiques**

II.1. Introduction.....	34
II.2. Définition.....	34
II.2.1. Adsorption physique.....	35
II.2.2. Adsorption chimique.....	36
II.3. Nature du mode d'adsorption.....	36
II.3.1. Mécanisme d'adsorption.....	37
II.3.2. Cinétique d'adsorption.....	38
II.3.2.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergren.....	38
II.3.2.2. Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre.....	39
II.3.2.3. Modèle basé sur la diffusion moléculaire (intra particule).....	39
II.3.3. Principaux facteurs influençant l'adsorption sur charbon actif.....	40
II.4. Isothermes d'adsorption.....	40
<i>Modèle de Langmuir.....</i>	42
<i>Modèle empirique de Freundlich.....</i>	42
II.5. Charbons actifs .....	44
II.5.1. Généralités.....	44
II.5.2. Les différentes formes du charbon actif .....	44
II.6. Applications du charbon actif dans le domaine de traitement des eaux potable.....	47
II.6.1. Travaux réalisés sur l'adsorption des composés organiques azotés non humiques sur charbon actif.....	48
II.6.2. Travaux réalisés sur l'adsorption des substances humiques sur charbon actif.....	52
II.7. Conclusion.....	56

### *Deuxième partie : Partie expérimentale*

#### **Chapitre I: Procédure expérimentale**

I.1. Introduction.....	58
------------------------	----

I.2.Caractéristiques des réactifs et des matériaux adsorbants utilisés.....	58
I.2.2. Caractéristiques des acides aminés utilisés.....	58
I.2.2.1.Tyrosine.....	58
I.2.2.2. Histidine.....	59
I.2.2. Caractéristiques des substances humiques.....	59
I.2.3. Préparations des solutions.....	60
I.2.4. Caractéristiques des milieux de dilution.....	60
1. Eau distillée.....	60
2. Eaux minéralisées.....	60
I.2.5.Caractéristiques des adsorbants utilisés.....	60
1. Charbon actif en grains.....	60
2. Charbon actif en poudre .....	61
I.3. Méthodes de dosage.....	61
I.3.1. Dosage de la tyrosine et de l’histidine en présence des substances humiques.....	61
I.3.2. Dosage des paramètres physico-chimique.....	61
1. Température.....	63
2. Ph.....	63
3. Conductivité.....	63
4. Dureté totale (TH).....	63
5. Dureté calcique (TAC).....	63
6. Dosage du calcium et du Magnésium .....	63
7. Dosage des chlorures et des sulfates .....	64
8. Dosage du sodium et du potassium.....	64
9. Dosage des nitrates et des nitrites .....	65
I.4. Description des essais d’adsorption.....	65
I.5.1. Paramètres physico chimiques.....	66
I.5.1.1. Paramètres physiques.....	66
1. Température.....	66
2. Potentiel d’hydrogène (pH).....	67
3. Conductivité électrique.....	68
I.5.1.2. Paramètres chimiques.....	69
1. Dureté totale (TH) et dureté calcique (TAC).....	69

2. Chlorures et Sulfate .....	70
3. Sodium et Potassium.....	71
4 .Nitrites et nitrates.....	72
I.5.2. Faciès chimique des eaux testées.....	73
I.5. Conclusion.....	75

## **Chapitre II : Effet de la minéralisation sur l'élimination de la matière organique azotée par adsorption sur charbon actif**

II .1. Introduction .....	76
II.2. Effet du temps de contact sur l'élimination des composés organiques azotés testés .....	76
II.3. Etude de la cinétique.....	82
II .3.1.Modèle basé sur la diffusion moléculaire.....	83
II.3.2. Modèles basés sur la composition du milieu.....	87
II.3.2.1. Modèle du cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption des substances humiques en présence séparément des composés organiques azotés.....	87
II.3.2.2. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre d'adsorption des substances en présence séparément des composés organiques azotés.....	92
II.4. Effet du pH sur l'adsorption des composés organiques testés dans des milieux de minéralisation variable.....	97
II.5. Effet de la variation de la masse du charbon actif sur l'adsorption des composés organiques testés dans des milieux de minéralisation variable.....	99
II.6. Effet de la variation de la teneur initiale de la matière organique testée.....	102
II .7. Conclusion.....	104

## **Chapitre III : Adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence séparément des substances humiques dans différents milieux de dilutions**

III.1. Introduction.....	106
III.2.Résultats et discussion.....	106
III.2.1. Cinétique des essais d'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présences des substances humiques dans différents milieux de dilutions.....	106
III.2.2. Etude de la cinétique.....	112

III.2.2.1. Modèle basé sur la diffusion moléculaire.....	112
II.2.2.2. Modèles basés sur la composition du milieu.....	116
II.2.2.2.1 Modèle du cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence séparément des substances humiques.....	116
II.2.2.2.2 Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre d'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence séparément des substances humiques.....	119
III. 2.2. Effet du pH sur l'adsorption de la tyrosine et de l'histidine sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable.....	123
II.2.3. Effet de la variation de la masse d'adsorbant sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.....	126
II.2.4. Effet de la variation de la teneur initiale de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable.....	129
III.5. Détermination des isothermes d'adsorption.....	131
Loi de Freundlich .....	131
Loi de Langmuir.....	131
II.3. Conclusion.....	141
Conclusion Générale.....	143
Références Bibliographiques.....	149

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Structure générale d'un $\alpha$ -acide aminé.....	8
<b>Figure 2</b> : Structure de la proline.....	9
<b>Figure 3</b> : Structure des acides L- $\alpha$ -aminés. A gauche, forme neutre, à droite, forme Zwitterioniqu.....	10
<b>Figure 4</b> : Spectres absorption des $\alpha$ -acides aminés aromatiques.....	12
<b>Figure 5</b> : Equilibres acido-basiques d'un acide aminé.....	13
<b>Figure 6</b> : Structure et nomination avec des codes des acides aminés.....	14
<b>Figure 7</b> : Pont disulfure.....	15
<b>Figure 8</b> : Structure chimique de la tyrosine.....	18
<b>Figure 9</b> : Synthèse des catécholamines.....	19
<b>Figure 10</b> : Structure chimique de l'histidine.....	21
<b>Figure 11</b> : Mécanismes de formation des substances humiques du sol d'après.....	23
<b>Figure 12</b> : Modèle structural des acides fulviques d'après.....	24
<b>Figure 13</b> : Structure des substances humiques.....	26
<b>Figure 14</b> : phénomène d'adsorption.....	35
<b>Figure 15</b> : Phénomène et étape de transfert de soluté vers le charbon actif.....	37
<b>Figure 16</b> : Les quatre types d'isothermes .....	41
<b>Figure 17</b> : Photographie des différents types de charbon actif.....	45
<b>Figure 18</b> : Courbe d'étalonnage de la tyrosine en eau distillée .....	62
<b>Figure 19</b> : Courbe d'étalonnage de la tyrosine en eau de forage.....	62
<b>Figure 20</b> : Courbe d'étalonnage de l'histidine en eau distillée.....	62
<b>Figure 21</b> : Courbe d'étalonnage du Sodium .....	64
<b>Figure 22</b> : Courbe d'étalonnage du potassium .....	65
<b>Figure 23</b> : Température des eaux testées. ....	67
<b>Figure 24</b> : pH des eaux testées .....	67

<b>Figure 25 :</b> Conductivité des eaux testées .....	68
<b>Figure26 :</b> TH et TAC des eaux testées .....	69
<b>Figure 27 :</b> Chlorures et Sulfate des eaux testées .....	71
<b>Figure 28 :</b> Sodium et Potassium des eaux testées .....	72
<b>Figure 29 :</b> Nitrates et Nitrites des eaux testées .....	73
<b>Figure 30:</b> Projection sur le diagramme de Piper des résultats des eaux testées .....	74
<b>Figure 31 :</b> Effet du temps d'agitation sur la rétention de l'histidine de la tyrosine et les substances humiques sur charbon actif en poudre dans des milieux de minéralisation variables. [His]= [Tyr] =5mg/l ;[SH]=10mg/l ;[CAP]=1g,pH=7±0,1.....	78
<b>Figure 32 :</b> Effet du temps d'agitation sur la rétention de l'histidine de la tyrosine et les substances humiques sur charbon actif en grains dans des milieux de minéralisation variables. [His]= [Tyr] =5mg/l ; [SH] = 10 mg/l ; [CAP]= 1g, pH=7± 0,1.....	79
<b>Figure 33:</b> Modèle cinétique de la couche diffuse de l'histidine.....	84
<b>Figure 34:</b> Modèle cinétique de la couche diffuse de la tyrosine.....	85
<b>Figure 35:</b> Modèle cinétique de la couche diffuse des substances humiques.....	85
<b>Figure 36:</b> Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre de l'Histidine dans des milieux de minéralisation variable.....	88
<b>Figure 37:</b> Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre de la tyrosine dans des milieux de minéralisation variable.....	89
<b>Figure 38:</b> Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.....	90
<b>Figure 39:</b> Modèle de la cinétique selon le pseudo-Deuxième ordre de l'Histidine dans des milieux de minéralisation variable.....	93
<b>Figure 40:</b> Modèle de la cinétique selon le pseudo-Deuxième ordre de la Tyrosine dans des milieux de minéralisation variable.....	94
<b>Figure 41:</b> Modèle de la cinétique selon le pseudo-Deuxième ordre des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.....	95
<b>Figure 42 :</b> Effet du pH sur les rendements d'élimination de la tyrosine sur charbon actif en poudre dans des milieux de minéralisation variable. [His]=5mg/l; [CAP] = [CAG]=1g.....	97
<b>Figure 43 :</b> Effet du pH sur les rendements d'élimination de l'histidine sur charbon actif en poudre	

dans des milieux de minéralisation variable. [Tyr]=5mg/l; [CAP]=[CAG]=1g.....	98
<b>Figure 44 :</b> Effet du pH sur les rendements d'élimination des substances humiques sur charbon actif en poudre dans des milieux de minéralisation variable. [SH]=10mg/l; [CAP]= [CAG]=1g.....	98
<b>Figure 45:</b> Effet de la Variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination du de la tyrosine. [Tyr] = 5 mg/l, pH = 7± 0,1.....	100
<b>Figure 46:</b> Effet de la Variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination du de l'histidine. [His] = 5 mg/l, pH = 7± 0,1.....	100
<b>Figure 47:</b> Effet de la Variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination des substances humiques. [HS] = 10 mg/l, pH = 7± 0,1.....	100
<b>Figure 48:</b> Effet de la Variation de la teneur initiale de la tyrosine sur l'élimination de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grains. [CAP] = [CAP] = 1g; pH = 7± 0,1.....	102
<b>Figure 49:</b> Effet de la Variation de la teneur initiale de l'histidine tyrosine sur l'élimination de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains. [CAP] = [CAP]= 1g ; pH = 7± 0,1.....	103
<b>Figure 50:</b> Effet de la Variation de la teneur initiale des substances humiques sur l'élimination des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains. [CAP] = [CAP]= 1g; pH = 7± 0,1.....	103
<b>Figure 51:</b> Cinétiques d'adsorption de la tyrosine en présence des substances humiques [SH] = 10 mg/L; [Tyr] = 5 mg/L; [CAP, CAG] =1g.....	107
<b>Figure 52:</b> Cinétiques d'adsorption de l'histidine en présence des substances humiques [SH] = 10 mg/L; [His] = 5 mg/L; [CAP, CAG] =1g.....	107
<b>Figure 53:</b> Modèle cinétique de la couche diffuse de la tyrosine en présence des substances humiques.....	113
<b>Figure 54:</b> Modèle cinétique de la couche diffuse de l'histidine en présence des substances humiques.	114

<b>Figure 55:</b> Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre de la tyrosine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.....	117
<b>Figure 56:</b> Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre de l’histidine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.....	118
<b>Figure 57:</b> Modèle de la cinétique selon le pseudo-deuxième ordre de la tyrosine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.....	120
<b>Figure 58:</b> Modèle de la cinétique selon le pseudo-deuxième ordre de l’histidine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.....	121
<b>Figure 59:</b> Effet du pH sur les rendements d’élimination de la l’histidine en présence des substances humiques sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable. [SH]=10mg/l; [CAP]=[CAG]=1g ;[His]=5mg/l.....	124
<b>Figure 60:</b> Effet du pH sur les rendements d’élimination de la tyrosine en présence des substances humiques sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable. [SH]=10mg/l ; [CAP] = [CAG]=1g ;[Tyr]=5mg/l.....	124
<b>Figure 61 :</b> Effet de la variation de la masse sur les rendements d’élimination de l’histidine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable. [SH]=10mg/l ;[Tyr]=5mg/l.....	126
<b>Figure 62 :</b> Effet de la variation de la masse sur les rendements d’élimination de la tyrsine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable[SH]=10mg/l ;[His]=5mg/l.....	127
<b>Figure 63 :</b> Effet de la variation de la dose de la tyrosine en présence des substances humiques sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable. [SH]=10mg/l; [CAP]= [CAG]=1g.....	129
<b>Figure 64:</b> Effet de la variation de la dose de l’histidine en présence des substances humiques sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable. [SH]=10mg/l; [CAP]= [CAG]=1g.....	129

<b>Figure 65</b> : Isothermes de Langmuir et de Freundlich pour la tyrosine en présence de substance humique sur charbon actif en poudre .....	133
<b>Figure 66</b> : Isothermes de Langmuir et de Freundlich pour la tyrosine en présence de substance humique sur charbon actif en grains.....	134
<b>Figure 67</b> : Isothermes de Langmuir et de Freundlich de l'histidine en présence de substance humique sur charbon actif en poudre.....	135
<b>Figure 68</b> : Isothermes de Langmuir et de Freundlich de l'histidine en présence de substance humique sur charbon actif en grains.....	136

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Tableau de Cohn .....	11
<b>Tableau 2</b> : Les valeurs de pKa ( $\alpha$ -carboxyl), pKb ( $\alpha$ -amino), pKr (chaîne latérale) pour les différents acides aminés.....	11
<b>Tableau 3</b> : Groupes d'acides aminés et leurs fonctions.....	16
<b>Tableau 4</b> : Propriétés de l'histidine.....	21
<b>Tableau 5</b> : Substances humiques dans les eaux de surface algériennes.....	25
<b>Tableau 6</b> : Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs.....	43
<b>Tableau 7</b> : Répartition des pores d'un adsorbant .....	45
<b>Tableau 8</b> : Principales caractéristiques du charbon activé.....	46
<b>Tableau 9</b> : Les avantages et les inconvénients du CAP.....	46
<b>Tableau 10</b> : Caractéristiques de la tyrosine étudié.....	58
<b>Tableau 11</b> : Caractéristiques de L'histidine.....	59
<b>Tableau 12</b> : Caractéristiques des substances humiques étudiées.....	59
<b>Tableau 13</b> : Résultat de l'étalonnage de la tyrosine (Tyr) en eau distillée.....	61
<b>Tableau 14</b> : Résultat de l'étalonnage de la tyrosine (Tyr) en eau de Forage.....	62
<b>Tableau 15</b> : Résultat de l'étalonnage de l'Histidine (His) en eau de robinet.....	62
<b>Tableau 16</b> : Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du sodium .....	64
<b>Tableau 17</b> : Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du potassium .....	65
<b>Tableau 18</b> : Estimation du TH par la conductivité.....	69
<b>Tableau 19</b> : Rendements maxima d'élimination des substances humiques, de la tyrosine et l'histidine et le temps d'équilibre sur charbon actif en poudre dans les différents milieux de minéralisation variable [SH] = 10mg/l; [Ty] = [His] 5mg/l ; [CAP]= 1g, pH = 7± 0,1.....	80
<b>Tableau 20</b> : Rendements maxima d'élimination des substances humiques, de la tyrosine et l'histidine et le temps d'équilibre sur charbon actif en grains dans les différents milieux de minéralisation variable [SH] = 10mg/l; [Ty] = [His] 5mg/l ;[CAG] = 1g, pH = 7± 0,1.....	80
<b>Tableau 21</b> : Constantes de vitesse K' et coefficients de corrélation R% au cours de l'adsorption des composés organiques testés sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable....	86

<b>Tableau 22:</b> Les constantes de la cinétique selon le premier ordre.....	91
<b>Tableau 23:</b> Les constantes de la cinétique selon le pseudo deuxième ordre.....	96
<b>Tableau 24:</b> Rendements maxima et temps d'équilibre d'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence séparément des substances humiques dans différents milieux de dilution [SH] = 10mg/L; [Ty] = [His] = 5 mg/L; [CAP] = [CAG] = 1g/L; pH = 7± 0.1.....	108
<b>Tableau 25 :</b> Rendements maxima d'élimination de la tyrosine et l'histidine sans présence des substances humiques et le temps d'équilibre sur charbon actif en poudre dans les différents milieux de minéralisation variable [SH] = 10mg/l; [Ty] = [His] 5mg/l ; [CAP] = [CAG] = 1g. pH =7± 0.1.....	109
<b>Tableau 26 :</b> Comparaison du temps d'équilibre de la tyrosine et l'histidine en présence des substances humiques avec le temps d'équilibre de la tyrosine et de l'histidine sans présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.....	111
<b>Tableau 27 :</b> Comparaison du temps d'équilibre de la tyrosine et l'histidine en présence des substances humiques avec le temps d'équilibre substances humiques seules dans des milieux de minéralisation variable.....	111
<b>Tableau 28:</b> Constantes de vitesse $K_{int}$ et coefficients de corrélation R% au cours de l'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable.....	115
<b>Tableau 29:</b> Les constantes de la cinétique selon le pseudo-premier ordre de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.....	119
<b>Tableau 30:</b> Les constantes de la cinétique selon le pseudo-deuxième ordre de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.....	122
<b>Tableau 31:</b> Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de la tyrosine et de l'histidine en présence de substances humiques dans les différents milieux de dilution.....	137
<b>Tableau 32:</b> Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de l'histidine en présence de substances humiques dans les différents milieux de dilution.....	137
<b>Tableau 33:</b> Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de la tyrosine sans présence de substances humiques dans les différents milieux de dilution.....	139
<b>Tableau 34:</b> Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de l'histidine sans présence de substances humiques dans les différents milieux de dilution.....	139

## Liste des acronymes scientifiques

<b>UV</b>	UltraViolet
<b>ADN</b>	Acide désoxyribonucléique
<b>AH</b>	Acides Humiques
<b>His</b>	Histidine
<b>CAG</b>	Charbon actif en grain
<b>AF</b>	Acides Fulviques
<b>CAP</b>	Charbon actif en poudre
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	carbonate de calcium
<b>Tyr</b>	Tyrosine
<b>Phé</b>	phénylalanine
<b>COD</b>	Carbone organique dissous
<b>R%</b>	coefficient de corrélation
<b>DSS</b>	Dodecylsulfate de Sodium
<b>EDTA</b>	Acide Ethylène Diamine Tétra Acétique
<b>HCl</b>	Acide chlorhydrique
<b>LARHYSS</b>	Laboratoire de recherche en hydraulique de surface et souterraine.
<b>MO</b>	Matière organique
<b>NaCl</b>	sels de sodium
<b>NaOH</b>	Soude (hydroxyde de sodium)
<b>OMS</b>	Organisation Mondiale de la Santé (OMS),
<b>pHi</b>	pH isoélectrique
<b>R%</b>	Rendement en pourcent
<b>SH</b>	Substances Humiques
<b>TH</b>	Dureté totale / Titre Hydrotimétrique
<b>TAC</b>	Dureté calcique / titre alcalimétrique complet
<b>pKa</b>	Constante d'acidité
<b>pKb</b>	Constante de basicité
<b>pKr</b>	
<b>UAC</b>	Codons d'un acide aminé aromatique polaire (la tyrosine)
<b>UAU</b>	Codons d'un acide aminé aromatique polaire (la tyrosine)
<b>ARN</b>	Acide ribonucléique
<b>T</b>	Noir Eriochrome
<b>TNM</b>	Tétranitrométhane
<b>ONOOH</b>	l'acide peroxy-nitreux
<b>MOD</b>	matière organique dissoute

<b>MON</b>	matière organique naturelle
<b>Al<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	Sulfate d'aluminium
<b>THM</b>	Trihalométhanes
<b>Q</b>	quantité adsorbée
<b>AgNO<sub>3</sub></b>	nitrate d'argent
<b>KCrO<sub>4</sub></b>	chromate de potassium
<b>KCl</b>	sels de potassium
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	nitrates
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	nitrites
<b>pH</b>	potentiel hydrogène
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	Sels de calcium
<b>Cl<sup>-</sup></b>	ions chlorures
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	ions sulfates
<b>H<sub>2</sub>S</b>	hydrogène sulfure
<b>K'</b>	coefficient de vitesse de diffusion

*Introduction générale*

---

THESE DE DOCTORAT

## Introduction générale

---

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre. Donc, la pollution des eaux est une dégradation d'un milieu naturel par des substances chimiques et des déchets industriels ou naturels. Plusieurs chercheurs et experts ont proposé des définitions à ce phénomène de pollution. Parmi ces définitions nous retiendrons celle qui a été donnée par l'Association française de normalisation (AFNOR, 1999) et du comité scientifique officiel de la Maison Blanche pour la protection de l'environnement (1965).

*L'AFNOR (1999) définit le terme polluant comme « un altéragène biologique, physique ou chimique, qui au-delà d'un certain seuil, et parfois dans certaines conditions, développe des impacts négatifs sur tout ou partie d'un écosystème ou de l'Environnement en général». Tandis que, le Comité Scientifique (1965) exprime que : « La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, à travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou à travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature», (Oubagha, 2011).*

Donc, qu'elle soit de nature atmosphérique, terrestre ou aquatique, la pollution présente une menace sérieuse pour tous les organismes vivants, allant du plus simple des microorganismes jusqu'à l'homme. En effet, la pollution des eaux superficielles est une thématique qui attise la curiosité de nombreux acteurs scientifiques et non-scientifiques, car elle touche à un élément vital : l'Eau. Source de vie et parfois de conflit, l'eau est un bien rare qui mérite d'être protégé et notamment sur ce point précis qu'est la pollution (Seira, 2013).

Le profil des matières polluantes retrouvées dans l'eau de surface n'est pas unique. Parmi ces polluants, on peut identifier la présence de matières en grande quantité (> mg/L) soit de 40 à 60% du carbone organique dissous tels que les substances humiques, puis d'autres matières présentes en quantité plus modeste ( $\mu\text{g/L}$  et moins) soit de 1 à 3 % du carbone organique dissous (Hureiki, 1996; Achour, 2001). Dans cette dernière catégorie de polluants qu'on

## Introduction générale

---

appelle micropolluants, on peut notamment identifier les acides aminés qui se trouve dans l'eau sous deux formes libres ou combinés.

Il est important de signaler que les substances humiques (SH) sont les constituants majeurs de la matière organique. Elles sont présentes dans tous les écosystèmes, sous forme de macromolécules carbonées complexes provenant de la dégradation et de la transformation de la matière organique. Elles présentent de nombreux effets sur l'environnement au niveau du sol, des plantes ou des microorganismes. Elles sont décrites comme des molécules stimulantes. Elles ont une influence favorable sur la structure du sol, sur la croissance et sur le développement des plantes (*Calvet, 2003a ; Croué et al, 2000*).

En raison de leurs propriétés, les substances humiques ont fait l'objet de nombreuses études développées autour de deux axes de recherche principaux. L'étude de la nature chimique et de la structure des molécules humiques constitue un premier axe fondamental pour comprendre leurs propriétés physiques, chimiques et agronomiques. Un second axe d'étude traite les modes d'action des matières humiques sur les organismes et l'environnement (*Eyheraguibel, 2004*).

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, acides aminés, bases azotées pesticides...), participent également à la corrosion du système de distribution et au colmatage des résines et des membranes (*Mantoura et al, 1978*).

En Algérie, le matériel humique représente souvent une part non négligeable de la charge organique totale des eaux superficielles, notamment dans le cas des eaux de barrage, soit 60 à 90% du carbone organique total (*Achour, 2001 ; Guergazi et al, 2014*).

Parallèlement aux substances humiques, la deuxième catégorie précitée de la pollution organique des eaux est les acides aminés. Les acides aminés sont des groupements organiques renfermant au moins un groupe d'amines (-NH<sub>2</sub>) et un groupe carboxylique (COOH). Vingt acides aminés formant les protéines sont ancrés dans notre génome ; c'est la raison pour laquelle on les appelle des protéinogènes. En outre, il existe environ 250 acides aminés qui ne sont pas à l'origine des protéines. Ce sont par exemple, ceux qui forment le sucre. Les 20 acides aminés protéinogènes sont aussi connus comme les acides aminés de base. On les distingue en trois groupes différents : les acides aminés essentiels, semi-essentiels et non-essentiels (*Dossier-Berne et al, 1996 ; Hureiki et al, 1994*).

## Introduction générale

---

En effet, la mesure des acides aminés dans les filières de traitement d'eau potable revêt un nouvel intérêt en raison de leur aptitude à la biodégradation. Les acides aminés libres, et les acides aminés combinés après hydrolyse, constituent des substrats rapidement assimilables. Le rendement de croissance des acides aminés libres est plus élevé, par un facteur d'environ 0,8 comparativement à ceux des alcools, des alcanes, des sucres et des acides organiques (*Connolly et al, 1994*). Leur présence à la sortie d'usine, surtout sous la forme d'acides aminés libres, représente donc un potentiel de recroissance élevé même en faibles concentrations, qui pourrait affecter l'évolution de la qualité de l'eau dans le réseau.

Cependant, ces eaux de surface sont vulnérables face aux diverses pollutions et sont souvent de qualité médiocre. Elles peuvent contenir des quantités non négligeables en matières organiques naturelles telles que les substances humiques mais aussi des composés organiques issus de divers rejets polluants ou de pratiques agricoles intensives telles que les composés organiques azotés (acides aminés, pesticides, etc.) (*Achour, 2001*). Toutes ces substances sont généralement fortement réactives vis-à-vis du chlore et leurs teneurs croissantes dans les eaux conduisent à augmenter de plus en plus les doses de chlore nécessaires à la désinfection (*Guergazi et al, 2013a*) et à la formation de sous-produits halogénés potentiellement toxiques pour la santé des consommateurs d'eaux.

Par ailleurs, lors de traitement des eaux de consommation, toutes ces substances ainsi que les résidus provenant des réactifs utilisés pour le traitement doivent être éliminés (*Ayele et al, 1990*). C'est pourquoi, de nombreux travaux (*OMS, 2006 ; Achour et al, 2009; Guergazi et al, 2014*) ont été consacrés ces dernières années à l'étude de, l'élimination des composés précurseurs des THM (substances humiques acides aminées, bases azotées...), par adsorption ou par coagulation – floculation, avant l'étape du pré chloration ou bien l'utilisation d'un autre oxydant à l'étape de la préoxydation tels que, l'ozone ou le permanganate de potassium (*Achour et Guergazi, 2013*). Dans le but est de réduire les effets néfastes des sous-produits chlorés formés.

Dans ce contexte, les travaux qui font l'objet de notre thèse porte sur l'évaluation et l'optimisation des rendements d'élimination des deux acides aminés, à savoir la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de minéralisation variable. Il est important de signaler d'une part que, l'histidine appartienne au groupe des acides aminés dits semi-essentiels. Dans certains cas, ils devront

## Introduction générale

---

être assimilés au travers de l'alimentation et la tyrosine fait partie des dix acides aminés non-essentiels et sont synthétisés par l'organisme lui-même (*Mclean, 2004 ; Hinz et al, 2011*).

D'autre part, des travaux antérieurs ont bien enregistré que ces composés sont consommateurs du chlore et peuvent former des composés organohalogénés de la même manière que les substances humiques (*Ghachem, 2012 ; Guergazi et Achour, 2013*).

Donc, cette optimisation a pour objectif essentiel d'aboutir à des eaux traitées contenant des teneurs en matières organique négligeables ou nulles afin d'éviter la formation des composés organohalogénés et en particulier les trihalométhanes ayant une toxicité chronique (effet mutagènes et cancérogènes) lors de la chloration de ces eaux.

Pour aboutir à notre objectif, le travail que nous allons présenter sera structuré ainsi : Par une introduction générale et deux grandes parties suivis par une conclusion générale.

La première partie sera consistée à présenter une revue bibliographique sur la pollution organique azoté des eaux de surface. Nous allons présenter les différentes catégories de cette pollution, les substances humiques, les acides aminés et en particulier la tyrosine et l'histidine qui présentent l'objectif de notre travail. Nous allons exposer les différentes étapes du traitement, surtout les procédés d'adsorption de la matière organique, ses différents paramètres en particulier les isothermes et les principaux facteurs ayant une influence sur une bonne adsorption. Ainsi que, la mise en œuvre des charbons actifs en poudre et en grains dans la station de traitement et les différents travaux qui ont été réalisés dans ce domaine.

La deuxième partie de notre thèse correspondra à l'étude expérimentale qui permet dans un premier temps, de donner une appréciation sur la qualité physico-chimique des eaux minéralisées testées et cela après la description générale de différentes méthodes et matériels utilisés dans les essais à l'échelle du laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (*LARHYSS*).

Dans un second temps, l'étude sera consacrée à l'évaluation des rendements d'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées sur charbon actif en poudre et en grains. Divers paramètres réactionnels ayant une influence sur les rendements de rétention des composés organiques testés vont être pris en considération tels que :

## Introduction générale

---

- La cinétique d'adsorption de l'histidine et de la tyrosine en présence des substances humiques. Différents modèles de la cinétique vont être étudiés.
- L'effet de la variation de la masse adsorbant.
- Effet de la variation de l'histidine et de la tyrosine en présence d'une dose fixe en substances humiques, ainsi que l'effet de la variation du pH des milieux de dilutions.

En fin, il nous apparut important de vous signaler qu'un chapitre dans cette partie expérimentale sera consacré à l'étude de l'adsorption de la tyrosine, de l'histidine et des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable. Ceci, dans le but est de provenir le phénomène mis en jeu au cours de l'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques et pour mieux interpréter nos résultats expérimentaux.

## Références bibliographique de l'introduction générale

- **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.
  
- **AFNOR : Association française de normalisation (1999)**, Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence: AFNOR.
  
- **Ayele, J. Fabre, B & Mazet, M. (1990)**, Obtention de substances humiques à partir de différentes sources. Extraction au tétrahydrofurane. Environ. Technol., 11, 555-564.
  
- **Calvet, R. (2003a)**, Le Sol. Propriétés et fonctions (tome1). Eds France Agricole, 456 p.
  
- **Connolly, J.P. Coffin, R.B & Landeck, R.L. (1994)**, Modeling carbon Utilization by Bacteria in Natural Water Systems, dans : Modelling the Metabolic and Physiologie and Activities of Microorganisms, HURST C.J., USERA ed., John Wiley and Sons Inc., USA.
  
- **Croué, J.P. Gregory, V. Korshin & Mark Benjamin (2000)**, Characterization of natural organic matter in drinking water. Published by the AWWZ Research Foundation and American Water Works Association.
  
- **Dossier-Berne, F. Merleti, N. Cauchi, B & Legube, B. (1994)**, Évolution des acides aminés et de la matière organique dissoute dans une filière de production d'eau potable: Corrélations avec le carbone organique dissous biodégradable et le potentiel de demande en chlore à long terme. Rev. Sci. Eau / Journal of Water Science. 9, 1, 1996, p. 115-133
  
- **Eyheraguibel, B. (2004)**, Caractérisation des substances humiques biomimétiques - effets sur les végétaux. Thèse de Doctorat Toulouse, France. de l'Institut National Polytechnique De Toulouse

- **Ghecham, F. Z. (2012)**, Chloration de l'histidine et de la caféine dans des milieux de minéralisation variable, Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
  
- **Guergazi, S. Achour, S. (2013)**, Contribution à l'étude de la chloration des acides aminés dans différents milieux de minéralisation variables. Effet des paramètres réactionnels. Journal of Hydrocarbons, Mines and Environmental Research (JHMER), Vol. 4, Issue 1, 22-32.
  
- **Guergazi, S. Yahiaoui, K & Achour, S. (2014)**. Incidence of Adsorption Process on the Reduction of Trihalomethanes Precursory in Algerian Surface Water journal of Advanced Materials Research. DOI.10.4028/www.scientific.net/AMR.Vols 1065-1069, pp. 3065-3070.
  
- **Hinz, M. Stein, A. Neff, R. Weinberg, R & Uncini, T. (2011)**, Treatment of attention deficit hyperactivity disorder with monoamine amino acid precursors and organic cation transporter assay interpretation. *Neuropsychiatr Dis Treat*, vol. 7, p. 31–38.
  
- **Hureïki, L. Gauthier, C. & Prévost, M. (1996)**, Étude de l'évolution des acides aminés totaux dans deux filières de traitement d'eau potable. *Revue Des Sciences De L'eau, Rev. Sci. Eau* 3(1996) 297-318.
  
- **Mantoura, R.F.C., Dikson, A. & Ritey, J.P. (1978)**. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 6, 387-408.
  
- **McLean, A. Rubinsztein, JS. Robbins, TW & Sahakian, BJ. (2004)**, The effects of tyrosine depletion in normal healthy volunteers: implications for unipolar depression. », *Psychopharmacology*, vol. 171, n° 3, p. 286-97
  
- **OMS(2006)** : Organisation mondiale de la santé, Norme d'eau potable selon l'organisation mondiale de la santé.

- **Oubagha, N. (2011)**, De contamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques. Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 151p.
  
- **Seira, J. (2013)**, Rôle de la sorption et de la biodégradation dans l'élimination de micropolluants par des procédés d'épuration biologique : application aux molécules anticancéreuses traitées par bioréacteur à membrane. Thèse de Doctorat Toulouse, France.

*Première partie : Partie bibliographique*

---

*Chapitre I : Généralités sur les acides aminés et les  
substances humiques*

---

## I.1. Introduction

Les composés organiques azotés prennent une part importante dans la pollution des eaux de surface. Ils sont constitués d'une part, par des composés macromoléculaires assez complexes, générés par l'activité biologique. Ils sont connus dans le domaine de chimie des eaux sous la dénomination des substances humiques (acide humiques et acides fulviques). Ces composés constituent une grande partie du carbone organique dissous (COD) dans les eaux de surface (30 à 50 %) (*Croué et al, 2000*). D'autre part, des composés simples azotés sont présents à des concentrations variables selon la nature des eaux, mais généralement compris entre 0.5 et 2.5 mg·L<sup>-1</sup> (exprimés en azote organique total) (*Le Cloirec et al, 1985*). Les protéines d'origine animale ou végétale libèrent par hydrolyse ou biodégradation certains acides aminés, tels que, la tyrosine et l'histidine. Leurs caractères ioniques les rendent très solubles en milieu aqueux. Ces composés (humiques et acides aminés), de structures très diverses, peuvent avoir différentes origines, essentiellement naturelles. De plus, l'homme, de par ses activités agricoles, mais également industrielles et domestiques, contribue à diversifier et à amplifier la production organique azotée (*Ferrandon et Bouabane, 2001*).

Dans ce contexte, le but principal de ce chapitre est d'apporter des connaissances sur les substances humiques et les acides aminés, tout on insistera sur la tyrosine et l'histidine car ils feront l'objectif de notre étude. Dans ce chapitre nous allons décrire aussi quelques travaux permettant l'élimination des substances humiques et des acides aminés par coagulation-floculation.

## I.2. Origine de la pollution organique azotée des eaux de surface

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner essentiellement les eaux superficielles (rivières, plans d'eau).

Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines, elles proviennent soient par :

- Les eaux usées domestiques sont essentiellement porteuses de pollutions organiques azotées et sont généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques, etc. et de germes fécaux (*Beaudry, 1984*).
- La pollution microbiologique a souvent pour source des eaux usées improprement traitées ou des eaux de ruissellement provenant d'installations d'élevage et se déversant dans les cours d'eau.

- L'agriculture est une source de pollution des eaux qui n'est pas du tout négligeable car elle apporte les engrais et les pesticides. Elle est la cause essentielle des pollutions diffuses (*Dégremont, 2005*). Les épandages d'engrais nitrates et phosphates conduisent à un enrichissement en matières azotées ou phosphatées des nappes les plus superficielles et les cours d'eau ou des retenues (*Beaudry, 1984*).
- Les eaux pluviales peuvent aussi constituer une source de pollution importante des cours d'eau, notamment pendant les périodes orageuses. L'eau de pluie se charge d'impureté au contact de l'air (fumée industrielle), puis en ruisselant des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huiles de vidange, carburants, résidus de pneus et métaux lourds...) (*Dégremont, 2005*).

### **I.3. Les principales catégories de matières organiques azotées naturelles**

Dans notre synthèse bibliographique, nous allons donner importance uniquement aux substances organiques azotées non humiques (les acides aminés) et aux substances humiques qui feront l'objectif de notre travail.

#### **I.3.1. Substances organique azoté non humiques**

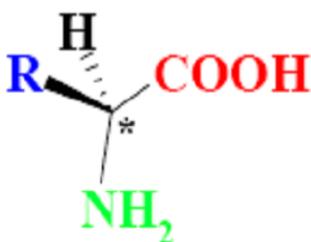
Les substances organiques azotées non humiques sont des molécules appartenant à des familles chimiques identifiées : glucides, protéines et acides aminés, lipides, tannins, lignines et acides organiques. Ces molécules sont parfois qualifiées de biomolécules pour rappeler leur origine biologique, parce qu'elles proviennent soit de la dégradation des constituants cellulaires, soit de synthèses microbiennes (*Calvet, 2003a*).

Ces substances organiques, de faibles poids moléculaire, sont généralement labiles et relativement faciles à métaboliser et/ou dégrader par les enzymes hydrolytiques produites par les microorganismes. Elles sont généralement peu importantes car, elles sont bien dégradées et utilisées dès leur apparition dans l'eau par les micro-organismes présents (*Bontoux, 1983*).

Parmi ces composés on peut distinguer les acides aminés.

### I.3.1.1. Les acides aminés

Les acides aminés sont les molécules organiques constitutives des protéines. Ils sont les plus abondants dans la cellule (plus de 50% du poids sec). Ils jouent un rôle prédominant dans le fonctionnement cellulaire. Leur nom vient du fait qu'un de leur carbone possède une fonction chimique acide carboxylique et une fonction amine (figure 1) (Pavlov et Térentiev, 1975 ; Galibert, 2008). Sachant que, les aliments apportent les acides aminés principalement sous forme de protéines.



**Figure 1** : Structure générale d'un  $\alpha$ -acide aminé (Pavlov et Térentiev, 1975).

Il existe une très grande variété d'acides aminés, mais seulement vingt (20) sont utilisés dans la synthèse des protéines par les êtres vivants. Sur cette vingtaine, neuf (9) sont indispensables, c'est-à-dire qu'un apport alimentaire est obligatoire ; l'organisme humain ne peut les synthétiser, six (6) autres sont "conditionnellement" indispensables car leur synthèse endogène n'est pas toujours suffisante pour satisfaire les besoins. La proportion de chaque acide aminé dans une protéine diffère selon l'origine de cette dernière. Ainsi les protéines de céréales sont classiquement pauvres en lysine et les protéines de légumineuses sont pauvres en acides aminés soufrés (Chambault, 2000). Or, il existe un besoin spécifique pour chaque acide aminé ; besoin qui varie selon l'âge et l'état physiologique de l'individu. Une protéine de "bonne qualité" est particulièrement riche en acides aminés indispensables et présente une bonne digestibilité. Les protéines d'origine animale sont en général de meilleure qualité que les protéines végétales (<http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out89.pdf>; Cnera-cnrs, 2001).

### I.3.1.2. Propriétés physico chimiques des acides aminés

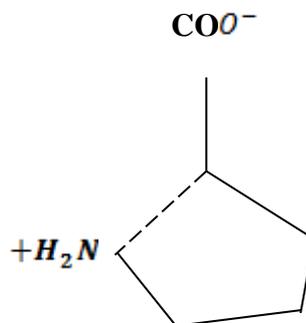
#### I.3.1.2.1. Propriétés chimiques des acides aminés

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

En effet, la fonction amine est en position  $\alpha$  de la fonction acide. Le carbone où se rattache la fonction amine est appelé carbone  $\alpha$  et sera noté par la suite  $C\alpha$  (Pavlov et Térentiev, 1975). Comme ce carbone est relié à quatre groupes différents (COOH,  $NH_2$ , H et R), il est chiral (sauf pour la glycine où R est un hydrogène) (figure 2).

Pour les acides aminés naturels, la configuration stéréochimique de ce centre chiral est en général L (dans la nomenclature de Fischer). Les formes D des acides aminés sont extrêmement rares (Pavlov et Térentiev, 1975 ; Lavergne Navizet, 2004).

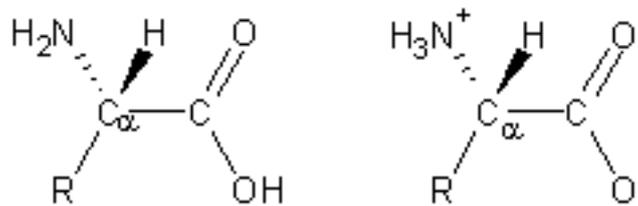
Tous les acides aminés possèdent une fonction amine primaire à l'exception la proline qui possède une seconde radicale amine (imitative) figure 2 (Pavlov et Térentiev, 1975 ; Galibert, 2008).



**Figure 2** : Structure de la proline (Pavlov et Térentiev, 1975).

- En raison de la présence simultanée des deux fonctions acide et base, les acides aminés ont un comportement amphotère : l'état de la molécule va dépendre du pH (Galibert, 2008). Les acides carboxyliques ( $-COOH$ ) ne peuvent pas coexister avec des bases faibles comme les amines ( $-NH_2$ ). En milieu aqueux, le groupement acide carboxylique des acides aminés donne son proton au groupement amine. Les acides aminés possèdent donc une structure zwitterionique (un atome porte une charge

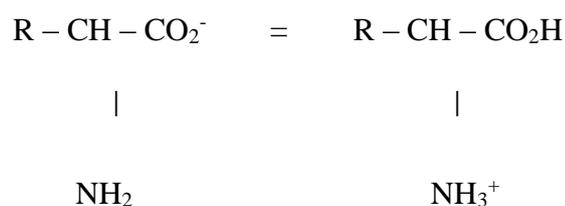
positive :  $-\text{NH}_3^+$  et un autre porte une charge négative  $-\text{COO}^-$ ) (figure 3) (Pavlov et Térentiev, 1975).



**Figure 3 :** Structure des acides L-α-aminés. A gauche, forme neutre, à droite, forme Zwitterionique (Pavlov et Térentiev, 1975).

Autres caractéristiques physicochimiques des acides aminés cités dans la bibliographie de (Guergazi, 2006 ; Bouchemal, 2007 et Ounoki, 2012) ont indiqués que :

- La valeur du pH correspondant au point isoélectrique dépend du rapport entre la force des deux fonctions acide et basique, variable selon la structure générale de la molécule (Arnaud, 1983).
- Pour un pH particulier, appelé point isoélectrique il n'y a pas de migration nette de l'acide-amino car les concentrations en anions et en cations sont identiques (Arnaud, 1983).



- Le point isoélectrique est une caractéristique de chaque acide aminé. Le tableau 1 de Cohn présente le pH isoélectrique des acides aminés (Allinger et al, 1984).
- Un acide-amino contient deux groupements « antagonistes », l'un étant acide (donneur de H<sup>+</sup>), l'autre basique (accepteur de H<sup>+</sup>). En milieu basique la fonction acide est dissociée (neutralisée), et en milieu acide la fonction amine est « salifiée » (Arnaud, 1983).

Tableau 1 : Tableau de Cohn (*Allinger et al, 1984*).

Ampholytes bivalents	pH <sub>i</sub>	Ampholytes trivalents	pH <sub>i</sub>
Glycocolle	6.01	Acide aspartique	2,97
Alanine	6.05	Acide glutamique	3,08
Valine	5.97	Acide B-hydroxyglutamique	3,27
Leucine	5.97	Tyrosine	5,72
Isoleucine	6.02	Arginine	10,76
Sérine	5.68	Lysine	9,75
Phénylalanine	5.48	Histidine	7,29
Tryptophane	5.82	Cystéine	5,07
Proline	5.96	Cystine (tétravalent)	5,37
Hydroxyproline	6.26		

Notons que, les amino-acides qui possèdent d'autres groupes fonctionnels ionisables ont des constantes d'ionisation caractéristiques de ces mêmes groupes. Le tableau 2 présente les valeurs de pKa de chaque acide aminé (*Denoulet et al, 2005*).

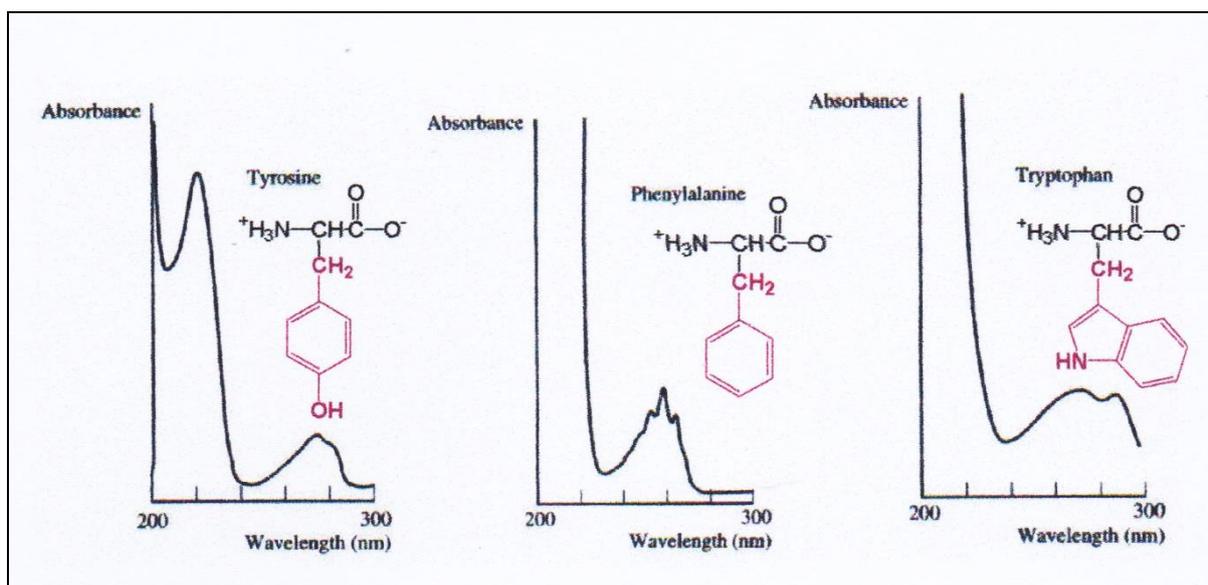
**Tableau 2 :** Les valeurs de pKa ( $\alpha$ -carboxyl), pKb ( $\alpha$ -amino), pKr (chaîne latérale) pour les différents acides aminés (*Denoulet et al, 2005*).

Acide aminé	pKa	pKb	pKr	Acide aminé	pKa	pKb	pKr
Glycine	2,3	9,6	-	Tyrosine	2,2	9,1	10,1
Alanine	2,3	9,7	-	Sérine	2,2	9,2	-
Valine	2,3	9,6	-	Thréonine	2,6	10,4	-
Leucine	2,4	9,6	-	Cystéine	1,7	10,8	8,3
Isoleucine	2,4	9,7	-	Méthionine	2,3	9,2	-
Proline	2,0	10,6	-	Lysine	2,2	9,0	10,5
Phénylalanine	1,8	9,1	-	Arginine	2,2	9,0	12,5
Tryptophane	2,4	9,4	-	Histidine	1,8	9,2	6,0
Asparagine	2,0	8,8	-	Aspartique	2,2	9,8	3,9
Glutamine	2,2	9,1	-	Glutamique	2,2	9,7	4,3

### I.3.1.2.2. Propriétés physiques des acides aminés

Les aminoacides présentent des caractères physiques plus en accord avec une structure ionique que purement covalente : état cristallin, point de fusion élevé, solubilité dans l'eau, insolubilité dans l'éther (Arnaud, 1983). Donc, les acides aminés présentent les caractéristiques suivantes :

- Ils sont solubles dans l'eau, mais très faiblement à un pH autour de leur pHi, mais plus fortement en milieu alcalin (formation de sels).
- Ils sont plus faiblement solubles dans l'alcool.
- La solubilité dans les solvants apolaires dépend de leur chaîne latérale
- Les solutions d'acides aminés sont incolores.
- La plupart des acides aminés absorbent à une longueur d'onde  $\lambda < 230$  nm.
- Les acides aminés aromatiques absorbent vers 280 nm en ultraviolet. La figure 4 présente un exemple de spectre d'absorption des acides aminés.



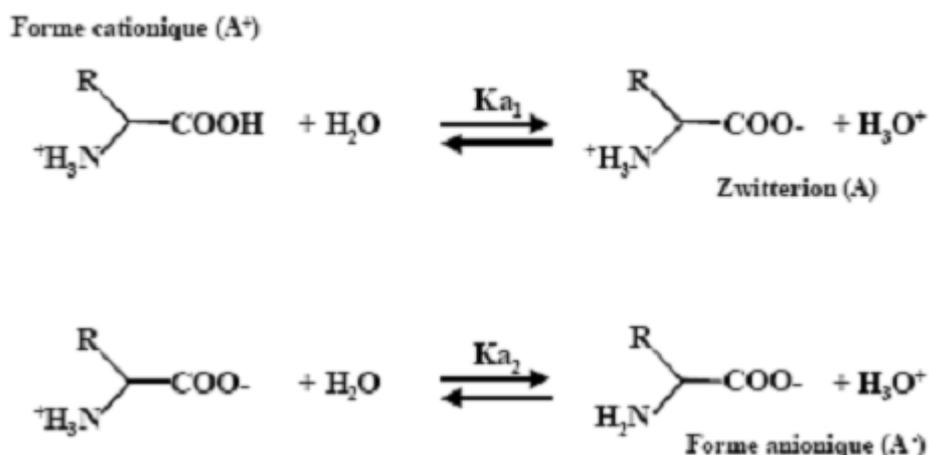
**Figure 4 :** Spectres absorption des  $\alpha$ -acides aminés aromatiques (Holme et Peck, 1998).

Il est important de signaler que, le changement du pH du milieu modifie la longueur d'onde d'adsorption (Ounoki, 2012) et selon Labanowski, (2004), il faut faire attention à certaines espèces minérales comme les ions nitrates qui peuvent absorber en UV (200 et 300 nm).

### I.3.1.2.3. Equilibres acido-basiques

Les acides aminés cristallisent à un point de fusion élevé, habituellement au-dessus de 200°C (Arnaud, 1983). Ils sont solubles beaucoup plus dans l'eau que dans des solvants moins polaires.

Les acides aminés ont des propriétés acido-basiques remarquables (Voet, D et Voet, J.G, 2005). Dans un milieu aqueux comme l'eau un acide aminé est dissocié, il peut agir à la fois comme un acide ou comme une base (figure 5).



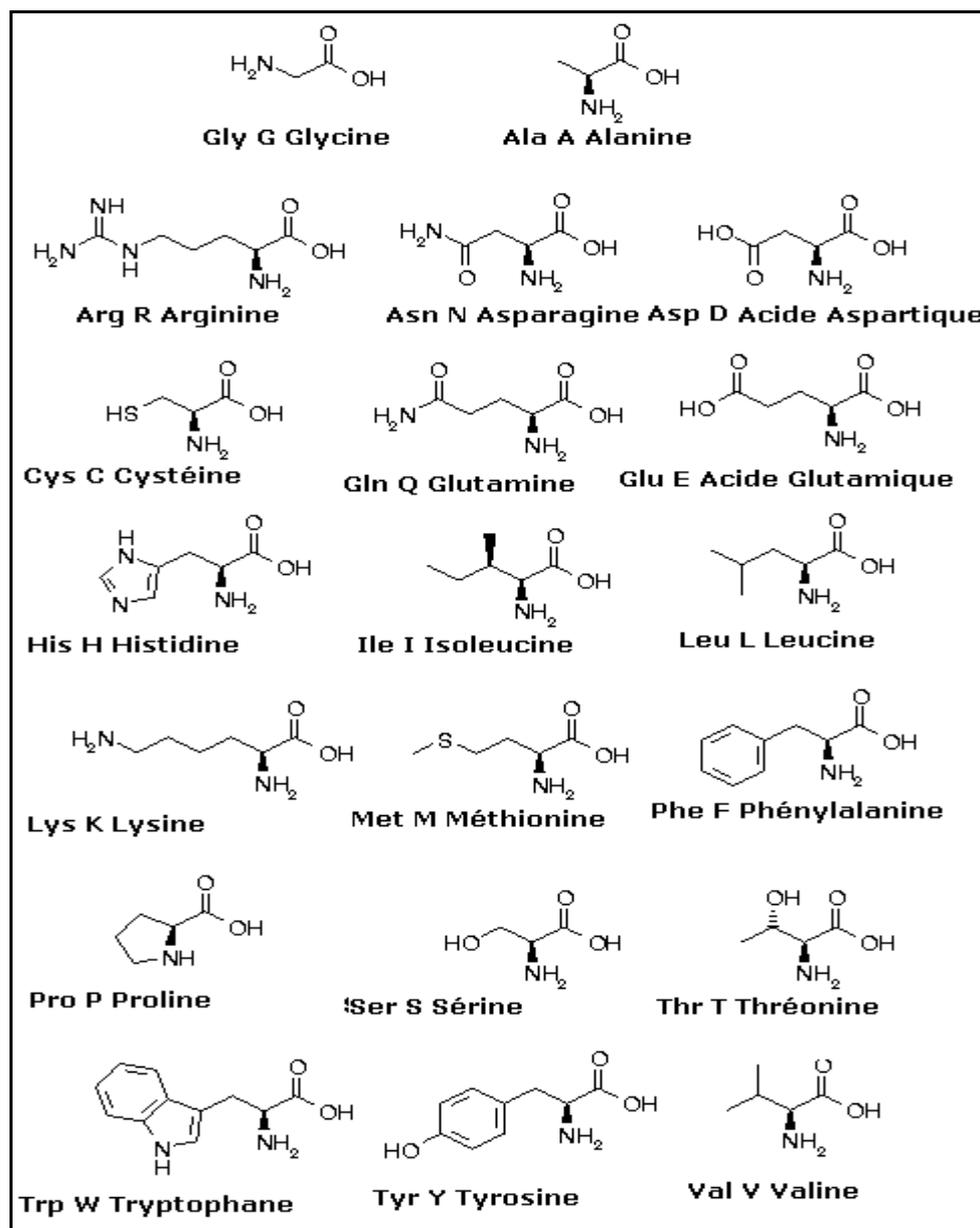
**Figure 5 :** Equilibres acido-basiques d'un acide aminé (Arnaud, 1983).

Les  $\alpha$ -amino acides ont deux groupes acido-basiques, tandis que ceux ayant des chaînes latérales ionisables, ont trois groupes.

### I.3.1.3. Classification des acides aminés (suivant la nature des chaînes latérales)

Les acides aminés peuvent être classés en fonction de leur polarité, de leur point isoélectrique ou de leur nature aliphatique, aromatique, cyclique ou à chaîne ouverte, voire de la présence de groupes fonctionnels.

Selon la bibliographie de (Lavergne, 2004), ils ont bien classé les acides aminés suivant la nature des chaînes latérales. Ils ont enregistré que les 20 acides aminés naturels composent les protéines. Un code de trois lettres et un code d'une lettre permettent de les nommer de façon synthétique (figure 6).



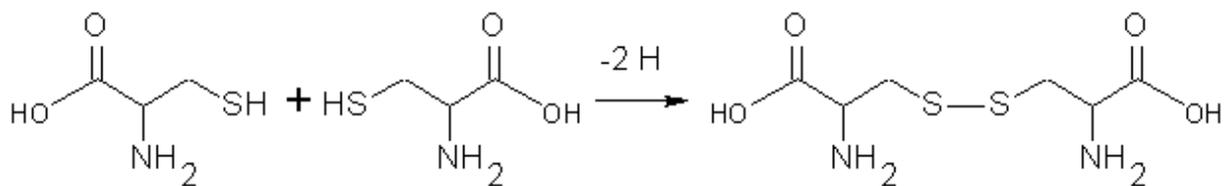
**Figure 6** : Structure et nomination avec des codes des acides aminés (Lavergne, 2004).

Chaque acide aminé est associé un code de trois lettres et un code d'une lettre. Il a répertorié en trois groupes selon leur réactivité chimique : polaires, chargés, hydrophobes.

- Les acides aminés hydrophobes ont des chaînes latérales non chargées et non polaires. Ce sont la glycine, l'alanine, la valine, la leucine, l'isoleucine, la proline, la phénylalanine, le tryptophane et la méthionine. Parmi ces acides aminés, la proline a la particularité d'avoir une fonction amine secondaire et un cycle qui impose des

contraintes de conformation à la chaîne principale. Les chaînes latérales de la phénylalanine et de la tyrosine possèdent des groupements aromatiques dont l'encombrement stérique est important (Arnaud, 1983).

- Les acides aminés polaires mais non chargés sont la sérine, la thréonine, la cystéine, la tyrosine, l'asparagine et la glutamine. Leurs chaînes latérales possèdent un groupement hydroxyle, phénol, amide ou thiol. Le groupement thiol de la cystéine forme souvent un pont disulfure avec un autre résidu cystéine après oxydation (figure 7). Les ponts disulfures jouent un rôle important dans la structure des protéines en créant une liaison covalente entre deux régions distinctes de la chaîne ou entre deux chaînes protéiques différentes (Lavergne, 2004).



**Figure 7** : Pont disulfure (Arnaud, 1983)

- Les acides aminés chargés sont l'acide aspartique, l'acide glutamique, la lysine, l'arginine et dans certains cas l'histidine. L'arginine et la lysine sont chargées positivement alors que l'acide aspartique et la glutamique sont chargés négativement à pH physiologiques. La charge positive de l'histidine dépend de son environnement (le pKa de l'acide conjugué de l'histidine, dont le cycle imidazole est protoné, vaut 6,1) (Arnaud, 1983).

#### I.3.1.4. Les 20 acides aminés : rôles et intérêts

Il existe 7 groupes d'acides aminés, classés selon leur structure chimique. Les acides aminés entrent en jeu dans diverses fonctions physiologiques : Synthèse des protéines, fourniture d'énergie, précurseurs d'hormones, précurseurs d'enzymes, ...Le tableau 3 regroupe les 20 acides aminés et leurs fonctions (Cnera-cnrs, 2001).

**Tableau 3 :** Groupes d'acides aminés et leurs fonctions (*Cnerna-cnrs, 2001 et Erdmann e Jones , 1987*)

Groupes	Acides aminés	Fonctions métaboliques
Acides aminés aliphatiques	Glycine	Synthèse des purines, acides nucléiques, porphyrine, créatine, glutathion, sels biliaires
	Alanine	Métabolisme glucidique, glycolyse
	Valine	Métabolisme du muscle, croissance et réparation des tissus
	Leucine	Régulation de la glycémie, production des hormones de croissance. Croissance et réparation des tissus
	Isoleucine	Formation de l'hémoglobine, régulation de la glycémie
	Proline	Structures des protéines (ex: collagènes)
Acides aminés hydroxylés	Sérine	Synthèses des purines, créatine, porphyrine. Participe à la production d'anticorps
	Thréonine	Indispensable pour la croissance, formation du collagène et de l'élastine, fonctionnement du foie hydroxylés
Acides aminés soufrés	Cystéine	Actions de détoxication, production du collagène, élasticité et texture de la peau, du glutathion, de la taurine, des sels biliaires
	Méthionine	Maintien le fonctionnement du foie, antioxydant, précurseur de la créatine, la choline, la carnitine
Acides aminés à noyau aromatiques	Phénylalanine	Système nerveux, fonctionnement de la mémoire, précurseurs d'hormones thyroïdiennes, de mélanine
	Tyrosine	Précurseur de la mélanine, adrénaline et thyroxine. Fonctionnement de la thyroïde
	Tryptophane	Précurseur de la production de sérotonine, d'acide nicotinique
Acides aminés amidés	Asparagine	Système nerveux
	Glutamine	Détoxication de l'ammoniac, formation des bases azotées, fonctionnement du cerveau
Acides aminés dicarboxyliques	Acide aspartique	Cycle de l'urée, formation des nucléotides, production d'anticorps
	Acide	Cycle des acides tricarboxyliques, participe à la

	glutamique	néoglucogenèse, neurotransmetteur cérébral, transport du potassium, précurseur du glutathion (système immunitaire intestinal, fourniture d'énergie, ...)
<b>Acides aminés dibasiques</b>	Lysine	Développement des os, production d'anticorps, d'hormones, d'enzymes, formation du collagène, ...
	Histidine	Formation de l'hémoglobine, promoteur de la formation de leucocytes. Croissance et réparation des tissus
	Arginine	Détoxication de l'ammoniac, du mercure, métabolisme du glycogène

En bleu : acides aminés indispensables.

### I.3.1.5. Les acides aminés dans les eaux naturelles

Les acides aminés proviennent de la dégradation des plantes, d'algues, des rejets d'eaux usées urbaines ou industrielles (abattoirs, salaisonneries,...). Ils sont présents dans les eaux naturelles à de très faibles concentrations, de quelques dizaines à quelques centaines de nmole/l, soit 1 à 10% COD (carbone organique dissous) et de 4 à 40% de carbone organique dissous biodégradable (Thurman, 1985 ; Dossier-Berne et al, 1994 ; Guergazi, 2006 ; Ounoki, 2012). Les acides aminés apparaissent donc comme un paramètre de choix pour évaluer la qualité d'une eau traitée, tant sur le plan de sa stabilité biologique que sur le plan de sa réactivité aux oxydants (Dossier-Berne et al, 1994 ; Guergazi, 2006).

Les acides aminés susceptibles de se trouver dans les eaux naturelles sont l'alanine, la glycérine, la valine, la phénylalanine, la sérine, la thréonine, l'isoleucine, l'acide aspartique, la tyrosine, la proline, l'acide glutamine et la leucine (Hureiki et al, 1996 ; Ounoki, 2012). Plus de 95% des acides aminés totaux seraient associés à la fraction humique des eaux de surface (Thurman, 1985). Quant aux acides aminés libres, leurs teneurs dans les eaux varient suivant les saisons, les sites géographiques et la profondeur de l'eau (Le Cloirec et al, 1983).

### I.3.1.6. Description des acides aminés à tester

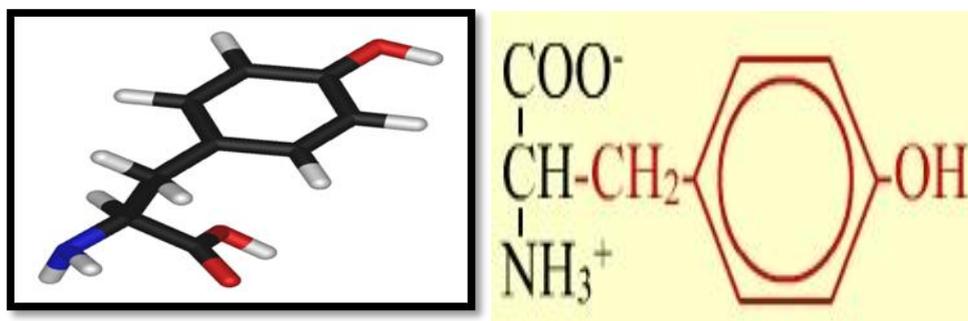
Dans notre travail nous allons tester deux acides aminés :

Un acide aminé aromatique polaire codée par les codons UAC et UAU dans l'ARN messager. Il s'agit de la tyrosine et un deuxième à noyau imidazole, il est aussi polaire mais peu hydrophile codé génétiquement dans l'ADN, il s'agit de l'histidine.

#### I.3.1.6.1. Tyrosine

##### I.3.1.6.1.1. Généralités sur la tyrosine

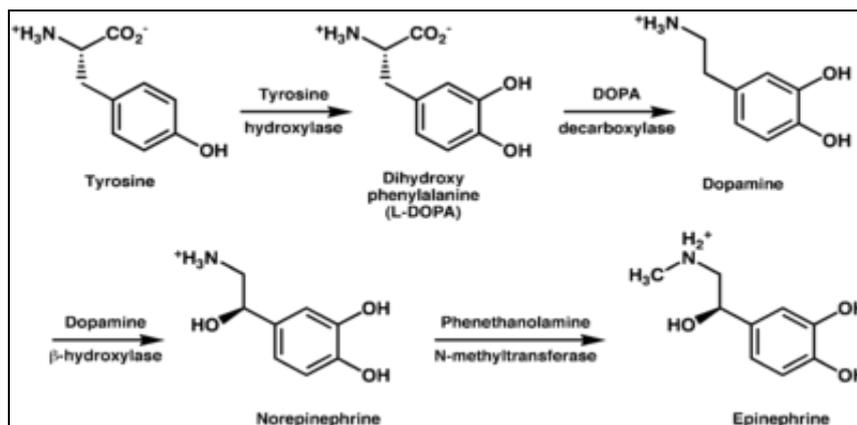
La tyrosine (en abrégé, Tyr ou Y) est l'un des 22 acides aminés participant à la synthèse des protéines. Elle est codée par les codons UAC et UAU dans l'ARN messager. C'est un acide aminé aromatique, polaire du fait de la présence du groupement hydroxyl phénolique qui est faiblement acide. La figure 8 présente la structure chimique de la tyrosine (<http://www.chups.jussieu.fr/polys/biochimie/STbioch/POLY.Chp.11.19.htm>).



**Figure 8:** Structure chimique de la tyrosine.

(<http://www.chups.jussieu.fr/polys/biochimie/STbioch/POLY.Chp.11.19.htm>).

La tyrosine participe à la synthèse des catécholamines (figure 9). Elle est aussi un précurseur de la mélanine (pigment qui colore la peau, les poils, l'iris) et des hormones thyroïdienne (formation de thyronine à partir de deux tyrosines) (McLean et al, 2004).



**Figure 9** : Synthèse des catécholamines (McLean et al, 2004 dans le site (<https://fr.wikipedia.org/wiki/Tyrosine>)).

Elle est synthétisée par le corps humain, à partir de la phénylalanine. Elle est donc indispensable, leur présence peut être un marqueur signifiant de la présence de phénylalanine dans l'environnement (McLean et al, 2004).

#### I.3.1.6.1.2. Propriétés physico chimiques de la tyrosine

Le noyau aromatique de la tyrosine (ou parahydroxy phénylalanine) comprend un groupement hydroxyl qui rend sa chaîne latérale moins hydrophobe que celle de la phénylalanine (mais la tyrosine est un acide aminé nettement moins soluble dans l'eau que la phénylalanine). Cette fonction hydroxyle lui permet d'être phosphorylée par des enzymes appelés kinases. La phosphorylation d'un acide aminé a très souvent un rôle de régulation de l'activité de l'enzyme elle-même. La tyrosine peut également être modifiée en (3-) nitrotyrosine. Cette réaction de nitration peut affecter la tyrosine en tant qu'acide aminé libre ou que résidu d'acide aminé intégré dans une chaîne polypeptidique (Hinz et al, 2011 ; Mclean et al, 2004).

In vivo, cette réaction est majoritairement due à l'action de l'acide peroxy-nitrique (ou peroxy-nitrite, ONOOH), mais d'autres voies réactionnelles peuvent également aboutir à la formation de nitrotyrosine (Hinz et al, 2011).

In vitro, le tétranitrométhane (TNM) a aussi été utilisé dans ce but. La nitration de la tyrosine est généralement vue comme un phénomène pathologique (l'augmentation de la concentration plasmatique de nitrotyrosine est considérée comme un biomarqueur de phénomènes

inflammatoires), bien que la possibilité que cette réaction soit également un phénomène physiologique ait récemment été suggérée (*Hinz et al, 2011 ; Mclean et al 2004*).

### **I.3.1.6.2. Histidine**

#### **I.3.1.6.2.1. Généralités sur l’Histidine**

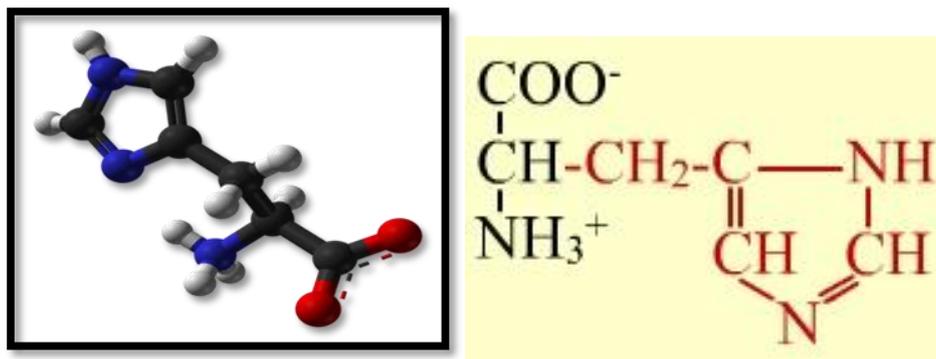
L’histidine (His) est un des 20 acides aminés codés génétiquement dans l’ADN. D’un point de vue nutritionnel, l’histidine est considérée chez l’homme comme un acide aminé essentiel (pour les nourrissons). Il se trouve principalement dans les aliments suivants : Riz, avoine, germe de blé, fromages, volaille et porc. L’histidine présente dans les globules rouges, va maintenir le pH sanguin en intervenant comme molécule tampon. L’histidine sert également à la production des cellules sanguines et immunitaires (globules rouges et globules blancs). La dose recommandée d’histidine est de 500 à 3000 mg/jour. Il améliore l’assimilation du zinc (*Beals et al, 2015*) (<http://www.allergienet.com/fausses-allergies-alimentaires.htm>).

Il est important de signaler que l’histidine joue un rôle primordial dans le mécanisme allergique, puisqu’il est le précurseur de l’histamine, un composé responsable de la dilatation des capillaires sanguins, de la contraction des artères ainsi que la sécrétion de suc gastrique. Ces phénomènes interviennent lors d’une réaction allergique (<http://www.allergienet.com/fausses-allergies-alimentaires.htm>).

Enfin, l’histidine contribue à abaisser la pression sanguine, elle agit sur la croissance et la réparation des tissus, sur le système nerveux où il protège les nerfs en préservant l’intégrité de la myéline (gaine du nerf) (*Beals et al, 2015*).

#### **I.3.1.6.2.2. Propriétés de l’histidine**

L’histidine est un acide aminé basique comporte un noyau imidazole formé de trois carbones et de deux azotes (figure 10). Il remplit des fonctions importantes dans la structure et la fonction des protéines. Ce noyau est ionisable, avec un pKa proche de la neutralité (pKa~6.8), ce qui est très voisin des pH habituels des compartiments cellulaires (conditions physiologiques). Cette propriété est cruciale pour la fonction de certaines protéines. Le noyau imidazole est polaire mais peu hydrophile (*Beals et al, 2015*).



**Figure 10 :** Structure chimique de l'histidine.

Les échanges d'hydrogène avec le noyau imidazole se faisant facilement au pH physiologique, l'histidine est un radical fréquent dans les sites catalytiques des enzymes.

L'histidine représente environ 3 % des acides aminés des protéines de notre organisme. ([http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:q\\_XIUCEy2ioJ:www.chups.jussieu.fr/polys/biochimie/STbioch/POLY.Chp.11.9.html+&cd=6&hl=fr&ct=clnk&gl=dz](http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:q_XIUCEy2ioJ:www.chups.jussieu.fr/polys/biochimie/STbioch/POLY.Chp.11.9.html+&cd=6&hl=fr&ct=clnk&gl=dz)).

Le tableau 4 présente quelques propriétés de l'histidine (Beals et al, 2015).

**Tableau 4 :** Propriétés de l'histidine (Beals et al, 2015).

Histidine	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (Structure Chimique)
longueur d'onde	280 nm
Masse molaire	155,15 g.mol <sup>-1</sup>
Fusion	287°C
Poids moléculaire	155.16 g. mol <sup>-1</sup>
pH isoélectrique	pH = 7,59
pK <sub>a</sub> du COOH	pK <sub>a</sub> = 1,70
pK <sub>a</sub> du NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	pK <sub>a</sub> = 9,09
pK <sub>a</sub> de l'acide conjugué du R	pK <sub>a</sub> = 6,04

### I.3.2. Substances humiques

Les composés humiques historiquement appelés Gelbstoff ou matière jaune sont connus et étudiés depuis deux siècles environ. De nombreuses études ont porté sur les substances humiques contenues dans les sols qui sont largement associées à des matrices minérales et jouent un rôle important dans la géochimie des sols et leur fertilité (*Dubach et al, 1963 ; Eyheraguibel, 2004*)

Il est important de signaler que, l'étude des substances humiques aquatiques a connu un essor considérable depuis l'année 1974 et jusqu'à présent, lorsqu'il a été montré que la chloration des eaux, principal procédé de désinfection dans le traitement des eaux de surface, entraîne la formation de composés organohalogénés (trihalométhane, haloacides, halonitriles) dont certains sont cancérigènes et mutagènes suite à des réactions impliquant les substances humiques comme précurseurs (*Rook, 1974 ; McCarthy et al, 1990 ; Boris, 2004 ; Guergazi et al, 2014*). Cet essor a entraîné le développement de techniques de séparation de ces composés afin de faciliter leur caractérisation.

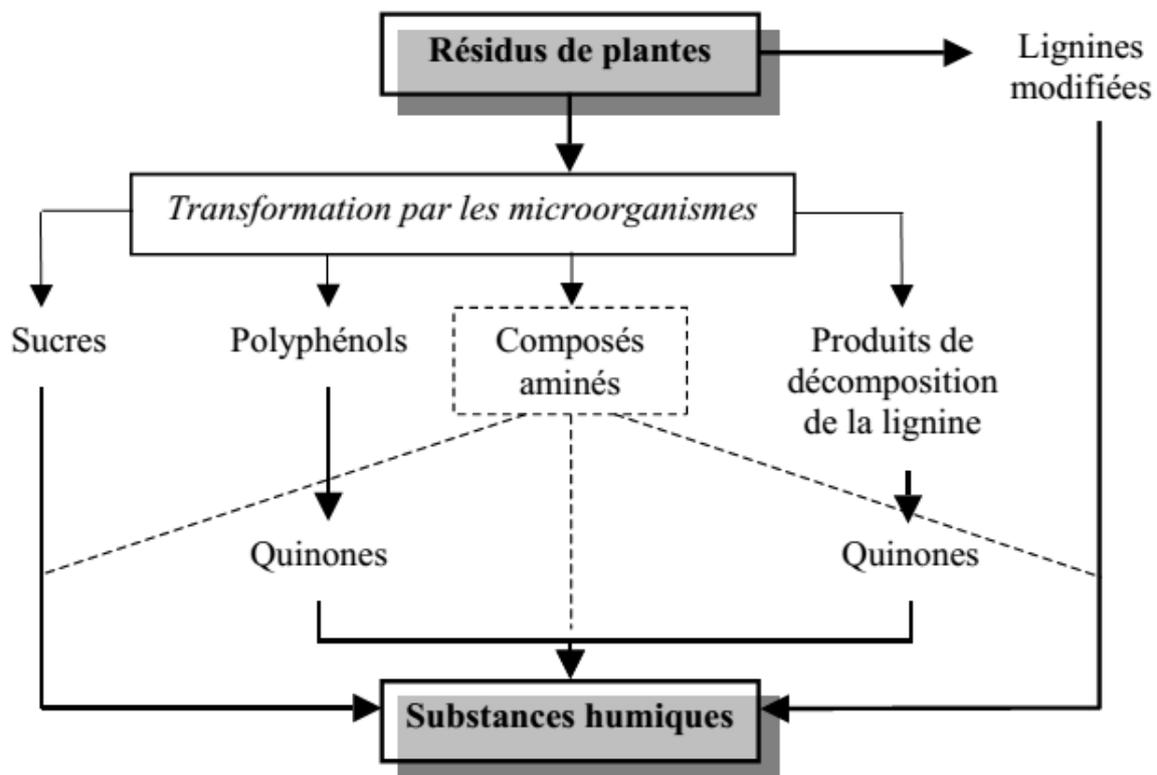
En conséquence, les substances humiques sont des macromoléculaires naturelles constituent la matière organique (MO) des sols sont formées essentiellement au cours des processus de dégradation des matières végétales et animales par les microorganismes. Ces substances représentent une fraction importante du carbone organique dissous contenu dans les eaux interstitielles des sols (60-70%) et dans les eaux lacustres, fluviales et marines (30-50%) (*Griffith et Schnitzer, 1975 ; McCarthy et al, 1990 ; Boris, 2004 ; Peña-Médez, 2005 ; Moursalo, 2010*). Elles sont, sur le plan physico-chimique, les constituants du sol les moins connus malgré les nombreux travaux qui leur ont été consacrées (*Calvet, 2003a ; Calvet, 2003b*). Cette fraction de la matière organique est un mélange hétérogène de biopolymères de masses moléculaires comprises entre 1000 et 300000 daltons (*Wolf et al, 2001*).

Outre leur rôle dans la fertilisation, les substances humiques jouent un rôle considérable dans le transport, l'immobilisation et la dégradation des espèces chimiques organiques ou minérales telles que les pesticides, les composés aromatiques polycycliques ou les métaux lourds dans les sols et les eaux. Elles doivent ce rôle à leurs caractéristiques chimiques et structurales. D'un milieu à un autre, leurs structures et leurs caractéristiques diffèrent en fonction de conditions physicochimiques telles que le pH, le taux d'humidité, la température, la composition chimique etc (*Moursalo, 2010*).

### I.3.2.1. Formation des substances humiques

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 diverses origines, les polysaccharides et leur biodégradabilité relative pour expliquer la formation biochimique des substances humiques (figure 11). Ces résidus organiques subissent de profondes transformations et ne ressemblent plus à leur structure d'origine.

D'une façon générale, 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, acides aminés, etc.



**Figure 11:** Mécanismes de formation des substances humiques du sol d'après (Stevenson, 1982).

Les substances humiques constituent une famille de composés complexes (Cooper et al, 1989 ; Schulten, et Leinwebe, 1996). Elles sont subdivisées en trois fractions suivant leur solubilité dans l'eau ajustée à différentes conditions acido-basiques. Il s'agit des :

### -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 de 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 fulviques, les autres composés forment les chaînes latérales (Buffle, 1988) (figure 12).

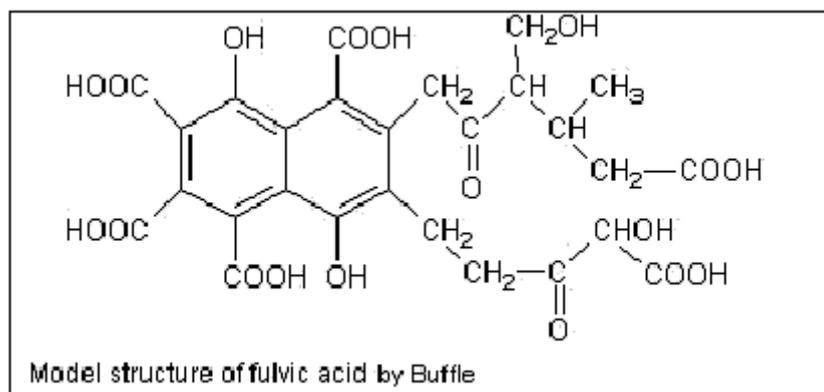


Figure 12 : Modèle structural des acides fulviques d'après (Buffle, 1988)

### -Acides humiques

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 fulviques - 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 (Campbell et al, 1967 ; Andreux et Jacquin, 1970 ; Moursalo, 2010) :

- 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 (*Andreux et Jacquin, 1970*). Les acides humiques « **jeunes** » offrent un « turnover » du carbone relativement rapide (*Campbell et al, 1967 ; Moursalo, 2010*).

-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  $14c^{\circ}$  très élevé de l'humus des sols qui est riche en ces acides humiques (*Paul et al, 1964 ; Moursalo, 2010*).

- **Les humines** : Il s'agit d'une forme d'humus très complexe qui est un mélange hétérogène de plusieurs formes (*Jambu, 1968*). Les humines ressemblent beaucoup aux acides humiques. Elles n'en diffèrent que par le fait qu'elles se trouvent en association très étroite avec les matériaux inorganiques. Les humines correspondent donc à la partie non-extractible de la fraction humifiée ([https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide\\_humique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_humique)).

### I.3.3.2. Propriétés physico-chimiques des substances humiques

Depuis les années 2000, la communauté scientifique s'accorde à dire que les acides fulviques ont généralement un poids moléculaire compris entre 500 - 2500 Dalton et les acides humiques entre 5000 - 10000 Dalton. Il ne s'agit donc pas de macromolécules ayant d'importantes masses moléculaires, mais d'objet relativement petits pouvant s'agréger entre eux par des interactions faibles et forme un composé macromoléculaire (*Beckett et Jue, 1987 ; Durand-Vidal, 2005-2006*).

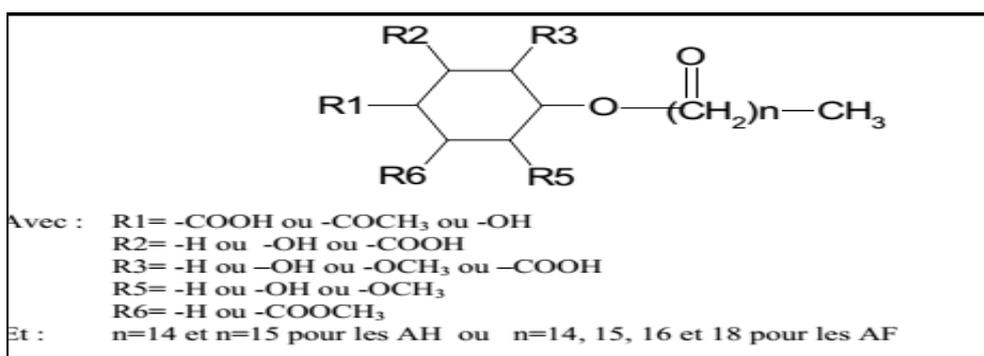
Il est intéressant de dire que, les substances humiques constituent un mélange de macromolécules caractérisé par une grande variété de groupements fonctionnels et présentant une large gamme de propriétés physico-chimiques qui conditionnent leur comportement géochimique (*Schnitzer et Khan 1972 ; Eyheraguibel, 2004*). Elles présentent le caractère le plus aromatique de la matière organique dissoute (MOD) et des rapports C/H, C/O et C/N plus importants que les autres composés de la matière organique dissoute. Elles possèdent un caractère amphiphile, c'est à dire qu'elles sont à la fois hydrophobes et hydrophiles, elles ne sont pas volatiles et leur composition élémentaire est approximativement 50% de carbone, 4 à

5% d'hydrogène, 35 à 40% d'hydrogène, 1 à 2% d'azote et moins de 1% de soufre et de phosphore.

Parmi toutes les propriétés des substances humiques, comme le rôle dans les cycles biogéochimiques, les interactions avec les contaminants organiques ou métalliques et le rôle comme initiateur de réactions photochimiques par absorption de la lumière et formation de radicaux hautement réactifs (Stevenson, 1982 ; Gaëlle, 2010).

De même, les substances humiques possèdent une grande polyfonctionnalité chimique qui peut être illustrée par une structure hypothétique avancée par Stevenson et al. en 1982 (figure 13) (Schnitzer et Khan, 1972 ; Roger, 2008). Parmi toutes les fonctions chimiques présentes (esters, alcools, catéchols, etc.), celles qui intéressent tout particulièrement les géochimistes sont les fonctions carboxyliques et phénoliques. En effet, celles-ci peuvent se déprotoner, ou non, selon le pH environnant. Contrairement aux fonctions carboxyliques et phénoliques "isolées", typiquement les molécules d'acide acétique ( $pK_a = 4,76$  à  $25^\circ\text{C}$ ) ou bien de phénol ( $pK_a=9,95$  à  $25^\circ\text{C}$ ) qui possèdent un  $pK_a$  bien déterminé (Reiller, 2006 ; Gaëlle, 2010).

Il est important de dire que les fonctions carboxyliques et phénoliques des substances humiques possèdent une distribution de  $pK_a$  assez large à cause des interactions entre sites. La communauté scientifique s'accorde pour limiter la gamme de  $pK_a$  des acides carboxyliques entre 4 et 8 et celle des fonctions phénoliques entre 8 et 11 (Gaëlle, 2010).



**Figure 13 :** Structure des substances humiques (Schnitzer et Khan, 1972).

### **I.3.3.3. Incidence des substances humiques sur la qualité des eaux, sol et la santé humaine**

#### **I.3.3.3.1. Incidence des substances humiques sur l'eau et le sol**

Les substances humiques ne sont pas considérées nocives pour la santé. À de très fortes concentrations, ces substances peuvent procurer à l'eau une couleur jaunâtre ou brunâtre ainsi qu'un goût amer ou une odeur désagréable. Cette odeur ne vient pas des substances humiques en elles-mêmes, mais l'acide humique peut favoriser la croissance de micro-organismes aquatiques pouvant dégager une odeur particulière (*Reiller, 2006*).

Même si la présence de substances humiques dans l'eau potable peut avoir une origine organique naturelle, ces dernières peuvent également provenir d'eaux de surface contaminées. La présence de pathogènes ou d'autres contaminants dans l'eau de surface peut avoir des effets nocifs pour la santé (*Achour et al, 2009 ; Gaëlle, 2010*).

Les substances humiques peuvent adsorber de nombreuses substances organiques. Beaucoup de métaux présents dans l'eau potable peuvent également avoir une réaction avec les substances humiques qui se trouvent dans l'eau, ce qui peut augmenter la concentration de ces métaux.

Le rôle et l'importance des SH dans les sols, et en particulier de l'humus, sont prouvés depuis longtemps. Par leur présence dans tous les milieux, leurs multiples propriétés, réductrices, tensioactives et surtout leur pouvoir adsorbant, complexant, chélatant «séquestrant» vis-à-vis de composés organiques et minéraux (métaux et pesticides entre autres) leur confèrent un rôle essentiel dans la solubilisation, l'accumulation, la biodisponibilité, la dégradabilité, le transport et les échanges de ces composés dans les eaux, les sols et les sédiments (*Eyheraguibel, 2004; Reiller, 2006 ; Gaëlle, 2010*).

De ce fait, la nature acide des groupements fonctionnels confère aux substances humiques un caractère de poly-électrolytes de type anionique dont résultent leurs propriétés complexantes vis-à-vis des ions métalliques (*Eyheraguibel, 2004*).

### I.3.3.3.2. Incidence des substances humiques sur la santé humaine

Dans les stations de traitement d'eaux potable, des travaux admettent généralement que 60 à 90 % des substances humiques sont éliminées par la coagulation –floculation et par adsorption sur différents matériaux (*Semmens et al, 1986 ; Achour 2001 ; Yahiaoui, 2015*). Quant à la chloration, une attention particulière a été portée à l'incidence de cette étape sur les substances humiques. En effet, (*Rook, 1974*) ait découvert que la réaction du chlore avec les substances humiques que ce soit fulviques ou humiques pouvaient conduire à la formation de composés organohalogénés, notamment de trihalométhanes (*Achour et Guergazi., 2002 ; Santé Canada, 2006 ; Achour et al, 2009*). L'ozone, oxydant plus puissant, va transformer les substances humiques en molécules plus simples, plus oxygénées entraînant la libération des composés fixés sur le noyau (acides aminés, pesticides, ...) (*Croue, 1987 ; Legube et al 1990*). Afin de compléter l'élimination des substances humiques des eaux de surface, certains auteurs ont étudié leur adsorption sur charbon actif et sur d'autres matériaux adsorbants (argiles, la goethite le Kaolin et l'alumine activée, etc), (*Le Cloirec, 1985 ; Lemarchand, 1981, Amimeur, 2012 et Yahiaoui, 2015*).

### I.3.3.4. Les substances humiques dans les eaux de surface algériennes

Il est bien connu aujourd'hui qu'en Algérie, le matériel humique représente souvent une part non négligeable de la charge organique totale des eaux superficielles, notamment dans le cas des eaux de barrage, soit 60 à 90% du carbone organique total (*Achour et Moussaoui, 1993 ; Achour, 2001*).

Toutefois, les résultats de diverses études (*Achour, 2001 ; Guergazi, 2006 ; Achour et al, 2009 ; Amimeur, 2012 ; Harrat, 2013 et Yahiaoui, 2015*) ont pu donner un aperçu sur les concentrations en substances humiques dans différents types d'eaux de surface algériennes.

Les différentes concentrations des substances des substances humiques dans les eaux de surface algériennes sont présentées dans le tableau 5.

**Tableau 5** : Substances humiques dans les eaux de surface algériennes

Eaux de surfaces	Substances humiques (mg/L)	Références
Barrage Ain Zada	4,95 à 8,50	Achour et Moussaoui, 1993 ; Achour, 2001 ; Guergazi, 2006 ; Achour et al. 2009, Amimeur, 2012 et Harrat, 2013 et Yahiaoui, 2015
Hammam Ghrouz	4,80	
Barrage de Beni Zid	3,94	
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	1,57 à 3,32	
Barrage de Foum El Gherza	7,10	
Tichy Haf	5,25	
Kherrata	8,50	

#### I.4 Différents procédés d'élimination de la pollution organique azotée

Depuis quelques années, les traiteurs d'eau portent une attention toute particulière à l'élimination de la matière organique naturelle (MON). Parce que la turbidité ne représente pas l'unique paramètre à maîtriser. La MON présente dans l'eau brute est source de nombreux désagréments : couleur, goût ou encore odeur. Elle est également impliquée dans la formation de sous-produits de désinfection cancérigènes principalement lors de la chloration. Enfin, elle interfère l'oxydation du fer et du manganèse dissous, aggravant la corrosion et la détérioration de la qualité de l'eau dans le réseau de distribution. L'élimination de la MON est donc essentielle pour minimiser les risques sanitaires et la dégradation du réseau de distribution (*Lemarchand, 1981 ; Mazet et al, 1991 ; Achour, 2001*).

Actuellement, l'élimination de la turbidité nécessite l'ajout de forte dose de coagulant minéraux et un pH de coagulation acide pouvant conduire à des concentrations excessives de métal résiduel en sortie de traitement ainsi qu'à une forte production de boues (*Baudin et al, 2006*).

Concernant l'élimination de la MON, elle est souvent optimisée par ajout de Charbon Actif Poudre (CAP). Cette étape est l'une des plus coûteuses du procédé de clarification appliqué aux eaux de surface, du fait du prix excessif du CAP. L'optimisation et le contrôle des taux de

traitement en réactifs sont donc des enjeux techniques et économiques importants pour les traiteurs d'eau (*Lefebvre et Croué, 1995 ; Achour, 2001 ; Harrat, 2013*).

Dans ce contexte, on insistera également sur les procédés de clarification des eaux, et plus particulièrement sur les travaux qui ont été réalisés sur l'élimination de la matière organique azotée par coagulation-floculation et par adsorption. Ce dernier procédé (adsorption) sera développé dans le chapitre II partie bibliographique).

#### **I.4.1. Procédé de la coagulation- floculation**

La coagulation-floculation apparaît de plus en plus comme non seulement un procédé de clarification mais également comme un traitement d'élimination spécifique capable, dans une certaine mesure, de rivaliser avec des traitements plus coûteux comme l'adsorption sur charbon actif ou l'oxydation par l'ozone (*Fiessinger, 1980 ; Achour et Guesbaya, 2005*). L'optimisation du procédé de floculation sera fonction des conditions qui peuvent être inhérentes à la phase liquide (pH, force ionique, nature des ions, température,...) ou aux particules à séparer (nature, taille, charges de surface,...). Elle pourra être accomplie en jouant sur le type et le dosage du coagulant, le temps de floculation, l'énergie du mélange, la géométrie du réacteur (*Achour et Guesbaya, 2005 ; Hecini, 2016*). Ce procédé est une des voies potentielles et prometteuses pour améliorer l'efficacité et la fiabilité des procédés de clarification.

En effet, les coagulants tels que, le sulfate d'aluminium ainsi que les polymères peuvent être mis en œuvre au niveau des procédés de coagulation, floculation et filtration actuels, en alternative partielle aux réactifs minéraux conventionnels. Leurs performances dépendent peu du pH et de la température. Efficaces à faible concentration, ces réactifs permettent de réduire la teneur en métal résiduel dans l'eau traitée et le volume de boues produites (*Hecini, 2016*)

De point de vue mise en œuvre de la coagulation floculation en solutions synthétiques nous pourrions présenter dans ce chapitre quelques travaux. Il est important de signaler que l'ensemble des travaux disponibles sont réalisés, soit à partir des eaux naturelles, soit à partir des eaux reconstituées avec les substances humiques ou d'autres avec des substances non humiques et en utilisant l'essai de Jar- TEST.

**A) Pour les substances Humiques**

Dans les travaux cités par *Achour et Guesbaya (2005 et 2006)*, ils ont bien indiqué que, *Lefebvre et Legube (1993)* ont enregistré, que l'étape d'agitation lente en testant des temps de 10 à 30 minutes et une vitesse de 30 tr/min., n'influe pas sur la floculation des substances humiques. Par contre, *Mazet et al, (1990)* montrent que la capacité d'adsorption d'acides humiques sur des floccs d'hydroxyde d'aluminium préformés dépendra de l'âge du flocc et de la valeur du gradient de vitesse. Un temps minimum de 6 minutes d'agitation est préconisé, tous ces paramètres étant étroitement liés à la dimension des particules. En (1997), *Achour* a indiqué, que l'optimisation des paramètres d'agitation lente pourra être sensiblement différente selon que le paramètre à corriger soit la teneur en matières organiques ou la turbidité lors de la floculation d'eaux naturelles.

Dans le même état d'esprit, *Achour et Guesbaya (2005)* ont bien découvert que l'augmentation de la teneur initiale en substances humiques sous forme d'humate a induit un pourcentage d'élimination important, mais aussi une demande plus importante en coagulant. Ils ont suggéré que, leurs résultats peuvent être attribuables aux dimensions et aux poids molaires élevés des différentes fractions des SH et dont une partie est sous forme colloïdale. Ce qui facilite leur élimination par formation, grossissement et sédimentation des floccs.

En ce qui concerne l'effet du pH, *Van Breemen et al, (1979)* ont indiqué que, la meilleure réduction des teneurs en substances humiques est obtenue pour un pH de 4 à 5 avec le fer. Tandis qu'avec l'aluminium, elle se situe pour un pH de 5 à 6. Ces résultats ont été également confirmés par les travaux d'*Achour et Guesbaya (2005)*, ils ont montré que le pH optimal pour l'élimination des substances humiques par le sulfate d'aluminium est égal à 5. Comparés aux acides humiques, les acides fulviques sont plus difficilement éliminés du fait de la différence entre les masses molaires (*Babcock et Singer, 1979*).

Cependant, il est important de signaler que, l'influence de sels minéraux et ou l'effet de la minéralisation totale sur l'efficacité de la coagulation floculation des substances humiques est assez peu étudiée et s'est souvent limitée à celle de la présence de calcium. Les seuls travaux qui sont réalisés jusqu'à présent sont ceux d'*Achour et Guesbaya (2006)*. Ces chercheurs ont enregistré que l'élimination des substances humiques est importante et s'améliore lorsque la concentration initiale de ces substances humiques augmente, quel que soit le milieu de

dilution eau distillée ou eaux minéralisées. Ils ont marqué que, compte tenu de la variabilité du pH des différents milieux, plusieurs mécanismes ont été suggérés. Les éléments minéraux en présence peuvent contribuer également au processus de floculation par le biais d'éléments promoteurs (effet de pontage du calcium ou du magnésium) ou d'éléments inhibiteurs tels les sulfates ou les bicarbonates.

### **B) Acides aminés**

Parallèlement aux substances humiques, peu des travaux de recherche sont consacrés à l'élimination des acides aminés par coagulation floculation, accompagnés par un abattement très variable.

En 2010, *Khelili* a indiqué que, *Julien et al (1994)* ont comparé l'élimination de quelques molécules organiques (caféine, acide benzoïque, phénol, naphtol, acide salicylique,...) par coagulation- floculation et par adsorption sur floccs préformés. Les résultats montrent que les molécules qui n'ont pas de groupement fonctionnel ou un seul groupement fonctionnel faiblement ionisé au pH des essais (5,4 pour le fer et 6,8 pour l'aluminium) ne sont pas éliminées par coagulation- floculation ni par adsorption sur floccs préformés d'hydroxyde métallique. Les molécules qui possèdent au moins deux groupements fonctionnels principalement en ortho sont plus ou moins éliminées par les deux techniques.

Dans le même contexte, à l'étape de clarification *Hureïki et al, (1996)* ont bien enregistré des diminutions importantes (34-72 %) en acides aminés totaux après coagulation-floculation avec ajout d'aluminium et de silice activée, suivie d'une décantation dynamique. Cette tendance a été signalée par *Le Cloirec et al, (1997)* concernant la teneur en acides aminés libres. D'après ces mêmes auteurs, cette étape pourrait surtout favoriser l'élimination des acides aminés combinés. L'augmentation de la charge ionique et l'abaissement du pH à une valeur d'environ 6.5 suite à l'ajout de l' $Al_2(SO_4)_3$ , favoriserait la neutralisation des protéines et leur précipitation ou leur adsorption dans les floccs.

Par ailleurs, plusieurs techniques biochimiques de précipitation des protéines font appel à une combinaison de méthodes dont l'ajout de sels ou de coagulants, de polymères, et le recours à la floculation (*Bailey et Ollis, 1986*).

Cependant, il est important de signaler que les travaux qui ont été réalisés par *Ounoki (2012)* sur l'élimination de la tyrosine et de la phénylalanine en solution synthétique d'eau distillée par coagulation floculation au sulfate d'aluminium ont bien souligné que, l'abattement de ces deux acides aminés est faible, elle est de l'ordre de 26% pour la phénylalanine et de 9% pour la tyrosine. *Ounoki (2012)* a attribué que la faible élimination de la tyrosine lors de la coagulation floculation au sulfate d'aluminium seul peut être accordée à la dimension de la tyrosine qui est un micropolluant, en plus à la structure aromatique de la chaîne latérale de la tyrosine qui est semblable à celle du phénol qui est très peu éliminé par la coagulation au sulfate d'aluminium (*Achour, 2001 ; Hecini, 2016*).

### **I.8. Conclusion**

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de passer en revue les principales caractéristiques de la matière organique naturelle ; acides aminés en particulier la tyrosine et l'histidine ainsi que les substances humiques contenue dans les eaux.

Les acides aminés jouent un rôle crucial dans la structure, le métabolisme et la physiologie des cellules et de tous les êtres vivants connus en tant que constituants des peptides et des protéines, et représentent à ce titre l'essentiel de la masse du corps humain après l'eau. on peut également les classer en fonction de leur polarité, de leur point isoélectrique ou de leur nature aliphatique, aromatique, cyclique ou à chaîne ouverte. La présence des acides aminés dans les eaux favorise la réviviscence bactérienne dans le réseau de distribution.

De même, les substances humiques sont des substances naturelles organiques de forte masse moléculaire contenant de multiples groupements fonctionnels : alcool, phénol, quinone carboxyle. Leur isolement et leur caractérisation font l'objet de nombreuses études.

L'ensemble de ces composés sont responsables de la coloration des eaux naturelles et au moment de la chloration sont susceptibles de générer des trihalométhanes (THM) potentiellement cancérigènes, ils sont aussi responsables de goûts et odeurs désagréables. Il est donc, de nos jours nécessaire de réduire, voire d'éliminer ces substances.

## Références Bibliographiques chapitre 1

- **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. (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 & 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 & Guesbaya, N. (2005)**, Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques, *Larhyss Journal*, N.5, 153-168.
- **Achour, S & Guesbaya, N. (2006)**, Essais de floculation de substances humiques en milieux aqueux minéralisés, *Larhyss Journal*, N.6, 153-168.
- **Allinger, N & Johnson, C.R. (1984)**, Chimie organique 3<sup>ème</sup> Ed .Mc Graw .Hill Higher, Paris.
- **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.
- **Andreux, F. Jacquin, F & Metche, M.(1970)**, Etude de la minéralisation et de l'humification biologique d'autolysats foliaires de *Juglans regia*. *C.R. Ac. Sci. Paris*, 270, (1970), 3017- 3020.

- **Arnaud, P. (1983)**, Cours de chimie organique, 13<sup>ème</sup> édition, Ed. Bordas, Paris.
- **Babcock, D.B & singer, P.C. (1979)**, Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids, J. Am. Water. Wks. Ass., 71, 3, 149-152.
- **Bailey, J. E & Ollis, D. F. (1986)**, Biochemical engineering fundamentals, 15<sup>ème</sup> éd New York: McGraw-Hill.
- **Baudin, I. Huet, S & Rodrigues, J.M(2006)**, Optimisation du procédé de clarification Utilisation des polymères cationiques. Bilan de la phase 3.
- **Beaudry, J.P. (1984)**, Traitement des eaux, Ed. Le Griffon d'argile Québec.
- **Beals, M. Gross, L & Harrell, S.(2015)**, « Amino Acid Frequency » [archive], sur The Institute for Environmental Modeling (TIEM) [archive] à l'université du Tennessee (consulté le 26 juillet 2015) .
- **Beckett, R. Jue, Z & Giddings, J.C (1987)**, Determination of molecular weight distributions of fulvic and humic acids using flow field-flow fractionation, Environ. Sci.Technol. 21 (1987) 289.
- **Bouchemal, F. (2007)**, Possibilités de rétention de la tyrosine sur différents adsorbants. Thèse de Magister, Université de Biskra.
- **Bontoux, J. (1983)**, Introduction à l'étude des eaux douces, eaux naturelles - eau usées, Ed CEBE DOC, SPRL, Liège.
- **Buffle, J. (1988)**, Complexation Reaction in Aquatic Systems: An Analytical Approach. ChichesterUK, Ellis Horwood Ltd. 179.
- **Calvet, R.(2003a)**, Le Sol. Propriétés et fonctions (tome1). Eds France Agricole, 456 p.
- **Calvet, R. (2003b)**, Le Sol. Propriétés et fonctions (tome2). Eds France Agricole, 511p.

- **Campbell, C.A. Paul E.Q. Renne, D.A & McCallum, K.(2010)** , Applicability of the carbon dating method of analysis to soil humus studies. Soil Sci., 104 (3), (1967), 217, Moursalo, 2010.
- **Campbell, C.A. Paul, E.Q. Renn~E, D.A& Mc.Callum, K.J. (1967)**, Factors affecting the accuracy of the carbon dating method in soil humus studies. Soil Sci., 104 (2), (1967), 81- 86.
- **Chambault, P. (2000)**, « Analyse d'acides aminés non dérivés par chromatographie en phase liquide avec le détecteur évaporatif à diffusion de la lumière etcouplage avec la spectrométrie de masse ». Thèse de doctorat. Université d'ORLÉANS.
- **Cnera,C.(2001)**, (Centre national d'études et de recommandations sur la nutrition et l'alimentation- Centre national de la recherche scientifique (2001) Apports nutritionnels conseillés pour la population française, Tec & Doc 3ème édition.
- **Cooper, W.J Zika, R. G. Petasne & Fischer, A.M.(1989)**, Sunlight- induced photochemistry of humic substances in natural waters: major reactive species. Adv. Chem. Ser., 219, 333–349.
- **Croué, J.P. Gregory, V. Korshin & Mark Benjamin. (2000)**, Characterization of natural organic matter in drinking water. Published by the AWWZ Research Foundation and American Water Works Association.
- **Dégremont .(2005)**, Mémento technique de l'eau, 10<sup>ème</sup>Ed. Lavoisier, Paris. Tome I.
- **Denoulet, P. Boucher, D. Maurel, M.C. Thepot, J.S. Benlot, C& Blachouin, N. (2005)**, Structure des acides aminés.Biologie et Multimédia.Université Pierre et Marie Curie. UFR de Biologie.
- **Dossier-Berne, F. Merlet, N. Cauchi, B & Legube, B.(1996)**, Evolution des acides aminés et de la matière organique dissoute dans une filière de production d'eau potable : Corrélations avec le carbone organique dissous biodégradable et le potentiel de demande en chlore à long terme, Rev. Sci. Eau, 9, 1,115-133.

- **Dubach, P. & Mehra, N.C. (1963)**, The chemistry of soil humic substances. *Soils and Fertilizers*, 26: 293-300.
- **Durand.Vidal, S. Turq, P. Marang, L. Pagnoux, C& Rosenholm,J(2005)**. Newperspectives in transport phenomena in electrolytes, *Colloid Surf. A* 267 (2005) 117.
- **Durand,V.S. Jardat, M. Dahirel,V&Bernard,O(2006)**. Perrigaud, K. Turq, P. Determining the radius and the apparent charge of a micelle from electrical conductivity measurements by using a transport theory: explicit equations for practical use, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 15542.
- **Erdmann, R & Jones, M. (1987)**, The Amino Revolution. Edité par Ebury Press. ISBN 10 : [0712615938](#) ISBN 13 : [9780712615938](#)
- **Eyheraguibel, B. (2004)**, Caractérisation des substances humiques biomimétiques -Effets sur les végétaux, Thèse de Doctorat, INP Toulouse France.
- **Ferrandon, O & Bouabane, H (2001)**, Influence d'alcools aliphatiques sur l'adsorption d'acides aminés sur charbon actif. *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie / Chemistry* 4 (2001) 879–883.
- **Fiessinger, F. (1980)**, Utilisation industrielle du charbon actif pour le traitement des eaux potables, *Journées Informations Eaux*, Tome 1, Poitiers.France.
- **Gaëlle, R. (2010)**, Structure et dynamique de substances humiques et polyélectrolytes modèles en solution, Thèse de Doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, France.
- **Galibert ,Md . (2008)**, Biochimie Structurale : Des AA Aux Proteines.
- **Griffith, S.M & Schnitzer, M**, Analytical characteristics of humic and fulvic acids extracted from Tropical volcanic soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 39, (1975), 861 – 67.

- **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. Yahiaoui, K & Achour, S. (2014)**. Incidence of Adsorption Process on the Reduction of Trihalomethanes Precursory in Algerian Surface Water journal of Advanced Materials Research. DOI.10.4028/www.scientific.net/AMR.Vols 1065-1069, pp. 3065-3070.
  
- **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.
  
- **Harrat, N.(2013)**, Elimination de la matière organique naturelle dans une filière conventionnelle de potabilisation d'eaux de surface. Thèse de Doctorat Université de Biskra, Algérie.
  
- **Hecini, L. (2016)**, Incidence de la coagulation-floculation des eaux sur l'élimination de la matière organique en présence de sels calciques sulfatés et phosphatés. Thèse de Doctorat Université de Biskra, Algérie.
  
- **Hinz,M, Stein .A, Neff, R. Weinberg, R &Uncini ,T. (2011)**, Treatment of attention deficit hyperactivity disorder with monoamine amino acid precursors and organic cation transporter assay interpretation. Neuropsychiatr Dis Treat, vol. 7, p. 31–38.
  
- **Holme, D.J & Peck, H(1998)**, Analytical Biochemistry, 3è edition Longman.
  
- **Hureiki, L. Croué, J. P & Legube, B.(1994)**, Chlorination studies of free and combined amino acids, Wat. Res, 28, 12, 2521- 2531.
  
- **Julien, f. Gueroux, b & Mazet, m. (1994)**, Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floes d'hydroxyde métallique préformés, Water. Res. 28, 12, 2567-2574.
  
- **Jambu,P(1968)**, Observation sur l'humification en milieu calcique hydromorphe. Sci. du sol, 1, (1968), 66-89.

- **Khelili, H. (2010)**, Effets synergiques du sulfate d'aluminium et du charbon actif pour l'élimination de substances acides aromatiques dans des milieux aqueux, Mémoire de Magister, Université de Biskra
- **Lavergne, N & Isabelle, S (2004)**, Modélisation et analyse des propriétés mécaniques des protéines- Thèse de doctorat de l'université Paris 6, Pierre & Marie Curie, France.
- **Labanowski, J. (2004)**, Matière organique naturelle et anthropique : Vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de Doctorat de l'université de Limoges, France.
- **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 & Guy, M (1985)**, Une méthode d'étude de l'adsorption dans les milieux poreux utilisés en traitement et épuration des eaux a method to study the adsorption in porous media used in water and wastewater treatment. Journal of Environmental Technology Letters, Volume 6, 1985 - Issue 1-11 .
- **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.
- **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.
- **Lefebvre, E & Croué, J.P. (1995)**, Modification de la matière organique lors des traitements conventionnels de potabilisation, Rev. Sci. Eau., 8, 463-479.
- **Lefebvre, E & Legube, B. (1993)**, Coagulation -floculation par le chlorure ferrique de quelques acides et phénols en solutions aqueuses, Wat. Res, 27,3,433-447.
- **Mazet, M. Angbo, L & Serpaud, B. (1990)**, Adsorption de substances humiques sur floes d'hydroxyde d'aluminium préformés, Wat.Res., 24, 12, 1509-1518.

- **Mazet, M & Wais Mossa, M.T. (1991)**, Influence des sels minéraux sur l'adsorption des acides humiques sur floes d'hydroxydes de fer préformés, *Envir. Techno*, 12, 725-730.
  
- **McLean, A. Rubinsztein, JS. Robbins, TW& Sahakian, BJ. (2004)**, The effects of tyrosine depletion in normal healthy volunteers: implications for unipolar depression. », *Psychopharmacology*, vol. 171, n° 3,p. 286-97
  
- **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, Winsconsin, USA, pp., (1990), 261 -271.
  
- **Ounoki, S. (2102)**, Evolution d'acides aminés au cours de procédés physico-chimiques. Thèse de Doctorat, Université de Biskra.
  
- **Paul, E.A. Campbell,C.A. Rennie,A & Mccallum, K.J.(1964)**, Investigations of the dynamics of soil humus utilizing carbon dating techniques. *Gong. Znt. Sci. Sol*, 8, 1964, Bucarest, vol. III, commission II, (1964), pp. 201 -208.
  
- **Pavlov ,B & Térentiev. A (1975)**, *Chimie organique*, Edition Mir 1<sup>er</sup> Rijski péréoulok,2, Moscou, 278.
  
- **Peña-Médez, E.M. Havel, J & Patocka, J**, Humic substances compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *J. Appl. Biomed.* 3, (2005), 13-24.
  
- **Reiller, P. Amekraz, B&Moulin, C(2006)**, Sorption of aldrich humic acid onto hematite: Insights into fractionation phenomena by electrospray ionization with quadrupole time-of-flight mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 223.
  
- **Roger,G.M. Durand-Vidal, S.Bernard, O.Turq, P& Perger, T-M,(2008)**,Bester-Rogac, M.Interpretation of conductivity results from 5 to 45° C on three micellar systems below and above the CMC, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 16529.

- **Rook, J.J. (1974)**, Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treat Exam*; 23:234.
- **Santé canada (2006)**, Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : Document technique - Les trihalométhanes.
- **Schnitzer, M & Khan, S.U.(1972)**, Humic substances in the environment. M.Dekker, New York, 327 p.
- **Schulten, H.R & Leinwebe, P(1996)**, Characterization of humic and soil particles by pyrolysis and computer modeling analytical, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 38, (1996), 1-53.
- **Semmens, M.J & Field, T.K. (1980)**, Coagulation: Experiences in organics removal, *J. am. Water. Wks. ass.*, 72, 8, 476-483.
- **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.
- **Thurman, E. M. (1985)**, Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters- Ed. by NIJHOFF M., Dr W. JUNK Publishers, DORDRECHT.
- **Van Breemen, A.N. Nieuwstad ,T.J & Van Der Meent-Olieman, (1979)**, The fate of fulvic acids during water treatment, *Wat. Res.*, 13, 771-780.
- **Voet, D & Voet, J.G(2005)**,« Biochimie » 2eme édition. Traduction par G. Rousseau et L. Domenjoud. Bruxelles DeBoeck. pp 65 78.
- **Wolf, M. Buckau, G. Gekeis, H. Thang, N.M. Hoque, E. Szynczak, W& Kim, J.I.**, Aspect of measurement of the hydronamic size andmolecular mass distribution f humic

andfulvic acids. In Ghabour E.A. Davies G. (Eds.) Humicsubstances: Structures, Models and Functions. Royal Society of Chemistry. UK., (2001), 51 -61.]Flaig, W., (1964), "Effects of micro-organisms in the transformation of lignin to humic substances." Geochim. Cosmochim. Acta 28: 1523-1535.

- **Yahiaoui, K. (2015)**, Incidence de la présence simultanée de la minéralisation et de la matière organique azotée sur la combinaison chloration/adsorption des substances humiques sur charbon actif. Application à des eaux de surface. Thèse de Doctorat, Université de Biskra.
  
- (<http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out89.pdf>; Cnerma-cnrs, 2001).
- (<http://www.chups.jussieu.fr/polys/biochimie/STbioch/POLY.Chp.11.19.htm>)
- (<https://fr.wikipedia.org/wiki/Tyrosine>).
- (<http://www.allergienet.com/fausses-allergies-alimentaires.htm>)
- ([http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:q\\_XlUCEy2ioJ:www.chups.jussieu.fr/polys/biochimie/STbioch/POLY.Chp.11.9.html+&cd=6&hl=fr&ct=clnk&gl=dz](http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:q_XlUCEy2ioJ:www.chups.jussieu.fr/polys/biochimie/STbioch/POLY.Chp.11.9.html+&cd=6&hl=fr&ct=clnk&gl=dz)). ([https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide\\_humique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_humique)).

***Chapitre II : synthèse bibliographique sur l'adsorption  
des acides aminés et des substances humiques***

---

### **II.1. Introduction**

Les procédés utilisant l'adsorption constituent souvent une technique de choix, complémentaire à la filière de base, parce que l'adsorption s'avère efficace dans la rétention et l'élimination des composés organiques et minéraux solubles d'une eau sans être modifiés. Actuellement, plusieurs auteurs (*Ayele et al, 1993; Leclerc, 1995; Al Madrani, 2008, khirani, 2007 ; Yahiaoui, 2015*) ont montré que le charbon actif est considéré comme l'un des adsorbants les plus polyvalents et de nombreux travaux font ressortir son efficacité. Une solution alternative consisterait à utiliser d'autres matériaux adsorbants l'alumine activée, la goethite, le kaolin et les argiles (bentonites) qui furent les premiers adsorbants utilisés pour le dégraissage de la laine, puis pour la floculation d'eaux turbides.

Dans ce contexte, l'objectif de notre travail est de faire une synthèse bibliographique sur le procédé d'adsorption de la matière organique en particulier de type humique et non humiques (acides aminés) sur charbon actif en poudre et en grains.

Pour aboutir à notre objectif, notre chapitre sera structuré par des généralités sur le procédé d'adsorption, tout on défini d'une part, les différents paramètres jouant un rôle primordial dans le procédé, tels que la cinétique et les différentes isothermes d'adsorption, ainsi que les facteurs qui influent sur ce phénomène. D'autre part, nous allons révéler les travaux qui ont été réalisés par ce procédé sur les substances humiques et les acides aminés.

### **II.2. Définition**

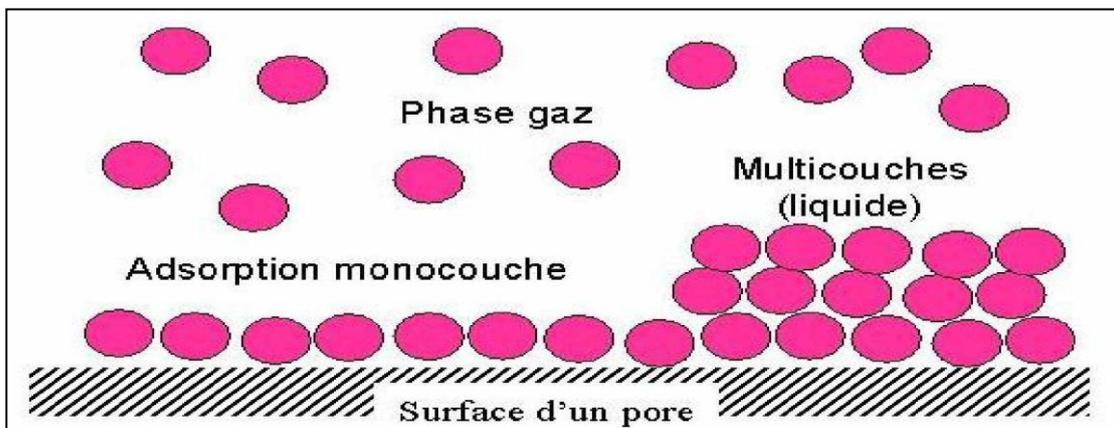
L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air (gaz). C'est une technique de séparation qui consiste à réaliser un transfert fluide-solide. Elle est due à des phénomènes de diffusion et à des interactions entre la surface de l'adsorbant et la molécule. Elle est donc favorisée par les matériaux ayant une importantes surfaces spécifiques (*Desjardins., 1990 ; El Azzouzi., 1999 ; Khirani, 2007*).

En effet, 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 14 (Laurette, 2004).

Il est annoté qu'on appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

Au cours du processus d'adsorption, il y aura donc un transfert de la matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) (Desjardins., 1990 ; El Azzouzi., 1999 ; Arias et coll., 2002).



**Figure 14 :** Phénomène d'adsorption (Laurette, 2004).

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique (Rachidi., 1994 ; El Azzouzi., 1999; Mechrafi, 2002 et Atheba, 2009).

### **II.2.1. Adsorption physique**

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz. Elle est appelé aussi physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires, comme les forces d'attraction de Van Der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique

est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est entre 5 et 40 KJ.mol<sup>-1</sup> et considérée comme faible. La désorption peut donc être totale (*Chitour, 2004 ; Creanga, 2007 et Hamouche, 2013*).

### **II.2.2. Adsorption chimique**

Dans le cas de l'adsorption chimique, ou chimisorption, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation peut être de l'ordre de 200 KJ/mole (~ 20 KJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. Elle est essentiellement irréversible et lente (*Leclerc, 1995 ; Hamouche, 2013 ; Yahiaoui, 2015*).

Signalant qu'il y'a des différences majeurs entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire. Car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité des couches multimoléculaires. D'une manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide (*Creanga, 2007*).

### **II.3. Nature du mode d'adsorption**

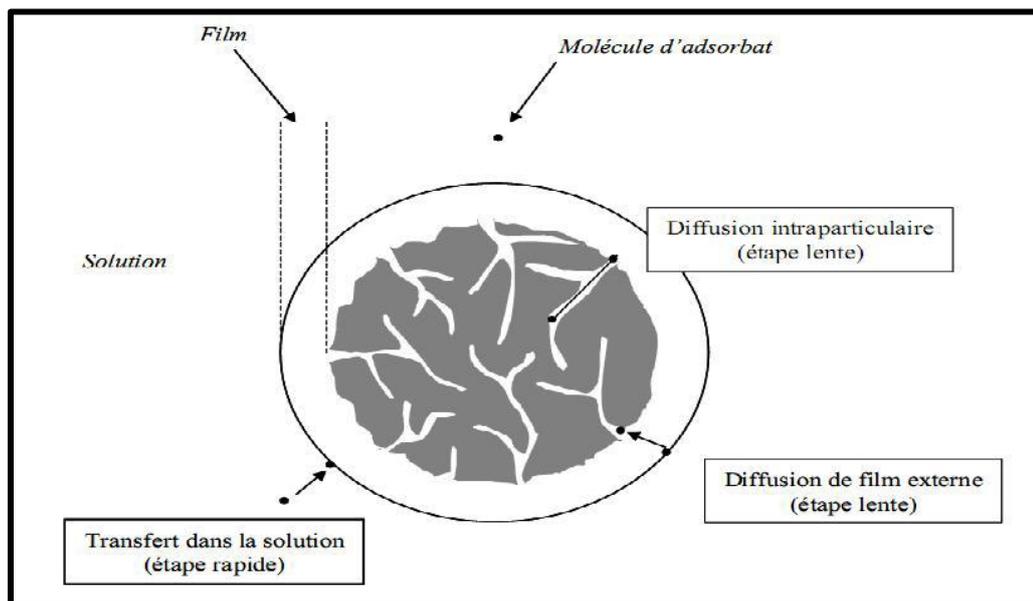
L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont (*Le Cloirec, 1985 ; Boualla et Benziane, 2011*):

- Liaison de London-Van Der Waals ;
- Liaison ionique ;
- Liaison hydrogène ;
- Liaison covalente ;
- Liaison par transfert de charge ;

### II.3.1. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption se déroule selon les étapes suivantes est présenté par la figure 15 (*Knappe et Snoeyink 1995 ; Boucif, 2009 ; Ziati, 2012*):

- Diffusion des molécules de l'adsorbat au travers du film liquide entourant les particules de charbon actif.
- Transfert des molécules de l'adsorbat de la phase liquide à la phase solide.
- Diffusion le long des parois des macropores.
- Diffusion lente du soluté des macropores vers les micropores.
- Fixation sur les sites actifs.
- Les trois premières étapes se déroulent pratiquement vite, contrairement aux deux dernières qui sont beaucoup plus lentes.



**Figure 15:** Phénomène et étape de transfert de soluté vers le charbon actif (*Knappe et Snoeyink 1995*)

### II.3.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, dans notre cas elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée  $Q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$ . Donc, le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement 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 (*Creanga, 2007*).

Selon les différents travaux (*Hamadi et al, 2001 ; Reddad et Gérente, 2002 ; Ho, 2006 ; Yahiaoui, 2015*), qui ont été réalisés dans le domaine d'adsorption, trois cas classiques de modèles cinétiques peuvent être envisagés pour ce type de réaction équilibrée.

#### II.3.2.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergren

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  et la quantité  $Q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible (*Lagergren en 1898 ; Cavet, 2003*). La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{eq1})$$

Avec :

$Q_e$ : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$Q_t$ : La capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g).

$t$  : Temps de contact (min)  $K_1$ : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>)

L'intégration de l'équation (eq1) donne l'équation (eq2) :

$$\log (q_e - q) = \log (q_e) - \frac{K_1.t}{2,303} \quad (\text{eq 2})$$

### II.3.2.2. Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (*Ho et Mckay, 1999*). Le modèle du pseudo-second ordre (eq 3) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{eq3})$$

L'intégration de l'équation (eq4) donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{eq4})$$

$Q_e$ : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$Q_t$ : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

t : Temps de contact (min)

### II.3.2.3. Modèle basé sur la diffusion moléculaire (intra particule)

Selon *Almadrani (2008)*, des nombreux travaux faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intraparticulaire s'appuient généralement sur des travaux de *Weber et Morris (1963)* portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif. Ces travaux montrent que la concentration en adsorbat ( $Q_t$ ) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ( $t^{1/2}$ ), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (K).

Ces auteurs ont également établi plusieurs relations entre la valeur de K et les paramètres expérimentaux, notamment :

$$Q_t = K_{int} t^{1/2}$$

Où :

$K_{int}$ : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g min<sup>1/2</sup>). Elle est indépendante de la concentration en adsorbant.  $K_{int}$  est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

### II.3.3. Principaux facteurs influençant l'adsorption sur charbon actif

L'adsorption à la surface des charbons actifs des produits organiques ou inorganiques, dans l'eau a fait l'objet de nombreuses études (*Le Cloirec, 1985 ; Ayele et al, 1993 ; Khirani, 2007 ; Yahiaoui, 2015*). Les principaux facteurs qui influencent ce phénomène dans les solutions aqueuses peuvent être présentés comme suit :

- Le type de composé à adsorber : les composés qui ont un poids moléculaire élevé et une faible solubilité sont mieux adsorbés ;
- La concentration du composé à éliminer : plus la concentration est élevée, plus la consommation de charbon augmente.
- Le pH de la solution est une variable importante, pour obtenir les meilleures adsorptions les pH sont situés entre 4 et 7,1 selon l'adsorbant étudié.

Un grand nombre d'autres paramètres et de propriétés peuvent affecter aussi l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons (*Le Cloirec, 1985 ; Creanga, 2007*) :

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées ;
- La nature de leurs groupements fonctionnels ;
- Leur pKa ;
- Leur solubilité ;
- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en matière organique, en eau, température, ...)

### II.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent de quantifier et éventuellement d'expliquer les mécanismes d'adsorption en fonction de la nature du soluté et des propriétés du matériau étudié. Ils correspondent à l'état d'équilibre entre la concentration en phase liquide  $C_e$  et la concentration en phase solide  $Q_m$  obtenu après un temps de contact supposé infini.

La forme des isothermes d'adsorption dépend de la nature du polluant, du solvant et du solide. Elle peut renseigner sur les mécanismes d'adsorption des polluants à la surface des solides (*Slejko et Dekker, 1985*)

Selon *Giles et al, (1974)* ; *Gourdon, (1997)*, on distingue quatre principaux types d'isothermes suivant l'allure de la courbe (figure 16).

**Courbes de type S**: le soluté est en concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites de fixation présents sur la phase solide. Ces courbes sont caractéristiques des molécules organiques monofonctionnelles comportant des attractions intermoléculaires modérées.

**Courbes de type L** : ces courbes peuvent être mathématiquement décrites par l'équation de Langmuir ou de Freundlich. Plus le nombre de sites occupés par les molécules de soluté augmente, plus l'adsorption de nouvelles molécules est difficile. Les molécules se disposent en une monocouche sur la surface solide.

**Courbes de type Y ou courbe de haute affinité** : il s'agit d'un cas particulier des isothermes du type L où les molécules de soluté en solution initiale diluée sont quasiment toutes adsorbées sur le solide adsorbant.

**Courbes de type C** : partage linéaire du soluté entre la phase liquide et la phase solide. L'adsorption de polluants organiques sur les sols et les sédiments révèle une grande variété de comportements qui résultent de la grande variabilité des propriétés des solutés et des adsorbants.

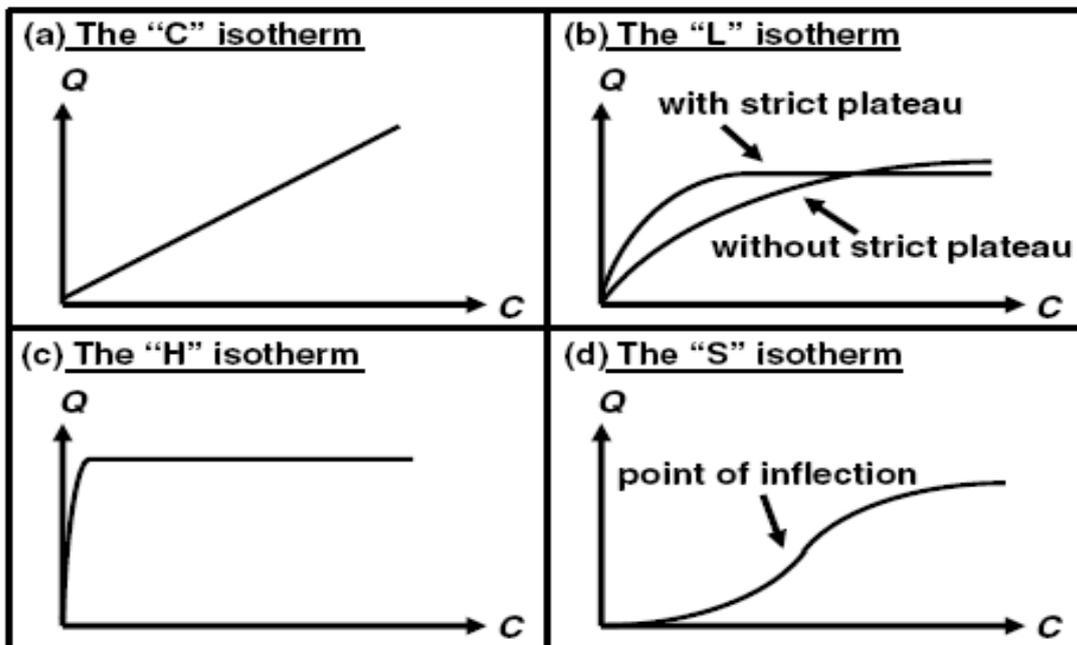


Figure 16 : Les quatre types d'isothermes (*Giles et al, 1974*).

Les isothermes d'adsorption peuvent donc être décrites par des fonctions mathématiques plus ou moins complexes. Ces représentations mathématiques permettent l'estimation de l'adsorption des polluants organiques en fonction des propriétés et de la composition du matériau. Ces modèles d'estimation s'appuient sur l'étude des corrélations entre l'adsorption de la molécule et les propriétés et composition du matériau ou bien les propriétés du polluant considéré (*Giles et al, 1974 ; Hinz, 2001 ; Hamdaoui et Naffrechoux, 2007*).

### Modèle de Langmuir

Ce modèle correspond aux isothermes de type L (*Langmuir, 1918 cité par Voice & Weber, 1983*):

$$Q = x/m = Q_m \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e)$$

Q : Capacité d'adsorption par unité de masse d'adsorbant ( $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$  ou  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )

m : Concentration de l'adsorbant ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  ou  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

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

C<sub>e</sub>: concentration de la substance restée en solution à l'équilibre ( $\text{mg/l}$ ).

Q<sub>m</sub>: capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg/g}$ ).

b: constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir ( $\text{l/mg}$ ).

Il repose sur trois hypothèses :

- L'énergie d'adsorption est constante et indépendante de la surface couverte,
- L'adsorption se fait sur des sites localisés,
- Elle se limite à une monocouche.

### Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est le suivant :

$$Q = x/m = K C_e^{1/n}$$

Où K et n sont deux constantes empiriques (avec  $n < 1$ ) qui dépendent du système adsorbant/molécule étudié (*Giles et al, 1974 ; Edeline, 1989*) ainsi que des conditions physico-chimiques du milieu (Température, pH...). La constante de Freundlich K est un indicateur de la capacité d'adsorption d'un solide. Elle représente la teneur en polluant dans

l'adsorbant à l'équilibre pour une concentration unitaire en solution. Plus  $K$  est élevé, plus la capacité d'adsorption est importante. La constante  $n$  est un indice d'affinité de la molécule pour l'adsorbant. On note dans la littérature que ce paramètre est très souvent situé entre 0,75 et 0,95 (Ozacar et Sengil, 2003; Gourdon, 1997).

Le modèle de Freundlich ne repose sur aucune base théorique pour l'adsorption des polluants dans les sols. Il est toutefois utilisé car il permet une description mathématique correcte de l'adsorption des polluants organiques dans les sols et leurs constituants (Ozacar et Sengil, 2003).

Autres relations mathématiques sont regroupés dans le tableau 6 permettent de témoigner des nombreuses recherches dédiées aux isothermes et regroupe plusieurs de ces modèles. Nous nous contenterons de présenter les modèles les plus couramment utilisés pour décrire l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse.

**Tableau 6 :** Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs (Quinones et Guiochon, 1996 ; Garcíá Galdo et Jáuregui Haza, 2001).

Nom du modèle	Equation	Description
Brunauer-Emm et Teller	$q = \frac{q_{\max} \cdot K_1 \cdot C}{(1 - K_2 \cdot C) \cdot (1 + (K_1 - K_2) \cdot C)}$	Adsorption multicouche sur surface homogène (interactions adsorbant-adsorbé et entre les molécules adsorbées)
Langmuir-Freundlich	$q = q_{\max} \cdot \frac{(K \cdot C)^{\gamma}}{[1 + (K \cdot C)^{\gamma}]}$	Modèle empirique (adsorption monocouche sur surface hétérogène)
Fowler-Guggenheim	$C = \frac{\frac{q}{q_{\max}}}{K \cdot \left(1 - \frac{q}{q_{\max}}\right)} \cdot e^{-\frac{Z \cdot E}{R \cdot T} \cdot \frac{q}{q_{\max}}}$	Prise en considération approximative des interactions latérales à partir du modèle de Langmuir
Jovanovic	$q = q_{\max} \cdot (1 - e^{-K \cdot C})$	Adsorption monocouche sur surface homogène avec possibilité de contacts mécaniques entre les molécules adsorbées et désorbées
Jovanovic Freundlich	$q = q_{\max} \cdot \left(1 - e^{-(K \cdot C)^{\gamma}}\right)$	Modèle semi-empirique d'adsorption sur surface hétérogène, dérivé du modèle de Jovanovic
Radke-Prausnitz	$q = q_{\max} \cdot \frac{K \cdot C}{[1 + (K \cdot C)^{\gamma}]}$	Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène (développé notamment pour décrire l'adsorption sur charbon actif)
Toth	$q = q_{\max} \cdot \frac{K \cdot C}{[1 + (K \cdot C)^{\gamma}]^{1/\gamma}}$	Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène

## **II.5. Charbons actifs**

### **II.5.1. Généralités**

Les charbons actifs sont des adsorbants. Ils sont constitués d'un matériau carboné essentiellement amorphe, doté d'une porosité très développée. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone d'origine végétale, animale ou minérale (*Ebie et al, 2001 ; Rio et al, 2005*).

Leurs procédés de fabrication se regroupent en deux catégories :

- L'activation physique qui consiste en une carbonisation suivie d'une oxydation à haute température.
- L'activation chimique qui met en jeu un agent chimique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles.

L'expérience montre que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre : la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les moins retenues étant les molécules les plus polaires et celles linéaires, de très faible masse molaire (alcools simple, premiers acides organiques...). En revanche, les molécules peu polaires, génératrices de goût et d'odeur, et les molécules à haute masse molaire sont, pour des raisons différentes, bien adsorbées sur les charbons (*Dabrowski et al, 2005*).

Outre ces propriétés adsorbantes, les charbons actifs sont également des supports des bactéries capables de dégrader une fraction de la phase adsorbée. Ainsi une partie du support est continuellement régénérée et susceptible de libérer des sites permettant de fixer des nouvelles molécules (*Ayral, 2009*).

### **II.5.2. Les différentes formes du charbon actif**

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit sous forme de poudre, soit en grains, soit sous forme de fibres (bâtonnets) (*Dabrowski et al, 2005*). La figure 17 présente les photographies de différentes formes de charbon actif.



**Figure 17 :** Photographie des différents types de charbon actif (*Oliveira, 2011*)

Le charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont; l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores est présenté dans le tableau 7 (*Ebie et al, 2001 ; Quinlivan et al, 2005*)

**Tableau7:** Répartition des pores d'un adsorbant.

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume des pores ( $cm^3 /g$ )	Surface spécifique ( $m^2 /g$ )
Micropore	< 2	0,2 - 0,6	400 - 900
mésopore	2 - 50	0,02 - 0,1	20 - 70
macropore	> 50	0,2 - 0,8	0,5 - 2

En effet, le charbon actif en poudre (CAP) présente une granulométrie inférieure à 100  $\mu m$  avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu m$ . Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide (*Ebie et al, 2001 ; Oliveira, 2011*).

La forme granulaire du charbon actif (CAG) est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ce type de charbon est préférentiellement utilisé en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Il est couramment utilisé pour le traitement de l'eau (*Dabrowski et al, 2005 ; Ayrat, 2009*).

Marquant, depuis quelques années, les fibres de charbon suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre (*Degrémont, 2005 ; Rio et al, 2005*).

Quelques principales caractéristiques du charbon actif sont regroupées dans le tableau 8 (Benefield et col. 1982).

**Tableau 8:** Principales caractéristiques du charbon activé (Benefield et al. 1982).

Caractéristique	Description
<b>Diamètre effectif</b>	Poudre: 8-9 ; granules: 0,55 -1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue
<b>Surface d'adsorption</b>	De 850 à 1500 m <sup>2</sup> /g. Plus cette surface est grand plus le charbon activé est efficace
<b>Nombre de mélasse</b>	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées
<b>Densité brute</b>	évolution de volume de charbon activé utilisé

Dans notre recherche bibliographique, nous pouvons présenter quelques avantages et inconvénients entre le charbon actif en poudre et des grains (tableau 9).

**Tableau 9 :** Les avantages et les inconvénients du CAP et du CAG (Degremont, 2005).

Avantages	Inconvénients
<b>Charbon actif en poudre (CAP)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les CAP sont environ 2 à 3 fois moins chers que les CAG (peu coûteux).</li> <li>• Leur dosage en quantité réglable peut suivre la concentration des polluants si celle-ci est connue.</li> <li>• Leur cinétique d'adsorption est rapide.</li> <li>• Favorise la décantation</li> <li>• Leur emploi ne nécessite qu'un investissement réduit quand le traitement ne comporte qu'une étape de floculation-décantation.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La régénération est impossible.</li> <li>• Il est difficile d'éliminer les dernières traces d'impuretés sans addition d'un excès.</li> <li>• La détection des points de pollution est problématique.</li> <li>• La concentration applicable est limitée à 80 mg/l.</li> <li>• Il est utilisé essentiellement à l'occasion de dosages discontinus ou de faible importance.</li> </ul>
<b>Charbon actif en grains (CAG)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Le CAG est utilisé sous forme de lit filtrant.</li> <li>• Il est facile à manipuler.</li> <li>• Sa régénération est possible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La cinétique d'adsorption est lente.</li> <li>• Il est plus coûteux que le CAP</li> </ul>

## II.6. Applications du charbon actif dans le domaine de traitement des eaux potable.

Le procédé d'adsorption offre une grande souplesse dans la conception et l'exploitation et dans de nombreux cas, produit des effluents de haute qualité. Grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques. Il est caractérisé par un très large spectre, ce qui permis à la plupart des molécules organiques de se fixer à sa surface, tels que les molécules peu polaires (génératrices de goût et d'odeur) et les molécules à haute masse molaire. Il élimine aussi, les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave (*Degrémont, 2005 ; Bouchemal, 2007 et Yahiaoui, 2015*). Pour ces raisons, actuellement l'adsorption est reconnue comme une méthode efficace et économique pour le traitement des eaux potable et les eaux usées chargées en matière organique et inorganique.

En effet, au cours des deux dernières décennies l'utilisation des filtres à charbon actif en grain dans les installations de production d'eau potable a été mise en œuvre. 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. Tandis que, le charbon actif en poudre est souvent employé sous forme libre (mis en suspension) dans les procédés du traitement de l'eau (*Gérard et Barthélemy, 2003; Yahiaoui, 2015*).

Dans ces mêmes état d'esprits, les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grain ont un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation.

Cependant, comme le précise *Dabrowski et coll., (2005)*, ainsi que *Ayral, (2009)*, 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).

Il est important d'indiquer que, dans les domaines d'application du procédé d'adsorption sur des solutions synthétiques et des eaux de surface, les performances des charbons actifs ne sont pas bien connus, il n'en est pas de même pour d'autres matériaux tels l'alumine activée, la goethite et les argiles notamment la bentonite. C'est pour cette raison on va accentuer notre recherche bibliographique beaucoup plus sur des les travaux, qui ont été réalisés sur la rétention de la matière organique azotée non humique telle que les acides aminés et celle de type humique en solution synthétiques et en présence dans les eaux de surface sur charbon actif.

### **II.6.1. Travaux réalisés sur l'adsorption des composés organiques azotés non humiques sur charbon actif**

Des études récentes (*Cimetière, 2009; De Laat et al, 2009 ; Ghecham, 2012*) ont ainsi mis en évidence que des composés organiques azotés non humiques (sucres, acides aminés, ...) jouent un rôle non négligeable dans l'évolution de la qualité bactériologique de l'eau dans le réseau de distribution. Ceci, du fait de leur bonne aptitude à la biodégradation ou de leur forte demande en chlore. Toutefois, les réactions entre le chlore et la matière organique naturelle azotée à structure aromatique présente dans les eaux conduisent à la formation de nombreux sous-produits de désinfection en particulier les trihalométhanes (THM) ayant une toxicité chronique (*Guergazi et Achour, 2013*).

Aujourd'hui comme, des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces (*Bouras, 2003*), leurs éliminations sont apparues nécessaire. Différents travaux ont été également intéressés à l'élimination des composés organiques azotés (acides aminés, pesticides, ...) soit seules ou en présence des substances humiques comme co-adsorbant. Parmi ces travaux on peut citer :

Les travaux *d'Ayele 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 ont marqué que, les cinétiques d'adsorption en réacteur discontinu en fonction de la variation du pH (pH = 5,6 , 7,0 et 8.8 (Ces pH pour lesquels l'atrazine n'est pas transformée en hydroxyatrazine), cinq heures de contact sont nécessaires pour obtenir l'équilibre de l'adsorption. Les isothermes tracés selon les modèles de Langmuir et de Freundlich sont réalisées après 6 heures de temps de contact. Indiquant aussi, qu'ils n'ont pas obtenus de variation notable de la capacité d'adsorption en fonction du pH. Ils ont suggéré que, l'atrazine n'est pas sous forme ionique

( $pK = 1,68$ ) pour les pH des solutions utilisées et l'adsorption sur charbon actif chargé négativement, se fait vraisemblablement par intervention de liaisons  $\pi$ - $\pi$  entre les sites aromatiques du charbon actif en poudre et le cycle triazine sous forme moléculaire. Donc, ces auteurs ont montrés aussi, des modifications de la capacité d'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre en présence de substances humiques se traduisent globalement par une inhibition de l'adsorption du pesticide. Leurs résultats ont permis de mettre en évidence une inhibition de l'adsorption de l'atrazine, en présence de substances humiques d'origine naturelle en particulier, avec les acides fulviques (AF) extraits d'eau de lac, l'inhibition surtout sensible à pH acide.

*Yaacoubi et Ayele (1999)* ont montrés dans leurs travaux intitulés : Sorption de l'atrazine et du diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ions calcium et bichromate. L'essai de modélisation, a indiqué que l'équilibre pour ces deux pesticides (atrazine et le diuron) sur charbon actif en poudre et en grains est atteint après trois heures du temps de contact. Ces deux auteurs ont bien enregistré que, ces deux pesticides, sont des molécules peu solubles et contenant des cycles aromatiques, ne sont pas ionisés à  $pH = 5,5$  et leur capacité d'adsorption est de  $1,42 \text{ mmol/g}$  pour l'atrazine et  $1,72 \text{ mmol/g}$  pour le diuron. La faible taille de ces pesticides diminue leur encombrement stérique et ces molécules peuvent avoir accès à des pores de faible volume. Ils ont proposé une hypothèse que, le mécanisme mis en jeu soit de nature hydrophobe, par l'intermédiaire, des interactions de type Van Der Waals et des liaisons hydrogène avec les fonctions de surface du charbon actif en poudre d'une part, et des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  entre les noyaux aromatiques grâce à une affinité supplémentaire liée à la structure aromatique de l'adsorbant et de l'adsorbat d'autre part.

En présence de coadsorbats organiques les dodécylsulfates de sodium (DSS) et d'ions calcium sur l'adsorption de l'atrazine et du diuron. *Yaacoubi et Ayele (1999)* ont montré que le coadsorbats organique (DDS) augmente l'inhibition de l'adsorption de l'atrazine et du diuron. Ces travaux ont montré que, la capacité maximale d'adsorption, obtenue à partir des isothermes de Langmuir, pour les mélanges herbicides – tensioactifs a permis de mettre en évidence l'existence presque exclusive de sites spécifiques d'adsorption pour chacun des substrats étudiés. Ils ont ainsi noté qu'une inhibition non compétitive due à une interdépendance possible entre les sites d'adsorption et une altération des interactions de chaque composé à la surface du charbon. Ces deux auteurs ont confirmé leurs résultats par les

travaux d'Arbuckle (1981) ; Yaacoubi et al, (1991) ; Ayel et al, (1995) ; Prados et Ciba (1997).

Ferrandon et Bouabane en (2001) ont réalisé une étude sur l'influence d'alcools aliphatiques sur l'adsorption de deux acides aminés, la phénylalanine (Phé) et la tyrosine (Tyr) sur charbon actif. Ils ont observé une diminution d'adsorption de ces deux acides aminés en présence des alcools, sauf dans le cas du méthanol, dont l'effet est négligeable. Cette inhibition de l'adsorption croît avec la concentration en alcool et avec la longueur de la chaîne de celui-ci; le propanol-1 inhibe jusqu'à  $(90 \pm 5)$  % de l'adsorption de la tyrosine et 85 % de celle de la phénylalanine. Ils ont signalé que la ramification atténue fortement ce phénomène (35 % d'inhibition pour l'i-PrOH dans le cas de phénylalanine et 30 % pour la tyrosine).

Ces deux auteurs ont bien noté que l'influence d'un coadsorbant sur l'adsorption de la phénylalanine et de la tyrosine peut s'expliquer par les travaux d'Abe et al, (1981). Ces auteurs ont montré que l'adsorbabilité des composés organiques sur charbon actif augmentait avec la masse molaire et que la présence d'atomes de carbone dans la molécule augmente l'adsorbabilité, alors que celle de l'azote et de l'oxygène la diminue. La ramification, qui augmente la solubilité de l'alcool dans l'eau, rend le coadsorbant moins compétitif sur les sites du charbon. Ces résultats sont en accord avec ceux d'Arbuckle (1981), qui a constaté, lors de l'adsorption des alcools sur charbon actif, que le coefficient d'affinité adsorbant –adsorbant augmente de l'éthanol au pentanol-1. La coadsorption de nature compétitive est basée sur l'hypothèse selon laquelle la fixation d'un soluté inhibe celle du coadsorbant sur les mêmes sites d'adsorption. L'inhibition de l'adsorption des aminoacides par les alcools (nombre de carbones  $\geq 2$ ) procéderait par une modification des sites récepteurs, associée à une altération de l'affinité du couple aminoacide–charbon.

Rajoutant aussi les travaux de Li et al, (2002) qui ont été publiés au sujet de l'effet inhibiteur de la matière organique naturelle sur l'adsorption de micropolluant organique notamment avec les pesticides (atrazine). Ils ont considéré qu'il y'a deux mécanismes principaux d'inhibition :

- Une adsorption compétitive due aux fractions fortement adsorbables avec un effet sur les paramètres de l'isotherme d'adsorption, modélisable par la loi de Langmuir et Freundlich.
- Un phénomène de blocage des pores, dû aux fractions de hautes masses moléculaires, avec un effet visible sur la cinétique d'adsorption.

Par ailleurs, les travaux de *Bouchemal (2007) et de Bouchemal et Achour (2007)* sur la rétention de la tyrosine sur charbon actif et d'autres matériaux adsorbants (alumine et bentonites), en eau distillée et dans des milieux de minéralisation variable ont souligné les propositions suivantes :

- Lorsque le milieu de dilution de la tyrosine est minéralisé (eaux d'Ifri et de Chetma), les résultats sont apparus nettement améliorés pour la plupart des adsorbants testés en comparaison avec l'eau distillée. Ils ont enregistré que ; les rendements d'élimination de la tyrosine semblent alors dépendre non seulement du type d'adsorbant, de la structure chimique du composé organique, mais aussi de la composition minérale des eaux.
- Augmentation des rendements d'élimination de la tyrosine avec l'augmentation de la masse des adsorbants (charbons actifs, alumine et bentonites) aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.
- Pour chacun des adsorbants testés par les auteurs au cours de ces essais, les meilleurs rendements ont été observés pour des pH acides ne dépassant pas 6.

Dans le même contexte, les travaux qui ont été réalisées par *Ouakouak (2010)* ont montré que les composés organiques azotés testés tels que la cytosine, la caféine et deux herbicides (durion 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 1 heure de contact pour la cytosine, 2 heures pour la caféine et le durion et après 3 heures pour l'atrazine. Il a montré aussi que les mécanismes de fixation du durion et de l'atrazine sur le charbon actif en poudre dépendent du pH du milieu.

Enfin, nous pouvons peut être compléter notre recherche bibliographique par une étude qui a été réalisée par *Hureiki et al, (1996)* sur l'évolution des acides aminés totaux dans deux filières de traitement d'eau potable. Cette étude a montré que la filtration sur charbon actif biodégradable des acides aminés totaux élimine 24 à 34% de la teneur en acides aminés totaux en eaux chaudes et tièdes. Par contre en eau froide, ils ont noté une augmentation de 54% de la teneur en acides aminés totaux. Ces auteurs ont marqué que la diminution de la teneur en acides aminés totaux en eaux chaudes et tièdes peut être attribuée à un phénomène d'assimilation biologique des acides aminés par la biomasse fixée.

### II.6.2. Travaux réalisés sur l'adsorption des substances humiques sur charbon actif

Parallèlement aux composés organiques non azoté de type non humique, il est bien connu aujourd'hui que, les substances humiques (fraction majoritaire de la matière organique naturelle MON), que ce soient sous forme acides humiques ou acides fulviques sont l'objet d'une attention particulière dans le domaine du traitement de l'eau. Du fait de leur potentiel à former des composés organochlorés en particulier les trihalométhanes, par suite d'une réaction de chloration (*Backer et al, 2000 ; Balko et al, 2001, Achour et al, 2009, Guergazi et al, 2013*). Ces composés organohalogénés (trihalométhanes), s'ils sont formés aucun traitement ne pourra les éliminés. Il faut donc éliminer les substances humiques pour atteindre la qualité de l'eau requise par les réglementations.

Cependant, une diminution notable des substances humiques en solution synthétiques et/ en eaux de surface a été observée au cours de divers travaux d'optimisation du procédé d'adsorption (*Ayel et al, 1990 ; Daifullah et al, 2004; Amimeur, 2012 ; Guergazi et al, 2013 et Yahiaoui, 2015*). Le matériau utilisé est généralement le charbon actif sous ces deux formes en poudre et en grains. Selon l'ensemble de ces études, l'effet du pH (5.6 ; 7.0 et 8.8) sur l'élimination des substances humiques a indiqué que la vitesse d'adsorption des acides humiques et acides fulviques ainsi que, la quantité adsorbée augmentent en milieu acide. Ces augmentations seraient en relation avec la diminution de la solubilité des macromolécules des substances humiques (acide humiques et fulviques) en milieu acide. Ces auteurs ont confirmé leurs résultats par divers travaux (*Randtke et Jepsen, 1982 ; Weber et al, 1983*), qui ont souligné l'influence du pH sur l'adsorption des substances humiques sur charbon actif.

Certains auteurs ont montré aussi, qu'une diminution du pH peut améliorer l'adsorption des substances humiques, en jouant sur la modification de la charge du charbon et en diminuant la protonation des groupements fonctionnels (*Newcombe, 1999 ; Moreno-Castilla, 2004*). Ils ont suggéré que, la force ionique de l'eau est également un facteur influençant la rétention des matières organiques. Augmenter la teneur en cations tels que le calcium semble améliorer la capacité de rétention, dans quelques articles alors que d'autres publications indiquent que les sels défavorisent cette rétention (*Li F. et al, 2002*).

Dans le même concept, *Khirani (2007)* avait montré qu'une diminution du pH favorise l'augmentation de la capacité d'adsorption de composés organiques aromatiques testés sur

charbon actif en poudre. Le taux de rétention peut être multiplié par 5 ou 6 pour de très faibles acidités. Les forces électrostatiques induites par les charges sont probablement à l'origine de ces phénomènes. Des conclusions similaires ont été notées dans quelques publications (*Mc Creary et Snoeyink, 1980 ; Ayele et al, 1993 ; Kilduff et Karanfil, 2002*).

*Ayele et al, (1993)* ont montré que, les capacités maximales d'adsorption présentent des variations comparables aux travaux précités, elles diminuent lorsque le pH des solutions devient basique c'est-à-dire lorsque la solubilité des substances humiques augmente. Ces auteurs ont posé une hypothèse indiquant que, l'adsorption soit liée au pourcentage de carbone des substances humiques et qu'elle augmente lorsque le pourcentage de carbone diminue.

De même, ces auteurs ont montré aussi que, l'origine des substances humiques semble avoir une influence plus importante. C'est-à-dire, une substance humique naturelle s'adsorbant beaucoup mieux que celles d'origine commerciale ou que celles extraites du sol et ceci pour les mêmes conditions expérimentales.

Dans le même état d'esprit, *Cornel, et al, (1986), Dastgheib et al, (2004)*, ont indiqué que, les charges électroniques portées par les matières organiques induisent des forces d'attraction avec le charbon si celui-ci est chargé du signe opposé, soit des forces de répulsions, si les charges sont de même signe à un pH neutre, les macromolécules de la matière organique sont chargées négativement et seront donc préférentiellement attirées sur un charbon chargé positivement.

Il est important de signaler, des travaux qui ont été effectués par *Daifullah et al, (2004), Khirani, (2007)*, ils semblent s'entendre sur le fait que le charbon actif en poudre ou en grains est efficace pour la rétention de la matière organique de type humique présente naturellement dans des eaux naturelles et même en solutions synthétiques, le rendement d'élimination peut atteindre les 90%. Des cinétiques et des isothermes d'adsorption des substances humiques ont été réalisées par l'ensemble de ces travaux, ceci afin de mieux comprendre l'influence de la structure et des caractéristiques physico-chimiques des charbons sur les mécanismes d'adsorption. Ces travaux ont bien enregistré que, fréquemment l'adsorption des substances humiques sur charbon actif en poudre et/ou engrains suit la loi de Langmuir et de Freundlich avec succès.

Pour l'ensemble de ces travaux, nous pourrions peut-être prendre en considération les suggestions des auteurs suivant au cours de l'adsorption des substances humiques seuls sur charbon actif.

- Selon *Khirani, (2007)* ; la rétention des matières organiques sur le solide poreux est conditionnée à la fois par sa propre composition, la chimie de l'eau et les caractéristiques du charbon actif. Les mécanismes réactionnels sont essentiellement des forces physiques de type Van der Waals, des forces électrostatiques et des liaisons hydrogène. La composition de la matière organique est un ensemble complexe de molécules de tailles variables, avec des groupements hydrophobes et hydrophiles.
- *Dastgheib et al, (2004)* ; la distribution de la taille des molécules de la matière organique dissoute s'étale entre 0,5 nm et 5 nm ce qui induit obligatoirement une exclusion stérique avec des charbons dont la porosité n'est pas adaptée.
- *Fettig, (1999)* ; *Li et al, (2002)* ; certaines grosses fractions des substances humiques ne pourront jamais accéder aux micropores et inversement les plus petites fractions de la matière organique ne seront pas adsorbées dans des mésopores car les forces de Van der Waals seront alors trop faibles. Différents auteurs reportent que ce sont les fractions de plus bas poids moléculaires qui sont le plus facilement adsorbés.

Rajoutant aussi, des travaux récents effectués par *Guergazi et al, (2013)* ; *Yahiaoui (2015)* sur l'effet de la minéralisation sur l'élimination des substances humiques par charbon actif en poudre et en grains. Ces travaux, ont bien enregistré que, le rendement d'élimination des substances humiques varie dans un intervalle de 43,33 à 91,33%. Cette élimination est en relation étroite avec la nature du milieu et les complexes qui sont formés entre les substances humiques et les éléments minéraux en présences. Ils ont suggéré d'une part que, l'origine et la nature de la matière humique, la granulométrie et la distribution des pores du charbon actif ainsi que les caractéristiques physico-chimiques du milieu, affectent d'une manière significative le rendement d'élimination des substances humiques. D'autre part que, la minéralisation à une influence notable sur les rendements d'élimination des substances humiques en présence de la matière organique précitée, soit globalement soit par le biais des éléments minéraux spécifiques.

Autres travaux se sont réalisés dans le but est de tester l'effet de la présence d'un coadsorbant sur l'élimination des substances humiques sur charbon actif parmi ces travaux ont peut citer : *Ayele et al, (1990)*, ils ont testé l'élimination des acides humiques (10 mg/l) en présence du dodécylsulfates de sodium (DSS) sur charbon actif (0.5 g/l) et pour des valeurs de pH (7.0 et 10.5). Ces auteurs ont constaté d'une part que, quelle que soit la concentration du DSS, l'augmentation de pH défavorise l'adsorption des acides humiques, ces résultats étant vraisemblablement liés, comme il a été déjà signalé, à l'augmentation de la solubilité.

Toutefois, ils ont enregistré que l'effet inhibiteur du DSS, plus marqué à pH 7,0 qu'à pH 10.5. D'autre part, que quelle que soit la concentration en DSS, il y a une diminution de l'adsorption des acides humiques en milieu de plus en plus basique. Cette diminution est beaucoup plus importante pour des valeurs de pH voisines de 7 ou inférieures et elle s'accroît avec des concentrations croissantes de DSS. À partir d'une certaine concentration (10 mg.l<sup>-1</sup>) et pour des pH supérieurs à 7, l'influence du DSS, sur l'adsorption des acides humiques (AH) sur charbon actif en poudre, du point de vue cinétique et le pourcentage d'adsorption devient moins importants.

Ces auteurs ont bien conclu que le pouvoir complexant des acides humiques (AH) soit important :

- Qu'il n'y a pas formation d'un complexe AH-DSS, car celui-ci devrait mieux s'adsorber sur le charbon actif et conduire ainsi à une promotion de l'adsorption du mélange AH-DSS par rapport aux composés seuls.
- Que l'adsorption du DSS sur CAP n'entraîne pas la création de nouveaux sites d'adsorption pour les AH. Les sites occupés par le DSS ne sont plus disponibles pour les AH : ainsi une saturation du CAP avec du DSS peut même conduire à une inhibition totale de l'adsorption des AH.

En fin, il est intéressant de noter les travaux qui ont été réalisés par *Guergazi et al, (2013)*, *Masmoudi (2014)* et *Yahiaoui (2015)*, sur l'élimination des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains en présence individuelles de la tyrosine, de l'histidine, de la caféine et de la cytosine en eau distillée et dans des eaux de minéralisation variable. Ces chercheurs ont bien montré qu'il y'a une diminution de la capacité d'adsorption de 5,23 à 39,03% sur charbon actif en poudre et de 10,12 à 53,26% sur charbon actif en grains en

comparaison avec les substances humiques seuls. Cette diminution est accompagnée par une réduction dans le temps d'équilibre de l'ordre de 60 minutes.

En ce qui concerne l'effet de la variation de la masse de l'histidine, de la tyrosine, de la caféine ainsi que de la cytosine (de 2 à 14 mg/l) au cours de l'élimination de 10 mg/l de substances humiques, ils ont enregistré aussi une diminution appréciable dans les rendements d'élimination des substances humiques. Ils ont enregistré que ces diminutions étant vraisemblablement liés à un effet inhibiteur et que cet effet est accentué avec des concentrations croissantes des composés organiques azotés mis en solution. Ces auteurs ont indiqué que leurs résultats rejoignent l'hypothèse indiquant que, les sites occupés par les composés organiques azotés précités ne sont plus disponibles pour les substances humiques, ainsi une saturation du charbon actif avec ces composés peut conduire à une inhibition totale de l'adsorption des substances humiques.

## **II.7. Conclusion**

Selon l'objectif que nous avons fixé pour ce chapitre, nous pouvons conclure que :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses comme les interactions physiques (forces de Van der Waals) ou les interactions chimiques.

Le phénomène d'adsorption est gouverné par le processus de la cinétique d'adsorption qui se déroule en trois étapes ; diffusion externe, diffusion interne et diffusion de surface et se modélise par plusieurs lois dites isothermes d'adsorption, en générale par deux lois principales la loi de Freundlich et loi de Langmuir.

Il est important de dire qu'aujourd'hui, l'adsorption sur charbon actif est une opération utilisée dans des domaines très variés. Mais aussi dans des applications liées aux traitements des eaux destinées à la potabilisation.

Les applications dans le domaine de traitement des eaux et dans les laboratoires en solution synthétiques qu'on a citée dans ce chapitre ont bien montré que la capacité d'adsorption de la matière organique des eaux naturelles est importante. On a suggéré que, l'origine et la nature

de la matière organique, la granulométrie et la distribution des pores du charbon actif. Ainsi que, les caractéristiques physico-chimiques du milieu affectent d'une manière significative le rendement d'élimination de la matière organique que ce soit de type humique non humique.

En fin, l'adsorption des eaux naturelles chargées en micropolluants nécessite l'évaluation des performances d'un charbon activé et devra tenir compte de la sélectivité de rétention induite par la co-adsorption substances humiques- micropolluants organiques.

## Références bibliographique chapitre 2

- **Abe, I. Hayashi, A & Kitagawa, M.(1981)**, Prediction of adsorption isotherms of organic compounds from water on activated carbons,Bull. Chem. Soc. Jpn 54 (9), 2819–2820.
- **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.
- **Al Mardini, f. (2008)**, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles.Thèses de doctorat de l'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.
- **Arias, M. Barral , M. T& Mejuto, J. C. J.(2002)**, Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. Chemosphere , 48, 1081–1088.
- **Arbuckle W.B. (1981)**, Estimating equilibrium adsorption of organic compounds on activated carbon from aqueous solutions,Environ Sci. Technol. 15 (7) (1981) 812–819.
- **Atheba, G.P (2009)**, Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. Thèses de doctorat l'université Paul Verlaine, Metz.
- **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.

- **Ayele, J. Mahi, A & Mazet, M. (1995)**, Etude de l'adsorption de l'atrazine sur le charbon actif en présence de tensioactifs. Rev. Sci. Eau., N 8, 355-370.
- **Ayral, C. (2009)**, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse p227.
- **Backer, L. C. Ashley, D. L & Bonin, M. A. (2000)**, Cardinali, F. L., Kieszak, S. M. et Wooten, J. V. (2000), Household exposures to drinking water disinfection by-products: whole blood trihalomethane levels, J Expo Anal Environ Epidemiol, 10(4), 321-326.
- **Balko, J. Froese, S. & Hrudey, S. (2001)**, Is drinking coffee worse than we think ? Production of HAAS during beverage preparation In Microbial/disinfection by-products health effects symposium, March 24-26 2001, Mariott Hickory Ridge Conference Center, Lisle, Illinois.
- **Benfield L. D, Judkins J.F & Weand B. L., (1982)**, Prendice Hall Inc, Englewood Cliff (N.J) 07632, p 510, (1982)
- **Boualla & Benziane, N. A (2011)**, Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran. Afrique Science 07(2) (2011) 56 – 73.
- **Bouchemal, F. (2007)**, Possibilités de rétention de la tyrosine sur différents adsorbants. Thèse de Magister, Université de Biskra.
- **Bouchemal, F & Achour, S. (2007)**, Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 06, Décembre 2007, pp. 81-89.
- **Boucif, A. (2009)**, Etude de la co-adsorption de deux pesticides sur un charbon actif en poudre, Mémoire de Magistère l'ENSP ; Alger.
- **Cavet, R.(2003)**, Le sol - Propriétés et fonction ; Tome 1 : Edition France Agricole.
- **Chitour, C.E. (2004)**, Physicochimie des surfaces, Ed.OPU, Alger, p : 87-100.

- **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.
  
- **Cornel, P. Summers, R.S & Roberts, P. V. (1986)**, Diffusion of humic acid in dilute aqueous solution. *J. Colloidal Interface Sci.*, 110, 1, 149-164.
  
- **Creanga, M.(2007)**, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat à l'institut national polytechnique de Toulouse. Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement.
  
- **Dabrowski, A. Podkoscielny, 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.
  
- **Degremont(2005)**, Mémento. Technique de l'eau. 10 ème édition copyright.
  
- **De Laat, J. Florence, B & Brunet, R. Cyril H. (2009)**, Sous-produits de chloration formés lors de la désinfection des eaux de piscines. Etude bibliographique. *Journal of water quality*. 40 (2009) 109–128.
  
- **Desjardins, R. (1990)**, Le traitement des eaux 2ème édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal.
  
- **Ebie ,K. Li, F. Azuma ,Y.Yuasa ,A & Hagishita, T. (2001)**. Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water, *Water Research*, 35 (1), pp.167-179.

- **Edeline, F. (1998)**, L'épuration physico chimique des eaux (Théorie et Technologie, 4<sup>eme</sup> Edition. Cebedoc.SPRI. Liège.
- **El Azzouzi, M. (1999)**, Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état.
- **Ferrandon, O & Bouabane, H. (2001)**, Influence d'alcools aliphatiques sur l'adsorption d'acides aminés sur charbon actif. C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie / Chemistry 4 (2001) 879–883.
- **Fettig, J. (1999)**, Removal of humic substances by adsorption/ion exchange. Water Science and Technology 40 (9), 173-182
- **García Galdo, J & Jáuregui Haza, U. (2001)**, Análisis de los modelos para describir el equilibrio de adsorción en sistemas cromatográficos, Revista Facultad de Ingeniería, 23, 55-70.
- **Ghecham, F. Z. (2012)**, Chloration de l'histidine et de la caféine dans des milieux de minéralisation variable, Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- **Giles, C.H. Smith, D & Huitson, A. (1974)**, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, Colloid Interface Science, 47, 755–765.
- **Gérard, M.C & Barthélemy, J.P. (2003)**, an assessment methodology for detenninating pesticides adsorption on granulated activated carbon. Biotechnology, Agronomy, Society and Environment, 7, 79-85.
- **Gourdon, R. (1997)**, Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques, 1997, 223 p, n°94-0404/3A.
- **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.

- **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*.
  
- **Hamadi, N.K. Chen, X.D.Farid, M.M & Lu, M.G.Q.(2001)**, Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust, *Chem. Eng. J.* 81 (2001) 95–105.
  
- **Hamouche, A. (2013)**, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de Doctorat en Filière de Génie des Procédés Université M'hamedBougara- Boumerdes Algérie.
  
- **Hinz, C. (2001)**, Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma* 99(3-4): 225-243
  
- **Ho. Y. S & McKay, G. (1999)**, Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. *AdsSciTechnol*; 16 : 943-55.
  
- **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.
  
- **Jauregui-haza, U. J., (2001)**, Aqueous-phase organometallic catalysis: Concepts and applications. Edited by Boy Cornils and Wolfgang A. Herrmann ; WILEY-VCH.
  
- **Kilduff, E & Karanfil, T.(2002)**, Trichloroethylene adsorption by activated carbon preloaded with humic substances: effects of solution chemistry, *water research*, volume36,p 1685-1698.
  
- **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.

- **Knappe, D.R.U & Snoeyink, V.L. (1995)**, Predicting the removal of atrazine by powdered and granular activated carbon. Rapport Final pour la Compagnie Générale des Eaux, 229p.
  
- **Lagergren, S. (1898)**, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24 (4): 1±39.
  
- **Laurette, S.(2004)**, Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs d'O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat ; de l'université de Limoge.
  
- **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.
  
- **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.
  
- **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.
  
- **Mc Creary & Snoeyink (1980)**, Ayele et al. (1993) et Kilduff et al.(1996).
  
- **Mechrafi, E.(2002)**, Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat.
  
- **Moreno-Castilla, C. (2004)**, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon, 42, 1, 83-94.
  
- **Masmoudi, T. (2014)**, 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, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
  
- **Newcombe, G. (1999)**, Charge vs. Porosity - Some Influences on the Adsorption of Natural Organic Matter (NOM) by Activated Carbon, Wat. Sci. and Technol., 40, 9, 191-198.

- **Ozacar, M & Sengil, I.A. (2003)** , Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solution. J . Hazard. Mater. 98 211 -224.
  
- **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.
  
- **Prados, M & Ciba, N.(1997)**, Formation de sous-produits de l'atrazine dans les étapes d'oxydation et leur possible élimination sur charbon actif, Deuxième Colloque International de Recherche sur les sous-produits de traitement et d'épuration des fluides, Nuisances agricoles : Constat et solutions, GRUTTEE, Rennes (France),19 et 20 mars 1997.
  
- **Quinones, I & Guiochon, G. (1996)**, Derivation and application of a Jovanovic Freundlich isotherm model for single-component adsorption on heterogeneous surfaces, J. Colloid and Interf. Sc., 183, 57-67.
  
- **Quinlivan ,P.A. Li L & Knappe, D.R.U. (2005)**, Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter, Water Research, 39, pp.1663-1673.
  
- **Rachidi, M. H.(1994)**, Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA.
  
- **Randtke & Jepsen.(1982)** , Weber et al, 1983 (Ayele soit 1990 ou1993).
  
- **Reddad, Z .C. Gérente, Y& Andres, P.(2002)**, Le Cloirec, Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 2067–2073.
  
- **Rio S, Faur-Brasquet C, Le Coq. L & Le Cloirec P. (2005)**. Structure characterization and adsorption properties of pyrolyzed sewage sludge. Environmental science & technology 39: 4249-4257.
  
- **Slejko, E.L & Dekker, M. (1985)**, Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application, Ed M.DKKER, New York.

- **Tatianne Ferreira de Oliveira (2011)**, Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de Doctorat de l'Université D'Orléans.
- **Weber J.R & Morris J.C. (1963)**, Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of Sanitary Engineering Division, 89 (SA2), 31.
- **Yaacoubi ,A. Mazet, M& Dusart, O. (1991)**, Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif. Wat. Res., 25(8), 929-937.
- **Yaacoubi, A. & Ayele, J. (1999)**, Sorption de l'altrazine et du diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ions calcium et bichromate. Essai de modélisation. Rev. Sci. Eau 12/2, 389-406.
- **Yahiaoui, K. (2015)**. Incidence de la présence simultanée de la minéralisation et de la matière organique azotée sur la combinaison chloration/adsorption des substances humiques sur charbon actif. Application à des eaux de surface. Thèse de Doctorat, Université de Biskra.
- **Ziati, M. (2012)**, Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement.

***Deuxième partie : Partie expérimentale***

---

*Chapitre I : Procédure expérimentale*

---

## I.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons décrire les principales techniques expérimentales utilisées au cours de notre étude.

Dans un premier temps, nous allons donner un aperçu sur la préparation des solutions des composés organique testés, (la tyrosine, l'histidine et les substances humiques) dans les différents milieux de dilution (eau distillée, eaux minéralisées). Dans un second temps, nous décrirons les principales caractéristiques du charbon actif utilisé.

Nous décrirons également les principales méthodes de dosage permettant de contrôler l'efficacité du procédé de traitement, en nous intéressant à la description des essais d'adsorption.

Enfin, nous allons donner un aperçu général sur la qualité physico chimiques des eaux testées. 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.

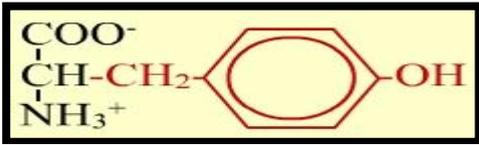
## I.2. Caractéristiques des réactifs et des matériaux adsorbants utilisés

### I.2.2. Caractéristiques des acides aminés utilisés

#### I.2.2.1. Tyrosine

La tyrosine testée, est un acide aminé aromatique hydroxylé, commercial, de produit Aldrich, de structure chimique (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>), et de 99% de pureté (*Hinz et al, 2011; Mclean et al, 2004*). Les principales caractéristiques de la tyrosine sont présentées dans le tableau 10.

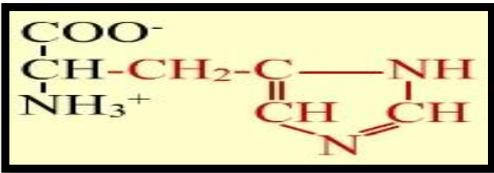
**Tableau 10 :** Caractéristiques de la tyrosine étudié.

<b>Acide aminé</b>	<b>Tyrosine (Tyr; Y)</b>
<b>Radical</b>	
<b>Remarques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pKa = 2,2 / pKb = 9,1 / pKr = 10,1 / pHi = 5,7 / λ= 270 nm</li> <li>• La fonction hydroxyle liée au cycle aromatique est ionisable, mais non ionisée au pH physiologique (pH 7,4).</li> </ul>

## I.2.2.2. Histidine

L'histidine testée au cours de notre travail est un produit commercial nommé L- Histidine de formule chimique  $C_6H_9N_3O_2HCl, H_2O$ . C'est un composé organique azoté hétérocyclique (acide aminé dibasique), de produit Aldrich de 99% de pureté. Parallèlement à la tyrosine, ces principales caractéristiques sont dans le tableau 11.

**Tableau 11** : Caractéristiques de l'histidine (Beals et al, 2015).

Acide aminé	Histidine (His; H)
Radical	
Remarques	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>pK_a = 1,8</math> / <math>pK_b = 9,2</math> / <math>pK_r = 6,0</math> / <math>pH_i = 7,6</math> / <math>\lambda = 280</math> nm</li> <li>• Le groupement imidazole est ionisable mais faiblement ionisé à pH physiologique (pH 7,4).</li> <li>• <math>pH_i</math> proche du pH physiologique (pH 7,4).</li> </ul>

## I.2.2. Caractéristiques des substances humiques

Les substances humiques utilisées sont obtenues à partir des substances humiques commerciales de puretés élevée et de marque Aldrich. Ces composés présentent les caractéristiques présentés dans le tableau 12.

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

Analyse élémentaire (%)	Fonction carboxyle (meq.g <sup>-1</sup> )	Fonction hydroxyle (meq.g <sup>-1</sup> )	Aromaticité UDO/mg SH
C = 51,50, O = 29,30 ; H = 4,60 ; N = 0,70	3,40	0,80	0,015

### I.2.3. Préparation des solutions

Les solutions mères de la tyrosine, de l'histidine et des substances humiques, sont préparées à partir de 100 mg, que l'on dissout dans un litre d'eau distillée ou en eaux minéralisées. Avant chaque série d'essais, on détermine la courbe d'étalonnage : absorbance (A) = f (concentrations en tyrosine et en histidine) à partir des dilutions successives de la solution mère, en eau distillée ou en eaux minéralisées.

### I.2.4. Caractéristiques des milieux de dilution

Lors de notre étude, les manipulations ont été conduites dans plusieurs milieux de dilution, qui ont été enrichis en composés organiques azotés que ce soit simple (Tyrosine et histidine) ou complexe (substances humiques). Il s'agit de :

#### 1. Eau distillée

L'eau distillée utilisée le long de cette étude a une conductivité de 5  $\mu\text{s}/\text{cm}$  et un pH égale 4.

#### 2. Eaux minéralisées

Pour apporter une contribution à la connaissance de l'effet de la minéralisation sur les procédés d'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques, nous avons opté pour quatre eaux minéralisées :

Une eau commercialisée Youkous, provienne de la région de Hammamet se trouve à Tébessa, une eau de forage de la région de sidi Okba (Wilaya de Biskra), une eau de robinet de l'université de Biskra et une eau de source de la wilaya de Batna. Il est important de signaler que ces eaux sont dépourvues initialement de toutes traces de la matière organique.

Les principaux paramètres physico-chimiques sont déterminés par les méthodes standards d'analyse décrites par *Rodier (2009)*, ou dans les catalogues de l'appareillage utilisé.

### I.2.5. Caractéristiques des adsorbants utilisés

#### 1. Charbon actif en grains

- (DARCO), produit Aldrich
- Granulométrie : 12-20 mesh (0,3 à 0,5 mm)
- pH acide

- Surface spécifique : 550 m<sup>2</sup>/g

## 2. Charbon actif en poudre

- Produit utilisé : laboratoire de chimie Riedel – de Haen
- Granulométrie de 20 µm
- Mésoporeux
- Surface spécifique : 658 m<sup>2</sup>/g

### I.3. Méthodes de dosage

#### I.3.1. Dosage de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques

Le dosage de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques s'effectue par spectrophotométrie. Le spectrophotomètre utilisé est de type (JENWAY 6305 UV/Visible). Sachant que, la tyrosine et l'histidine s'absorbent en UV aux longueurs d'ondes 270 et 280 nm respectivement et les substances humiques à une longueur d'onde de 254 nm.

Une telle méthode de dosage de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées est également utilisée par *Fabre et al (1990)* et par *Ayel et al (1993)*.

Les teneurs résiduelles de la tyrosine ou bien de l'histidine sont évaluées grâce à des courbes d'étalonnage de l'absorbance en fonction des concentrations en mg/l de la tyrosine ou de l'histidine pour chaque milieu. Il est important de signaler que l'étalonnage est répété avant chaque série d'essais. Les tableaux 13,14 et 15 ainsi que les figures 18,19, présentent un exemple de calcul.

**Tableau 13** : Résultat de l'étalonnage de la tyrosine (Tyr) en eau distillée.

Tyrosine (mg/l)	0	1	2	4	6	8	10	12
Absorbance, λ= (270nm)	0	0,026	0,045	0,075	0,1	0,14	0,175	0,2

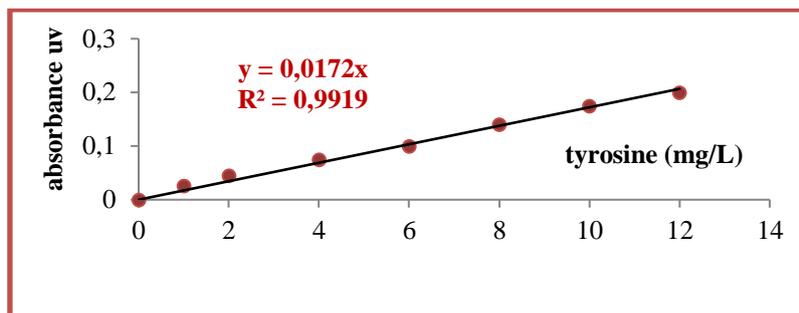


Figure 18 : Courbe d'étalonnage de la tyrosine en eau distillée

Tableau 14 : Résultat de l'étalonnage de la tyrosine (Tyro) en eau de Forage.

Tyrosine (mg /l)	1	2	4	6	8	10	12
Absorbance, $\lambda = (270\text{nm})$	0,005	0,011	0,025	0,035	0,049	0,058	0,069

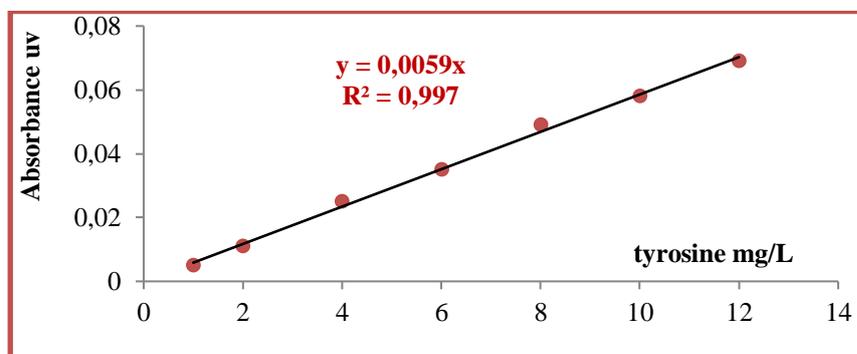


Figure 19 : Courbe d'étalonnage de la tyrosine en eau de forage.

Tableau 15 : Résultat de l'étalonnage de l'histidine (His) en eau distillée.

Histidine (mg/l)	0	1	2	4	6	8	10	12
Absorbance, $\lambda = (280\text{nm})$	0	0,3	0,4	1,1	1,3	1,5	2,1	2,7

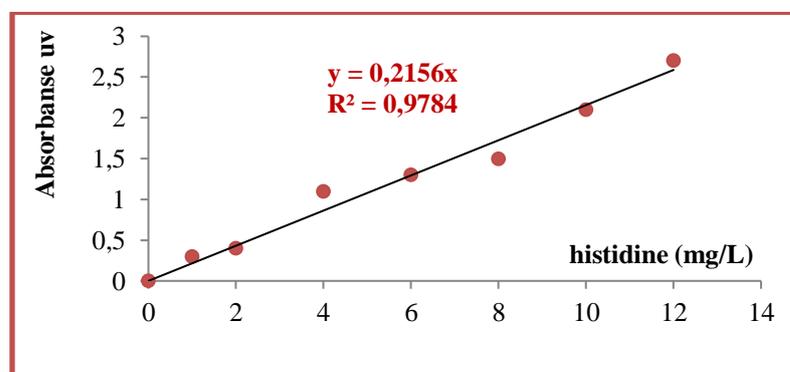


Figure 20 : Courbe d'étalonnage de l'histidine en eau distillée.

### I.3.2. Dosage des paramètres physico-chimiques

#### 1. Température

On mesure la température de l'eau à l'aide d'un thermomètre gradué à 1/10.

#### 2. pH

On mesure le pH d'une eau à l'aide d'un pH mètre de laboratoire Consort C933. Avant chaque essai, on effectue son étalonnage avec des solutions tampons de pH 4 et 7.

#### 3. Conductivité

On mesure la conductivité à l'aide d'un conductimètre électrique (BIOBLOCK Scientific LF 315), exprimée en  $\mu$  siemens/cm ou en ms/cm.

#### 4. Dureté totale (TH)

La dureté totale ou titre hydrométrique (TH) est la somme des concentrations en  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{Mg}^{+2}$ .

Elle est dosée par complexométrie en présence de l'E.D.T.A et Noir Eriochrome (T) comme indicateur, et cela en milieu alcalin tamponné à  $\text{pH} = 10$ , car c'est à cette valeur que le complexe E.D.T.A est plus stable (Rodier, 2009).

#### 5. Dureté calcique

Pour déterminer la dureté calcique, on emploie le plus souvent une variante de la méthode complexométrique.

On utilise l'E.D.T.A en présence de NaOH, et cela à  $\text{pH} = 12$ , et la température de l'échantillon est de 25 à 30 ° C. L'indicateur coloré est le murexide (Rodier, 2009).

#### 6. Dosage du calcium et du Magnésium

Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont dosés par complexométrie dans un milieu alcalin à  $\text{pH} = 12$ , en présence de la soude (NaOH) avec le Murexide comme indicateur coloré. Nous titrons par l'EDTA ( $N = 0,02$  éq/l) jusqu'au virage pourpre, ce volume versé correspond à la dureté calcique (en °F) (Rodier, 2009). La différence entre la dureté totale et la dureté calcique donne directement la dureté magnésienne (la teneur en magnésium), exprimé en degrés français (Rodier, 2009).

### 7. Dosage des chlorures et des sulfates

Pour le dosage des chlorures nous avons utilisé la méthode de Mohr. Cette méthode est basée sur le titrage de l'échantillon avec le nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) en présence de chromate de potassium ( $\text{KCrO}_4$ ) jusqu'à apparition d'une coloration rouge brique (Rodier, 2009).

On a dosé la teneur en sulfates dans les échantillons d'eau par colorimétrie en utilisant un photomètre PALINTEST à une longueur d'onde 520 nm en présence du chlorure de baryum (catalogue de l'appareil).

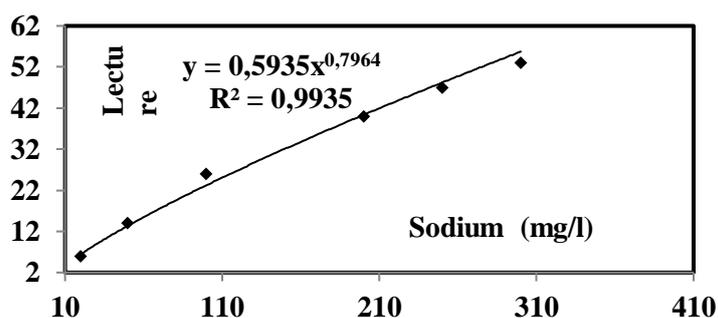
### 8. Dosage du sodium et du potassium

Les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  sont dosés par photométrie d'émission de flamme (JENWAY CLINICAL PF P7).

Afin d'effectuer le dosage du sodium, les solutions étalons sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de Na Cl à 1000 mg de  $\text{Na}^+$ /l. Les résultats du tableau 16 et de la figure 21 présentent un exemple des lectures servant à l'étalonnage pour le dosage du sodium.

**Tableau 16 :** Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du sodium.

$\text{Na}^+$ (mg/l)	0	20	50	100	200	250	300
Lecture	0	6	14	26	40	47	53



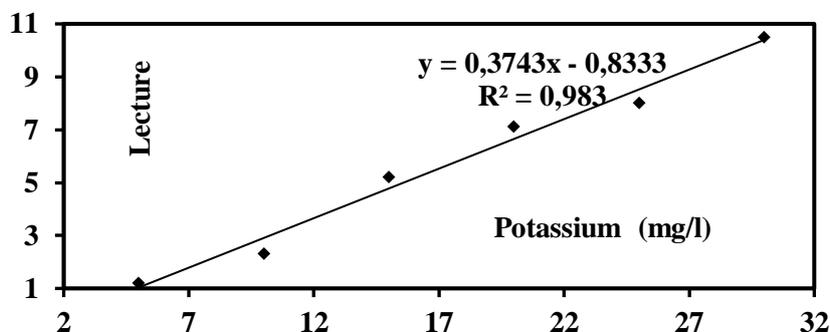
**Figure 21 :** Courbe d'étalonnage du potassium

Pour le dosage du potassium, les solutions étalons sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de KCl à 100 mg de  $\text{K}^+$  /l.

Les résultats du tableau 17 et de la figure 22 présentent un exemple des lectures servant à l'étalonnage pour le dosage du potassium.

**Tableau 17** : Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du potassium.

K <sup>+</sup> (mg/l)	0	5	10	15	20	25	35
Lecture	0	1,2	2,3	5,2	7,1	8	10,5

**Figure 22** : Courbe d'étalonnage du potassium

## 9. Dosage des nitrates et des nitrites

Le dosage des nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), et des nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ), a été effectué par photomètre du type « Hanna C200 Multiparamètre Ion Specific Meter ».

### I.4. Description des essais d'adsorption

Nous avons réalisé nos essais d'adsorption en eau distillée puis en eaux minéralisées (Youkous, robinet, source 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 de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques 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 tyrosine ou bien de l'histidine, nous avons procédé au rajout de 1g de l'adsorbant dans l'eau (eau distillée et eaux minéralisées).

Les solutions ont été agitées pendant 6 heures sur des agitateurs électromagnétiques. Pour l'adsorbant en grains (CAG), les échantillons prélevés sont centrifugés dans une centrifugeuse de marque « Sigma (Fisher Bioblock Scientific) » à une vitesse de 3000 tr/min pendant 60 minutes. Par contre, lorsque l'adsorption sera effectuée sur charbon actif en poudre (CAP), les échantillons prélevés sont filtrés par une pompe sous vide à l'aide d'une membrane d'acétate de cellulose à 0,45  $\mu\text{m}$  de porosité.

Dans un second temps, nos essais ont pour objectif d'observer l'effet d'autres paramètres réactionnels tels que le temps de contact, la variation de la masse d'adsorbant, la variation de la concentration initiale de la tyrosine, l'histidine et des substances humiques et l'effet de la variation de pH sur les rendements d'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques.

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

$C_0$  : Concentration initiale de la tyrosine et de l'histidine (mg/l).

$C$  : Concentration résiduelle de la tyrosine et de l'histidine en solution (mg/l).

Il est important de signaler que l'ensemble de nos essais ont été ajustés à un  $pH = 7 \pm 0,1$ . L'ajustement est effectué par l'acide chlorhydrique à 0,5 N et par la soude NaOH à 2 N.

## I.5. Qualité des eaux testées

### I.5.1. Paramètres physico chimiques

#### I.5.1.1. Paramètres physiques

##### 1. Température

C'est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision. En effet celle ci joue un rôle dans la solubilité des gaz, dans la dissociation des sels dissous et dans la détermination du pH, pour la connaissance de l'origine de l'eau et les mélanges éventuels, etc. (Rodier, 1984).

Le fait que, notre étude expérimentale a été réalisée durant une période allant du mois d'Octobre jusqu'au mois de Mai, les températures que nous avons enregistrées varient entre 12 et 20°C.

Donc, les températures enregistrées sont présentés dans les histogrammes de la figure 23.

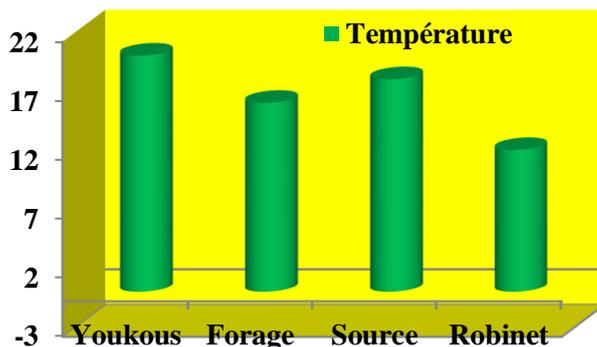


Figure 23 : Température des eaux testées

## 2. Potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH (potentiel hydrogène) est une mesure de l'acidité de l'eau, c'est-à-dire de la concentration en ions  $H^+$  de l'eau. Il traduit ainsi la balance entre acide et base sur une échelle de 0 à 14 et 7 étant le pH de neutralité (Rejsek, 2002).

Il est important de signaler que le pH d'une eau naturelle peut être varié de 4 à 10 en fonction de la nature acide ou basique des terrains traversés (IBGE, 2005). Par contre L'OMS (2004) préconise un pH entre 6,5 à 9 pour les eaux naturelles.

Ce paramètre joue un rôle important dans :

- les propriétés physico-chimiques du milieu (acidité, alcalinité).
- les processus biologiques.
- l'efficacité de certains procédés de traitements (coagulation, adoucissement et chloration).

Les eaux minéralisées testées sont caractérisées par des pH qui varient entre 6,82 et 7,51 (Figure 24), elles sont voisines de la neutralité.

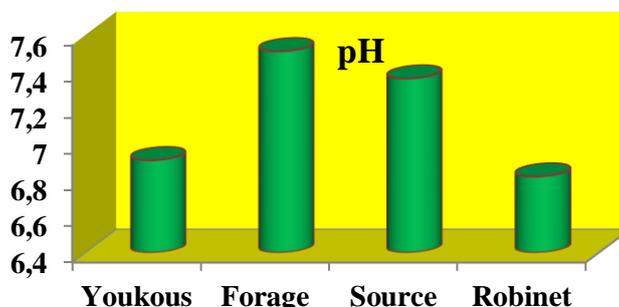


Figure 24 : pH des eaux testées

### 3. Conductivité électrique

La conductivité mesure la capacité de l'eau à conduire le courant électrique. Tous les ions dans l'eau y participent: calcium, magnésium, mais aussi aluminium, fer, manganèse, mercure, potassium, plomb, sodium, etc. Donc, elle traduit le degré de la minéralisation globale, elle nous renseigne sur le taux de salinité (HADE, 2002).

La conductivité des eaux naturelles est influencée par divers facteurs naturels et anthropiques (Waterwatch, 2003) tels que :

- La géologie du bassin versant (la composition des roches).
- Les apports d'eau souterraine.
- La température de l'eau.
- L'évaporation de l'eau du lac (qui augmente ou diminue la concentration d'ions dans l'eau).
- Les variations de débit des ruisseaux et des rivières qui alimentent le lac (la conductivité augmente lorsque le débit est faible, car il y a une plus grande concentration d'ions, et diminue lorsque le débit est élevé).
- Les apports d'eau contaminée provenant des activités humaines (déglaçage des routes, agriculture, développement urbain, activités industrielles).

À ce moment, les mesures de la Conductivité électrique de l'ensemble des eaux testées montrent qu'elles sont comprises entre 390 et 4130  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Figure 25).

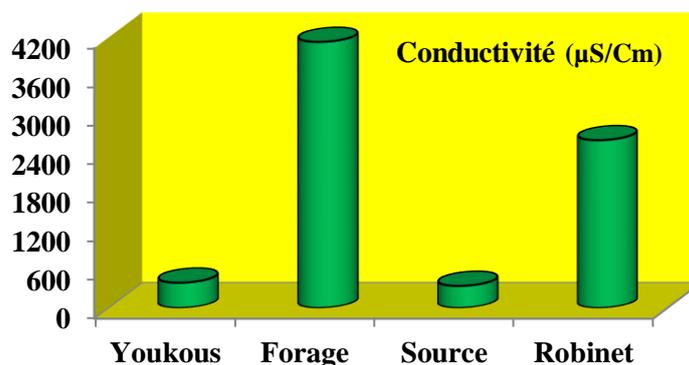


Figure 25 : Conductivité des eaux testées.

### I.5.1.2. Paramètres chimiques

#### 1. Dureté totale (TH) et dureté calcique

Le TH (Titre Hydrotimétrique), ou dureté de l'eau, est l'indicateur de la minéralisation de l'eau, liée essentiellement aux ions calcium et magnésium. La dureté est exprimée en degré français, qui représente 10 mg/l de Ca CO<sub>3</sub> (carbonate de calcium) (Rodier, 2009).

La dureté d'une eau naturelle dépend de la structure géologique des sols traversés. Dans les échantillons que nous avons analysés (Figure 26), ce paramètre varie de 18,30 à 264 °F. Il est lié à la nature lithologique de la formation géologique de la nappe et en particulier à sa composition en magnésium et en calcium.

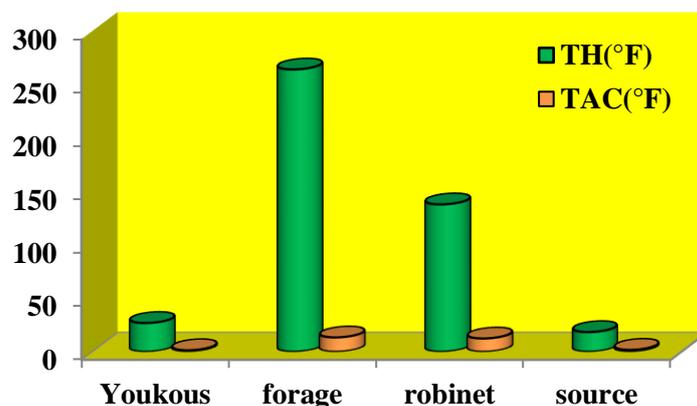


Figure 26 : TH et TAC des eaux testées

Nous pouvons donc estimer le TH à partir de la conductivité (tableau 18) (Waterwatch, 2003):

Tableau 18 : Estimation du TH par la conductivité.

Conductivité à 25 °C (µS/cm)	TH estimatif (°F)	Dureté de l'eau
<300	< 17	Eau très douce
Entre 300 et 550	Entre 17 et 30	Eau douce
Entre 550 et 950	Entre 30 et 55	dure
>950	> 55	Extrêmement dure

<http://www.pureprofrance.fr/content/85-correlation-conductivitedurete#sthash.PCjnopC7.dpuf>

A partir du tableau 18, nous pouvons peut être groupés nos eaux en deux classes:

**Classe 1 :** Eaux faiblement minéralisées et douces, telles que les eaux de source et de Youkous

**Classe 2 :** Eaux fortement minéralisées et très dures telles que les eaux de forage et de Robinet

En ce qui concerne l'alcalinité (titre alcalimétrique complet (TAC)) de nos eaux, les valeurs présentées sur les histogrammes de la figure 26 montrent qu'elles sont comprises entre 1,35 et 13,30 °F. Ces valeurs sont tous inférieures à la dureté totale. Le fait que les TH sont supérieures au TAC, nous pouvons dire que les eaux testées sont non bicarbonatées.

## 2. Chlorures et Sulfate

Les chlorures, très répandus dans la nature, généralement sous forme de sels de sodium (NaCl), de potassium (KCl) et de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ), les ions chlorures (Cl) dont la plus grande partie se trouve dans les océans, constituent environ 0,05 % de la lithosphère (partie solide de la sphère terrestre) (Dégremont, 2005).

De façon générale, l'ion chlorure est présent dans toutes les eaux, à des concentrations variables. Dans les eaux de surface, il est présent en faible concentration. Par contre, dans les eaux souterraines, la teneur en ion chlorure peut atteindre quelques grammes par litre au contact de certaines formations géologiques (Bremond et Vuichard, 1973 ; Rodier 2009).

Donc, les résultats présentés par les histogrammes de la figure 27 montrent une forte concentration en chlorure dans l'eau de forage dépassant 200 mg/l, par contre pour les trois autres types d'eaux testées, la concentration en chlorures reste inférieure à la norme et elle varie entre 6,64 mg/l et 162 mg/l.

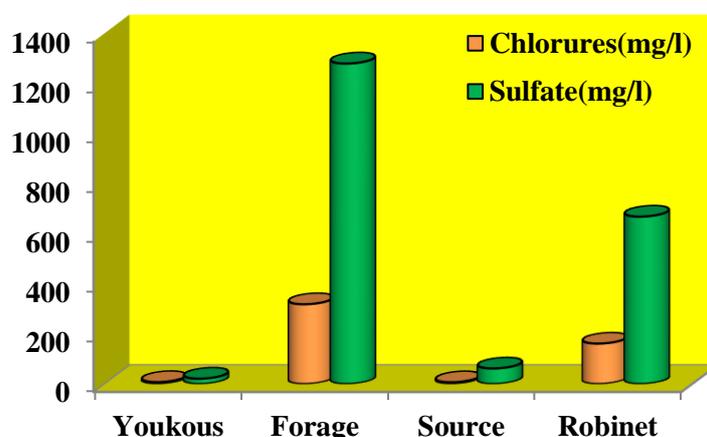


Figure 27 : Chlorures et Sulfate des eaux testées

Parallèlement aux chlorures, les sulfates, composés naturels des eaux. les ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) sont liés aux cations majeurs : calcium, magnésium et sodium. La plupart des sulfates sont solubles dans l'eau. Ils peuvent néanmoins être réduits en sulfure, volatilisés dans l'air en hydrogène sulfur ( $\text{H}_2\text{S}$ ), précipités en sel insoluble ou assimilés par des organismes vivants (Dégremont, 2005).

Pour les teneurs en sulfates nos résultats (figure 27) ont montré une très forte concentration en sulfates dépassant les normes de l'OMS (2004) qui vaut 250 mg/l, pour l'eau de Robinet (670 mg/l) et l'eau de forage (1280 mg/l) à l'exception dans l'eau de Youkous et l'eau de Source, nous avons enregistré respectivement une concentration de 21 et 62 mg/l.

Il est important de signaler d'une part, que ces deux éléments (chlorures et sulfates) provoquent un goût désagréable dans les eaux de consommation et ils sont nocifs pour les plantes. D'autre part, que ces deux éléments provoquent un effet inhibiteur dans certains procédés de traitement et en particulier au cours de la chloration et de l'adsorption (Guergazi, 2006 ; Koussa, 2003).

### 3. Sodium et Potassium

Le sodium est le plus abondant de tous les métaux alcalins, et il constitue 2,6 % de la croûte terrestre. Ses composés sont très répandus dans la nature. La dissolution des gisements de sel gemme et la météorisation des roches ignées constituent deux sources naturelles du sodium dans l'environnement (Barry, 1985).

À cause de la forte solubilité de ses minéraux, le sodium se retrouve partout dans le milieu aquatique. Ces concentrations varient considérablement selon les paramètres hydrologiques et géologiques régionaux et locaux, la saison et le mode d'utilisation du sel. Les eaux souterraines ont normalement une teneur en sodium allant de 6 à 130 mg/L (Bond, et Straub, 1973).

Au regard des résultats présentés sur la figure 28, nous pouvons dire qu'il y'a une concentration très faible en sodium dans les eaux de Youkous et de Source. Par, contre les concentrations en sodium dans les eaux fortement minéralisées à savoir l'eau de Robinet et l'eau de Forage sont respectivement 144, 04 et 200,23 mg/l. Selon l'OMS (2004) et CEE

(2000) la valeur maximale pour le sodium est de 150 mg/l. Tandis que, pour le potassium est beaucoup moins abondant que le sodium et rarement présent dans l'eau à des teneurs supérieures à 20 mg/l (Tardat , Henry, 1984). Dans les eaux que nous avons testées le potassium varie entre 0,80 à 4,6 mg/l, n'excède par les 20 mg/l.

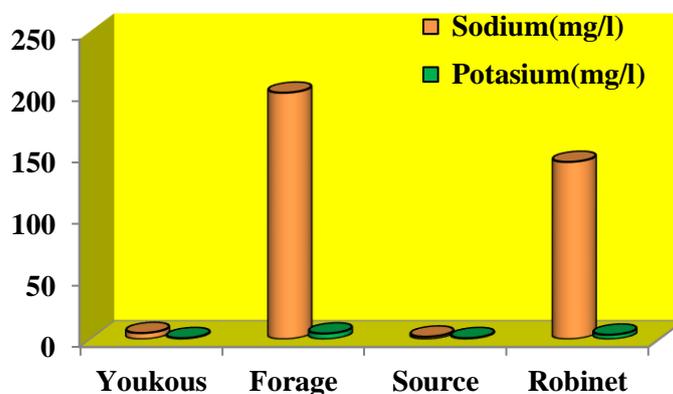
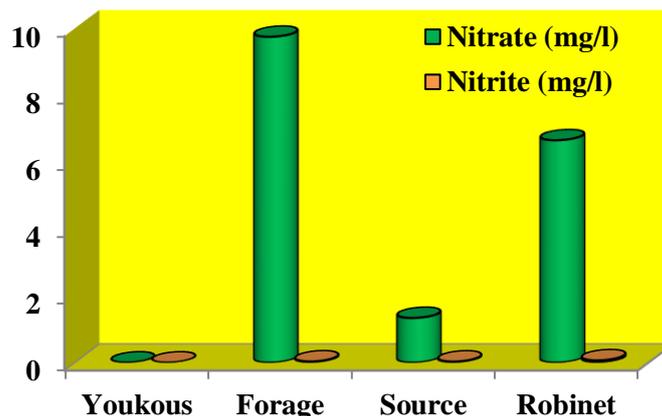


Figure 28 : Sodium et Potassium des eaux testées

#### 4 .Nitrites et nitrates

Les nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ), comme les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), sont présents à l'état naturel dans les sols, les eaux et les plantes, mais généralement en faible quantité. Plus une eau est riche en nitrates, plus le risque est important pour l'homme de consommer des nitrites, car les nitrates se transforment en nitrites dans notre estomac par le phénomène chimique de la réduction (élimination d'oxygène). Une trop forte concentration de nitrites dans l'organisme peut provoquer des maladies graves (des cyanoses notamment), en particulier chez les nourrissons dont l'alimentation est constituée essentiellement de lait réhydraté. La consommation d'eaux trop riches en nitrates est, pour les mêmes raisons, fortement déconseillée aux femmes enceintes (Samak, 2002 ; Rodier, 2009). Les histogrammes de la figure 29 montre une légère variation de ces teneurs qui oscillent entre 0 mg/l et 9,75 mg /l de Nitrates et de 0 à 0,066 mg/l de Nitrites. De ce fait, les eaux étudiées ne sont pas sujette à un risque de pollution par les nitrates.



**Figure 29** : Nitrates et Nitrites des eaux testées

Il est important de signaler que la concentration maximale recommandée en nitrate dans les eaux est de 50 mg/l et qu'une concentration supérieure de 0,10 mg/l ne devrait pas être dépassée dans une eau d'origine profonde (Rodier, 2009).

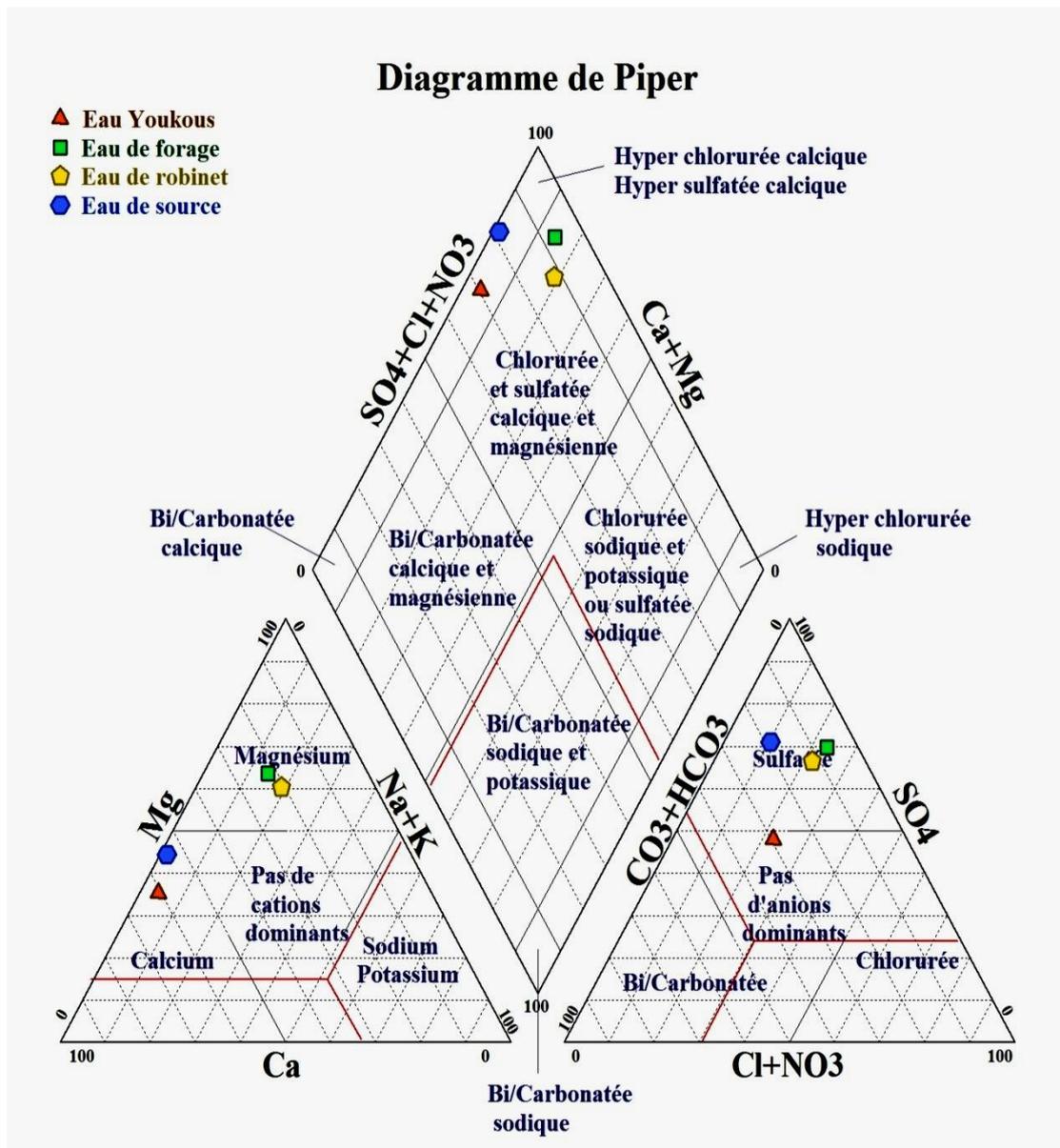
### I.5.2. Faciès chimique des eaux testées

Les résultats des différentes analyses sont représentés sous forme de diagramme universel, le plus connu et utilisé dans le domaine de la chimie des eaux, qui va permettre de définir le faciès chimique des eaux souterraines testées. C'est le diagramme de Piper.

Le diagramme de Piper permet une représentation des anions et des cations sur deux triangles spécifiques dont les côtés témoignent des teneurs relatives en chacun des ions majeurs par rapport au total de ces ions (cations pour le triangle de gauche, anions pour le triangle de droite).

La position relative d'un résultat analytique sur chacun de ces deux triangles permet de préciser en premier lieu la dominance anionique et cationique. A ces deux triangles, est associé un losange sur lequel est reportée l'intersection des deux lignes issues des points identifiés sur chaque triangle. Ce point d'intersection représente l'analyse globale de l'échantillon, sa position relative permet de préciser le faciès de l'eau concernée.

A partir du diagramme de Piper (figure 30) nous remarquons que, la totalité des eaux analysées présentent un faciès chlorurée et sulfaté calcique et magnésien.



**Figure 30:** Projection sur le diagramme de Piper des résultats des eaux testées.

## I.6. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de passer en détail les principales méthodes analytiques adoptées au cours de notre travail à savoir :

- Les caractéristiques des deux acides aminés testés (tyrosine et l'histidine) et des substances humiques ainsi que, les milieux de leurs dilutions ont été décrites.
- Les principales caractéristiques des charbons actifs utilisés.

- Les diverses méthodes de dosage des constituants de l'eau et des acides aminés apparaissent également dans ce chapitre.
- Les différentes étapes des essais d'adsorption sont décrites.

En fin, une étude de la qualité physico chimiques des eaux testées a été également effectuée. Cette étude a été également argumentée par le diagramme de Piper qui nous a indiqué le faciès chimique des eaux testées.

## Références bibliographiques chapitre 1

- **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.
  
- **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.
  
- **Barry, G.S. (1985)**, Canadian minerals yearbook, 1983-1984. Review and outlook. Direction des ressources minérales, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa.
  
- **Beals, M.Gross, L & Harrell, S. (2015)**, « Amino Acid Frequency » [archive], The Institute for Environmental Modeling (TIEM) [archive] à l'université du Tennessee (consulté le 26 juillet 2015).
  
- **Bond, R.G & Straub, C.P. (1973)**, Genetic types of subterranean waters in relation to their salinity. Dans: Handbook of environmental control. Vol. 3. Water supply and treatment. 1<sup>re</sup> édition. CRC Press, Cleveland, OH. p.
  
- **Bremond, R & Vuichard, R. (1973)**, Paramètres de la qualité des eaux, Ministère de la protection de la nature et de l'environnement, SPEPE, Paris 179.
  
- **CEE** : la Communauté économique européenne (2000), Rapport de la CEE sur les situations des STEP en Algérie. Ministère des ressources en eaux, Algérie.
  
- **Dégremont (2005)**, Mémento technique de l'eau, 10<sup>ème</sup> Ed. Lavoisier, Paris. Tome.

- **Fabre, B. Ayele, 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.
  
- **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.
  
- **Hade, A. (2002),** Nos lacs – les connaître pour mieux les protéger. Éditions Fides, 360 p.
  
- **Hinz ,M. Stein, A. Neff, R.Weinberg ,R & Uncini ,T. (2011),** Treatment of attention deficit hyperactivity disorder with monoamine amino acid precursors and organic cation transporter assay interpretation. *Neuropsychiatr Dis Treat*, vol. 7, p. 31–38.
  
- **IBGE : Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement) (2005) ;** Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface: cadre général
  
- **Koussa, M. (2003),** Effet de l'activation de bentonite sur l'adsorption de substances humiques en milieux de minéralisation variable. Mémoire de Magister en sciences hydrauliques, Université de Biskra, Algérie.
  
- **McLean, A. Rubinsztein, JS. Robbins, TW & Sahakian, BJ. (2004),** The effects of tyrosine depletion in normal healthy volunteers: implications for unipolar depression. », *Psychopharmacology*, vol. 171, n° 3,,p. 286-97.
  
- **OMS (2004),** Directives de qualité pour l'eau de boisson, 3e éd., Organisation mondiale de la santé, Genève, Suisse.
  
- **Rejesk, F. (2002),** Analyse des eaux : Aspects réglementaires et techniques, Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, France.

- **Rodier, J. (2009)**, l'analyse de l'eau. 9ème édition, Ed. Dunod. Paris.
  
- **Samake H. (2002)**, Analyse physico-chimique et bactériologique au L.N.S des eaux de consommation de la ville de Bamako durant la période 2000 et 2001, 77p.
  
- **Tardat-Henry, M & BEAUDRY, J. (1984)**, Chimie des eaux, Ed. Le Griffon d'argile, INC, Québec.
  
- **Water watch Australia Steering Committee. (2003)**, Waterwatch Australia National Technical Manual, Environment Australia, 156 p. Voir en ligne: [www.waterwatch.org](http://www.waterwatch.org).
  
- <http://www.pureprofrance.fr/content/85-correlation-conductivitedurete#sthash.PCjnopC7.dpuf>

*Chapitre II : Effet de la minéralisation sur l'élimination de la matière organique azotée par adsorption sur charbon actif*

---

### **II .1. Introduction**

Avant d'enregistrer l'effet de la présence des substances humiques et de la minéralisation sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine. Il nous apparue utile dans ce chapitre de marquer l'effet de la minéralisation sur les performances du charbon actif sous ses deux formes en poudre et en grains dans la rétention et/ou l'élimination des substances humiques, de la tyrosine et de l'histidine. Dans le but est de provenir les phénomènes misent en jeu au cours de l'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques.

Dans ce contexte différent paramètres réactionnels vont être étudiés :

- Effet de la variation du temps de contact sur l'élimination de la tyrosine, l'histidine des substances humiques. Dans cette étape, on va étudier les différents modèles ayant une relation avec la diffusion et la composition des milieux.
- Effet de la variation du pH et de la masse du charbon actif.
- Effet de la variation de la teneur initiale de la matière organique testée.

### **II.2. Effet du temps de contact sur l'élimination des composés organiques azotés testés**

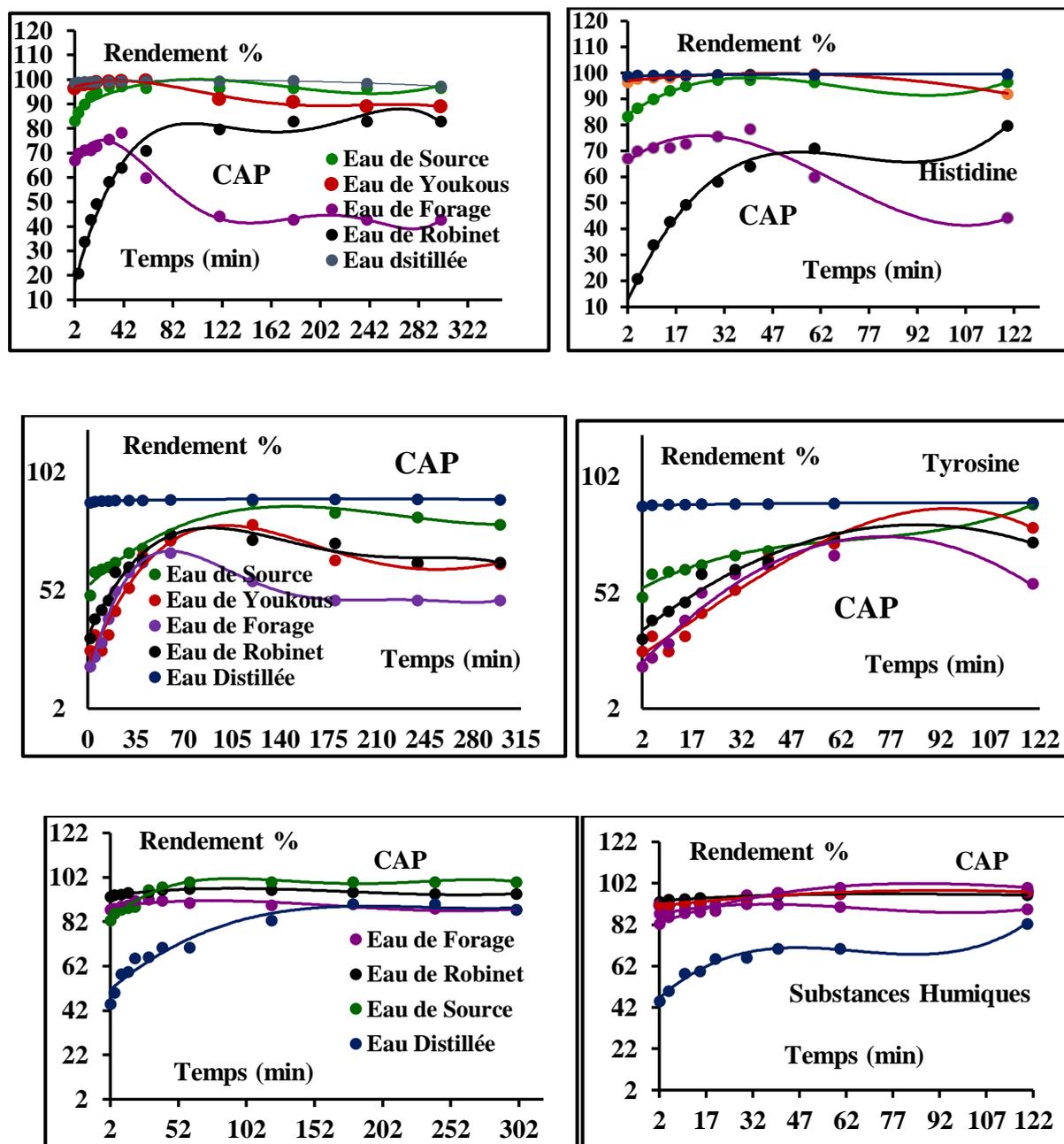
L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est atteint est nécessaire dans le but est de caractériser le processus d'adsorption, ainsi que sa nature. Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

Pour aboutir à cet objectif, l'adsorption de la tyrosine, de l'histidine et des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains est conduite à différents temps de contact (0 à 300 min), pour une dose en matériau de 1 g/l. Ces essais ont été réalisés en réacteur discontinu à partir des solutions aqueuses d'eau distillée et des eaux minéralisées, de concentration initiale en tyrosine et en histidine de 5 mg/l. Tandis que celle des substances humiques est de 10 mg/l. Ces concentrations, sont proches à celles rencontrées dans les eaux naturelles. Ces essais ont été exécutés à un pH égal à  $\text{pH} = 7 \pm 0,1$ . Ceci est ajusté par HCl ou NaOH.

Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les courbes des figures 31, et 32. Ils illustrent que la réduction de la tyrosine, de l'histidine et de la substance humique par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains, augmente avec l'augmentation du temps de contact aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

Le taux de fixation des substances humiques, de la tyrosine et de l'histidine est très important aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées respectivement sur charbon actif en poudre et en grains. Cette élimination varie de 68 % à 100 % sur charbon actif en poudre et de 64 % à 96.67 % sur charbon actif en grains.

Globalement, cette adsorption est plus au moins lente et se réalise dans les 30 à 300 minutes, au-delà de ce temps, l'adsorption des composés organiques testés est constante à sa valeur maximale et ou subit une diminution. On peut déduire que le temps de contact ou temps d'équilibre adéquat se trouve au-delà de 30 min. Il est important de signaler que, ce temps rend péniblement l'exécution des essais d'adsorption.



**Figure 31 :** Effet du temps d'agitation sur la rétention de l'histidine de la tyrosine et les substances humiques sur charbon actif en poudre dans des milieux de minéralisation variable. [His]= [Tyr] =5mg/l ; [SH] = 10 mg/l ; [CAP]= 1g, pH 7± 0?1

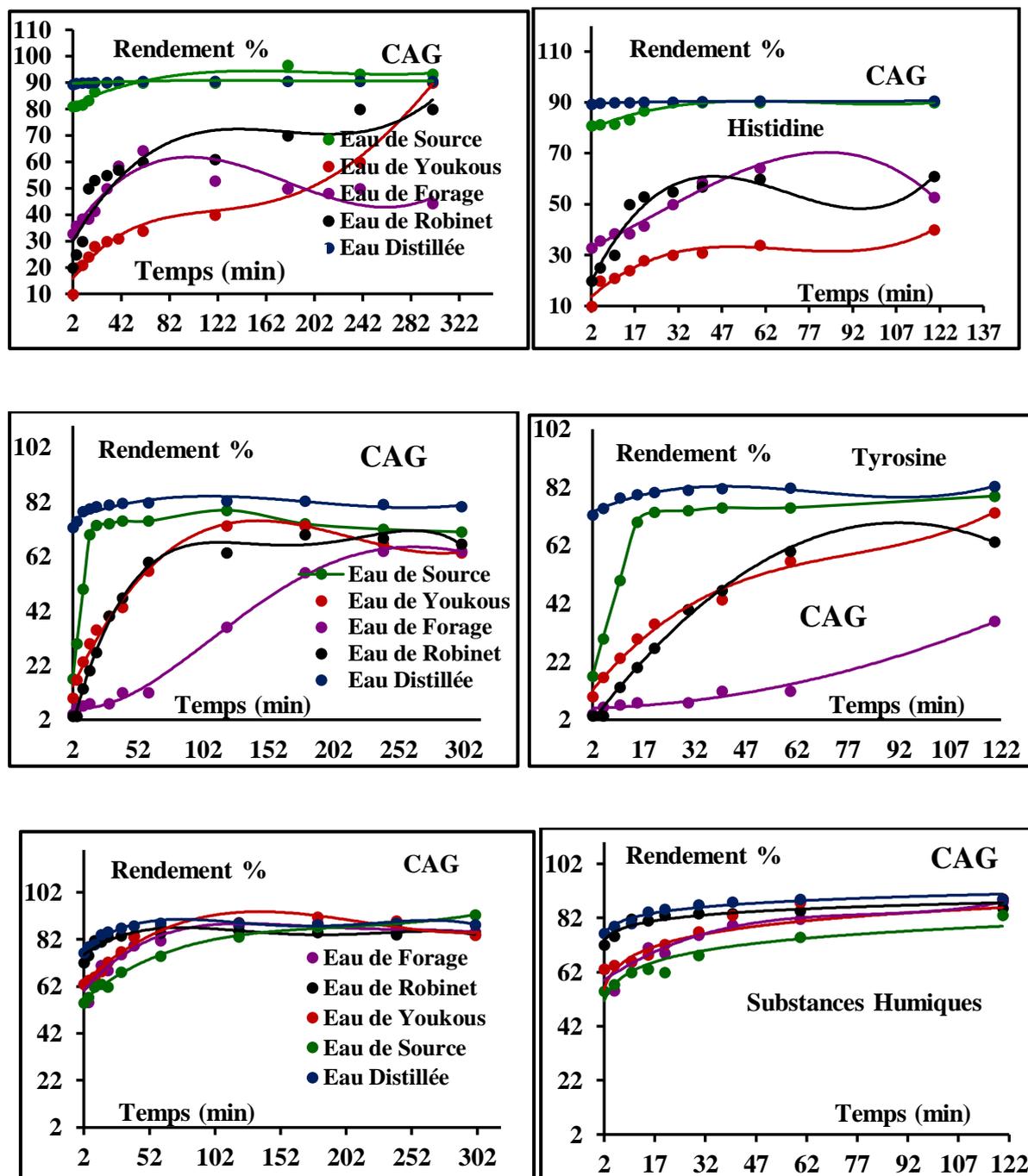


Figure 32 : Effet du temps d'agitation sur la rétention de l'histidine de la tyrosine et les substances humiques sur charbon actif en grains dans des milieux de minéralisation variables. [His]= [Tyr]=5mg/l ; [SH] = 10 mg/l ; [CAG]= 1g, pH 7± 0.1

Les tableaux 19 et 20 récapitulent les résultats que nous avons obtenus.

## Chapitre II Effet de la minéralisation sur l'élimination de la matière organique azotée par adsorption sur charbon actif

**Tableau 19 :** Rendements maxima d'élimination des substances humiques, de la tyrosine et l'histidine et le temps d'équilibre sur charbon actif en poudre dans les différents milieux de minéralisation variable [SH] = 10mg/l; [Ty] = [His] 5mg/l ; [CAP]= 1g, pH 7± 0.1

Milieux de dilution	Charbon actif en poudre (CAP)					
	Substances Humiques		Tyrosine		Histidine	
	R%	Temps d'équilibre	R%	Temps d'équilibre	R%	Temps d'équilibre
Eau Distillé	90	180	90,68	120	99,63	180
Eau de Youkous	97,86	120	80	120	99,80	60
Eau de Source	100	60	90	120	96,67	120
Eau de Robinet	96,36	40	76	60	83,20	120
Eau de Forage	92,10	30	68	60	78,57	40

**Tableau 20 :** Rendements maxima d'élimination des substances humiques, de la tyrosine et l'histidine et le temps d'équilibre sur charbon actif en grains dans les différents milieux de minéralisation variable [SH] = 10mg/l; [Ty] = [His] 5mg/l ; [CAG] = 1g, pH 7± 0.1

Milieux de dilution	Charbon actif en grains (CAG)					
	Substances Humiques		Tyrosine		Histidine	
	R%	Temps d'équilibre	R%	Temps d'équilibre	R%	Temps d'équilibre
Eau Distillé	88,95	120	82,35	120	90,68	120
Eau de Youkous	91,54	180	73,33	180	90	300
Eau de Source	92,0	300	79,0	120	96,67	180
Eau de Robinet	85	180	70,0	180	80,0	240
Eau de Forage	88,95	180	64,0	240	64,30	60

L'analyse des résultats obtenus montre également que :

- Nous avons également observé que, les meilleures capacités d'adsorption sont obtenues avec le charbon actif en poudre. Ceci pourrait être expliqué par la plus grande surface spécifique du charbon actif en poudre (658 m<sup>2</sup>/g) qui lui confère également un volume poreux largement plus important que le charbon actif en grain (550 m<sup>2</sup>/g).
- En eaux minéralisées, les faibles rendements ont été obtenus avec les eaux fortement minéralisées tels que les eaux de robinet et les eaux de forage aussi bien pour le charbon actif en poudre de celui en grains. Cette diminution pourrait être due à la présence d'une forte concentration en chlorures et en sulfates. Ces deux éléments jouent un rôle

inhibiteur au phénomène d'adsorption. Cette hypothèse pourrait être confirmée par les travaux qui ont été réalisées par Achour et Bouchemal, (2005) ; Amimeur (2012) et Guergazi et al, (2013). Dans ce cas, et en concordance avec ces travaux, nous pourrions dire que, la minéralisation a une influence notable sur l'adsorption de la matière organique azotée à savoir les substances humiques, tyrosine et l'histidine soit globalement soit par le biais des éléments minéraux en présence.

En se référant aux travaux de Yahiaoui (2015), plusieurs études ont montré que l'augmentation de la force ionique peut causer une augmentation ou une diminution de l'adsorption des composés organiques (Bohmer et al, 1994 et Porschmann et al, 1997). De même, Fontaine et al, (1991) ont souligné d'une part, que l'adsorption peut également être sensible aux variations de la minéralisation. D'autre part, les ions négatifs tels que, les chlorures et les sulfates peuvent entrer en compétition avec la matière organique tout en augmentant la charge négative à la surface, ce qui provoque une inhibition dans l'efficacité d'adsorption.

Au vu de nos résultats (tableaux 19 et 20), on aurait pu s'attendre à ce que la vitesse de réaction serait assez rapide dans les eaux faiblement minéralisées (eaux de Source et Youkous), mais nos résultats aboutissent fréquemment à un inversement du phénomène. La vitesse de réaction est assez rapide dans les eaux de robinet et de forage (fortement minéralisées). Ce qui résulte à une diminution dans le temps d'équilibre qui oscille entre 120 à 150 minutes.

Selon la littérature, ces différents comportements d'adsorption pourraient être attribués à l'origine et à la nature physico-chimique des molécules organiques en présence (taille, polarité..), à la structure de l'adsorbant employé et aux caractéristiques physico-chimiques des eaux testées.

Ceci s'est vu vérifier par les travaux d'Ayele et al (1990) ; Khirani (2007) ; Guergazi et al, (2013) et Masmoudi (2014) et Yahiaoui (2015), qui ont montré que l'origine et la nature de la matière organique, 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 composés organiques soit simple tels que la tyrosine et l'histidine, ou complexes les substances humiques.

Ainsi selon Blacke et al (2002), 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.

Il est important de signaler que l'ensemble de nos résultats sont comparables d'une part, à ceux obtenus par Khirani (2007), Amimeur (2012), Guergazi et al, (2013) au cours de l'élimination des substances humiques en solutions synthétiques d'eaux distillée et minéralisées et/ou présentes dans les eaux de surface sur charbon actif. D'autre part, aux travaux qui ont été réalisés par Bouchemal (2007) et Achour et Bouchemal (2007), sur d'adsorption de la tyrosine sur divers matériaux adsorbants dans des milieux de minéralisation variable.

Dans ces travaux les auteurs ont bien enregistré que les rendements d'élimination de la tyrosine atteignent des valeurs maximales de l'ordre de 66 à 92 % selon que le milieu soit tamponné ou non et de 83.72 % à 100 % en eaux minéralisées, avec un temps d'équilibre dépassant les quatre heures.

### **II.3. Etude de la cinétique**

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption (transfert de masse, réaction chimique), nous avons considéré des modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux. Parmi les modèles de cinétique d'adsorption, il y' a les modèles basés sur:

- la diffusion, la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire. Nous présenterons ces modèles de cinétique.
- la composition des milieux ou la vitesse de sorption à un instant  $t$  est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant  $t$  et son état à l'équilibre.

#### **II .3.1.Modèle basé sur la diffusion moléculaire**

Les différents résultats obtenus et tracés sous forme de courbes  $R\% = f(t)$ , figures 33, 34 et 35, représentant les cinétiques d'adsorption des substances humiques de la tyrosine et de l'histidine sur charbon actif en poudre et celui en grain, permettent de mettre en évidence deux étapes distinctes aussi bien pour l'eau distillée qu'en eaux minéralisées.

- la première étape de la courbe révèle une adsorption rapide jusqu'à environ 30 à 1 heure pour le charbon actif en grains, seulement après 10 à 30 minutes en utilisant le charbon actif en poudre dans les eaux fortement minéralisées (eaux de robinet et de forage). Ceci correspondrait à la fixation des substances humiques, de la tyrosine et de l'histidine sur la surface du charbon, c'est l'étape de transfert de la masse externe. Au cours de cette étape la totalité des substances humiques, de la tyrosine et de l'histidine est adsorbée (90.60 %). Cette augmentation serait en relation avec la diminution de la solubilité de ces composés organiques testés.
- La deuxième étape de la rétention montre une augmentation plus lente des rendements d'élimination des substances humiques, de la tyrosine et de l'histidine jusqu'au temps d'équilibre qui est 1 à 5 heures pour le charbon actif en grain, et 30 minutes à 3 heures pour le charbon actif en poudre. Ce ralentissement peut s'expliquer par l'intervention d'un mécanisme de diffusion intra particulaire qui constitue généralement l'étape limitante du processus.

En effet, au delà de ce laps de temps, les concentrations résiduelles des composés organiques testés en solution se stabilisent. Cette apparence est liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne) (Robert, 1989). On peut dire que les substances humiques, la tyrosine et l'histidine sont lentement transportés par le phénomène de diffusion intra particule dans les pores du solide (charbon actif) et enfin, ils sont retenus à l'intérieur des micropores.

Cependant, le phénomène de diffusion peut être mis en évidence en portant  $C_t / C_0$  en fonction de  $t^{1/2}$ , où  $C_t$  est la concentration résiduelle des composés testés à l'instant  $t$  et  $C_0$  la concentration initiale, soit 5 mg/l pour la tyrosine et l'histidine et 10 mg/l pour les substances humiques.

Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante :

$$1 - \frac{C_t}{C_0} = K_d t^{\frac{1}{2}}$$

$C_t$ : Concentration à l'instante t exprimée en (mg/l)

$C_0$ : Concentration initiale exprimée en (mg/l)

$K_d$ : Constante de vitesse de diffusion intra particule ( $\text{min}^{-1/2}$ )

On trace la courbe  $C_t / C_0 = f(t)^{1/2}$ , puis on détermine ( $K_d$ ) grâce à la pente de la droite.

Les figures (33 à 35) montrent ainsi une bonne linéarité après 4 minutes de réaction, en utilisant le charbon actif en grain, et après 2 minutes pour le charbon actif en poudre. La diffusion pourrait donc intervenir dès les premières minutes de la réaction mais, ne deviendrait prépondérante qu'après la fin de la phase rapide.

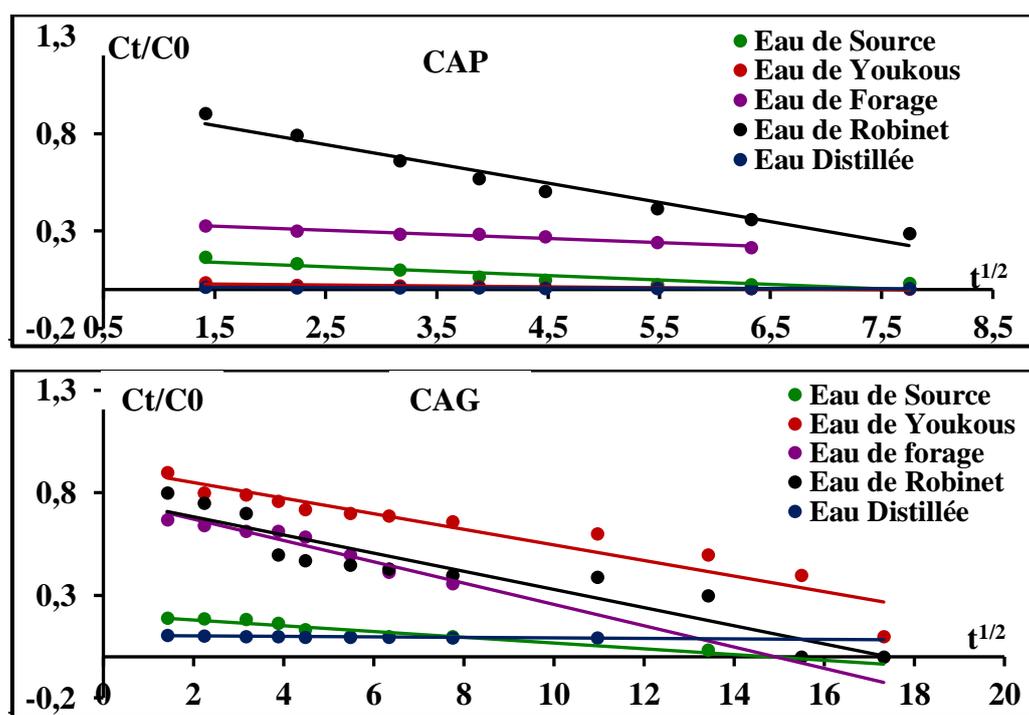


Figure 33: Modèle cinétique de la couche diffuse de l'histidine

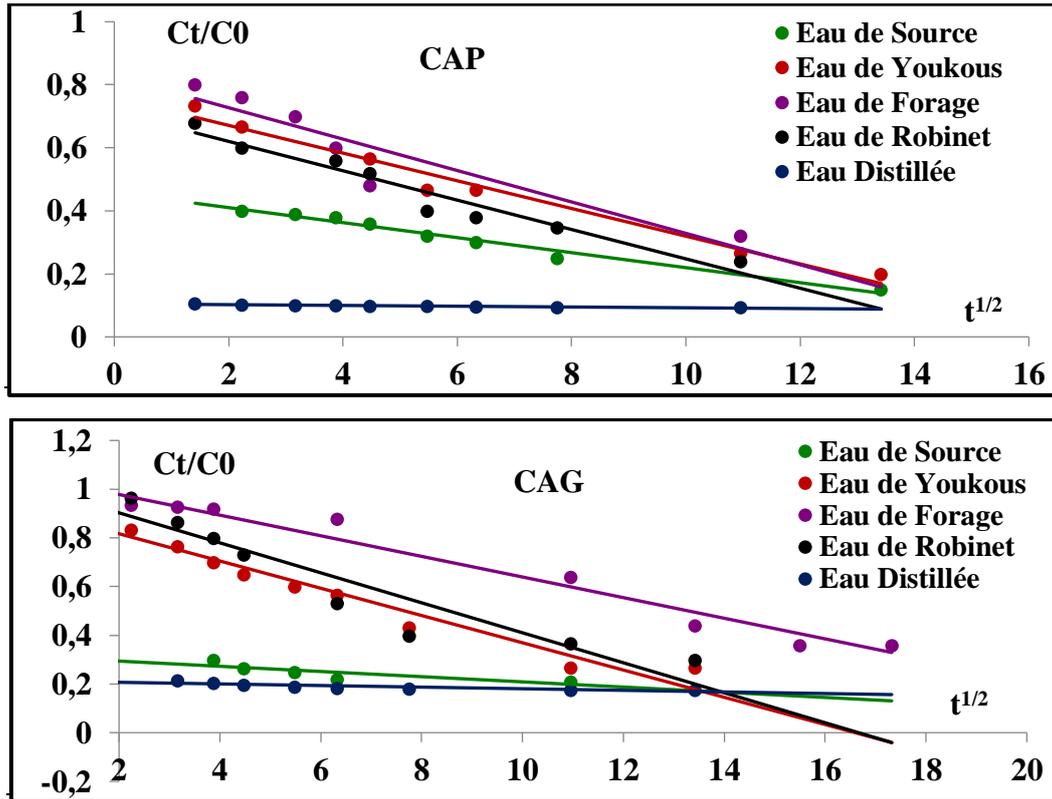


Figure 34: Modèle cinétique de la couche diffuse de la tyrosine

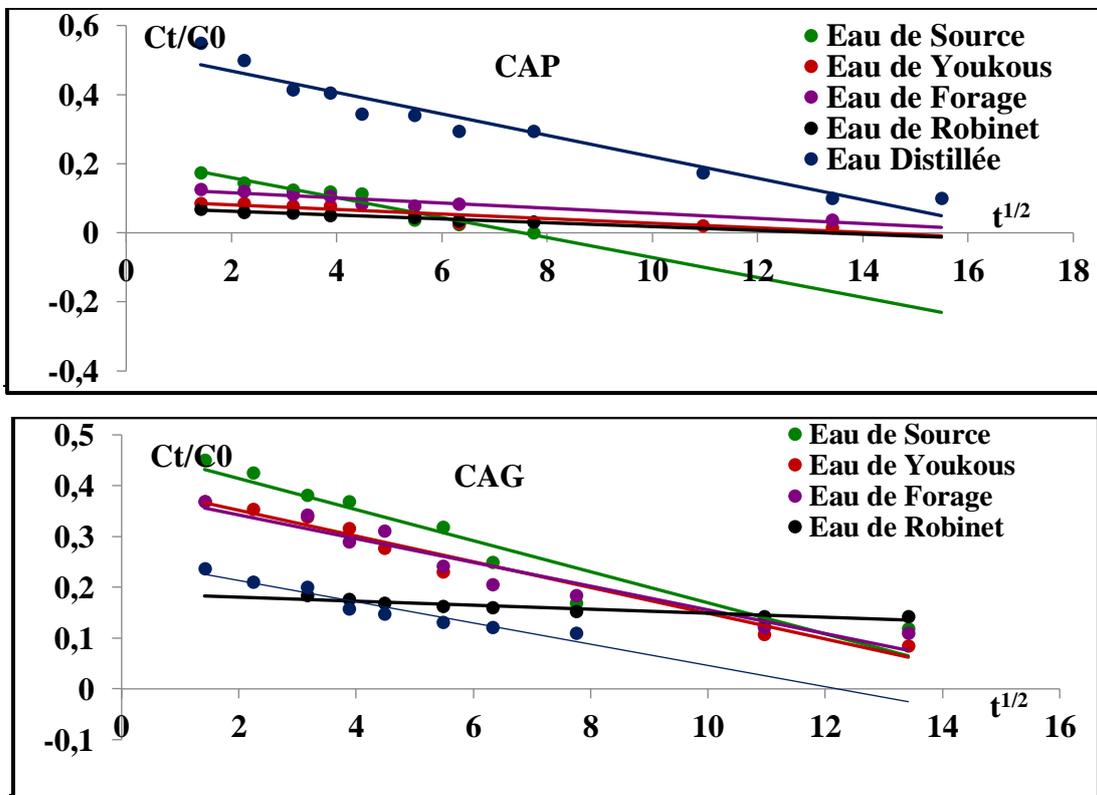


Figure 35: Modèle cinétique de la couche diffuse des substances humiques

## Chapitre II Effet de la minéralisation sur l'élimination de la matière organique azotée par adsorption sur charbon actif

De même, nous pouvons dire que, les courbes des figures 33, 34 et 35 montrent une bonne linéarité après les premières minutes de réaction pour les deux charbons actifs 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. Ce phénomène est apparu pour les trois composés testés, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

Il est important de dire que la pente de chacune des droites obtenues conduit à la valeur du coefficient de vitesse de diffusion  $K'$ . Ces valeurs sont présentées dans le tableau 21, ainsi que les coefficients de corrélation.

Globalement, on constate que les pentes des droites sont assez proches pour le charbon actif en grains et en poudre, en eau distillée et en eaux minéralisées. De même, les vitesses de diffusion sont très faibles ce qui traduit parfaitement des cinétiques assez lentes, mais ils se différencient d'une eau à une autre et du charbon actif en poudre au charbon actif en grains. Ceci s'est vérifié par les travaux de Robert (1989) qui a montré que si, les coefficients de diffusion effective sont faibles, les cinétiques d'adsorption seront relativement lentes et l'équilibre d'adsorption nécessite alors plusieurs heures pour être atteint.

**Tableau 21:** Constantes de vitesse  $K'$  et coefficients de corrélation  $r$  % au cours de l'adsorption composés organiques testés sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable

Milieux de dilution	Charbon actif en poudre (CAP)					
	Histidine		Tyrosine		Substances Humiques	
	$K'$ ( $\text{min}^{-1}$ )	R%	$K'$ ( $\text{min}^{-1}$ )	R%	$K'$ ( $\text{min}^{-1}$ )	r %
Eau Distillée	0,001	84,7	0.001	96.3	0.031	94.1
Eau de Source	0,022	82.6	0.023	97.7	0.028	94.7
Eau de Youkous	0,004	89.4	0.044	97.7	0.006	86.5
Eau de Robinet	0,098	96.2	0.046	94.5	0.005	97.3
Eau de Forage	0,021	95.3	0.049	86.3	0.007	92.4
	Charbon actif en grains (CAG)					
Eau Distillée	0.001	86.3	0.003	73.3	0.02	92.5
Eau de Source	0.014	89.8	0.01	68.6	0.03	92.4
Eau de Youkous	0.038	89.7	0.056	95.5	0.025	97.1
Eau de Robinet	0.044	88.10	0.061	90.6	0.004	88.3
Eau de Forage	0.052	93.3	0.042	96.7	0.023	92.4

### **II.3.2. Modèles basés sur la composition du milieu**

#### **II.3.2.1. Modèle du cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption des substances humiques en présence séparément des composés organiques azotés**

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à un instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible (Lagergren, 1989).

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren, 1989. La loi de vitesse s'écrit :

$$\log (Q_e - Q) = \log (Q_e) - \frac{K_1 \cdot t}{2,303}$$

Avec :

$K_1$ : constante de vitesse de Lagergren pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$q_e$ : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

$q_t$ : La capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g).

$C_0$ : Concentration initiale (mg/L).

$C_e$ : Concentration à l'équilibre (mg/L).

$C$ : Concentration résiduelle au temps  $t_i$  (mg/L).

$t$ : Temps (min).

Les figures 36 à 38 présentent les résultats que nous avons obtenus.

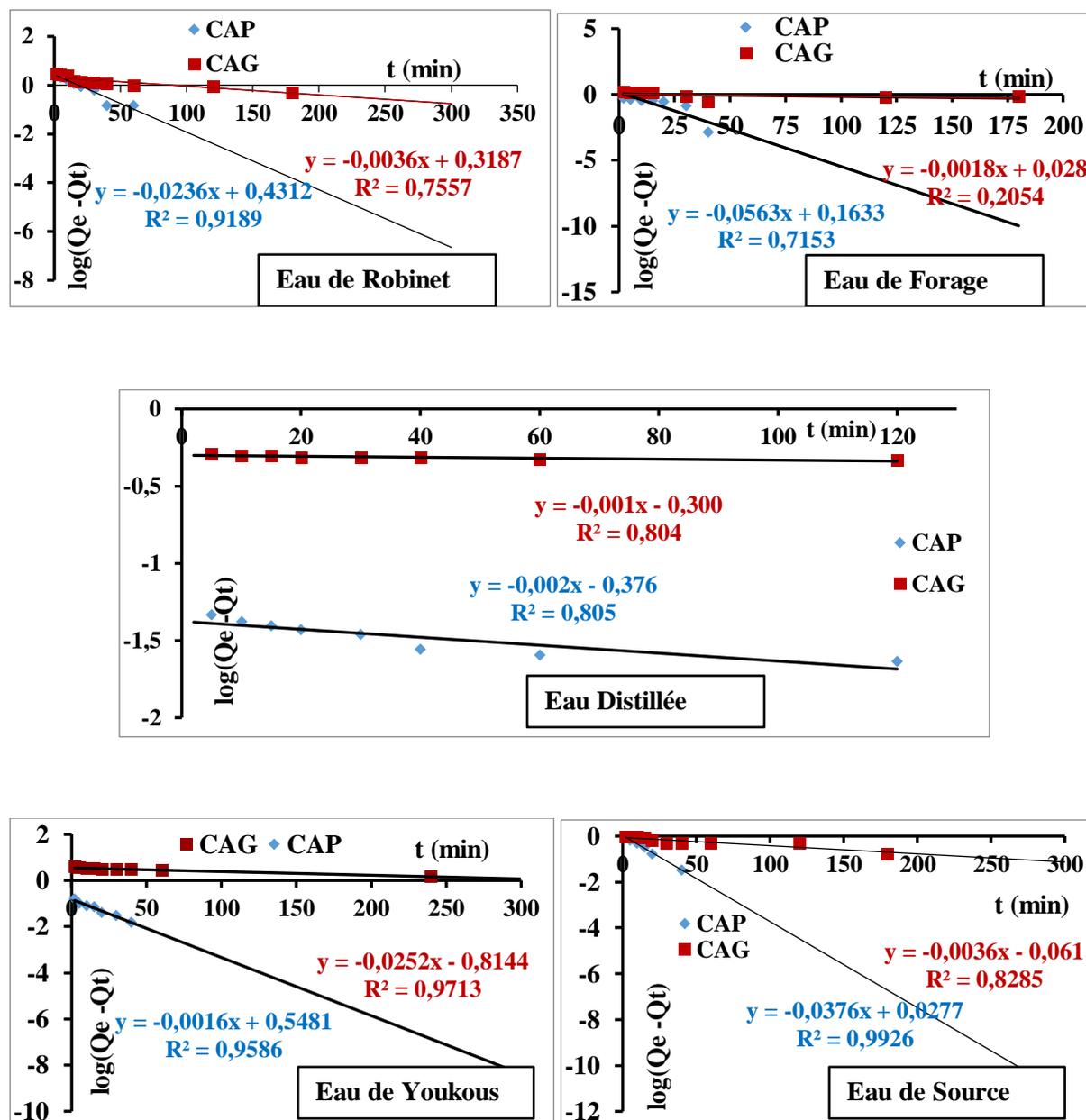


Figure 36: Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre de l'Histidine dans des milieux de minéralisation variable.

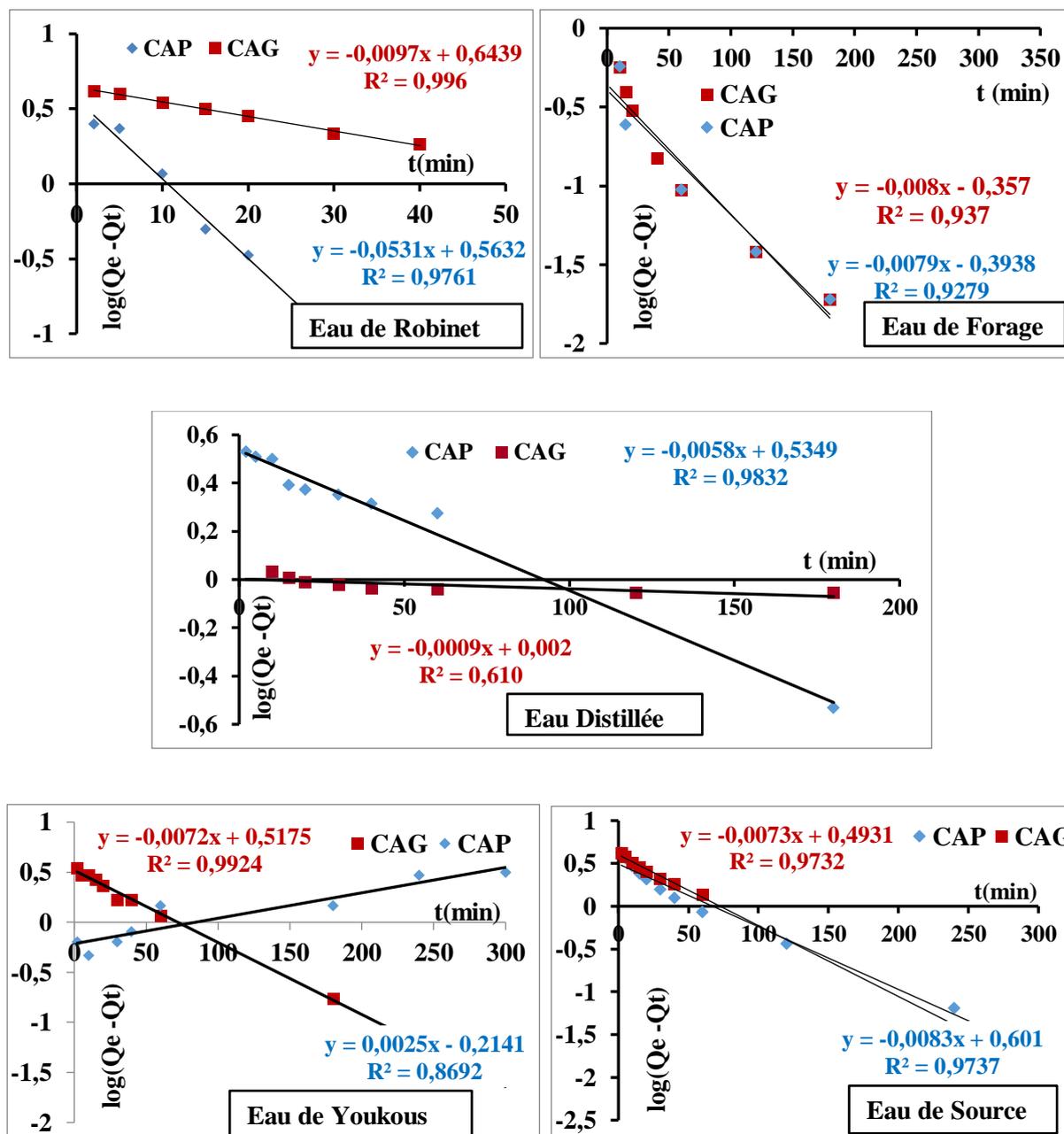


Figure 37: Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre de la tyrosine dans des milieux de minéralisation variable

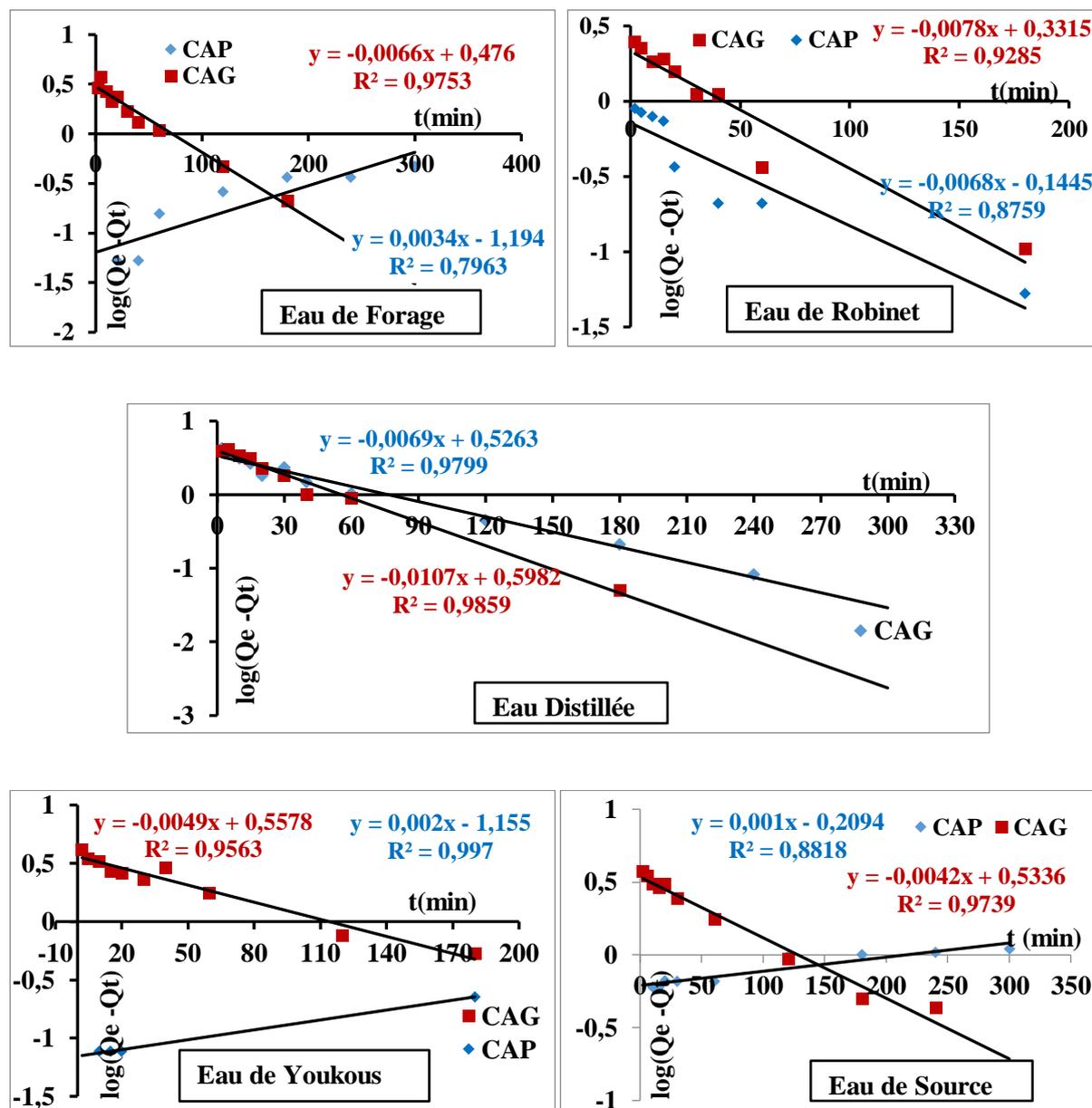


Figure 38: Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable

À travers nos résultats (courbes des figures 36 à 38), les constantes de la cinétique selon le pseudo premier ordre du modèle de Lagergren sont regroupées dans le tableau 22.

**Tableau 22:** Les constantes de la cinétique selon le premier ordre

Paramètres	Qe exp (mg/g)	Qe cal (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	r%	Qe exp (mg/g)	Qe cal (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	r%
<b>Adsorbants</b>	<b>CAP</b>				<b>CAG</b>			
	<b>Histidine</b>							
<b>Eau distillée</b>	4.96	2.377	0.005	80.5	4.534	1.99	0.0023	80.4
<b>Eau de Youkous</b>	4.99	0.153	0.0576	97.1	4.50	3.53	0,0023	95.8
<b>Eau de Source</b>	4.99	1.064	0.085	99.2	4.84	0.87	0.0069	82.8
<b>Eau de Robinet</b>	4.16	2.697	0.053	91.8	4.00	2.08	0.007	75.5
<b>Eau de Forage</b>	3.93	1.066	0.0023	20.5	3.22	1.45	0.129	71.5
	<b>Tyrosine</b>							
<b>Eau distillée</b>	4.765	3.42	0.015	98.3	4.117	1.005	0.00207	61.0
<b>Eau de Youkous</b>	4.84	0.6	0.0046	86.9	4.967	3.29	0.016	99.2
<b>Eau de Source</b>	4.72	3.99	0.0184	97.3	4.50	3.11	0.016	97.3
<b>Eau de Robinet</b>	3.8	3.656	0.122	97.6	4.17	4.39	0.0207	99.6
<b>Eau de Forage</b>	3.20	2.47	0.0161	92.7	4.94	2.275	0.0184	93.7
	<b>Substance Humique</b>							
<b>Eau distillée</b>	4.642	3.962	0.0138	97.9	9.20	3.962	0.023	98.5
<b>Eau de Youkous</b>	9.6	0.620	0.0023	88.1	9.25	0.293	0.0092	97.3
<b>Eau de Source</b>	10.0	0.07	0.0046	99.7	9.28	3.60	0.0092	95.6
<b>Eau de Robinet</b>	9.69	0.718	0.0138	87.5	8.579	2.143	0.0161	92.8
<b>Eau de Forage</b>	9.947	0.064	0.0069	79.6	9.263	2.992	0.0138	97.5

Selon les résultats que nous avons présentés dans le tableau 22, nous constatons d'une part, que toutes les constantes de vitesse ont des valeurs très faibles, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées et quelques soit la structure du composé testé. D'autre part, tous les résultats obtenus ont un coefficient de corrélation dépassant les 50 %. Sauf dans le cas de l'adsorption de l'histidine dans l'eau de forage sur charbon actif en poudre ou on a enregistré un coefficient de corrélation de 20,50 %.

De même, nous pouvons dire peut être que, malgré ces bons coefficients de corrélation mais, les capacités d'adsorption expérimentales et les celles calculés par le modèle sont très divergentes. C'est-à-dire, la quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement est différente de celle calculée. Donc, la cinétique ne répond pas au modèle de Lagergren (cinétique pseudo premier ordre).

L'ensemble de nos résultats pourraient être confirmés par les travaux de certains auteurs (HO and McKAY, 1998 ; Arris, 2008 ; Ho et al, 2005 ; Ho, 2006 ; Yahiaoui, 2015), qui ont bien montré d'une manière générale que, la cinétique d'adsorption des composés organiques ou bien inorganiques ne coïncident pas avec le modèle pseudo premier ordre de l'adsorption.

### **II.3.2.2. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre d'adsorption des substances en présence séparément des composés organiques azotés**

Certains travaux (Ho et McKay, 1999 ; Ho et al, 2005 ; Ho, 2006 ; Aarfane et al, 2014 et Yahiaoui, 2015) ont montré que l'équation du pseudo-deuxième ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant.

Le modèle du pseudo-deuxième ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés, sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. La relation suivante décrit le modèle pseudo-second ordre.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

$K_2$ : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-deuxième ordre (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

$q_e$ : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$q_t$ : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

$t$ : Temps (min).

Les figures 39 à 41 présentent les résultats que nous avons obtenus. Les constantes de la cinétique selon le pseudo deuxième ordre du modèle de Lagergren sont regroupées dans le tableau 22.

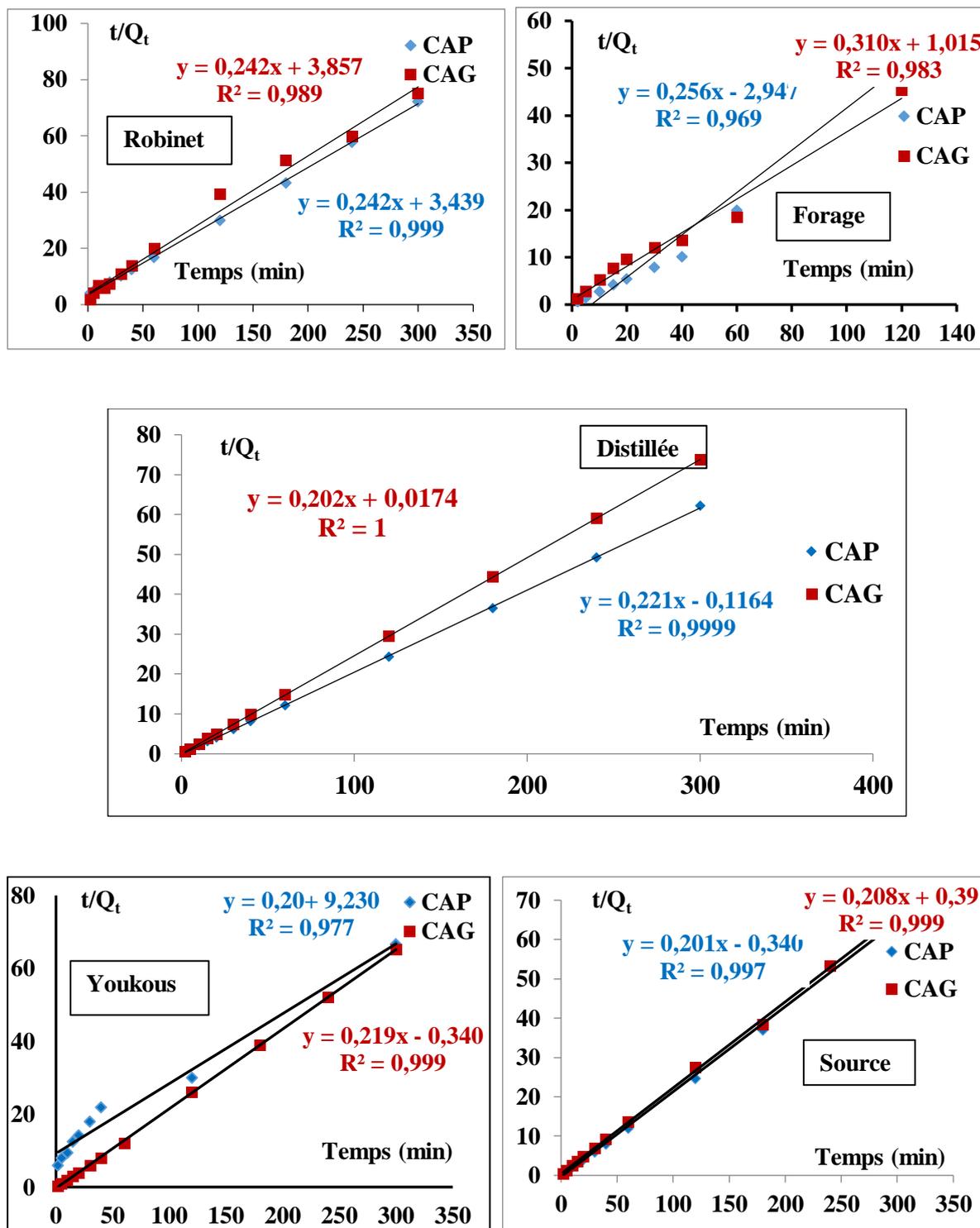


Figure 39: Modèle de la cinétique selon le pseudo-Deuxième ordre de l'Histidine dans des milieux de minéralisation variable

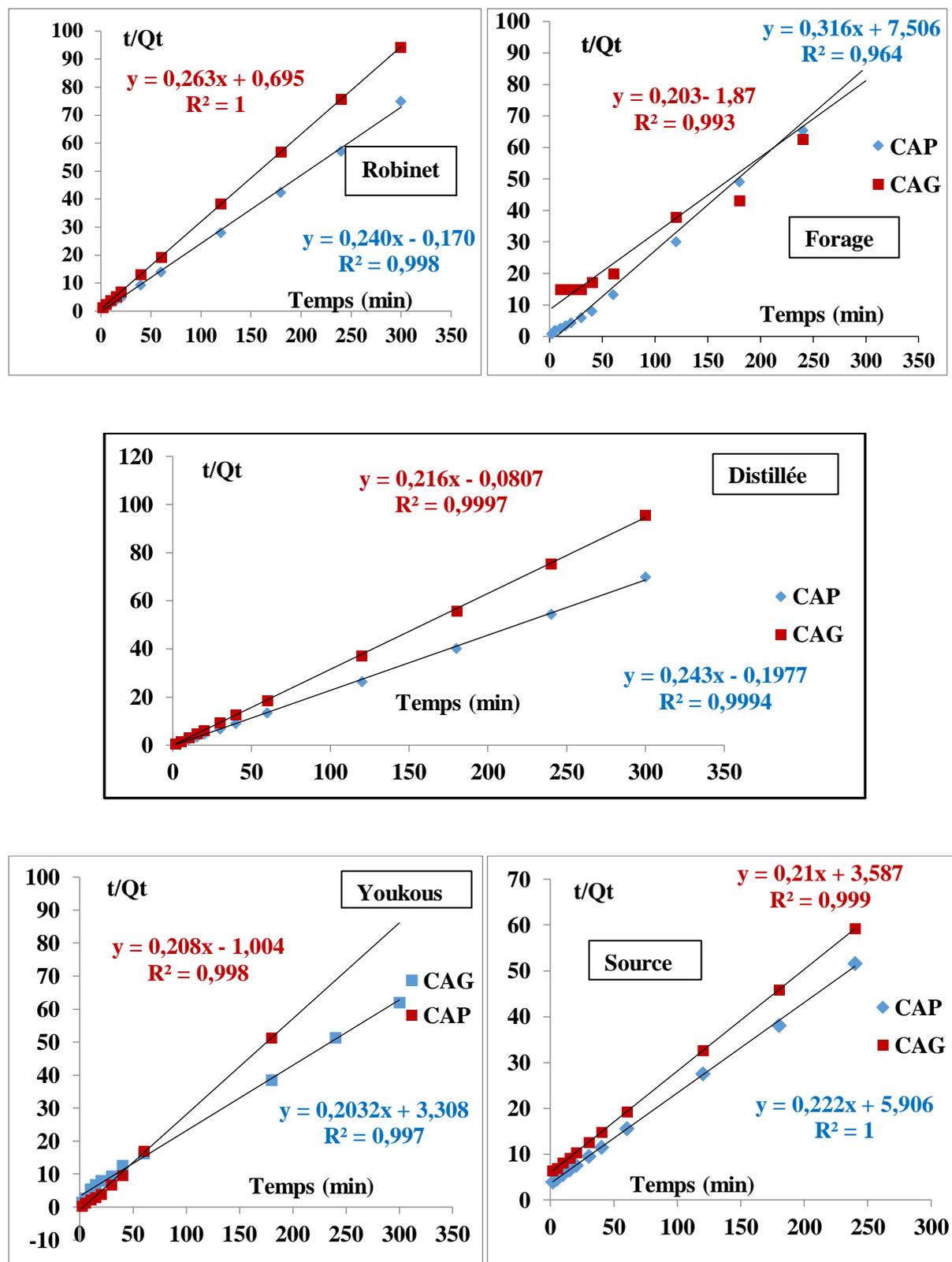


Figure 40: Modèle de la cinétique selon le pseudo-Deuxième ordre de la Tyrosine dans des milieux de minéralisation variable

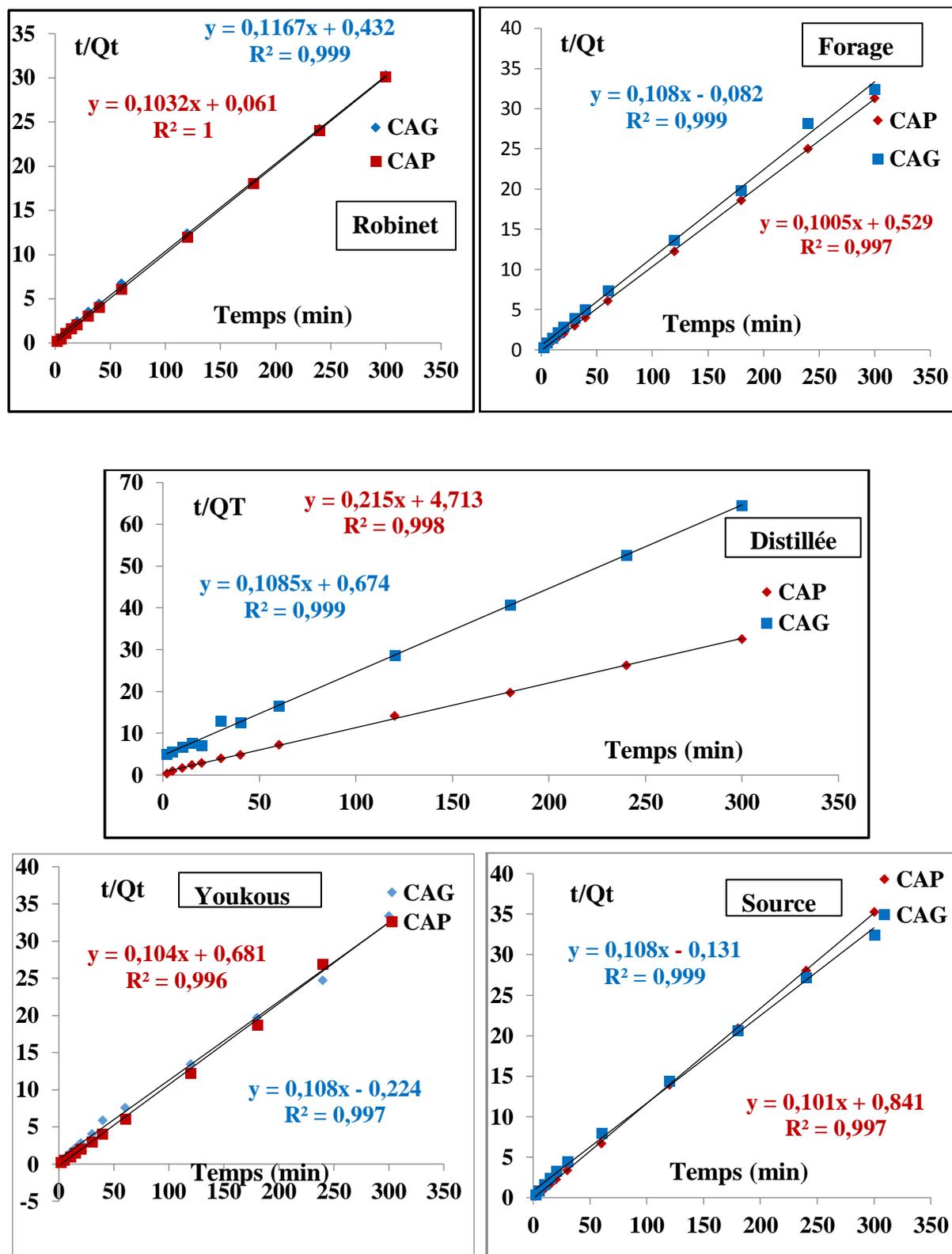


Figure 41: Modèle de la cinétique selon le pseudo-Deuxième ordre des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable

## Chapitre II Effet de la minéralisation sur l'élimination de la matière organique azotée par adsorption sur charbon actif

**Tableau 23:** Les constantes de la cinétique selon le pseudo deuxième ordre

Paramètres	Qe exp (mg/g)	Qe cal (mg/g)	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	r %	Qe exp (mg/g)	Qe cal (mg/g)	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	r %
<b>Adsorbants</b>	<b>CAP</b>				<b>CAG</b>			
	<b>Histidine</b>							
<b>Eau distillée</b>	4.96	4.95	2,345	99.99	4.534	4.525	0.419	100
<b>Eau de Youkous</b>	4.99	5.0	0.0043	97.70	4.50	4.57	0.141	99.90
<b>Eau de Source</b>	4.99	4.97	0.119	99.70	4.84	4.81	0.110	99.90
<b>Eau de Robinet</b>	4.16	4.13	0.015	99.90	4.00	4.08	0.128	98.90
<b>Eau de Forage</b>	3.93	3.9	0.022	96.90	3.22	3.225	0.095	98.30
	<b>Tyrosine</b>							
<b>Eau distillée</b>	4.765	4.762	0.5465	99.97	4.117	4.115	0.2987	99.94
<b>Eau de Youkous</b>	4.84	4.81	0.043	99.80	4.967	4.92	0.0125	99.70
<b>Eau de Source</b>	4.72	4.76	0.0123	99.90	4.50	4.5	0.0083	100
<b>Eau de Robinet</b>	3.8	3.80	0.0916	100	4.17	4.166	0.338	99.80
<b>Eau de Forage</b>	3.20	3.16	0.0133	96.4	4.94	4.93	0.022	99.30
	<b>Substance Humique</b>							
<b>Eau distillée</b>	4.642	4.65	0.0098	99.80	9.20	9.22	0.0175	99.90
<b>Eau de Youkous</b>	9.6	9.61	0.0159	99.60	9.25	9.26	0.052	99.70
<b>Eau de Source</b>	10.0	9.90	0.012	99.70	9.28	9.26	0.089	99.90
<b>Eau de Robinet</b>	9.69	9.69	0.1746	100	8.579	8.57	0.0315	99.90
<b>Eau de Forage</b>	9.947	9.95	0.0191	99.70	9.263	9.26	0.1422	99.90

L'ensemble de nos résultats qui sont présentés sur les figures (39 à 41) et dans le tableau 23 ont bien montré que les données expérimentales se rapprochent des données empiriques du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre mieux que celles du modèle cinétique du pseudo premier ordre. Cela apparaît d'une part, sur les valeurs de différents facteurs de corrélation. D'autre part, les valeurs expérimentales de la capacité de rétention à l'équilibre Qe exp sont presque égales à celles calculées en utilisant le modèle du pseudo deuxième ordre Qe cal et /ou égale (tableau 23).

Globalement, on peut dire que, la cinétique d'adsorption des composés testés aussi bien en eau distillée et en eaux minéralisées est conforme à une cinétique du pseudo deuxième ordre.

Parallèlement aux résultats obtenus par le modèle de pseudo premier ordre, l'ensemble de nos résultats pourraient être confirmés par les travaux des mêmes auteurs (HO and McKAY, 1998 ; Arris, 2008 ; Ho and al, 2005 ; Ho, 2006 ; Yahiaoui, 2015), qui ont bien montré que, la cinétique d'adsorption des composés organiques ou bien inorganiques testés coïncident bien avec le modèle pseudo deuxième ordre de l'adsorption.

#### II.4. Effet du pH sur l'adsorption des composés organiques testés dans des milieux de minéralisation variable

L'étude de l'adsorption de la tyrosine, de l'histidine et les substances humiques dans des milieux de minéralisation variables sur charbon actif en poudre et en grains est effectuée à des valeurs de pH comprises entre 2 et 10. Cette gamme de pH nous permet d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté sous ses deux formes chimiques. Le pH de la solution est ajusté, durant toute l'expérience avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique.

L'examen de l'influence de ce paramètre sur l'adsorption de la tyrosine, de l'histidine et les substances humiques (figures 42, 43 et 44), indique clairement, et d'une manière générale, que le pH est un facteur pourrait influencer fortement les mécanismes d'adsorption.

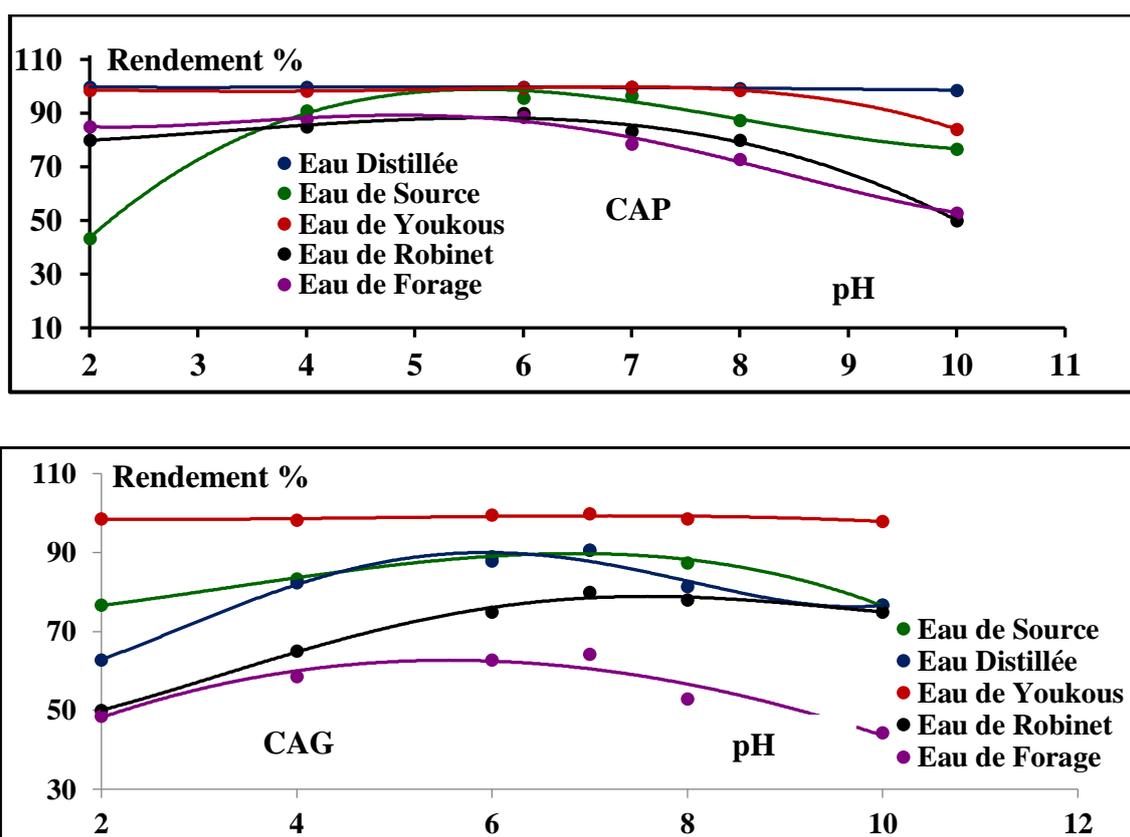


Figure 42 : Effet du pH sur les rendements d'élimination de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain dans des milieux de minéralisation variable. [His]=5mg/l; [CAP] = [CAG]=1g

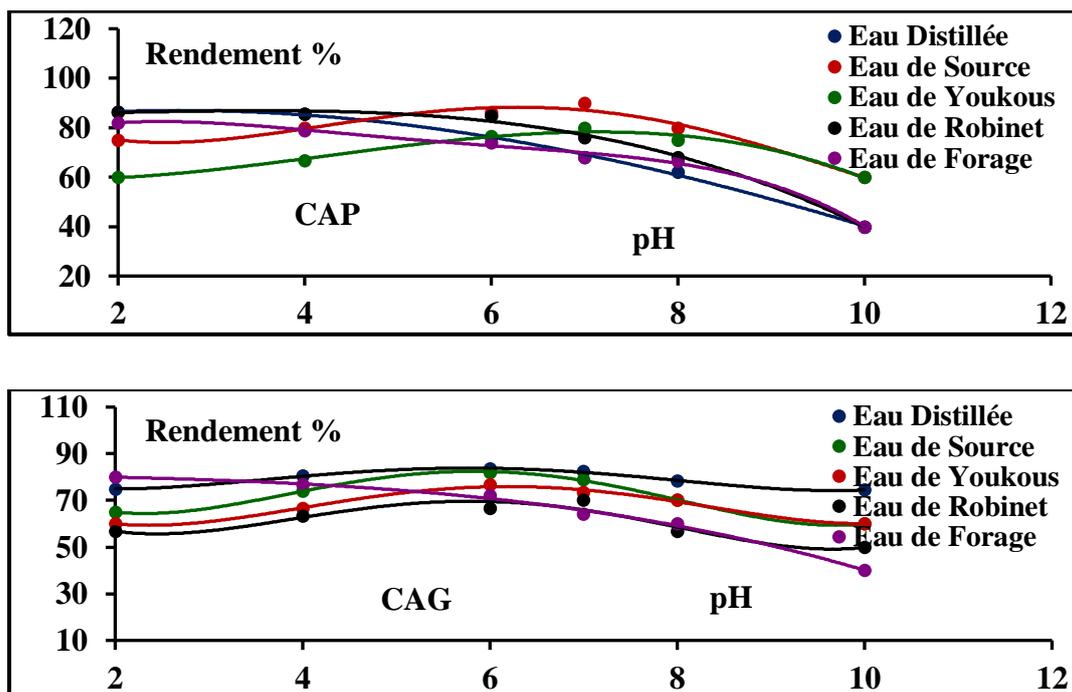


Figure 43 : Effet du pH sur les rendements d'élimination de l'histidine sur charbon actif en poudre dans des milieux de minéralisation variable. [Tyr]=5mg/l; [CAP]=[CAG]=1g

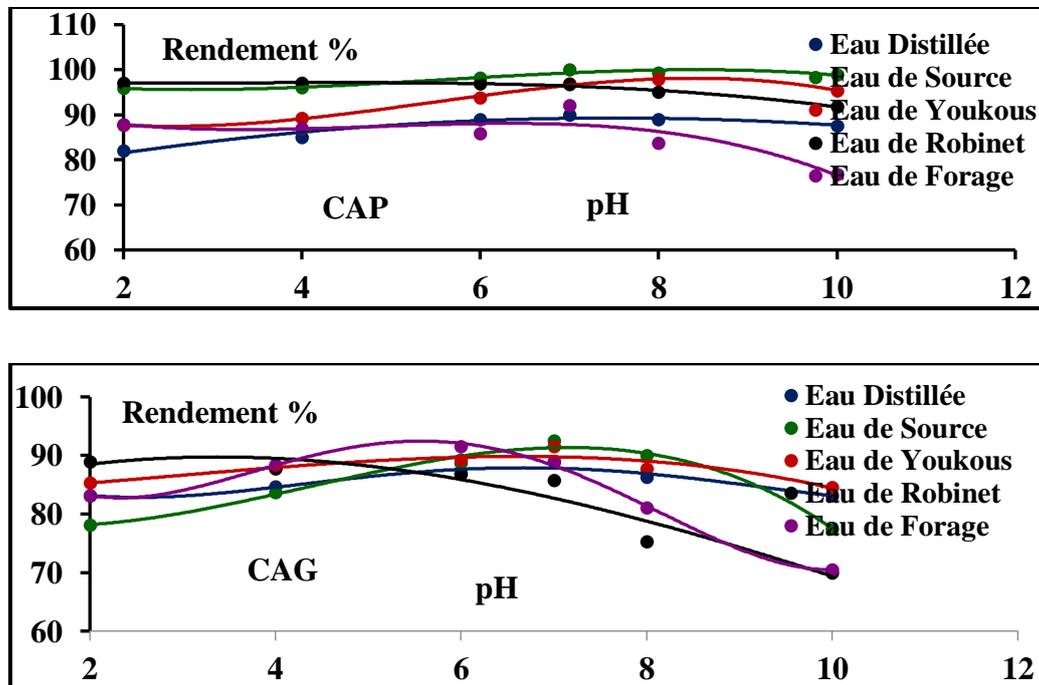


Figure 44 : Effet du pH sur les rendements d'élimination des substances humiques sur charbon actif en poudre dans des milieux de minéralisation variable. [SH]=10mg/l; [CAP]=[CAG]=1g

D'après les figures (42, 43 et 44), l'élévation du pH du milieu provoque une simple diminution de la quantité adsorbée de la matière organique testée. Nous pourrions dire que, nous avons enregistré une augmentation dans les rendements d'élimination jusqu'à un pH égal à 7, au delà de ce pH les rendements subissent une diminution qui pourra aller jusqu'à 20 %. Ce qui confirme que la forme anionique est plus soluble dans la solution aqueuse et par conséquent moins retenue par le solide.

Il est important de signaler que cette diminution est apparue distinctement dans les eaux fortement minéralisées (eaux de robinet et de forage). Ceci est dû à la différence des propriétés physico-chimiques des deux formes ( $H^+$  ou  $OH^-$ ).

Malgré cette faible diminution, mais il apparaît que l'élimination de la matière organique par adsorption sur charbon actif est influencée par la valeur du pH qui modifie la charge ionique de la surface de l'adsorbant, ainsi que le degré d'ionisation de l'adsorbat. L'influence du pH est liée à la libération des protons  $H^+$  par le matériau et le milieu, créant ainsi de nouveaux sites d'échanges et la formation de nouvelles espèces chimiques en solution.

En effet, une augmentation du pH entraîne un caractère hydrophile plus grand des composés organiques. Par contre les milieux acides se caractérisent par une hydrophobie plus forte.

Donc, nous pourrions dire peut être que l'ensemble de nos résultats sont similaire à ceux cités dans la bibliographie où plusieurs chercheurs ont travaillé sur différents types de charbon actif (Li et al, 2002 ; Bouchemal, 2007 ; Khirani, 2007 ; Yahiaoui, 2015).

Cependant, nous pourrions dire que, quelque soit le composé organique testé, l'augmentation du pH défavorise l'adsorption

### **II.5. Effet de la variation de la masse du charbon actif sur l'adsorption des composés organiques testés dans des milieux de minéralisation variable**

Pour étudier l'effet de la variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination des substances humiques, de l'histidine et de la tyrosine. Nous avons fixé la concentration de la tyrosine et de l'histidine à 5 mg/l, ainsi que celle des substances humiques à 10 mg/l, et on fait varier la masse du charbon actif en poudre et en grains à des

concentrations allant de 0,2 à 6 g/l. À l'équilibre et au pH de l'égal à  $7 \pm 0,1$ , les résultats obtenus sont présentés sur les courbes des figures 45, 46 et 47.

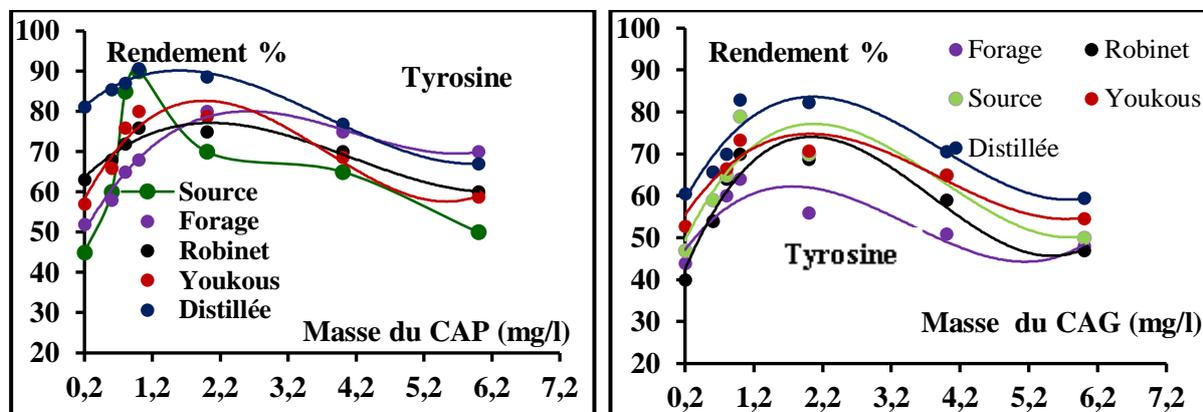


Figure 45: Effet de la Variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination de la tyrosine. [Tyr] = 5 mg/l, pH =  $7 \pm 0,1$ .

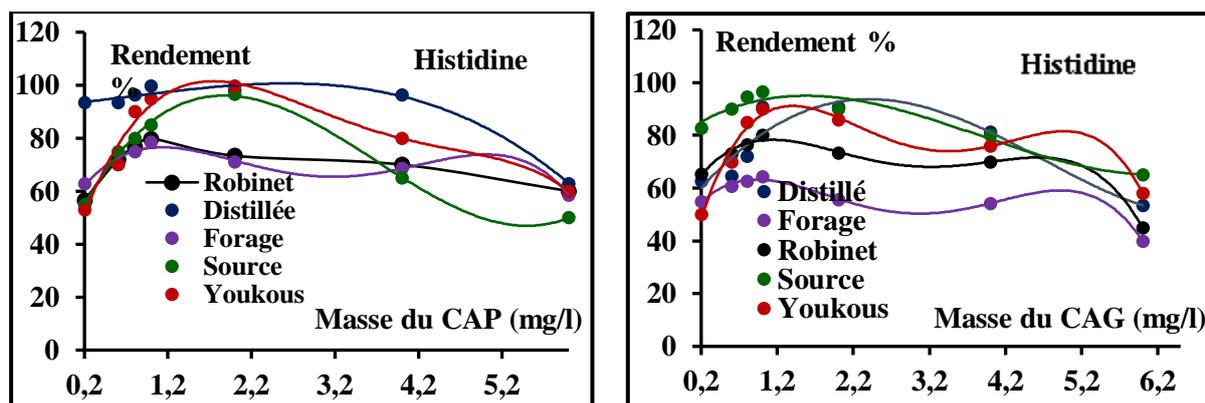


Figure 46: Effet de la Variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination de l'histidine. [His] = 5 mg/l, pH =  $7 \pm 0,1$ .

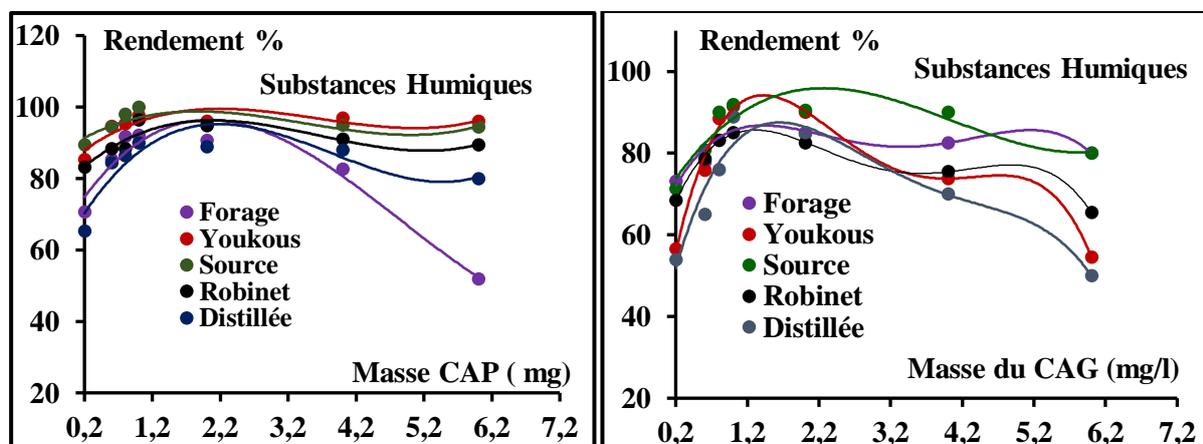


Figure 47: Effet de la Variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination des substances humiques. [HS] = 10 mg/l, pH =  $7 \pm 0,1$ .

Les résultats que nous avons obtenus montrent que, les courbes représentent la même allure. Donc, nous pourrions dire dans un premier temps que, c'est le même phénomène qui apparue aussi bien pour les acides aminés (tyrosine et histidine) que pour les substances humiques, dans les différents milieux de minéralisation variable testée.

Dans un second temps, nous avons enregistré que nos résultats (figures 45, 46 et 47) présentent deux phases que se soit sur charbon actif en poudre ou en grains:

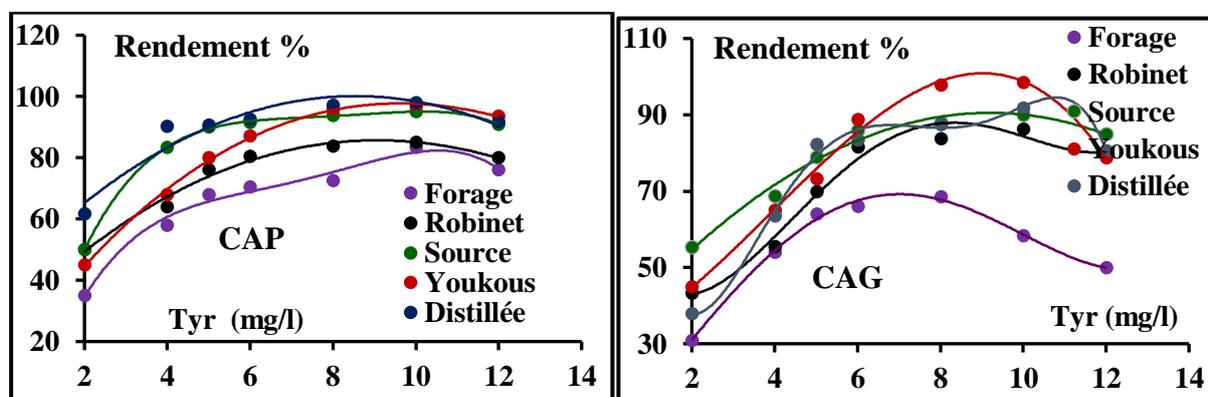
- **La phase I**: Cette phase allant de 0,2 à 1 mg/l du charbon actif présente des meilleurs rendements d'élimination des composés organiques testés. Ces résultats peuvent être attribués à l'accroissement de la surface disponible aux valeurs élevée des masses appliquées en adsorbant (jusqu'à 1g). Dans cette phase, la masse du solide dans la solution est importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi. Par conséquent, la probabilité de rencontrer (molécule-site) augmente également, conduisant à une meilleure rétention.
- **La phase II**: Cette phase allant de 1 à 6 mg/l montre que, l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel influe inversement sur la capacité de rétention et par conséquent sur la quantité adsorbée de la tyrosine, de l'histidine et de la substance humique. Autrement dit, une augmentation de la masse du support n'entraîne pas une amélioration dans le rendement de fixation. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'adsorption devient de plus en plus difficile au fur à mesure que la masse de l'adsorbant augmente.

Cependant, il est important de signaler que l'ensemble de nos résultats sont comparables aux travaux récents qui ont été réalisées au niveau du Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS) d'une part, sur charbon actif par, Yahiaoui (2010), Amimeur (2012) au cours de l'élimination de la matière organique des eaux de surface et par ceux qui ont été réalisés par Bouchemal (2007) et Ouakoual, (2010) au cours de l'élimination des acides aminés et des bases azotées par le charbon actif en poudre et en grains. D'autre part, sur la bentonite par Koussa et al, (2004) ont montré qu'il y a une diminution dans les rendements d'adsorption des eaux de surfaces sur la bentonite brute et parfois activées. Des comportements semblables ont été observés par Seghairi et al (2004) respectivement lors de l'adsorption des substances humiques sur la bentonite de gisement de Maghnia.

En effet, quelque soit l'adsorbant que nous avons utilisé (charbon actif en poudre ou en grains), ce phénomène peut être expliqué selon Li et al (2002) par 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 organiques sont ionisés et portent des charges négatives. Donc, lorsque la concentration en matériau adsorbant est importante cela favorise les interactions répulsives entre les molécules.

### II.6. Effet de la variation de la teneur initiale de la matière organique testée

Parallèlement à l'effet de la variation de la masse du charbon actif. Dans cet essai, en fixant la masse des deux charbons actifs testés à 1 g/l et nous varions la concentration de la tyrosine, de l'histidine et des substances humiques dans la gamme de 2 à 12 mg/l. À l'équilibre et au pH égale à  $7 \pm 0.1$ , les résultats obtenus sont illustrés sur les courbes des figures 48, 49 et 50.



**Figure 48:** Effet de la Variation de la teneur initiale de la tyrosine sur l'élimination de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grains. [CAP] = [CAG] = 1g; pH =  $7 \pm 0.1$ .

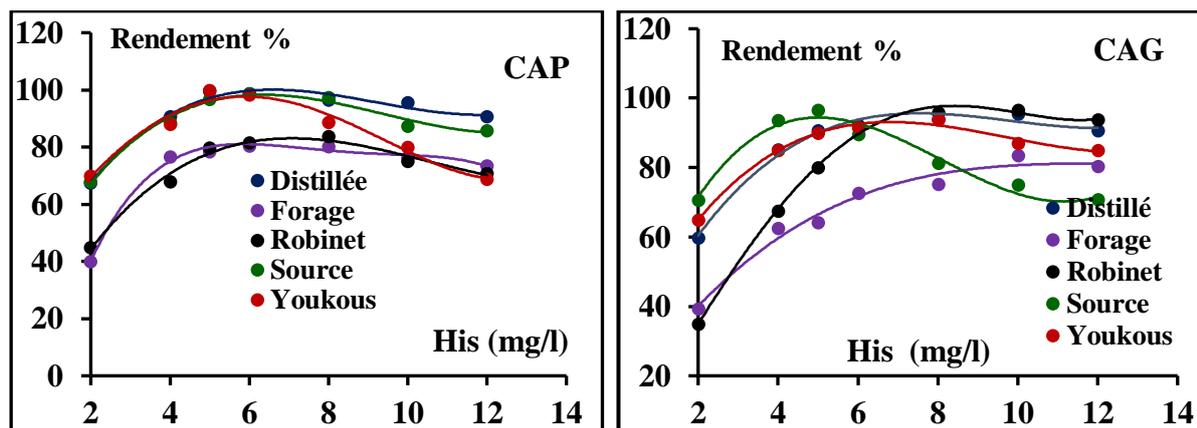


Figure 49: Effet de la variation de la teneur initiale de l'histidine tyrosine sur l'élimination de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains. [CAP] = [CAG]= 1g ; pH = 7± 0,1.

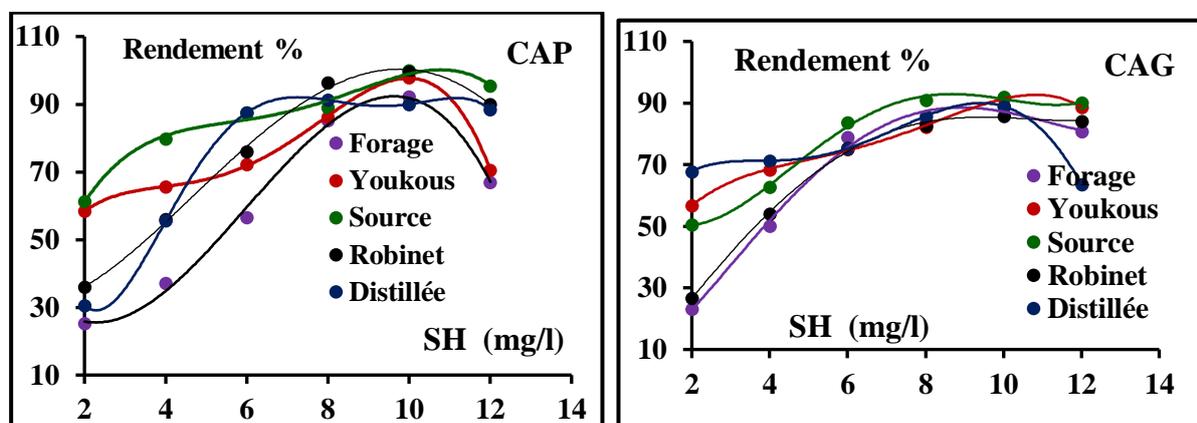


Figure 50: Effet de la variation de la teneur initiale des substances humiques sur l'élimination des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains. [CAP] = [CAG]= 1g; pH = 7± 0,1.

Selon ces résultats, nous avons constaté que les rendements augmentent progressivement avec l'augmentation de la masse de la tyrosine, de l'histidine et des substances humiques, puis ils subissent une diminution.

Il est important de signaler qu'à travers nos résultats (figures 48, 49 et 50), nous avons enregistré que:

- Pour la tyrosine et l'histidine la diminution des rendements sont apparus entre 6 à 10 mg/l du composé introduit aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains,

dans les différents milieux de minéralisation testée. Mais cette diminution n'est pas prépondérante, elle varie de 2 à 11%.

- Pour les substances humiques et en eaux minéralisées la diminution est apparue à partir de 12 mg/l. Mais, elle est modique environ 2% par rapport au rendement optimal obtenu avec la variation du temps de contact. Par contre, en eau distillée la diminution est de l'ordre de 25,50%.
- Les bons rendements sont obtenus avec le charbon actif en poudre en comparaison avec celui en grains. Comme, nous avons déjà signalé que, la meilleure adsorption du CAP par rapport au CAG peut être expliquée par sa plus grande surface spécifique qui lui confère également un volume poreux largement plus important que le CAG. En effet, le charbon actif en poudre présente le plus grand volume mésoporeux.
- Pour l'ensemble des composés testés, on pourra dire que l'influence de la minéralisation n'est pas assez attribuable avec la variation de la teneur initiale de la matière organique testée.

### II .7. Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif d'une part, d'étudier les performances du charbon actif en poudre et en grain dans l'adsorption des substances humiques, de la tyrosine et de l'histidine dans des milieux de minéralisation variable. D'autre part, de provenir les phénomènes misent en jeu au cours de l'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus ont bien enregistré que le charbon actif que ce soit sous forme en poudre ou en grain a une très bonne aptitude à l'élimination des substances humiques en comparaison avec la tyrosine et de l'histidine aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. De même, nous avons enregistré que, la bonne adsorption est obtenue avec le charbon actif en poudre.

Par application des modèles de la cinétique de Lagergren, pseudo premier ordre et pseudo-deuxième ordre, les résultats que nous avons montré que l'équation de Lagergren pseudo-premier ordre n'est pas applicable dans notre cas. Mais l'équation de deuxième ordre a montré

que le modèle de Lagergren est applicable pour nos résultats expérimentaux. Dans le même contexte, par utilisation du charbon actif en poudre ou en grains, nos résultats expérimentaux pour les différents milieux testés ont bien montré qu'ils coïncident parfaitement avec le modèle de Fick, caractérisé par des bons coefficients de corrélation  $R^2$  variant entre 68,6 % et 97,7 %.

En ce qui concerne l'effet des autres paramètres réactionnels, les résultats que nous avons obtenu ont montré que, les rendements d'élimination des substances humiques de l'histidine, la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain subissent des variations significatives avec la variation de la masse du charbon, la teneur initiale de la matière organique testée et avec la variation du pH aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Dans ce cas, nous avons enregistré en eaux minéralisées et en eau distillée, des rendements d'élimination des substances humiques, de la tyrosine et de l'histidine qui ont évolué avec l'accroissement de la masse du charbon actif en poudre et en grains, la teneur en matière organique et le pH jusqu'à un maximum. Après un maximum enregistré dans la capacité d'adsorption, une désorption ou une stabilité du soluté est apparue quel que soit la nature de l'adsorbant utilisé.

Cependant, il est nécessaire de dire que l'ensemble de nos résultats ont été confirmés par plusieurs travaux cités dans la littérature et au cours de notre discussion.

En fin, il est important de signaler que, ce chapitre sera un chapitre complémentaire et comparatif pour le chapitre III de cette partie expérimentale et qui va être intitulé, adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.

## Références bibliographiques chapitre 2

- **Aarfane, A. Salhi, A. El Krati, M. S. Tahiri, S. M. Monkade, M. Lhadi, E.K & Bensitel, M. (2014)**, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium). *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (6), 1927-1939.
  
- **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.
  
- **Arris S., (2008)**. Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales. Thèse de Doctorat en Sciences en Génie des Procèdes. Université de Constantine. Alger.
  
- **Ayele, J. Fabre, B & Mazet, M. (1990)**, Obtention de substances humiques à partir de différentes sources. Extraction au tétrahydrofurane. *Environ. Technol.*, 11, 555-564.
  
- **Blacke, G. U. Kulikova, N. A. Hesse, S. Kopinke, F. D. Perminova, I. V& Frimmel, F. H., (2002)**, Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 66, 1805-1812.
  
- **Bohmer, M. R. Elattar, Y. S. Foissy, A & Colloid, J. (1994)**, *Interf. Sci.* 164 126-135.
  
- **Bouchemal, F. (2007)**, Possibilités de rétention de la tyrosine sur différents adsorbants. Thèse de Magister, Université de Biskra.
  
- **Bouchemal, F& Achour, S. (2007)**, Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 06, Décembre 2007, pp. 81-89.
  
- **Bouchemal, F& Achour, S. (2005)**, Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 06, Décembre 2007, pp. 81-89.

- **Fontaine, D. D. Lehmann, R. G. Miller. J.R & Environ, Qual. (1991), 20, 759-762.**
- **Freundlich, H. (2000),** Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig,
- **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.
- **Ho. Y. S &McKay, G. (1998),** Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. AdsSciTechnol; 16 : 943-55.
- **Ho, Y.S. Chiang, T. H & Hsueh, Y.M. (2005),** Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. Elsevier, Process Biochemistry 40, 119–124
- **Ho.Y.S. (2006),** Review of second-order models for adsorption systems. Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 681–689.
- **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.
- **Koussa, S. Achour, S &Seghairi, N. (2004),** Effet de l'activation chimique de la bentonite sur l'adsorption de substances humiques en eaux de minéralisation variable, LARHYSS Journal,
- **Lagergren, S. (1898),** About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24 (4): 1±39.
- **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.

- **Masmoudi, T. (2014)**, 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, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
  
- **Ho YS & McKay G. A (1999)**, kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resour Conserv Recycl*; 25:171–93.
  
- **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.
  
- **Porschmann. J. Kopinke .F. D.,Pawliszyn J. Environ. Sci & Technol.((1997)**, 31 3629 3636.
  
- **Robert, L. (1989)**, Opérations unitaires, Adsorption. Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques, J 2730-2731.
  
- **Seghairi, N. Koussa, M & Achour, S. (2004)**, Effet de l'activation chimique de la bentonite sur l'adsorption de substances humiques en eaux de minéralisation variable. *Larhyss Journal*, 3,91-102
  
- **Yahiaoui, K. (2015)**. Incidence de la présence simultanée de la minéralisation et de la matière organique azotée sur la combinaison chloration/adsorption des substances humiques sur charbon actif. Application à des eaux de surface. Thèse de Doctorat, Université de Biskra.
  
- **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.

***Chapitre III : Adsorption de la tyrosine et de l'histidine en  
présence séparément des substances humiques dans  
différents milieux de dilutions***

---

### **III.1. Introduction**

Il est bien connu aujourd'hui que, les études de l'adsorption sur un matériau adsorbant dans le domaine de traitement des eaux portent très souvent sur un seul composé organique au bien minéral, c'est-à-dire un milieu homogène. Dans notre présent travail, nous nous sommes intéressés à observer et à enregistrer le phénomène lorsque l'adsorption se produit dans un milieu hétérogène, comporte deux composés organiques ayant un rôle assez important dans les différents procédés de traitement des eaux. Donc, l'objectif de ce chapitre est de tester les performances du charbon actif en poudre et en grains dans la rétention de la tyrosine et de l'histidine en présence séparément des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.

Conjointement au chapitre II de cette partie expérimentale, différents paramètres réactionnels vont être également étudiés tels que:

- La cinétique d'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques (effet de la variation du temps d'agitation).
- Effet de la variation de Ph.
- L'effet de la variation de la masse adsorbant.
- Effet de la variation de la teneur initiale de la tyrosine et de l'histidine en présences des substances humiques.

### **III. 2. Résultats et discussion**

#### **III. 2.1. Cinétique des essais d'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présences des substances humiques dans différents milieux de dilution**

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains, les expériences ont été menées dans les mêmes conditions opératoires que le deuxième chapitre de cette partie expérimentale. C'est-à-dire les concentrations de la tyrosine et de l'histidine sont fixées à 5 mg/l. Tandis que, la concentration des substances humiques est de 10 mg/l. Le pH des eaux est maintenu durant tout l'essai à  $7 \pm 0,1$ .

Des échantillons pour analyse ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers allant de 2 minutes à 5 heures, en vu de déterminer les concentrations résiduelles de l'histidine et de la tyrosine et de déduire les rendements d'élimination de ces deux composé azotés en présence

des substances humiques. Les résultats obtenus sont représentés sur les courbes des figures 51 et 52.

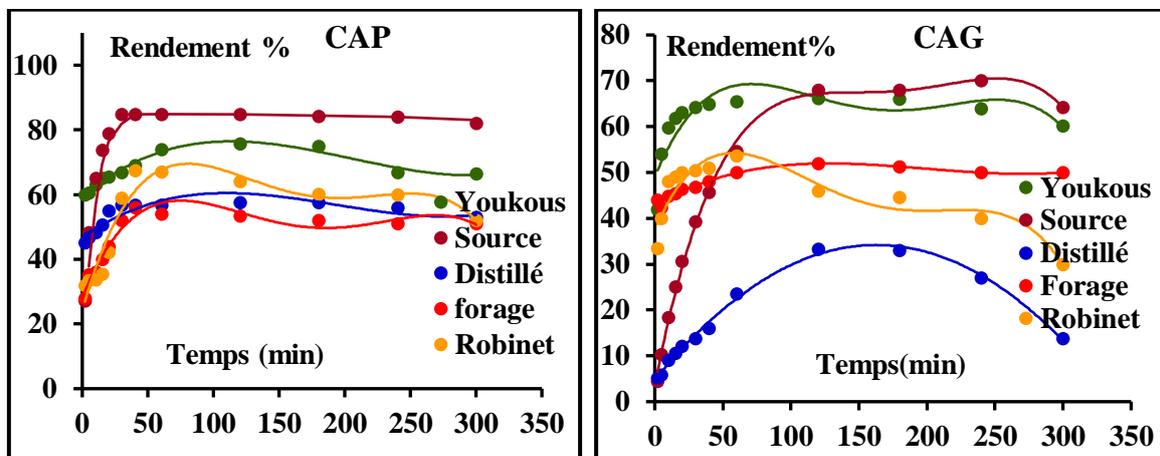


Figure 51: Cinétiques d'adsorption de la tyrosine en présence des substances humiques  
 $[SH] = 10 \text{ mg/L}$ ;  $[Tyr] = 5 \text{ mg/L}$ ;  $[CAP] = [CAG] = 1\text{g}$ ;  $\text{pH} = 7 \pm 0.1$ .

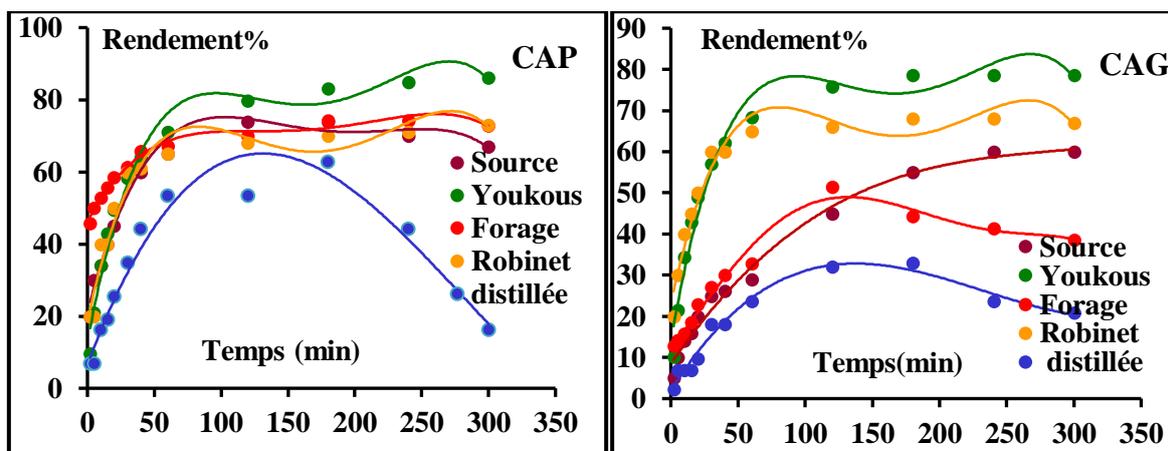


Figure 52: Cinétiques d'adsorption de l'histidine en présence des substances humiques  
 $[SH] = 10 \text{ mg/L}$ ;  $[His] = 5 \text{ mg/L}$ ;  $[CAP] = [CAG] = 1\text{g}$ ;  $\text{pH} = 7 \pm 0,1$ .

Les résultats obtenus (figures 51 et 52) montrent d'une part, que les rendements d'élimination de l'histidine et de la tyrosine en présence des substances humiques augmentent avec le temps d'agitation des solutions aqueuses et atteignent des valeurs maximales allant de 62,79 à 84,10 % pour l'histidine en CAP et de 33,02 à 78 % en CAG. Concernant la tyrosine de 56 à 84,89 % en CAP et 33,33 à 70 % en CAG. D'autre part l'équilibre est atteint dans un intervalle

### Chapitre III Adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques dans différents milieux de dilution

de temps allant de 120 à 300 minutes pour l'histidine et de 40 à 120 minutes pour la tyrosine aussi bien pour le charbon actif en poudre qu'en grains.

Le tableau 24, récapitule les résultats des rendements maxima d'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence indépendamment des substances humiques ainsi que, le temps d'équilibre sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilution que nous avons testés.

Nos résultats (tableau 24) peuvent être comparés par ceux trouvés dans le deuxième chapitre de cette partie expérimentale, au cours de l'adsorption de la tyrosine et de l'histidine seuls en eau distillée et en eaux minéralisées sur charbon actif en poudre et en grains (tableau 25).

**Tableau 24:** Rendements maxima et temps d'équilibre d'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence séparément des substances humiques dans différents milieux de dilution [SH] = 10mg/L; [Ty] = [His] = 5 mg/L; [CAP] = [CAG] = 1g/L; pH = 7± 0.1.

Milieu de dilution	Paramètres	Charbon actif en poudre		Charbon actif en grains	
		Tyrosine	Histidine	Tyrosine	Histidine
Eau distillée	Rendement %	57.64	62.79	33.33	33.02
	Temps d'équilibre (min)	120	180	120	180
Eau de Youkous	Rendement %	75.80	86.10	66.14	78
	Temps d'équilibre (min)	120	300	120	180
Eau de Forage	Rendement %	56	74.28	52	51.42
	Temps d'équilibre (min)	40	180	120	120
Eau de Robinet	Rendement %	67.35	73	53.6	68
	Temps d'équilibre (min)	40	300	60	180
Eau de Source	Rendement %	84.89	74	70	60
	Temps d'équilibre (min)	40	120	180	300

### Chapitre III Adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques dans différents milieux de dilution

**Tableau 25 :** Rendements maxima d'élimination de la tyrosine et de l'histidine sans présence des substances humiques et le temps d'équilibre sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de minéralisation variable [SH] = 10mg/l; [Tyro] = [His] 5mg/l ; [CAP] = [CAG] = 1g. pH = 7± 0,1

Milieu de dilution	Paramètres	Charbon actif en poudre		Charbon actif en grains	
		Tyrosine	Histidine	Tyrosine	Histidine
Eau distillée	Rendement %	90.68	99.63	88.95	90.68
	Temps d'équilibre (min)	120	180	120	120
Eau de Youkous	Rendement %	80	99.80	91.54	90
	Temps d'équilibre (min)	120	60	180	300
Eau de Forage	Rendement %	90	96.67	92.0	96.67
	Temps d'équilibre (min)	120	120	120	180
Eau de Robinet	Rendement %	76	83.20	85	80.0
	Temps d'équilibre (min)	60	120	180	240
Eau de Source	Rendement %	68	78.57	88.95	64.30
	Temps d'équilibre (min)	60	40	240	60

A travers ces résultats (tableau 24 et 25), nous pourrions dire qu'en présence des substances humiques, l'adsorption de la tyrosine et de l'histidine est perturbée. Cette perturbation est approuvée par :

- a) **Une diminution dans la capacité d'adsorption.** Cette diminution varie de 4,57 à 36,84% sur charbon actif en poudre et de 4,30 à 57,68% sur charbon actif en grains respectivement pour la tyrosine et de l'histidine. Ceci pourrait être dû à un effet inhibiteur corrélé à une interaction de nature compétitive entre *Tyrosine/Substances Humiques* et *Histidine/Substances Humiques*, résultant à la fois.
  - D'une compétition sur les mêmes sites d'adsorption. Sachant que, les substances humiques ayant une meilleure affinité aussi bien pour le charbon actif en poudre, que celui en grains et quelques soit la minéralisation des milieux testés.
  - De la diminution de la tension superficielle de la suspension, ce qui provoquerait une meilleure solvatation de la tyrosine et de l'histidine.

Ceux-ci rejoignent l'hypothèse citée par Ayele et al., (1993) indiquant que, les sites occupés par les substances humiques d'origine naturelle en particulier avec les acides fulviques extraits d'eau de lac ne sont plus disponibles pour la rétention de l'atrazine, ainsi qu'une saturation du charbon actif par les substances humiques peut conduire à une inhibition de l'adsorption de l'atrazine

Il est important de signaler que, l'effet inhibiteur sur les rendements d'élimination de l'histidine et de la tyrosine en présence des substances humiques en eaux minéralisées n'apparue pas de la même manière qu'en eau distillée. Ceci pourrait être corrélable d'une part, à l'origine et à la nature physico-chimique de ses molécules organiques (taille, polarité) (Amimeur et Guergazi, 2012 ; Guergazi et al., 2014), à la structure de l'adsorbant (charbon actif) employé, et à la existence des composés minéraux en présence dans le milieu réactionnel tels que le calcium ou le magnésium. Ces derniers peuvent se complexer aux composés testés et améliorent ainsi leurs éliminations sur charbon actif.

De même, la diminution de la capacité d'adsorption sur charbon actif en poudre et moins importante que celui en grains. Rappelant que le charbon actif en poudre est caractérisé par une surface spécifique de  $658 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (mésoporeux) supérieur à la surface spécifique du charbon actif en grains qui est de  $550 \text{ m}^2 / \text{g}$ . Ce qui peut expliquer que, le charbon actif en poudre adsorbe mieux les acides aminés même en présence des substances humiques dans des milieux plus aux moins minéralisées.

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

En contre partie les travaux, Ayele et al., (1990) 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.

De même, dans les travaux de Masmoudi (2014) et Yahiaoui (2015), ils ont bien enregistrés que la présence individuellement de la caféine, de la cytosine, de l'histidine et de la tyrosine inhibe l'élimination des substances humiques aussi bien en eau distillée qu'en eaux

### Chapitre III Adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques dans différents milieux de dilution

minéralisés sur charbon actif en poudre et en grains. Cette inhibition peut varier de 18,69 % à 97,02 %, avec un temps d'équilibre allant de 10 minutes à 4 heures.

- b) **Temps d'équilibre** : Nous renseigne sur la vitesse de réaction du phénomène d'adsorption. Pour analyser ce paramètre, une comparaison entre la vitesse de réaction déterminée en fonction du temps d'équilibre, obtenu au cours de la cinétique d'adsorption sur charbon actif de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques et sans présence de substance humique et même avec les substances humiques seuls. Les résultats déduits sont présentés dans les tableaux 26 et 27.

**Tableau 26** : Comparaison du temps d'équilibre de la tyrosine et l'histidine en présence des substances humiques avec le temps d'équilibre de la tyrosine et de l'histidine sans présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.

Milieu de dilution	Paramètres	Charbon actif en poudre		Charbon actif en grains	
		Tyrosine	Histidine	Tyrosine	Histidine
Eau distillée	Temps d'équilibre (min)	Egale		Egale	Lente
Eau de Forage		Egale	Lente	Rapide	
Eau de Robinet		Rapide		Egale	Rapide
Eau de Source				Rapide	
				Rapide	Lente

**Tableau 27** : Comparaison du temps d'équilibre de la tyrosine et l'histidine en présence des substances humiques avec le temps d'équilibre substances humiques seules dans des milieux de minéralisation variable.

Milieu de dilution	Paramètres	Charbon actif en poudre		Charbon actif en grains	
		Tyrosine	Histidine	Tyrosine	Histidine
Eau distillée	Temps d'équilibre (min)	Rapide	Egale	Egale	Lente
Eau de Forage		Egale	Lente	Rapide	Egale
Eau de Robinet		Lente		Rapide	
Eau de Source		Egale	Lente	Rapide	Egale
		Rapide	Lente	Rapide	Egale

Au vu de nos résultats (tableaux 26 et 27) nous pourrions peut être dire qu'en présence des substances humiques la vitesse de réaction de la tyrosine et de l'histidine est globalement quasi égale à la vitesse de réaction des substances humiques et parfois lente. Ceci pourrait être dû à une compétition cinétique et à un freinage dans le mécanisme d'adsorption rendant ainsi les sites disponibles moins accessibles à la rétention de la tyrosine et de l'histidine.

Selon Ayele et al., (1990), ce phénomène est une répulsion électrostatique et encombrement stérique. Ces résultats confirment peut être l'hypothèse précédente d'une compétition d'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques. Ces derniers provoquent une saturation du charbon actif, ce qu'inhibe l'adsorption.

### **III .2.2. Etude de la cinétique**

Parallèlement à l'étude de la cinétique sur l'effet de la minéralisation dans l'élimination de la matière organique azotée, à savoir la tyrosine histidine et les substances humiques par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains (chapitre II partie expérimentale) et de certains travaux réalisés dans le domaine de l'adsorption tels que (Sciban et Klasnja, 2002 ; HO, 2006 ; Masmouid, 2014 ; Yahiaoui, 2015). Nous allons considérer les mêmes modèles cinétiques pour analyser nos présents résultats expérimentaux. Sachant que ces modèles de cinétique d'adsorption sont basés sur la diffusion moléculaire et la composition des milieux. Rappelant que ces deux modèles ayant pour but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption (transfert de masse et réaction chimique).

#### **III. 2.2.1.Modèle basé sur la diffusion moléculaire**

La représentation des courbes de la cinétique d'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grain (figures 53 et 54) permettent de mettre en évidence deux étapes distinctes, aussi bien pour l'eau distillée qu'en eaux minéralisées.

La première étape est rapide allant de 20 à 60 minutes pour le charbon actif en poudre et en grains. Elle correspond au transfert de masse externe. Cette étape est suivie par une deuxième qui ne se stabilise véritablement qu'après deux à cinq heures pour l'ensemble des composés que nous avons testés aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées et sur charbon actif en poudre et en grains. À l'exception, pour la tyrosine en eaux de Youkous et

### Chapitre III Adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques dans différents milieux de dilution

de Source, cette étape se stabilise après 40 minutes du temps de réaction en présence du charbon actif en grains et de 60 minutes en eau de robinet sur charbon actif en poudre.

Précisément ces laps temps supposent 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).

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 53 et 54). Rappelons que  $C_0$  et  $C_t$  étant respectivement les concentrations en soluté à l'instant initial et à l'instant  $t$ .

Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante :

$$1 - \frac{C_t}{C_0} = K_{int} t^{1/2}$$

$C_t$  : Concentration à l'instante  $t$  exprimée en (mg/l)

$C_0$  : Concentration initiale exprimée en (mg/l)

$K_{int}$  : Constante de vitesse de diffusion intra particule ( $\text{min}^{-1/2}$ )

On trace la courbe  $C_t / C_0 = f(t^{1/2})$ . Puis on détermine ( $K_{int}$ ) grâce à la pente de la droite.

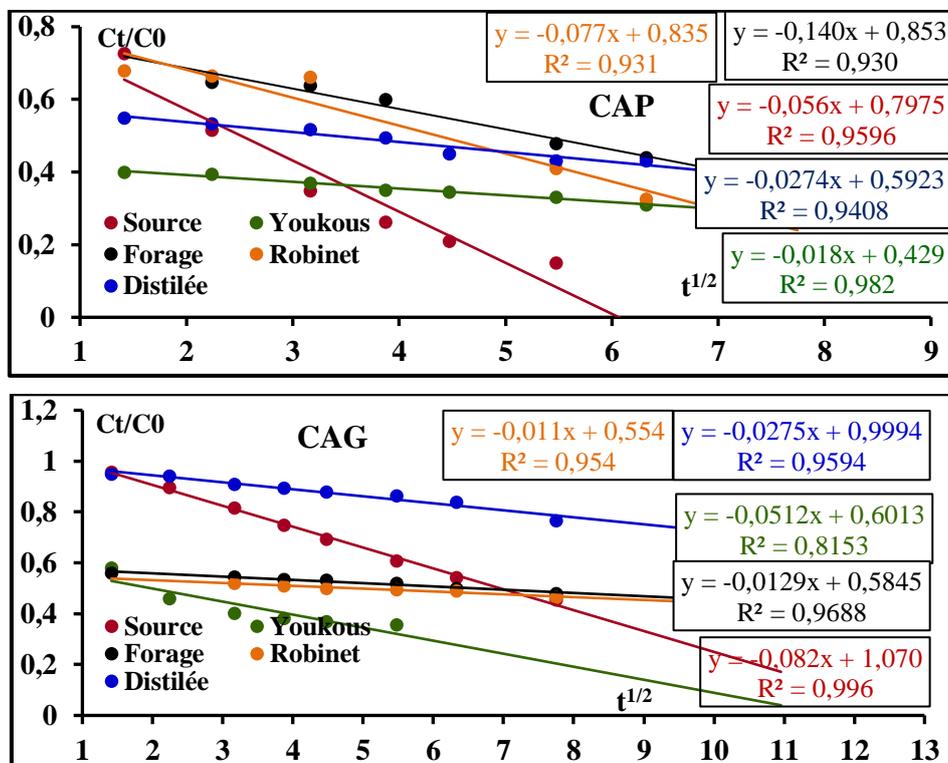


Figure 53 : Modèle cinétique de la couche diffuse de la tyrosine en présence des substances Humiques

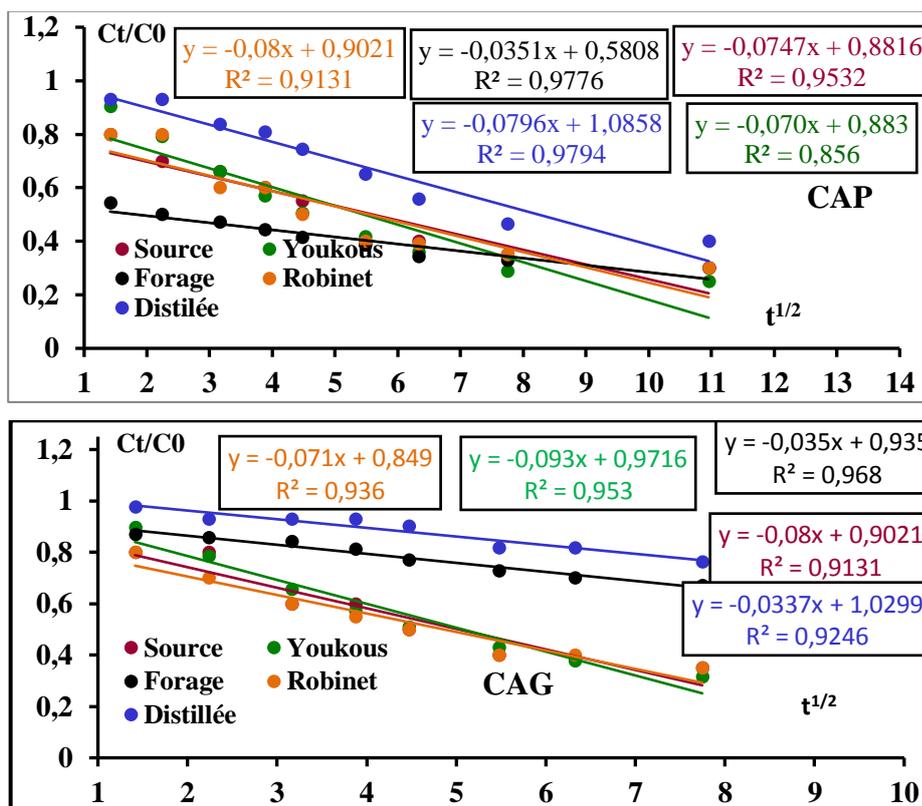


Figure 54 : Modèle cinétique de la couche diffuse de l'histidine en présence des substances humiques

La représentation de  $(C_t/C_0)$  en fonction de  $t^{1/2}$ , sur les figures 53 et 54 confirme la présence du phénomène de diffusion de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances en eau distillée et en eaux minéralisées.

Parallèlement à nos résultats de la l'adsorption de la tyrosine de l'histidine et les substances humiques seuls (Cf chapitre II partie expérimentale) et par utilisation du charbon actif en poudre ou en grains nous pouvons dire que, nos résultats expérimentaux pour les différents milieux testés coïncident parfaitement avec le modèle de Fick caractérisé par des bons coefficients de corrélation  $R^2$  varient entre 85,60 % et 99,60% (figures 53 et 54 et tableau 28).

En outre, ces coefficients de corrélation montrent qu'il y'a une bonne linéarité entre nos résultats expérimentaux et le modèle 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.

Dans ce même contexte, les pentes des droites obtenues par un ajustement linéaire donnent les coefficients de vitesse de diffusion  $K_{int}$  (tableaux 28). Rappelons que ce coefficient ( $K_{int}$ ) est donné par la formule suivante.

$$1 - \frac{C_t}{C_0} = K_{int} t^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{Où } k = \frac{\sigma}{r_p} \cdot \left(\frac{D_e}{\pi}\right)^{1/2} \text{ (Robert. 1989)}$$

**Tableau 28:** Constantes de vitesse  $K_{int}$  et coefficients de corrélation  $r$  % au cours de l'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable

Milieux de dilution	<b>Charbon actif en poudre (CAP)</b>			
	Histidine		Tyrosine	
	$K_{int}$ (min <sup>-1</sup> )	r %	$K_{int}$ (min <sup>-1</sup> )	r %
Eau Distillée	0.0796	97.94	0.027	94
Eau de Source	0.0747	95.32	0.056	95.9
Eau de Youkous	0.07	85.6	0.018	98.2
Eau de Robinet	0.08	91.31	0.071	93.10
Eau de Forage	0.0351	97.76	0.14	93
<b>Charbon actif en grains (CAG)</b>				
Eau Distillée	0.033	92.24	0.027	95.9
Eau de Source	0.08	91.3	0.082	99.6
Eau de Youkous	0.093	95.3	0.051	81.5
Eau de Robinet	0.071	93.6	0.011	93.1
Eau de Forage	0.035	96.8	0.012	99.6

Globalement, on constate que les pentes des droites sont assez proches pour le charbon actif en grains et en poudre, en eau distillée et en eaux minéralisées. De même au pH de nos essais ( $\text{pH} = 7 \pm 0.1$ ) les vitesses de diffusion sont faibles, ce qui traduit parfaitement des cinétiques plus au moins lentes.

Il est important de confirmer nos résultats (tableau 28) d'une part par, les travaux de Robert (1989) qui a montré que si les coefficients de diffusion effective sont faibles les cinétiques d'adsorption seront relativement lentes et l'équilibre d'adsorption nécessite alors plusieurs heures pour être atteint. D'autre part par les travaux d'Ayele et al., (1993) qu'à pH acide, la

vitesse d'adsorption de l'atrazine est plus importante en présence des substances humiques. Mais une augmentation de pH (pH = 7 et 8) ait tendance à diminuer la vitesse d'adsorption de l'atrazine sur CAP, ce qui est observable avec les acides fulviques et Humiques (diminution de 60 % à pH basique).

### **III. 2.2.2. Modèles basés sur la composition du milieu**

Conjointement au chapitre II de notre partie expérimentale, nous nous sommes intéressés à voir est ce que la quantité adsorbée de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques sur charbon actif en poudre et en grains, à l'équilibre déterminée expérimentalement est la même que celle calculée par le modèle pseudo-premier ainsi que le modèle pseudo-deuxième ordre.

#### **III.2.2.2.1 Modèle du cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques**

Rappelons que la constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren, (1989). La loi de vitesse s'écrit :

$$\log (q_e - q) = \log (q_e) - \frac{K_1 \cdot t}{2.303}$$

Avec :

$K_1$  : constante de vitesse de Lagergren pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$Q_e$  : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$q_t$  : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

$C_0$  : Concentration initiale (mg/L).

$C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg/L).

$C$  : Concentration résiduelle au temps  $t_i$  (mg/L).

$t$  : Temps (min).

Les figures 55 et 56 présentent les résultats que nous avons obtenus. Tandis que, le tableau 29 révèle les constantes de la cinétique selon le pseudo-premier ordre de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable, sur charbon actif en poudre et en grains.

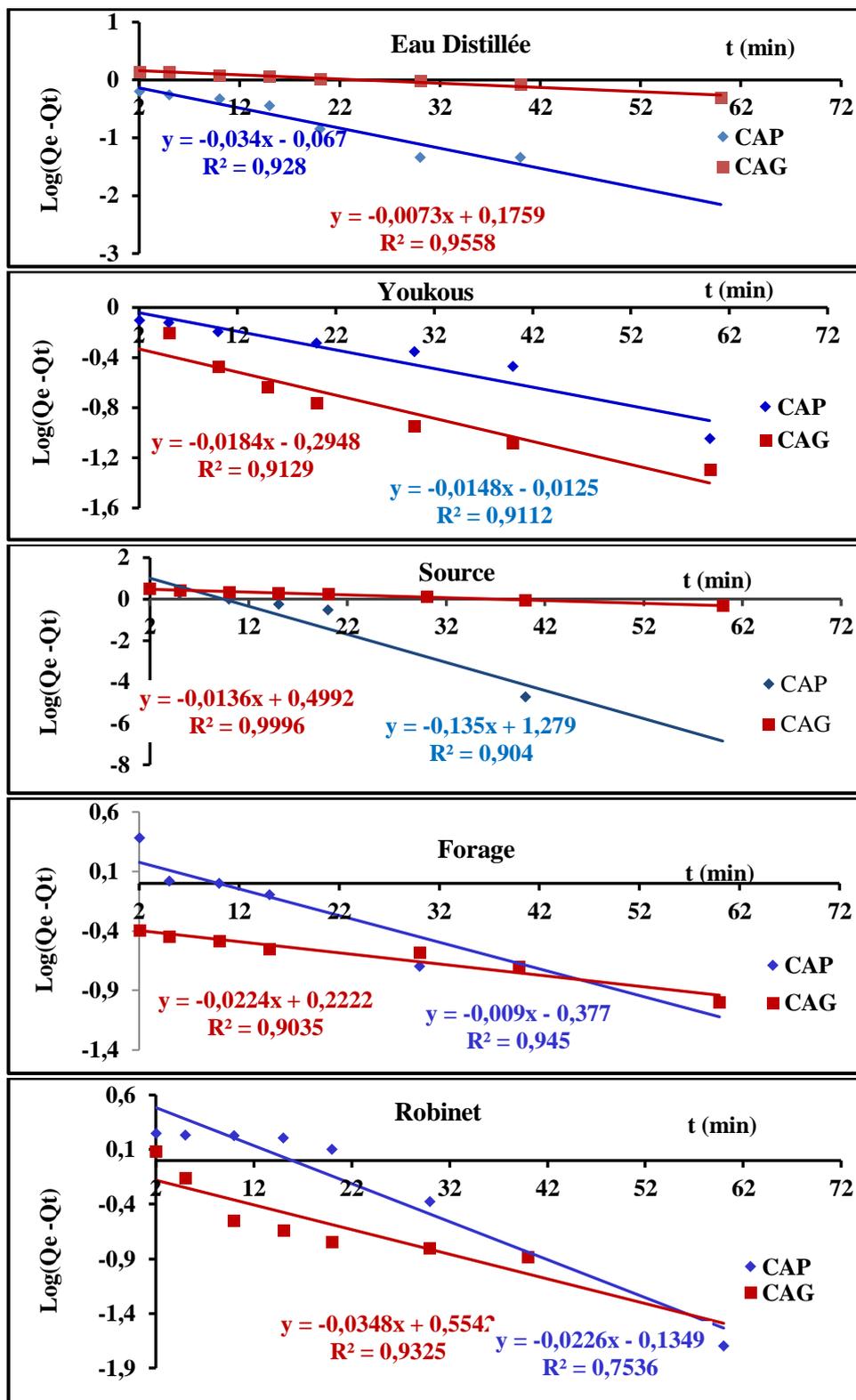


Figure 55 : Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre de la tyrosine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable

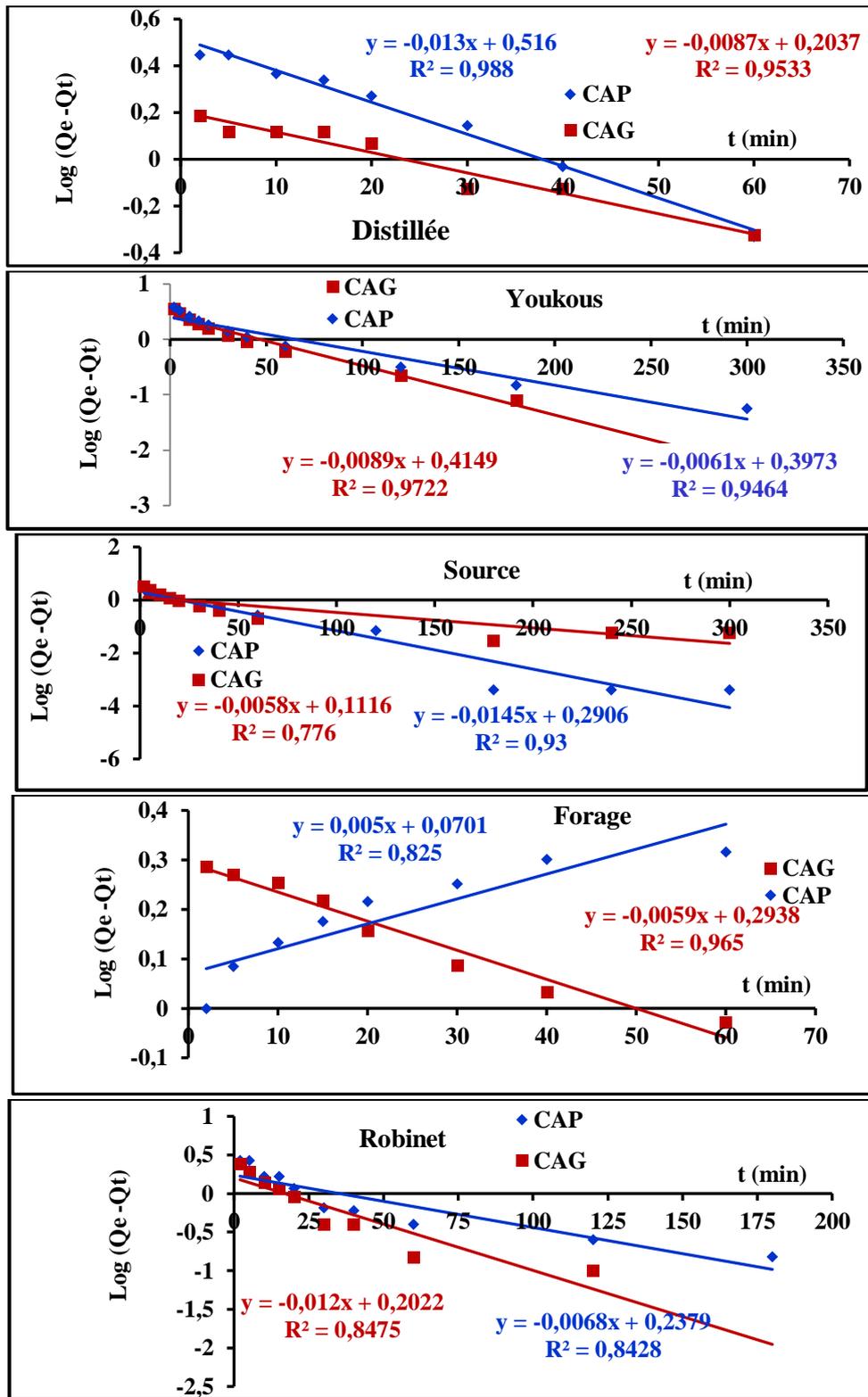


Figure 56 : Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre de l'histidine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable

### Chapitre III    Adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques dans différents milieux de dilution

**Tableau 29:** Les constantes de la cinétique selon le pseudo-premier ordre de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.

Paramètres	Q <sub>e</sub> exp (mg/g)	Q <sub>e</sub> cal (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> %	Q <sub>e</sub> exp (mg/g)	Q <sub>e</sub> cal (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> %
Adsorbants	CAP				CAG			
<b>Tyrosine</b>								
Eau distillée	2.882	1.167	0.0783	92.8	1.6665	1.496	0.0161	95.5
Eau de Youkous	3.79	1.029	0.0341	91.12	3.307	1.971	0.0424	91.29
Eau de Source	4.2445	19.011	0.311	90.40	3.5	3.155	0.0299	99.90
Eau de Robinet	3.3675	1.361	0.0507	75.3	2.68	3.581	0.078	93.20
Eau de Forage	2.8	2.38	0.0207	94.5	2.6	1.667	0.0507	90.30
<b>Histidine</b>								
Eau distillée	3.1395	3.28	0.0299	98.8	1.651	1.596	0.0184	95.3
Eau de Youkous	4.305	2.496	0.0140	94.64	3.9	2.599	0.0205	97.22
Eau de Source	3.7	1.952	0.0334	93.0	3	1.293	0.0133	77.6
Eau de Robinet	3.65	1.726	0.014	84.2	3.4	1.592	0.0276	84.7
Eau de Forage	3.714	1.175	0.0115	82.5	2.571	1.967	0.0136	96.5

À partir des résultats présentés sur les courbes des figures 55 et 56 et dans le tableau 29 selon le modèle pseudo-premier ordre on remarque que, les graphes présentent des bons coefficients de corrélation allant de 75,3% à 99,9% pour la tyrosine 77,6% à 96,5 pour l'histidine en présence des substances humiques aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Par contre, la quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement (Q<sub>e</sub> exp) est différente de celle calculée (Q<sub>e</sub> cal). Ce qui implique, que les données expérimentales et les données obtenues par le modèle pseudo-premier ordre sont très divergentes. Donc, la cinétique ne répond pas au modèle de Lagergren (cinétique pseudo premier ordre).

#### III .2.2.1.2 Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre d'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence séparément des substances humiques

Parallèlement au modèle pseudo-premier ordre, on rappelle que le modèle pseudo- deuxième ordre a été utilisée aussi pour décrire la cinétique des processus d'adsorption, l'équation est donnée par la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

K<sub>2</sub>: Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-deuxième ordre (g.mg-1.min-1).

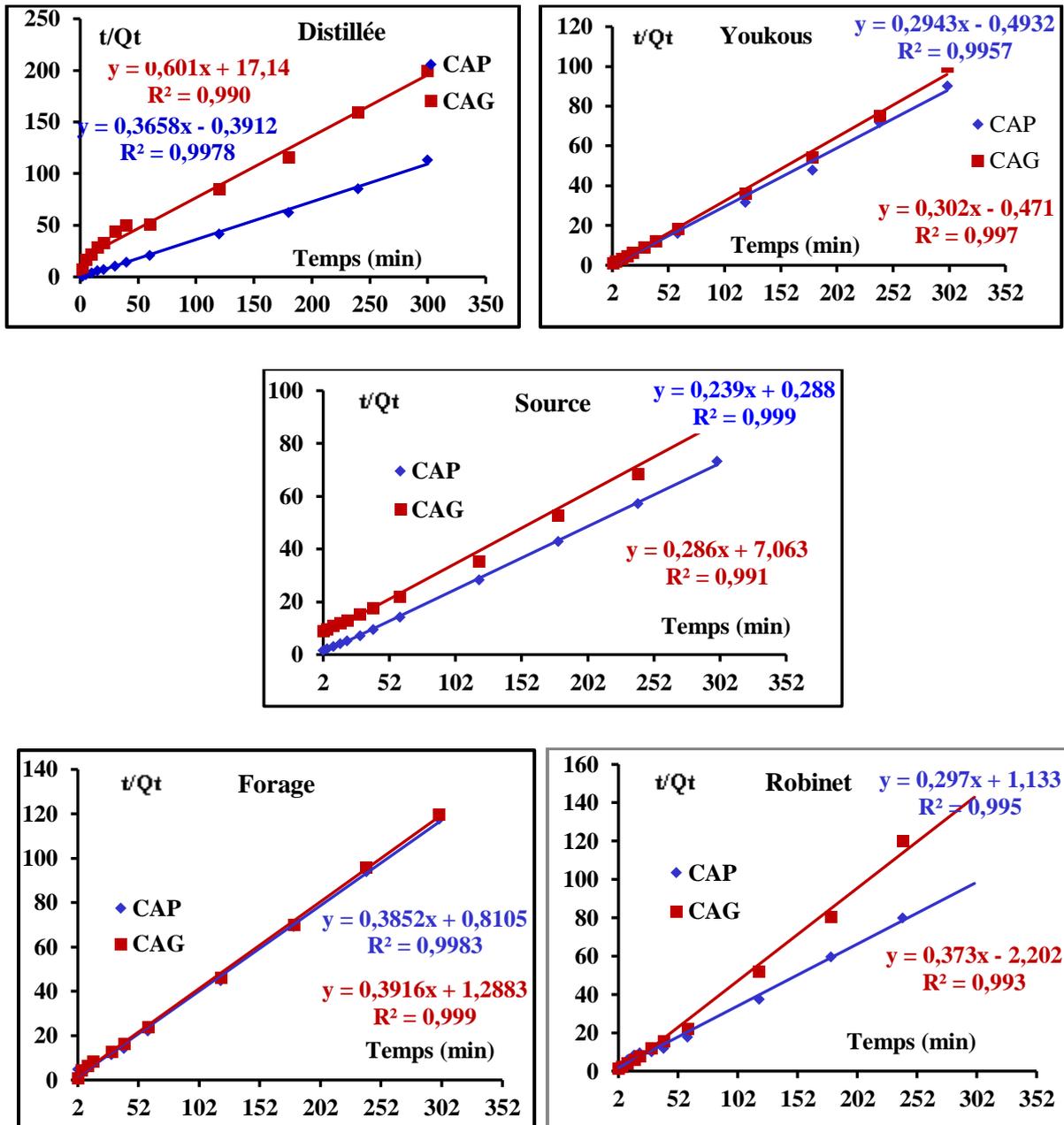
q<sub>e</sub>: La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$q_t$ : La capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g).

$t$ : Temps (min).

Les figures 57 et 58 présentent les résultats que nous avons obtenus.

Les paramètres du cinétique pseudo-deuxième ordre sont présentés dans le tableau 30.



**Figure 57 :** Modèle de la cinétique selon le pseudo-deuxième ordre de la tyrosine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable

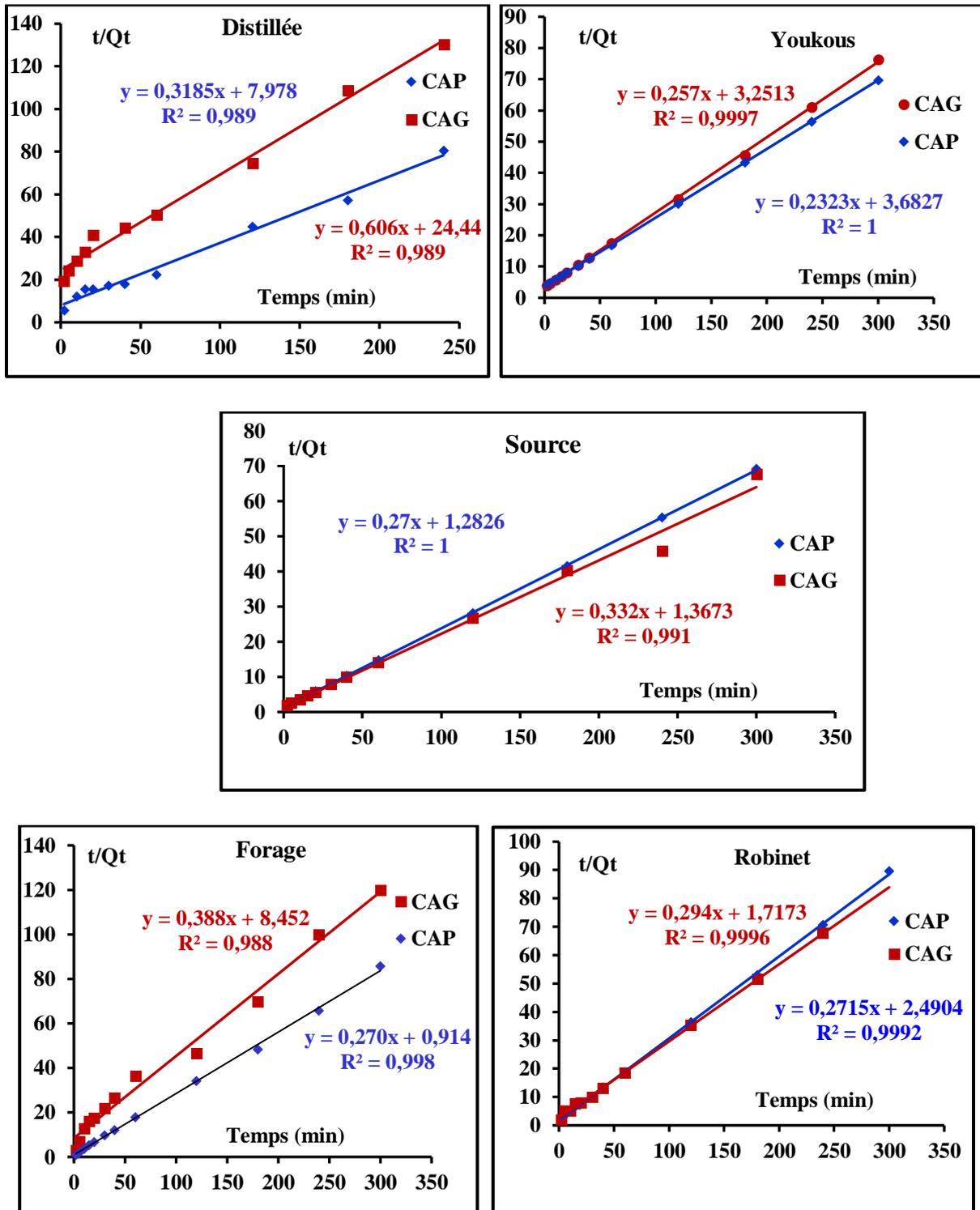


Figure 58 : Modèle de la cinétique selon le pseudo-deuxième ordre de l'histidine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable

### Chapitre III      Adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques dans différents milieux de dilution

**Tableau 30:** Les constantes de la cinétique selon le pseudo-deuxième ordre de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.

Paramètres	Q <sub>e</sub> exp (mg/g)	Q <sub>e</sub> cal (mg/g)	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> %	Q <sub>e</sub> exp (mg/g)	Q <sub>e</sub> cal (mg/g)	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> %
<b>Adsorbants</b>	<b>CAP</b>				<b>CAG</b>			
<b>Tyrosine</b>								
<b>Eau distillée</b>	2.882	2.880	0.308	99.70	1.666	1.664	0.021	99.00
<b>Eau de Youkous</b>	3.79	3.788	0.1414	99.50	3.307	3.31	0.194	99.70
<b>Eau de Source</b>	4.2445	4.184	0.1973	99.90	3.5	3.496	0.0116	99.10
<b>Eau de Robinet</b>	3.3675	3.367	0.0778	99.50	2.68	2.68	0.063	99.30
<b>Eau de Forage</b>	2.8	2.60	0.1830	99.83	2.6	2.56	0.1187	99.90
<b>Histidine</b>								
<b>Eau distillée</b>	3.1395	3.1397	0.0127	98.90	1.651	1.650	0.0150	98.90
<b>Eau de Youkous</b>	4.305	4.305	0.0146	1	3.9	3.891	0.0203	99.97
<b>Eau de Source</b>	3.7	3.704	0.0568	1	3.0	3.012	0.0806	99.10
<b>Eau de Robinet</b>	3.65	3.683	0.0296	99.92	3.4	3.401	0.0503	99.96
<b>Eau de Forage</b>	3.714	3.704	0.07976	99.80	2.571	2.577	0.0178	98.80

À partir de la régression linéaire des tests du modèle pseudo-deuxième ordre, on peut remarquer que graphiquement les données expérimentales se rapprochent des données empiriques du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre mieux, que celles du modèle cinétique du pseudo premier ordre. Et ceci est valable pour la tyrosine et l'histidine en présence des substances humiques dans les différents milieux de dilution que nous avons considérés. Cela apparaît sur les valeurs de différents facteurs de corrélation qui dépassent tous les 90 %.

On a enregistré aussi que, la valeur expérimentale de la capacité de rétention à l'équilibre (Q<sub>e</sub> exp) est presque égale à celle calculée du modèle du pseudo deuxième ordre (Q<sub>e</sub> cal). Donc on peut noter que, la cinétique d'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence individuellement des substances humiques est conforme à une cinétique du modèle pseudo deuxième ordre.

**III. 2.3. Effet du pH sur l'adsorption de la tyrosine et de l'histidine sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable**

L'élimination de la matière organique quelque soit sa nature (humique, non humique ou bien azoté) par le procédé d'adsorption est reportée dans la littérature comme dépendant du pH (Khirani, 2007 ; Masmoudi, 2014 et Yahiaoui, 2015), vu que ce dernier influence la forme de la matière organique sous ces deux forme ionique ou cationique ainsi que, la charge de surface des supports.

Dans notre étude le pH s'est vu varié de 2 à 10 en passant par 2- 4- 6- 7- 8 et 10, ceci pour l'histidine et la tyrosine en présence de substances humiques aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisée. Le choix de ces valeurs est dans le but, d'enregistrer le phénomène d'adsorption dans les conditions normales et anormales. Le pH de la solution est ajusté, en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique. Il est important de signaler que nous avons conservé le pH de la solution durant tout l'essai d'expérimentation et son évolution est contrôlée en fonction du temps. L'ensemble de nos essais expérimentaux sont menés sous les conditions suivantes :

Concentration de la tyrosine et de l'histidine = 5 mg/l

Concentration des substances humiques = 10 mg/l

Concentration du charbon actif en poudre et en grains = 1g

Temps d'agitation = Temps d'équilibre de chaque milieu de dilution

Température = Température ambiante

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 59 et 60.

Au vu de nos résultats (figures 59 et 60) et à côté de l'effet inhibiteur de la présence des substances humiques au cours de l'élimination de la tyrosine et de l'histidine. On peut remarquer que l'augmentation du pH provoque une réduction dans le taux d'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Cette réduction se diffère d'une eau à une autre.

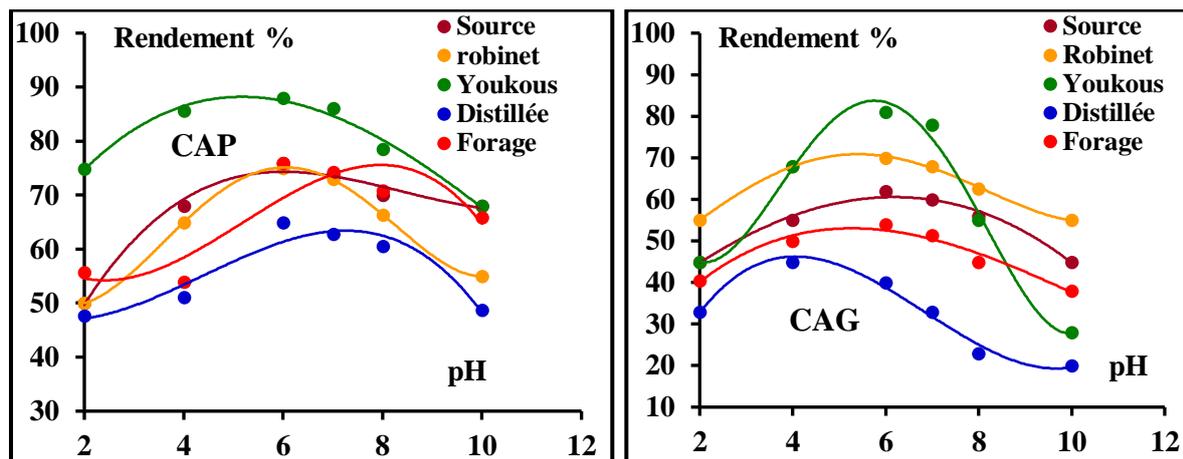


Figure 59 : Effet du pH sur les rendements d'élimination de l'histidine en présence des substances humiques sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable.  $[SH]=10\text{mg/l}$  ;  $[CAP] = [CAG]=1\text{g}$  ;  $[His]=5\text{mg/l}$

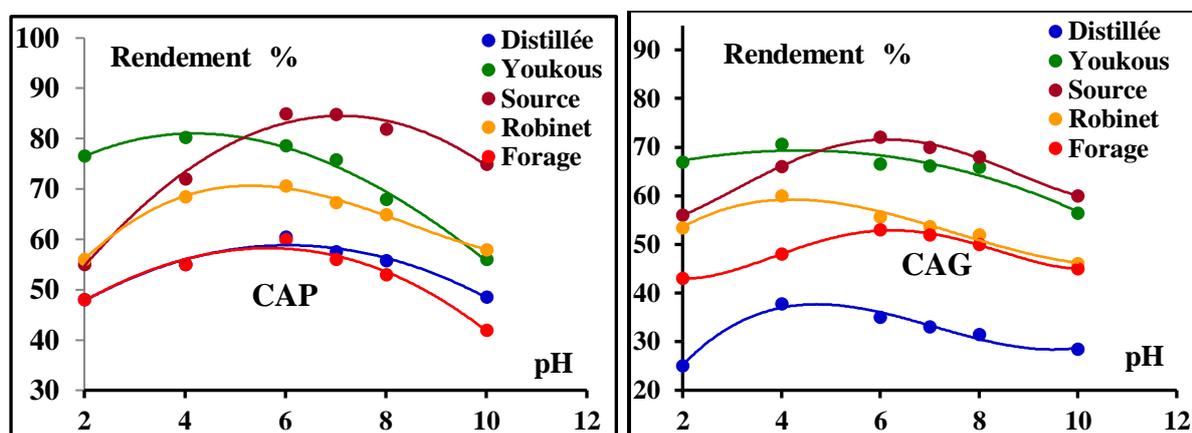


Figure 60 : Effet du pH sur les rendements d'élimination de la tyrosine en présence des substances humiques sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable.  $[SH]=10\text{mg/l}$  ;  $[CAP] = [CAG]=1\text{g}$  ;  $[Tyr]=5\text{mg/l}$

Suivant les figures (59 et 60), on remarque qu'aux faibles valeurs du pH allant de 2 à 6, le taux d'adsorption n'est pas négligeable, il est de 25 % à 85 % pour la tyrosine et de 40.5 % à 88 % pour l'histidine. En augmentant le pH de 7 à 10 unités, le taux de rétention atteint pratiquement des diminutions graduellement variables, aussi bien pour la tyrosine que pour l'histidine. Ceci est relatif d'une part, à la charge de la surface qui est très dépendante du pH de la solution. Selon, Budunova et al., (1994), ils ont considéré que le point isoélectrique du support (charbon actif) est situé dans la zone des pH correspondant à l'augmentation rapide de la capacité d'adsorption. Pour le support utilisé dans ces expériences le point isoélectrique est entre pH 2 et 5. Certains auteurs ont trouvé que la valeur du pH au point isoélectrique de

différents carbones est entre 4.75-7.10 comme il a été cité par Budunova et al., (1994) dans Arris (2008).

D'autre part, nous pourrions peut être rappeler que la forme moléculaire de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques présente une meilleure rétention que la forme anionique. Ceci est dû comme nous avons enregistré dans le chapitre II (partie expérimentale) à la différence des propriétés physico-chimiques des deux formes. Donc, la solubilité des composées organiques augmente considérablement avec le pH. En effet, une augmentation du pH entraîne un caractère hydrophile plus grand des composées organiques, ce qui traduit par une réduction dans le processus d'adsorption. Par contre les milieux acides se caractérisent par une hydrophobie plus forte (Banat et al, 2000).

Toutefois, l'ensemble de nos résultats pourraient être confirmés par les travaux qui ont été signalé par Khirani (2007) et qui ont montré que :

L'adsorption des composés organiques dissous sur le CAP a été étudiée pour une gamme de pH allant de 3 à 10, montre l'influence du pH sur la capacité de rétention mesurée en absorbance UV et traduite en COD. Ces résultats ont permis de constater qu'une diminution du pH favorise l'augmentation de la capacité d'adsorption, la capacité étant maximale sous des conditions acides. Le taux de rétention peut ainsi être multiplié par 5 ou 6 pour de très faibles acidités. Les forces électrostatiques induites par les charges sont probablement à l'origine de ces phénomènes. (McCreary. 1980 ; Summers.1988 ; Kilduff et al., 1996 ; Li et al., 2003).

- A pH =3, les groupements oxygènes des adsorbats ne sont pas dissociés, les forces gouvernant l'adsorption sont les forces de dispersion, le phénomène d'adsorption est donc uniquement dû au remplissage des pores par adsorption physique et la capacité de rétention est proportionnelle au volume poreux. L'augmentation de la capacité de rétention avec la diminution du pH a été observée dans les travaux de Cornel et al., (1986) et Fettig (1985), ils ont trouvé que la rétention de la matière organique peut être multipliée par un facteur de 2 à 3 en acidifiant l'eau.
  
- A pH= 7 ou 10, le comportement est très voisin: les composés organiques sont beaucoup moins bien adsorbés. A ces valeurs de pH, les substances humiques sont dissociées au même degré et développent donc une affinité avec la solution aqueuse.

Bolto et al., (2004) confirme cette hypothèse en indiquant une gamme de pKa pour les substances humiques allant de 3 à 5.

Cependant, nous pouvons dire que, quelque soit le composé organique testé, seule ou bien en présence d'un autre co adsorbat l'augmentation du pH défavorise l'adsorption.

### III .2.4. Effet de la variation de la masse d'adsorbant sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable

L'étude de l'influence de la masse du charbon actif en poudre et en grains appliquée sur la capacité d'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence individuellement de 10 mg/l des substances humiques, dans des milieux de minéralisation variable, nous a conduit à faire varier la quantité initiale de l'adsorbant de 0.2 à 6 g/l tout en conservant le pH du milieu de dilution à un pH égal à 7.

Après le temps d'agitation qui est égal au temps d'équilibre obtenu pour chaque milieu de dilution, les résultats sont présentés dans les figures 61 et 62.

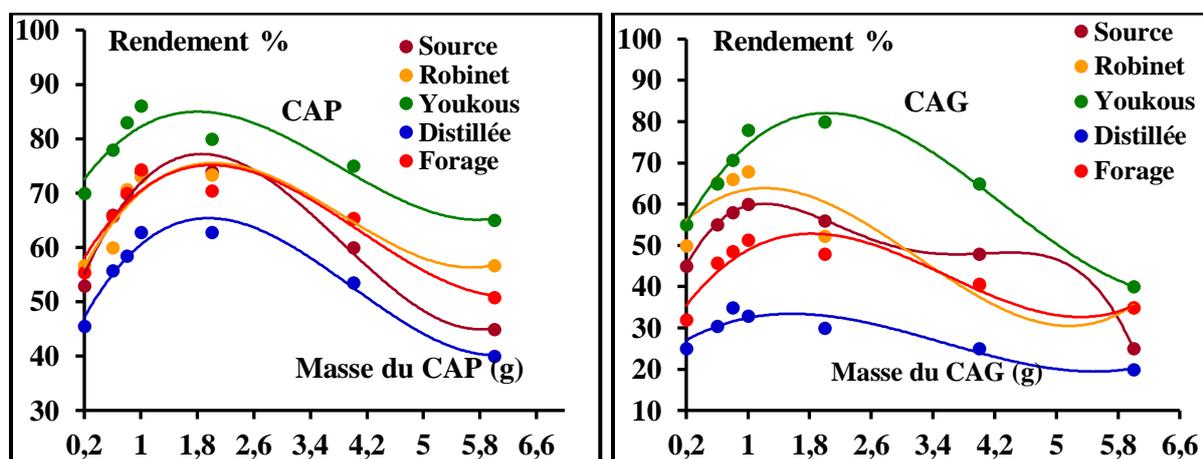
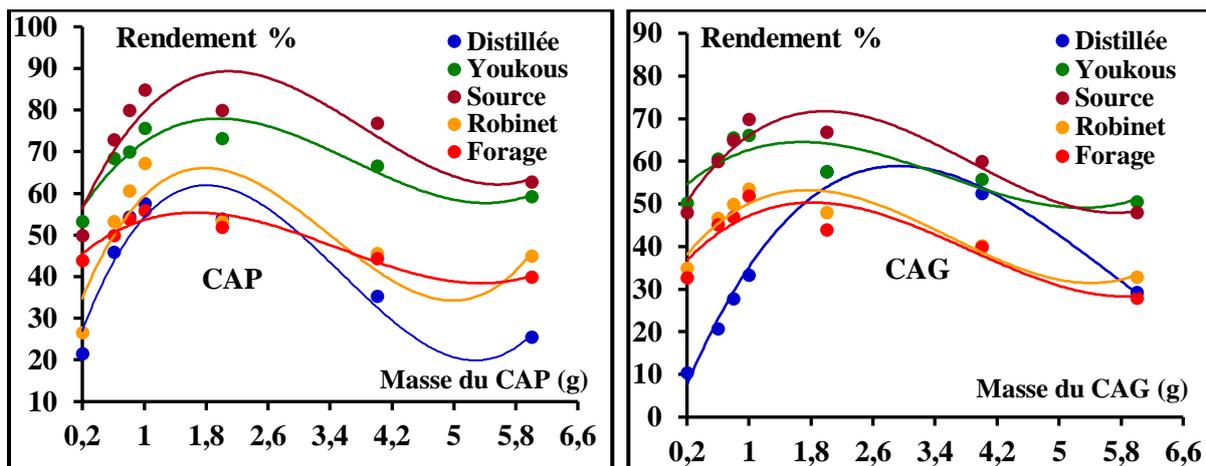


Figure 61 : Effet de la variation de la masse d'adsorbant sur les rendements d'élimination de l'histidine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable. [SH] = 10 mg/l; [His] = 5 mg/l



**Figure 62 :** Effet de la variation de la masse du charbon actif sur les rendements d'élimination de la tyrosine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable. [SH] = 10 mg/l; [Tyr] = 5mg/l

Les résultats des figures 61 et 62 montrent que l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel influe inversement sur la capacité de rétention et par conséquent sur la quantité adsorbée de la tyrosine et de l'histidine en présence individuellement des substances humiques. Autrement dit, une diminution de la masse du support entraîne une amélioration dans le rendement de fixation.

On aurait pu s'attendre si, la masse du solide dans la solution est importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi. Par conséquent, la probabilité de rencontre (molécule-site) augmente également, conduisant à une meilleure rétention. Mais nos résultats aboutissent à une inversion du phénomène.

Dans le même contexte, les deux figures 61 et 62, montrent l'existence de deux intervalles d'évolution; le premier [0.2 g/l à 1 g/l] montre une augmentation du taux de rétention avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant introduite; par contre le deuxième [1 g/l à 6 g/l], nous indique que la rétention diminue quant la quantité du support augmente. Donc, il ya une valeur optimale qui est de 1 g/l. C'est le même phénomène qui a été apparu dans notre présent travail, au cours de l'élimination de la tyrosine et de l'histidine ainsi que les substances humiques (Cf chapitre II. partie expérimentale).

Il est important de signaler que, malgré l'augmentation des rendements dans l'intervalle situé entre 0,2 et 1g mais, ils restent toujours inférieurs aux rendements de la tyrosine et l'histidine sans présence des substances humiques. Cette même apparence est apparu au cours de

l'élimination des substances humiques en présence des acides aminés et des bases azotées hétérocycliques étudiés par Guergazi et al., (2013) ; Masmoudi, (2014) et Yahiaoui, (2015)

Il est important d'annoter que, malgré la diminution dans les rendements enregistrés néanmoins, ces rendements restent notables dans le cas du charbon actif en poudre et en particulier pour les eaux minéralisées. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est d'autant plus important que la masse utilisée soit grande. Ce qui favorise l'adsorption d'importante quantité de la tyrosine et de l'histidine en présence individuellement des substances humiques jusqu'à certaine masse d'adsorbant. Ainsi, nous avons marqué une amélioration des rendements en eaux minéralisées par rapport à ceux obtenus en eau distillée quel que, soit l'acide aminé mis en contact avec les substances humiques. Donc, nous pourrions dire peut être que, la minéralisation du milieu affecte d'une manière significative le procédé d'adsorption soit globalement, soit par le biais des éléments minéraux en présence.

Cependant, l'ensemble de nos résultats pourraient être se référer aux travaux d'Ayel et al., (1990) ; Guergazi et al., (2013) ainsi qu'aux travaux de Masmoudi (2014) et Yahiaoui (2015), qui ont enregistré que, les rendements d'élimination des substances humiques en présence de la matière organique azotée pourraient être résulter à la fois d'une compétition d'adsorption, entre les molécules humiques et le Co- adsorbat azoté, pour des sites identiques à la surface du charbon actif et de l'encombrement moléculaire résultant de la présence de cette dernière.

Dans ce cas, nous pourrions peut être suggérer que c'est le même phénomène qui a été exécuté dans notre étude, entre la tyrosine et l'histidine en présence individuellement des substances humiques.

Enfin, il est bon de signaler que, la présence de co-adsorbat testé ne conduise pas à la création de nouveaux sites d'adsorption pour la tyrosine et l'histidine. Ce qui provoque par la suite a une diminution de l'efficacité d'adsorption de ces deux acides aminés quel que soit les masses des matériaux adsorbants utilisées. Cette hypothèse a été inspirée par les conclusions emportées par Ayele 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.2.4. Effet de la variation de la teneur initiale de la tyrosine et de l'histidine en présence individuellement des substances humiques sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration initiale de la tyrosine et de l'histidine en présence individuellement des substances humiques sur le phénomène d'adsorption, car elle aussi semble avoir une influence assez importante sur le processus d'adsorption. Dans ces essais, nous avons choisi de travailler avec les mêmes concentrations initiales allant de 2 à 12 mg/l en passant par 2- 4- 5- 6- 8- 10 et 12 mg/L. Pour qu'en puisse comparer nos résultats avec les travaux qui ont été réalisé par Masmoudi (2014) et Yahiaoui (2015). Les résultats obtenus pour les différents milieux de minéralisations variables testées sont représentés sur les courbes des figures (63 et 64).

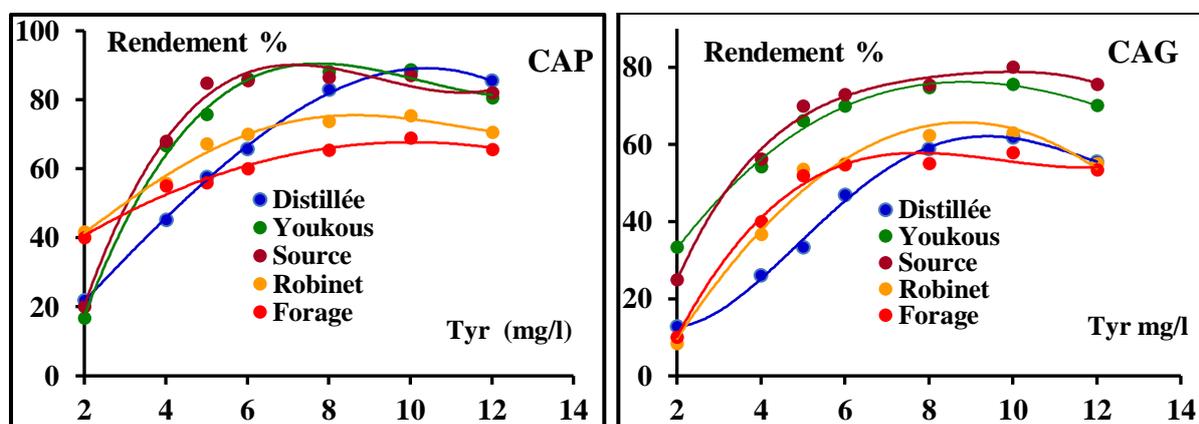


Figure 63 : Effet de la variation de la dose de la tyrosine en présence des substances humiques sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable. [SH]=10mg/l ; [CAP]= [CAG]=1g; pH = 7± 0.1

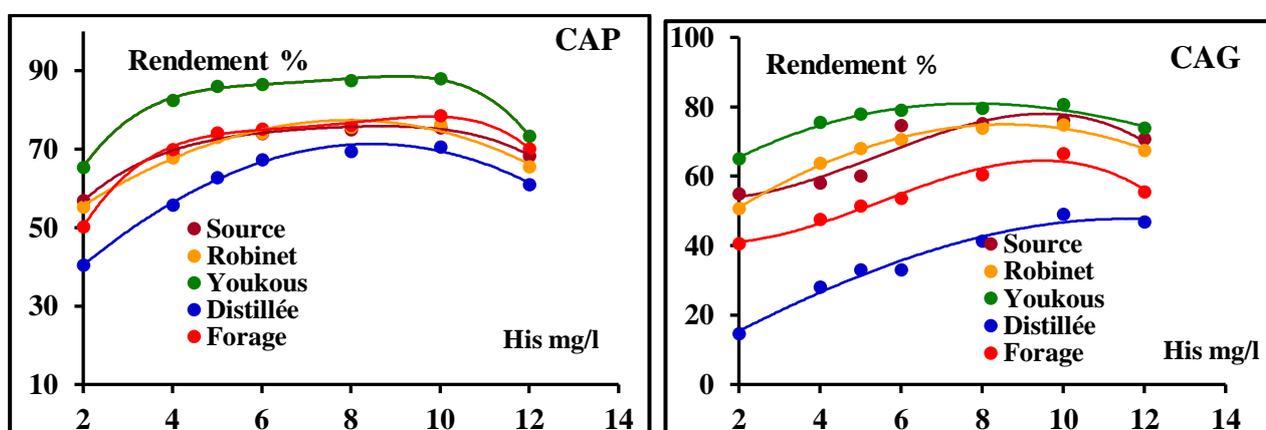


Figure 64 : Effet de la variation de la dose de l'histidine en présence des substances humiques sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable. [SH]=10mg/l ; [CAP]= [CAG]=1g ; pH = 7± 0.1

Nos courbes indiquent une augmentation assez rapide de la capacité de rétention dans la zone des concentrations allant de 1 à 10 mg/l. La capacité de fixation continue à augmenter avec l'élévation de la concentration initiale, indiquant l'existence des forces d'attractions entre la surface d'échange de l'adsorbant et les deux acides aminés (tyrosine et histidine) testés en présence séparément des substances humiques. Puis un plateau d'équilibre ou bien une désorption commence à apparaître quand la concentration initiale atteint la valeur de 10 mg/l. Il est important de signaler que quel que, soit les rendements que nous avons obtenus. Mais ces rendements ne dépassent pas ceux obtenus avec la tyrosine et l'histidine sans présence des substances humiques.

Donc, ce plateau ou bien cette désorption peut traduire à la présence d'un effet inhibiteur accentué globalement avec l'augmentation de la teneur en tyrosine et en histidine en présence de 10 mg de substances humiques. Ceci confirme l'hypothèse qui suggère un mécanisme d'inhibition de l'adsorption, à la fois par répulsion électrostatique et par encombrement stérique, c'est-à-dire les sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption deviennent moins accessibles à la rétention du soluté cible (tyrosine ou bien l'histidine), par saturation du charbon actif avec les co-adsorbats précités. Ce phénomène est en accord avec les résultats que nous avons obtenus au cours de l'élimination des substances humiques en présences séparément de la tyrosine, l'histidine, la cytosine et la caféine) (Masmoudi, 2014 et Yahiaoui, 2015) et ceux qui ont été obtenu par Ayele et al., (1993), pendant 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.

De même, ceux-ci pourraient être justifiés par les travaux d'Ayele et al., (1993) ; Delhumeau (2000) et de Guergazi et al., (2013) et Yahiaoui (2015) qui ont souligné que, lorsqu'il existe deux solutés dans un milieu étudié l'adsorption du composé le plus adsorbable est favorisé. Toutefois la présence de co-adsorbats organiques peut également modifier l'adsorption du composé cible suivant deux mécanismes:

- Compétition directe au niveau des sites de l'adsorbant.
- Blocage physique qui empêche le composé cible de s'adsorber sur des sites situés en profondeur de la structure.

Cependant, il est utile d'indiquer, que l'affinage des eaux naturelles chargées en micropolluants organiques demande l'évaluation des performances d'un charbon activé et devra prendre en considération la sélectivité de rétention induit par la co-adsorption substances humiques-micropolluants organiques ou bien micropolluants organiques-substances humiques (Ayel et al., 1990 ; Blacke et al., 2002).

### **III .2.5.Détermination des isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer pour les deux adsorbants que nous avons testés ; le charbon actif en poudre et le charbon actif en grains.

Comme, nous avons signalé dans la littérature, ils existent de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption.

Cependant, et conjointement aux travaux qui ont été réalisé par Ayele et al., (1993), nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

Les équations de Freundlich et de Langmuir ont été utilisées sous leur forme linéarisés pour l'exploitation des isothermes d'adsorption. Rappelons que ces lois sont exprimées par :

#### **Loi de Freundlich :**

$$q = x/m = k. C_e^{1/n}$$

Où : k et n sont des constantes caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

q : Capacité maximale d'adsorption par unité de masse d'adsorbant (mg g<sup>-1</sup>).

C<sub>e</sub> : Concentration de la substance restée en solution à l'équilibre.

#### **Loi de Langmuir :**

$$q = \frac{x}{m} = q_m \times \frac{b C_e}{1 + b C_e}$$

$q_m$  est la capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$b$  : Constante liée à l'équilibre d'adsorption ( $\text{mg}^{-1}$ )

$C_e$  : Concentration du soluté à l'équilibre

Les courbes obtenues par la loi de Langmuir et de Freundlich sont présentés sur les figures 65 à 68.

Conformément aux travaux d'Ayele et al., (1993) et de certains chercheurs Achour (2001) ; Koussa. (2003) ; (Khirani (2004) ; Amimeur (2012) et les tracés de nos isothermes figures (65 à 68) montrent que, ce sont des droites avec un coefficient de corrélation ( $R\%$ ) proche de 1, globalement supérieur à 90%. Ce qui indique que, les modèles de Freundlich et de Langmuir conviennent pour décrire la fixation de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques, quel que soit la nature du charbon actif que nous avons testé et que la rétention de ces deux acides aminés testés obéit bien au phénomène d'adsorption.

En effet, l'exploitation de la formule  $q_e = f(C_e)$  sous sa forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir (figures 65 à 68), nous a permis de déduire les principaux paramètres d'adsorption caractérisant chaque modèle. Ces paramètres sont regroupés dans les tableaux 31 et 32.

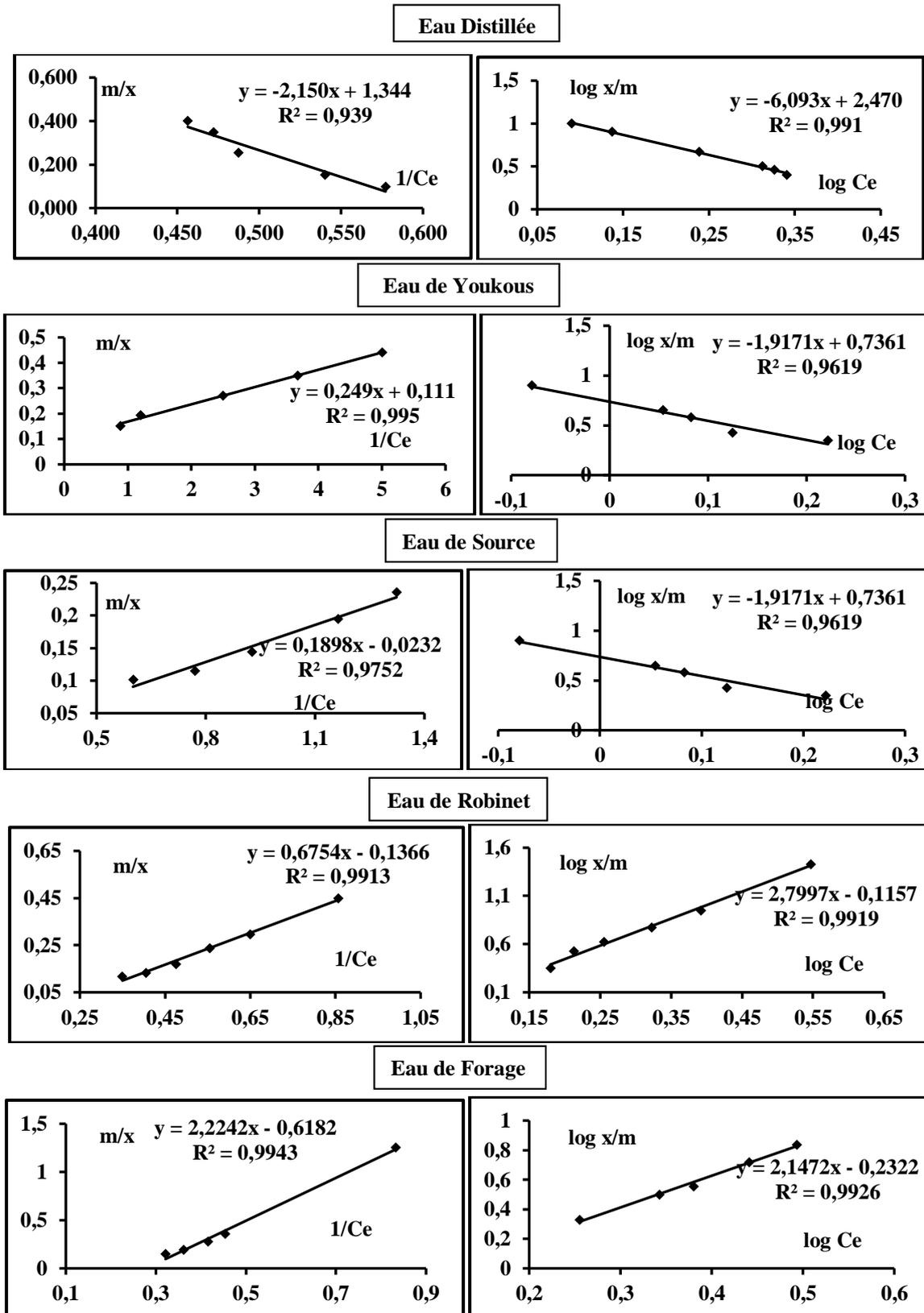


Figure 65: Isothermes de Langmuir et de Freundlich pour la tyrosine en présence de substance humique sur charbon actif en poudre

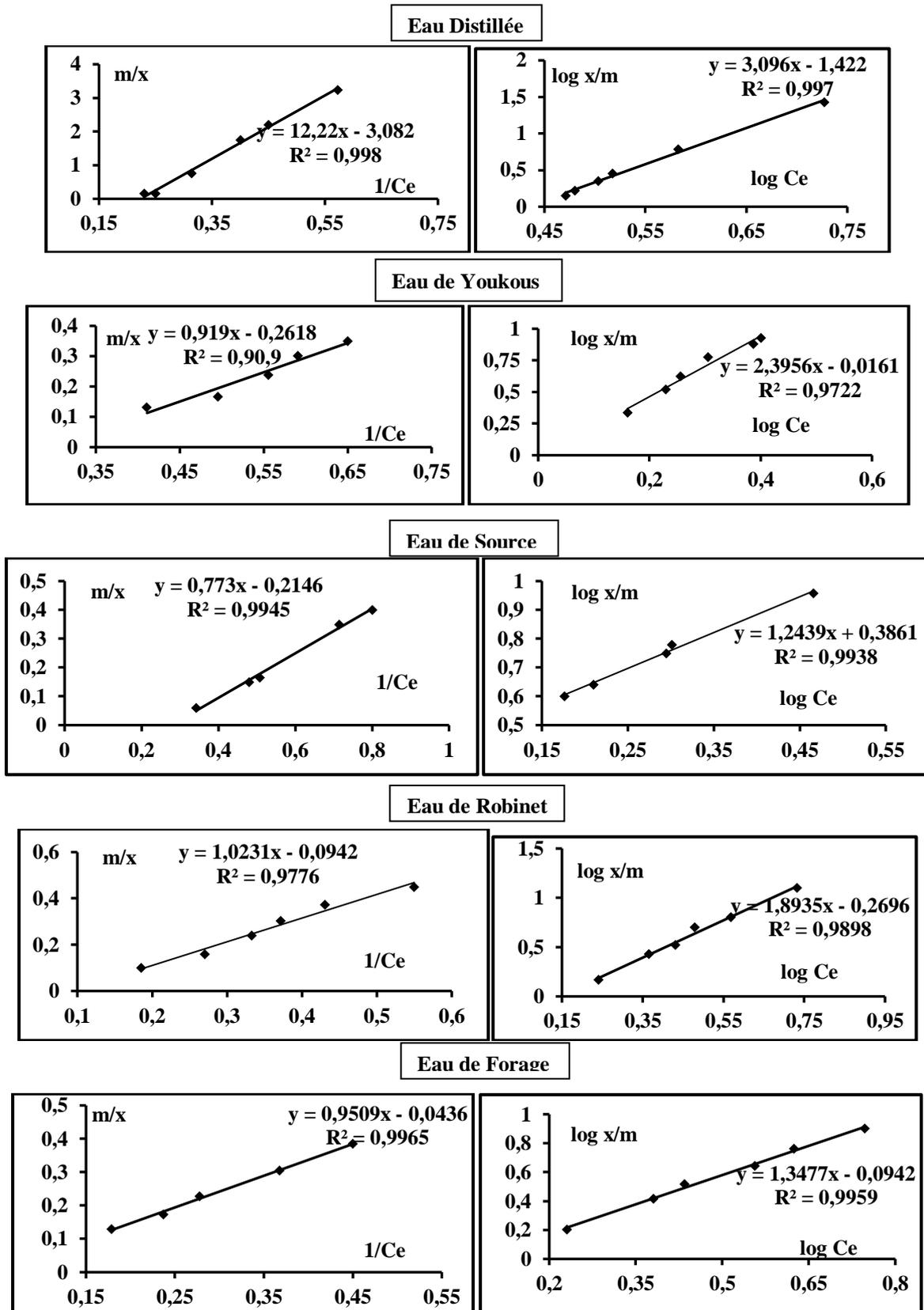
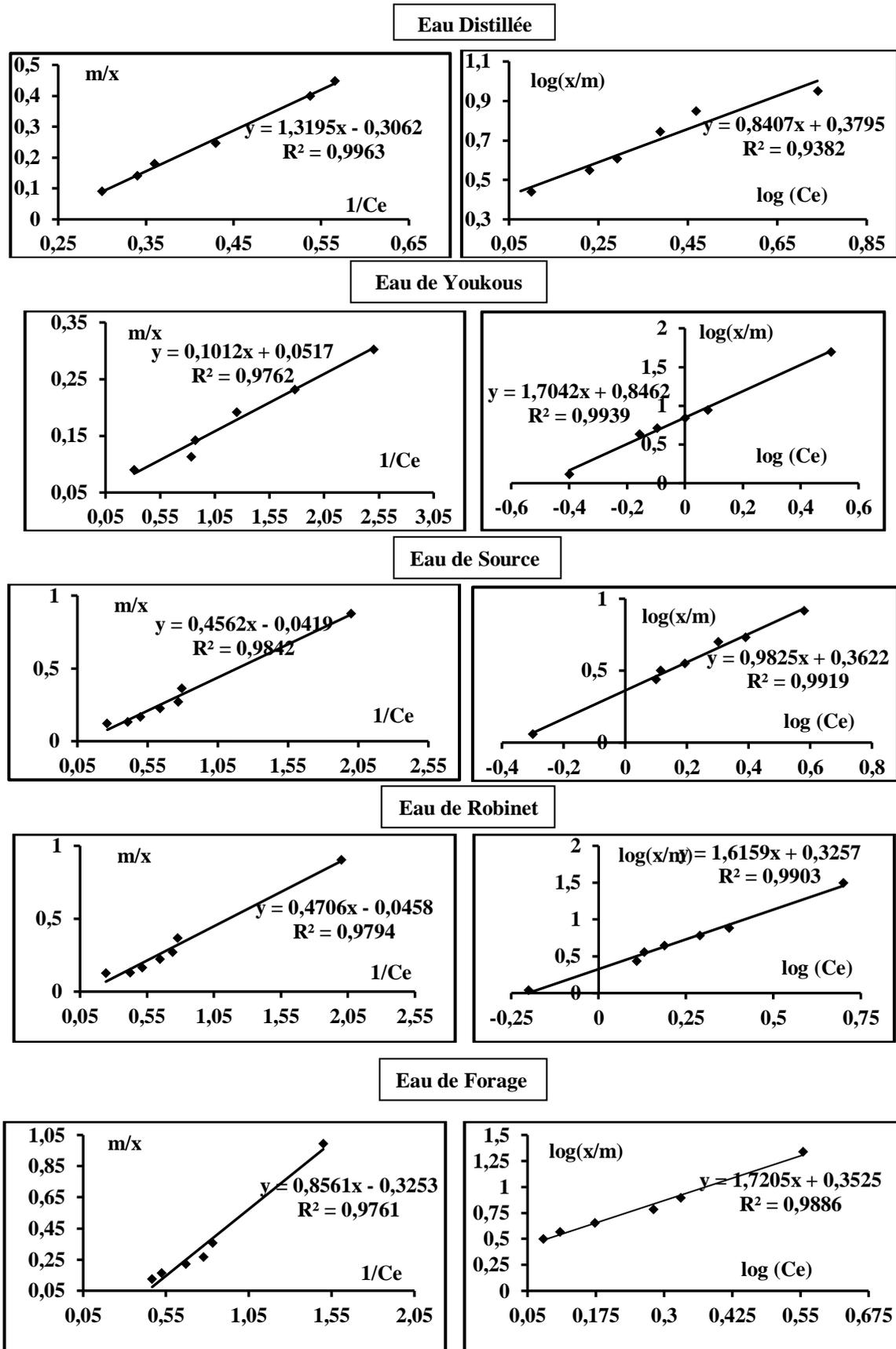


Figure 66 : Isothermes de Langmuir et de Freundlich pour la tyrosine en présence de substance humique sur charbon actif en grains



**Figure 67** : Isothermes de Langmuir et de Freundlich de l'histidine en présence de substance humique sur charbon actif en poudre

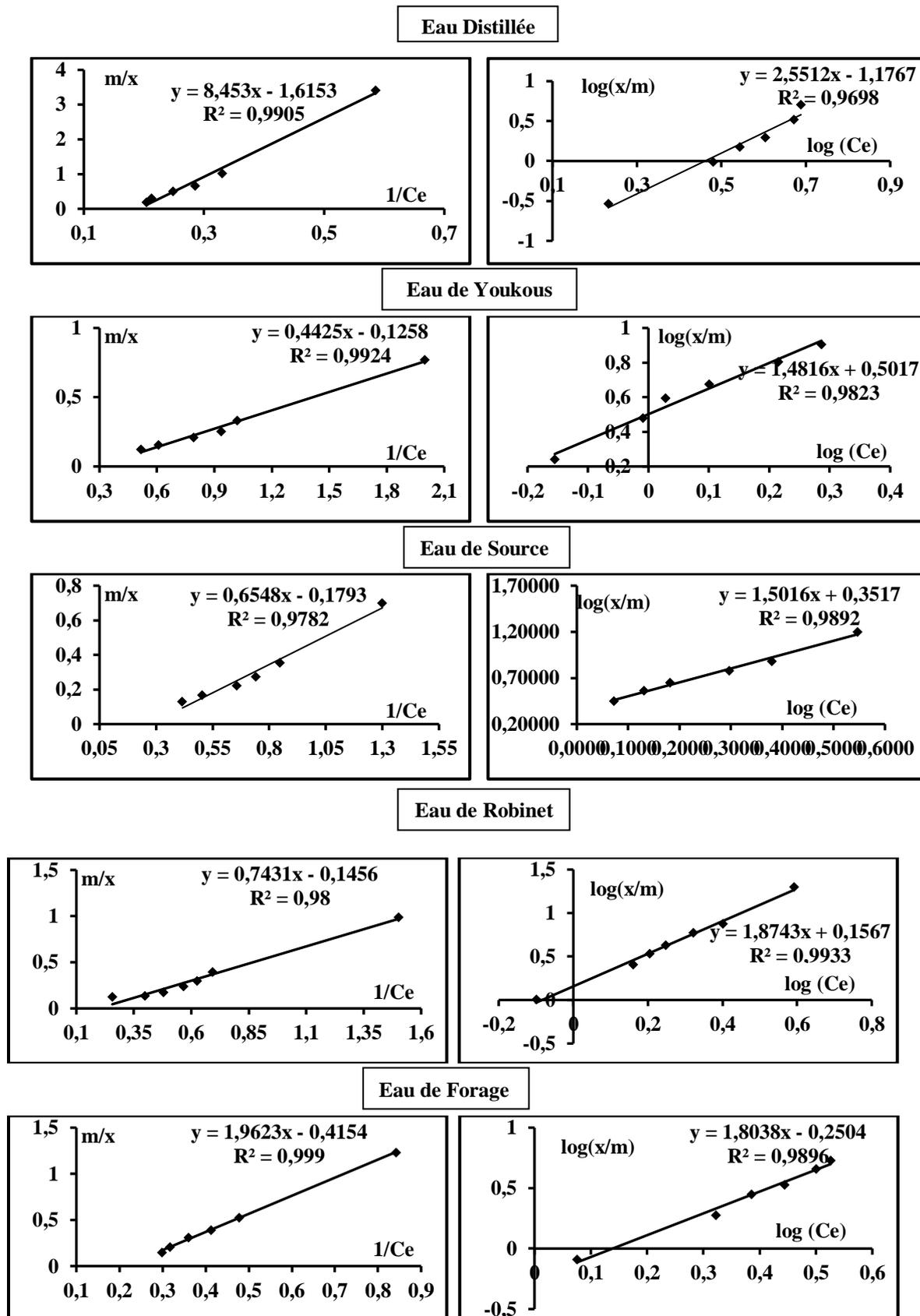


Figure 68 : Isothermes de Langmuir et de Freundlich de l'histidine en présence de substance humique sur charbon actif en grains

**Tableau 31:** Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de la tyrosine et de l'histidine en présence de substances humiques dans les différents milieux de dilution

		Freundlich			Langmuir			
Charbon actif en poudre								
Eaux testées	n	k	R (%)	1/n	b (mg <sup>-1</sup> )	q <sub>m</sub> (mg/g)	R(%)	R <sub>L</sub>
Distillée	0.1641	295	99.1	6,093	0.6202	0.7495	93.96	0.2438
Youkous	0.5216	5.445	96.5	1,917	0.4492	8.9365	94.1	0.3080
Forage	0.466	1.706	99.2	2,147	0.2778	1.6181	99.43	0.4185
Source	0.5216	5.445	96.1	1,917	0.1216	43.478	97.5	0.6217
Robinet	0.3572	1.3	99.1	2,799	0.2014	7.3529	99.1	0,4981
Charbon actif en grains								
Eaux testées	n	k	R (%)	1/n	b (mg <sup>-1</sup> )	q <sub>m</sub> (mg/g)	R(%)	RL
Distillée	0.3230	26.46	99.7	3.096	0.252274	0.3243	99.89	0.4422
Youkous	0.4175	1.037	97.2	2.395	0.284844	3.8197	90.99	0.4125
Forage	0.7423	1.24	99.5	1.347	0.045263	23.255	99.6	0.8154
Source	0.8045	2.43	99.3	1.243	0.276843	4.6730	94.27	0.4194
Robinet	0.5282	1.86	98.9	1.893	0.091886	10.6383	97.7	0.6852

**Tableau 32:** Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de l'histidine en présence de substances humiques dans les différents milieux de dilution.

		Freundlich			Langmuir			
Charbon actif en poudre								
Eaux testées	n	k	R (%)	1/n	b (mg <sup>-1</sup> )	q <sub>m</sub> (mg/g)	R(%)	RL
Distillée	0,8 4	2.393	93.8	1,190	0.231994	3.267974	99.6	0.4629
Youkous	0.5868	7.014	99.3	1,704	8.376238	1.182033	97.6	0.0233
Forage	0.5814	2.249	98.8	1,72	0.379673	3.076923	97.6	0.3450
Source	1.0183	1.099	99.1	0,982	0.089912	24.39024	98.4	0.6898
Robinet	0.6192	2.113	99	1,615	0.095745	22.22222	97.9	0.6762
Charbon actif en grains								
Eaux testées	n	k	R (%)	1/n	b (mg <sup>-1</sup> )	q <sub>m</sub> (mg/g)	R(%)	RL
Distillée	0.3919	14.99	96.98	2.551	0.1910	0.6192	99.0	0.5114
Youkous	0.6752	3.17	98.2	1.481	0.2828	8.0	99.2	0.4142
Forage	0.5546	1.78	98.9	1.803	0.2116	2.4073	99.9	0.4858
Source	0.6662	2.244	98.9	1.501	0.2737	5.5865	97.8	0.4222
Robinet	0.5336	1.43	99.3	1.874	0.1951	6.8965	98	0.5061

En se basant sur nos résultats (tableaux 31 et 32), nous pouvons dire que :

**Pour la loi de Langmuir** : La capacité maximale d'adsorption varie de 0,32 à 23,25 mg/g pour la tyrosine et de 0,62 à 24,39 mg/g pour l'histidine en présence individuellement des substances humiques respectivement sur charbon actif en grains et en poudre. Cette capacité est globalement corrélable au rendement d'élimination de ces deux acides aminés en présence du co-adsorbat, quelque soit la minéralisation du milieu de dilution.

De même, nous avons enregistré aussi que le paramètre  $R_L$  est toujours inférieur à 1. Donc l'adsorption est favorable.

$$R_L \text{ est donnée par la formule suivante : } R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

Sachant que  $R_L$  qui est la constante d'équilibre, nous renseigne sur le phénomène d'adsorption (Ming-Liang et Guy. 1993) si:

- $R_L > 1$  : L'adsorption n'est pas favorable
- $R_L$  entre 0 et 1 : L'adsorption est favorable

Il est intéressant aussi de marquer, qu'il nous apparue difficile de faire une interprétation mécanistique de l'ensemble de nos résultats. Mais, nous pensons qu'il nous apparue évident de faire une comparaison entre nos résultats (tableaux 31 et 32) et ceux que nous avons obtenus au cours de l'élimination de l'histidine et de la tyrosine sans présence de substances humiques, les tableaux 33 et 34 présentent ces résultats.

**Tableau 33:** Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de la tyrosine sans présence de substances humiques dans les différents milieux de dilution.

Eaux testées	Freundlich				Langmuir			
	n	k	R <sup>2</sup> (%)	1/n	q <sub>m</sub> (mg/g)	b (mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (%)	R <sub>L</sub>
<b>Charbon actif en poudre</b>								
<b>Distillée</b>	3.1685	1.2	99.97	0.32	12.391	0.2557	99.97	0.43
<b>Youkous</b>	0.770	3.74	99.7	0.3	0.5347	6.4305	99.38	0.03
<b>Forage</b>	0.761	4.96	100	0.31	1.4378	2.2256	100	0.08
<b>Source</b>	8.5106	1.35	99.99	0.1175	0.5347	6.4305	99.38	0.03
<b>Robinet</b>	4.1305	1.12	96.45	0.24	0.1175	35.137	99.45	0.005
<b>Charbon actif en grains</b>								
<b>Distillée</b>	3.1656	1.2	98.55	0.3156	12.391	0.2557	99.97	0.43
<b>Youkous</b>	3.4387	10.34	94.68	0.3	0.5347	6.4305	99.38	0.03
<b>Forage</b>	4.1084	10.6	96.55	0.24	5.8685	0.7000	99.85	0.22
<b>Source</b>	4.504	7.83	98.08	0.22	0.1693	26.603	100	0.007
<b>Robinet</b>	3.4387	2.33	97.49	0.290	0.5347	6.4305	99.38	0.03

**Tableau 34:** Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de l'histidine sans présence de substances humiques dans les différents milieux de dilution.

Eaux testées	Freundlich				Langmuir			
	n	k	R <sup>2</sup> (%)	1/n	q <sub>m</sub> (mg/g)	b (mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (%)	R <sub>L</sub>
<b>Charbon actif en poudre</b>								
<b>Distillée</b>	3.7050	13.66	93.7	0.27	1.490	110	93.43	0.002
<b>Youkous</b>	7.2358	8.9	92.42	0.14	13.21	2.2665	99.17	0.08
<b>Forage</b>	0.6987	7.06	99.72	0.488	0.789	1.175292	88.66	0.45
<b>Source</b>	1.3304	3.02	99.93	0.75	6.920	0.748	98.71	0.21
<b>Robinet</b>	1.51	4.64	94.09	0.662	1.418	1.5273	99.92	0.12
<b>Charbon actif en grains</b>								
<b>Distillée</b>	1.0395	2.34	98.55	0.96	2.363	4.6244	98.62	0.04
<b>Youkous</b>	1.8542	10.34	94.68	0.54	2.7322	4.9061	97.67	0.039
<b>Forage</b>	2.35	10.6	96.55	0.425	1.3356	0.86345	82.73	0.18
<b>Source</b>	1.555	7.83	98.08	0.64	8.9766	0.9480	70.64	0.17
<b>Robinet</b>	1.6123	2.33	97.49	0.62	3.775	9.394	95.75	0.020

Au vu de nos résultats tableaux 31 à 34, nous pouvons dire que, la quantité maximale d'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques respectivement sur charbon actif en poudre et en grains varie de 0,3243 à 43,478 mg/g pour la tyrosine et de 0,6192 à 24,39024 mg/g pour l'histidine. Tandis que, sans présence des substances humiques cette quantité varie de 0,117 à 12,391 mg/g pour la tyrosine et de 0,789 à 13,21 pour l'histidine mg/g. Ce résultat est apparu antagoniste avec les rendements que nous avons obtenus pour la tyrosine et l'histidine en présence de substances humiques et l'effet inhibiteur que nous avons enregistré précédemment. Ceux-ci pourraient être s'expliquer par le fait qu'avec l'augmentation de la teneur de la tyrosine et de l'histidine et à pH neutre les substances humiques sont moins solubles que ces deux composés commenceraient à précipiter entraînant l'adsorption de ces deux acides aminés sur ce précipité.

**Pour la loi de Freundlich :** De la même manière, dans le model de Freundlich (tableaux 31 et 32) le paramètre d'intensité,  $1/n$  est supérieur à 1, indique que l'adsorption n'est pas favorable, malgré la bonne linéarité des courbes obtenus dans les figures 65 à 68. Donc, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue. Cette loi confirme l'ensemble de nos constatations et nos interprétations, c'est à dire la présence des substances humiques au cours de l'élimination de la tyrosine ou bien de l'histidine inhibe et/ou perturbe le processus d'adsorption.

En fin, nous pouvons noter que, le paramètre d'intensité,  $1/n$  indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité (Ozacar et Sengil, 2003).

- Lorsque  $1/n = 0$ , l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque  $1/n < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveau les sites d'adsorption apparaissent.
- Lorsque  $1/n > 1$ , l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

### **III .3. Conclusion**

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes intéressés plus particulièrement de tester les performances du charbon actif en poudre et en grains, dans la rétention de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable. Pour aboutir à notre objectif différents paramètres ont été également variés et testés tels que, le temps d'agitation, le pH, la masse du charbon actif en poudre et en grains et la teneur initiale de la tyrosine et de l'histidine.

Les résultats que nous avons obtenus ont bien enregistré que :

- La variation du temps d'agitation a marqué que, les rendements d'élimination de l'histidine et de la tyrosine en présence des substances humiques augmentent avec le temps d'agitation des solutions aqueuses et atteignent des valeurs maximales jusqu'à 86,10% pour l'histidine et à 84,89% pour la tyrosine en particulier sur CAP. Ces rendements sont accompagnés par un temps d'équilibre plus au mois long, aussi bien pour le charbon actif en poudre qu'en grains.

Par comparaison avec l'adsorption de la tyrosine et de l'histidine sans présence des substances humiques, nos résultats ont enregistré que la présence de ces macromolécules perturbent le procédé d'adsorption de la tyrosine et de l'histidine et provoquent un effet inhibiteur.

L'application des modèles de la cinétique, nos résultats coïncident parfaitement d'une part, avec le modèle de Fick, caractérisé par des bons coefficients de corrélation  $R^2$  variant entre 81,5 % et 99,60 %. D'autre part, avec le modèle de Lagergren, déterminée par l'équation pseudo- deuxième ordre.

- La variation du pH dans l'intervalle allant de 2 à 10 a bien montré que, pour les pH acides l'adsorption est favorable par contre, l'augmentation du pH défavorise l'adsorption.
- Dans le même contexte, l'effet de la variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains a présentée deux zones : Une zone allant de [0.2 à 1 g/l] a montrée une augmentation du taux de rétention avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant introduite; par contre une autre zone allant de [1g/l à 6g/l] a indiqué que la rétention

diminue quant la quantité du support augmente. Donc, nous avons enregistré dans cet essai que, la valeur optimale d'adsorbant est de 1g/l. Dans cet essai nous avons noté aussi que, malgré la diminution dans les rendements enregistrés néanmoins, ces rendements restent notables dans le cas du charbon actif en poudre et en particulier pour les eaux minéralisées.

- En fin, nous avons testé l'effet de la variation de la teneur initiale en tyrosine et en histidine en présence individuellement de 10 mg/l des substances humiques. Les résultats ont bien montré qu'une augmentation assez rapide de la capacité de rétention dans la zone des concentrations allant de 1 à 10 mg/l, indiquant l'existence des forces d'attractions entre la surface d'échange de l'adsorbant et les deux acides aminés testés en présence séparément des substances humiques. Puis un plateau d'équilibre ou bien une désorption commence à apparaître quant la concentration initiale atteint la valeur de 10 mg/l. Nous avons interpréter ce phénomène, par un effet inhibiteur accentué généralement avec l'augmentation de la teneur en tyrosine et en histidine en présence de 10 mg de substances humiques.

Parallèlement, à l'étude de la cinétique d'adsorption, nous avons étudié les isothermes d'adsorption par utilisation de la loi de Freundlich et de Langmuir. Nos résultats ont bien montré que le modèle de Freundlich confirme que l'adsorption n'est pas favorable. Cette loi confirme l'ensemble de nos constatations et nos interprétations, que la présence des substances humiques au cours de l'élimination de la tyrosine ou bien de l'histidine inhibe et/ou perturbe le processus d'adsorption.

### Références bibliographiques chapitre 3

- **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.
- **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.
- **Amimeur, D. Guergazi, S & Achour, S. (2012)**, possibility of elimination of organic material type humic adsorption on different materials of a water surface area of bejaia. International Conference of Water resources and wetlands. 14-16 September 2012, Tulcea (Romania).
- **Arris S., (2008)**. Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales. Thèse de Doctorat en Sciences en Génie des Procèdes. Université de Constantine. Alger
- **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.
- **Ayele, J. Fabre, B & Mazet, M. (1990)**, Obtention de substances humiques à partir de différentes sources. Extraction au tétrahydrofurane. Environ. Technol., 11, 555-564.
- **Banat F,A . Al-Bashir ,B. Al-Asheh, S & Hayajneh, O (2000)**, Adsorption of phenol by bentonite ; Elsvier, Environmental Pollution Volume 107, Issue 3, P 391–398.
- **Blacke, G. U. Kulikova, N. A. Hesse, S. Kopinke, F. D. Perminova, I. V& Frimmel, F. H. (2002)**, Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features, Soil. Sci. Soc. Am. J. 66, 1805-1812.

- **Bolto, B. Dixon, D & Eldridge, R. (2004).** Ion exchange for the removal of natural organic matter; Reactive and Functional Polymers. Volume 60. Pages 171-182.
  
- **Budinova, T.K. Gergova, K.M. Petrova, N.V & Minkova, V.N. (1994),** Removal of metal ion from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials J. Chem.Tech. Biotechnol. 60. 177-182. 1994.
  
- **Cornel, P. Summers, R.S & Roberts, PV, (1986).** Diffusion of humic acid in dilute aqueous solution. J. Colloidal Interface Sci. volume 110 (1). Pages 149-164.
  
- **Delhumeau, V. P. (2000),** Elimination de pesticides sur charbon actif en grain (CAG): adsorption compétitive et évaluation des tests de sélection des CAG - Thèse de l'université de Poitiers.
  
- **Fettig J. (1985),** Zur Kinetik der Adsorption organischer Substanzgemische aus wässrigen Lösungen an Aktivkohle. PhD thesis. University of Karlsruhe.
  
- **Freundlich, H. (2000),** Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig,
  
- **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.
  
- **Guergazi, S. Yahiaoui, K & Achour, S. (2014).** Incidence of Adsorption Process on the Reduction of Trihalomethanes Precursors in Algerian Surface Water journal of Advanced Materials Research. DOI.10.4028/www.scientific.net/AMR.Vols 1065-1069, pp. 3065-3070.
  
- **Ho. Y.S (2006).** Review of second-order models for adsorption systems. Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 681–689.
  
- **Herzing, D. R. Snoeyink, V. L. & Wood, N.F. (1977),** Activated carbon adsorption of odorous compounds 2- methylisoborneol and geosmin. Journal of AWWA. 69 (4), 223 - 228.

- **Kilduff, E. Karanfil, T. Chin, Y. & Weber W.J.(1996)**, Adsorption of natural organic polyelectrolytes by activated carbon: a size-exclusion chromatography study. *Environ Sci Technol* 30.4.
  
- **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.
  
- **Koussa, S. Achour, S & Seghairi, N. (2004)**, Effet de l'activation chimique de la bentonite sur l'adsorption de substances humiques en eaux de minéralisation variable, *LARHYSS Journal*,
  
- **Lagergren, S. (1898)**, about the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24 (4): 1±39.
  
- **Li, F. Yuasa, A. Chiharada, H. & Matsui Y. (2003)**. Polydisperse adsorbability composition of several natural and synthetic organic matrices. *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 265. Issue 2. Pages 265-275.
  
- **Masmoudi, T. (2014)**, 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, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algerie.
  
- **McCreary, J. J. & Snoeyink, V. L. (1980)**. Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances. *Water Research*. Volume 14. Issue 2. 1980. Pages 151-160.
  
- **Ming-Liang, Zhou & Guy Martin. (1993)**, Comparaison of different adsorption kinetic models on granularactivated carbon in batch reactor'Wter treatment, 8(1993) 403-420, 1993.

- **Murin, C. J & Snoeyink, V. L. (1979)**, Competitive adsorption of 2,4 dichlorophenol and 2, 4, 6 trichlorophenol in the nanomolar to micromolar concentration range. *Environ. Sci. Technol.*, 13, 3, 305-311.
  
- **Ozacar , M & Sengil, I. A, (2003)** Adsorption of reactive dyes on calcinated alunite from aqueous solution using activated clay. *J. Separ. Sci. Technol.*, 36, p2473 -2488.
  
- **Robert, L. (1989)**, Opérations unitaires, Adsorption. *Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques*, J 2730-2731.
  
- **Sciban , M.B. & Klasnja, M.T. (2002)**, The kinetics of chromium (VI) adsorption from water on some natural materials. *APTEFF*. 33. Pp101-107.
  
- **Summers, R.S. & Roberts, P.V. (1988)**, Activated carbon adsorption of humic substances. II. Size exclusion and electrostatic interactions. *J Colloid Interface Sci* 22 2.
  
- **Yahiaoui, K. (2015)**, Incidence de la présence simultanée de la minéralisation et de la matière organique azotée sur la combinaison chloration/adsorption des substances humiques sur charbon actif. Application à des eaux de surface. Thèse de Doctorat, Université de Biskra.

## *Conclusion générale*

---

## **Conclusion générale**

---

Les substances humiques constituent la fraction organique majoritaire la plus importante des eaux naturelles, soit 40 à 60% par fois même 90% du carbone organique dissous (COD). En Algérie, le matériel humique peut représenter une part importante de la charge organique des eaux superficielles, il constitue généralement la catégorie la plus importante dans ces eaux avec des concentrations supérieures à 1 mg/l et une proportion de l'ordre de 40 à 90% de carbone organique total (COT). Ces composés sont responsables 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...). Ils participent également à la corrosion du système de distribution et au colmatage des résines et des membranes.

Il en découle que ce type de composé organique présente souvent des potentiels de réactivité considérables vis-à-vis du chlore accompagné par la formation des composés organohalogénés et en particulier les trihalométhanes ayant une toxicité chronique (effet mutagènes et cancérigènes), ces composés s'ils sont formés aucun traitement ne pourra les éliminer.

De même les acides aminés provenant de l'activité agricole et des rejets industriels et urbains, recouvrent un ensemble de substances chimiques (naturelles ou synthétiques). Ces composés étant plus au moins solubles dans les eaux, les risques de pollution par ruissellement ou drainage sont donc limités. Leurs associations avec les substances humiques peuvent cependant influencer et/ou perturber leurs éliminations dans les différents procédés de traitement et en particulier le procédé d'adsorption.

Plusieurs procédés de traitement sont appliqués pour éliminer la matière organique naturelle dans l'eau destinée à la consommation humaine. Le traitement conventionnel (coagulation/floculation, chloration, décantation et filtration sur sable), est le procédé le plus appliqué dans le traitement des eaux potables. D'autres moyens de traitement comme l'adsorption sur charbon actif, traitement membranaire, ces procédés peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec le procédés conventionnel en vue d'améliorer le taux d'élimination des polluants et rendre la qualité de l'eau produite propre à la consommation.

Il est important de dire que, les procédés utilisant l'adsorption constituent souvent une technique de choix, complémentaire à la filière de base, parce que l'adsorption s'avère

efficace dans la rétention et l'élimination des composés organiques et minérales solubles d'une eau sans être modifier.

Dans ce contexte, les travaux qui font l'objet de cette thèse de doctorat étaient de réaliser une étude détaillée de phénomène d'adsorption et de tester les performances du charbon actif en poudre et en grains dans la rétention de la tyrosine et de l'histidine en présence séparément des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.

Cette perfectionnement a pour objectif essentiel d'aboutir à des eaux traitées contenant des teneurs en matières organique négligeables ou nulles afin d'éviter la formation des composés organohalogénés et en particulier les trihalométhane ayant une toxicité chronique (effet mutagènes et cancérogènes), lors de l'étape de la chloration de ces eaux.

Pour aboutir à notre objectif, notre travail a été structuré ainsi : Par une introduction générale et deux grandes parties suivis par une conclusion générale.

L'introduction générale rappelle quelques généralités sur la matière organique de type humiques et les composés organiques azotés (acides aminés et bases azotées) et une brève description sur le contenu de chaque partie de notre étude.

*La première partie* de notre thèse de doctorat présente une revue bibliographique sur la pollution organique azoté des eaux de surface. Nous avons présenté les différentes catégories de cette pollution, les substances humiques, les acides aminés et en particulier la tyrosine et l'histidine qui présentent l'objectif de notre travail. Nous avons présenté les différentes étapes du traitement, surtout les procédés d'adsorption de la matière organique, ses différents paramètres en particulier les isothermes et les principaux facteurs ayant une influence sur une bonne adsorption. Ainsi que, la mise en œuvre des charbons actifs en poudre et en grains dans la station de traitement et les différents travaux qui ont été réalisés dans ce domaine.

*La deuxième partie* de notre thèse est consacrée à l'exploitation et l'interprétation des résultats expérimentaux. Elle est subdivisée en trois chapitres.

*Le premier chapitre* a permis de donner une appréciation sur les caractéristiques physico-chimiques des eaux minéralisées testées et cela après la description générale des différentes méthodes et matériels utilisés dans les essais à l'échelle du Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS). Dans ce chapitre et par utilisation du

diagramme de Piper, nous avons pu enregistrer que, la totalité des eaux analysées présentent un faciès chloruré et sulfaté, calcique et magnésien.

*Le deuxième chapitre* de notre partie expérimentale a pour but de tester les performances du charbon actif sous ses deux formes en poudre et en grains dans la rétention et/ou l'élimination des substances humiques, de la tyrosine et de l'histidine individuellement, dans des milieux de minéralisation variable. Dans le but est de provenir les phénomènes misent en jeu au cours de l'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques.

Dans ce contexte différents paramètres réactionnels ont été étudiés :

- Effet de la variation du temps de contact sur l'élimination de la tyrosine, l'histidine et les substances humiques. Dans cette étape, on a étudié les différents modèles ayant une relation avec la diffusion et la composition des milieux.
- Effet de la variation du pH et de la masse du charbon actif
- L'effet de la variation de la teneur initiale de la matière organique testée

Les résultats que nous avons obtenu ont montré que:

- Le taux de fixation des substances humiques, de la tyrosine et de l'histidine est très important aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées respectivement sur charbon actif en poudre et en grains. Cette élimination varie de 68% à 100% sur charbon actif en poudre et de 64% à 96,67% sur charbon actif en grains. Cette adsorption est caractérisée par un temps d'équilibre plus au moins lent et s'accomplit dans les 30 à 300 minutes.

Nous avons enregistré aussi qu'en eaux minéralisées, les faibles rendements ont été obtenus avec les eaux fortement minéralisées tels que les eaux de robinet et les eaux de forage aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains. Nous avons expliqué que, cette diminution est due à la présence d'une forte concentration en chlorures et en sulfates. Ces deux éléments jouent un rôle inhibiteur au phénomène d'adsorption.

Par application des modèles de la cinétique de Lagergren, pseudo- second ordre, nos résultats ont montré que ce modèle pseudo second ordre est applicable pour nos résultats expérimentaux. De même, nos résultats expérimentaux pour les différents milieux testés ont bien montré qu'ils coïncident parfaitement avec le modèle de Fick, caractérisé par des bons coefficients de corrélation  $R^2$  variant entre 86,5 % et 94,7%.

---

## Conclusion générale

---

- Dans le même contexte, les résultats que nous avons obtenus dans la gamme de pH allant de 2 à 7 ont montré que, l'élévation du pH du milieu provoque une simple diminution de la quantité adsorbée de la matière organique testée, cette diminution atteint-les 20%. Dans ce cas nous avons confirmé que la forme anionique est plus soluble dans la solution aqueuse et par conséquent moins retenue par le solide.
- D'une manière semblable, la variation du charbon actif en poudre et en grains, ainsi que celle de la teneur initiale en substances humiques, en tyrosine et en histidine a montré que, le procédé d'adsorption a présenté deux phases: Une phase dont les rendements sont importants, suivie par une autre phase où les rendements ont subi une diminution. Nous avons expliqué ce phénomène par le fait que, l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel influe inversement sur la capacité de rétention et par conséquent sur la quantité adsorbée de la tyrosine, de l'histidine et de la substance humique. Et que, la minéralisation n'est pas assez attribuable avec la variation de la teneur initiale de la matière organique testée.

*Le troisième chapitre* est dédié de tester les performances charbon actif en poudre et en grains dans l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence individuellement des substances humiques aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Les mêmes paramètres réactionnels ont été pris en considération que, l'adsorption de la tyrosine et de l'histidine sans présence de substances humiques. Par comparaison de l'ensemble des résultats que nous avons obtenus dans ce chapitre avec le précédent, nous pouvons conclure que :

- La cinétique d'adsorption a montré qu'en présence des substances humiques, nous avons enregistré une diminution dans la capacité d'adsorption varie de 4,57 à 36,84 % sur charbon actif en poudre et de 4,30 à 57,68 % sur charbon actif en grains respectivement pour la tyrosine et pour l'histidine. Ce phénomène a été expliqué par un effet inhibiteur provoqué par la présence des substances humiques, il est corrélable à une interaction de nature compétitive entre *Tyrosine/Substances Humiques* et *Histidine/Substances Humiques*, résultant à la fois:
  - D'une compétition sur les mêmes sites d'adsorption.
  - D'une diminution de la tension superficielle de la suspension, ce qui provoquerait une meilleure solvataion de la tyrosine et de l'histidine.

## Conclusion générale

---

Parallèlement à l'étude de la cinétique de la tyrosine et de l'histidine exemptes de substance humique, l'exploitation du modèle de Lagergren, pseudo premier ordre et pseudo- deuxième ordre a montré que, l'équation de Lagergren pseudo-premier ordre n'est pas applicable dans notre cas. Mais l'équation de deuxième ordre a montré que le modèle de Lagergren est applicable pour nos résultats expérimentaux. De même, nos résultats expérimentaux pour les différents milieux testés ont bien montré qu'ils coïncident parfaitement avec le modèle de Fick, caractérisé par des bons coefficients de corrélation  $R^2$  variant entre 81,5 % et 99,60 %.

- Dans la gamme du pH allant de 2 à 10, nos résultats ont bien montré que, pour les pH acides et qui varient entre 2 à 7, l'adsorption de la tyrosine et de l'histidine en présence séparément des substances humiques est favorable, mais il ne dépasse pas les rendements que nous avons obtenus pour la tyrosine et l'histidine sans présence des substances humiques. Par contre, l'augmentation du pH de 7 à 8 défavorise l'adsorption. Nos résultats est en accord avec des travaux qui ont suggéré qu'une augmentation du pH entraîne un caractère hydrophile plus grand des composées organiques, ce qui traduit par une réduction dans le processus d'adsorption. Par contre les milieux acides se caractérisent par une hydrophobie plus forte.
- La variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains, ainsi que la teneur initiale de la tyrosine et de l'histidine ont bien montré que, les rendements d'élimination de ces deux acides aminés en présence individuellement des substances humiques ont présenté un optimum correspond au temps d'équilibre obtenu dans les essais de la cinétique, puis ils subissent une diminution et /ou reste stable.

Dans nos interprétations, nous avons bien noté que, malgré la diminution dans les rendements enregistrés néanmoins, ces rendements restent notables dans le cas du charbon actif en poudre et en particulier pour les eaux minéralisées. Mais, ils restent toujours inférieurs aux rendements de la tyrosine et de l'histidine sans présence des substances humiques. Nous avons indiqué que, ce comportement résulte vraisemblablement du fait que, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est d'autant plus important que la masse utilisée soit grande. Ce qui favorise l'adsorption d'importante quantité de la tyrosine et de l'histidine en présence individuellement des substances humiques, jusqu'à certaine masse d'adsorbant. Ainsi, nous avons marqué une amélioration des rendements en eaux minéralisées par rapport à ceux obtenus en eau distillée quel que, soit l'acide aminé mis en contact avec les substances humiques. Ceci pourrait être du à ce

## Conclusion générale

---

que la minéralisation du milieu affecte d'une manière significative le procédé d'adsorption soit globalement, soit par le biais des éléments minéraux en présence.

Cependant, nous pouvons dire que, l'exploitation des paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich ont montré que, la loi de Freundlich a indiqué que l'adsorption n'est pas favorable en comparaison avec la loi de Langmuir.

À ce moment, nous pensons que, cette loi confirme l'ensemble de nos constatations et nos interprétations, c'est à dire la présence des substances humiques au cours de l'élimination de la tyrosine ou bien de l'histidine inhibe et/ou perturbe le processus d'adsorption.

En fin, il nous apparut important de signaler que, notre étude s'est inscrite dans le cadre global de la recherche de l'optimisation et l'amélioration des étapes du traitement des eaux destinées à l'alimentation en eau potable et plus particulièrement celle des eaux de surface chargées par une matrice organique et minérale assez complexe. Ce qui nous a permis de préciser d'une part, que les phénomènes d'adsorption pouvant intervenir entre divers micropolluants susceptibles de s'adsorber simultanément soit sur charbon actif, soit sur d'autres matériaux adsorbants, lors du traitement des eaux naturelles. D'autre part, que le mécanisme d'adsorption pourra être perturbé.

*Référence bibliographique*

---

THESE DE DOCTORAT

- **Aarfane, A. Salhi, A. El Krati, M. S. Tahiri, S. M. Monkade, M. Lhadi, E.K & Bensitel, M. (2014)**, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium). *J. Mater. Environ. Sci.* 5, 6, p.1927-1939.
- **Abe, I. Hayashi, A. & Kitagawa, M. (1981)**, Prediction of adsorption isotherms of organic compounds from water on activated carbons, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 54, 9, p.2819–2820.
- **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. (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. & Guesbaya, N. (2005)**, Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques, *Larhyss Journal*, N.5, 153-168.
- **Achour, S. & Guesbaya, N. (2006)**, Essais de floculation de substances humiques en milieux aqueux minéralisés, *Larhyss Journal*, N.6, 153-168.
- **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. & Guergazi, S. (2013)**, Potassium Permanganate and Chlorine Reactions With Natural Organic Compounds in Algerian Surface Water, *Advanced Materials Research* Vols. 779-780 (2013) p 1383-1387.
- **AFNOR : Association française de normalisation (1999)**, Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence : AFNOR.
- **Al Mardini, f. (2008)**, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèses de doctorat de l'université de Poitiers, France.
- **Allinger, N. & Johnson, C.R. (1984)**, Chimie organique 3<sup>ème</sup> Ed .Mc Graw .Hill Higher, Paris.

- **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.
- **Amimeur, D. Guergazi, S & Achour, S. (2012)**, possibility of elimination of organic material type humic adsorption on different materials of a water surface area of bejaia. International Conference of Water resources and wetlands. 14-16 September 2012, Tulcea (Romania).
- **Andreux, F. Jacquin, F & Metche, M. (1970)**, Etude de la minéralisation et de l'humification biologique d'autolysats foliaires de Juglans regia. C.R. Ac. Sci. Paris, 270, (1970), 3017- 3020.
- **Arbuckle, W.B. (1981)**, Estimating equilibrium adsorption of organic compounds on activated carbon from aqueous solutions, Environ Sci. Technol. 15, 7, p.812–819.
- **Arias, M. Barral , M. T. & Mejuto, J. C. J.(2002)**,Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. Chemosphere, 48, p. 1081–1088.
- **Arnaud, P. (1983)**, Cours de chimie organique, 13<sup>ème</sup> edition, Ed. Bordas, Paris.
- **Arris, S. (2008)**. Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales. Thèse de Doctorat en Sciences en Génie des Procèdes. Université de Constantine. Alger.
- **Atheba, G.P (2009)**, Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. Thèses de doctorat l'université Paul Verlaine, Metz.
- **Ayele, J. Fabre & B. Mazet, M. (1990)**, Obtention de substances humiques à partir de différentes sources. Extraction au tétrahydrofurane. Environ. Technol., 11, p.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, p. 381-394.
- **Ayele, J. Mahi, A & Mazet, M. (1995)**, Etude de l'adsorption de l'atrazine sur le charbon actif en présence de tensioactifs. Rev. Sci. Eau., N8, p. 355-370.
- **Ayral, C. (2009)**, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse p 227.
- **Babcock, D.B. & singer, P.C. (1979)**, Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids, J. Am. Water. Wks. Ass., 71, 3, p.149-152.
- **Backer, L. C. Ashley, D. L. Bonin, M. A. Cardinali, F. L. Kieszak, S. M. & Wooten, J. V. (2000)**, Household exposures to drinking water disinfection by-products: whole blood trihalomethane levels, J Expo Anal Environ Epidemiol, 10, 4, p. 321-326.

- **Bailey, J. E. & Ollis, D. F. (1986)**, Biochemical engineering fundamentals, 15<sup>ème</sup> Ed New York: McGraw-Hill.
- **Balko, J. Froese, S. & Hruday, S. (2001)**, Is drinking coffee worse than we think? Production of HAAS during beverage preparation In Microbial/disinfection by-products health effects symposium, March 24-26 2001, Mariott Hickory Ridge Conference Center, Lisle, Illinois.
- **Banat F, A. Al-Bashir, B. Al-Asheh, S. & Hayajneh, O. (2000)**, Adsorption of phenol by bentonite ; Elsevier, Environmental Pollution Volume 107, Issue 3, p. 391–398.
- **Barry, G.S. (1985)**, Canadian minerals yearbook, 1983-1984. Review and out look. Direction des ressources minérales, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa.
- **Baudin, I. Huet, S & Rodrigues, J.M. (2006)**, Optimisation du procédé de clarification Utilisation des polymères cationiques. Bilan de la phase 3.
- **Beals, M. Gross, L. & Harrell, S.(2015)**, « Amino Acid Frequency » [[archive](#)], sur [The Institute for Environmental Modeling \(TIEM\) \[archive\]](#) à l'[université du Tennessee](#) (consulté le 26 juillet 2015) .
- **Beaudry, J.P. (1984)**, Traitement des eaux, Ed. Le Griffon d'argile Québec.
- **Beckett, R. Jue, Z. & Giddings, J.C. (1987)**, Determination of molecular weight distributions of fulvic and humic acids using flow field-flow fractionation, Environ. Sci. Technol. 21, 289.
- **Benefield, L. D, Judkins J.F. & Weand, B. L. (1982)**, Prendice Hall Inc, Englewood Cliff (N.J) 07632, p 510.
- **Blacke, G. U. Kulikova, N. A. Hesse, S. Kopinke, F. D. Perminova, I. V. & Frimmel, F. H., (2002)**, Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features, Soil. Sci. Soc. Am. J. 66, p.1805-1812.
- **Bohmer, M. R. Elattar, Y. S. & Foissy, A. (1994)**, Colloid, J. Interf. Sci. 164, p. 126-135.
- **Bolto, B. Dixon, D. & Eldridge, R. (2004)**. Ion exchange for the removal of natural organic matter; Reactive and Functional Polymers. Volume 60, p. 171-182.
- **Bond, R.G & Straub, C.P. (1973)**, Genetic types of subterranean waters in relation to their salinity. Dans: Handbook of environmental control. Vol. 3. Water supply and treatment. 1<sup>re</sup> édition. CRC Press, Cleveland, OH. p.85
- **Bontoux, J. (1983)**, Introduction à l'étude des eaux douces, eaux naturelles - eau usées, Ed CEBEDOC, SPRL, Liège.

## Références Bibliographiques

---

- **Boualla, N. & Benziane, A. (2011)**, Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran. *Afrique Science* 07, 2, p. 56 – 73.
- **Bouchemal, F. (2007)**, Possibilités de rétention de la tyrosine sur différents adsorbants. Thèse de Magister, Université de Biskra.
- **Boucif, A. (2009)**, Etude de la co-adsorption de deux pesticides sur un charbon actif en poudre, Mémoire de Magistère l'ENSP ; Alger.
- **Bremond, R. & Vuichard, R. (1973)**, Paramètres de la qualité des eaux, Ministère de la protection de la nature et de l'environnement, SPEPE, Paris 179.
- **Budinova, T.K. Gergova, K.M. Petrova, N.V & Minkova, V.N. (1994)**, Removal of metal ion from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials *J. Chem.Tech. Biotechnol.* 60, p.177-182.
- **Buffle, J. (1988)**, Complexation Reaction in Aquatic Systems: An Analytical Approach. ChichesterUK, Ellis Horwood Ltd. 179.
- **Calvet, R. (2003a)**, Le Sol. Propriétés et fonctions (Tome1). Eds France Agricole, 456 p.
- **Calvet, R. (2003b)**, Le Sol. Propriétés et fonctions (Tome2). Eds France Agricole, 511p.
- **Campbell, C.A. Paul, E.Q. Renne, D.A & Mccallum, K.J. (1967)**, Factors affecting the accuracy of the carbon dating method in soil humus studies. *Soil Sci.*, 104 (2), p. 81- 86.
- **CEE : la Communauté économique européenne (2000)**, Rapport de la CEE sur les situations des STEP en Algérie. Ministère des ressources en eaux, Algérie.
- **Chambault, P. (2000)**, « Analyse d'acides aminés non dérivés par chromatographie en phase liquide avec le détecteur évaporatif à diffusion de la lumière et couplage avec la spectrométrie de masse ». Thèse de doctorat. Université d'Orléans.
- **Chitour, C.E. (2004)**, Physicochimie des surfaces, Ed.OPU, Alger, p. 87-100.
- **Cimetièrre, 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.
- **Cnera, C. (2001)**, (Centre national d'études et de recommandations sur la nutrition et l'alimentation- Centre national de la recherche scientifique (2001) Apports nutritionnels conseillés pour la population française, Tec & Doc 3ème édition.
- **Connolly, J.P. Coffin, R.B & Landeck, R.L. (1994)**, Modeling carbon Utilization by Bacteria in Natural Water Systems, dans: Modelling the Metabolic and Physiologie and Activities of Microorganisms, HURST C.J., USERA Eds., John Wiley and Sons Inc., USA.

- **Cooper, W.J Zika, R. G. Petasne, R. G & Fischer, A.M. (1989)**, Sunlight- induced photochemistry of humic substances in natural waters: major reactive species. *Adv. Chem. Ser.*, 219, 333–349.
- **Cornel, P. Summers, R.S & Roberts, P. V. (1986)**, Diffusion of humic acid in dilute aqueous solution. *J. Colloidal Interface Sci.*, 110, 1, p. 149-164.
- **Creanga, M. (2007)**, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat à l'institut national polytechnique de Toulouse. Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement.
- **Croué, J.P. Gregory, V. Korshin & Mark Benjamin. (2000)**, Characterization of natural organic matter in drinking water. Published by the AWWZ Research Foundation and American Water Works Association.
- **Dabrowski, A. Podkoscielny, P. Hubicki, Z. & Barczak, M. (2005)**, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, *Chemosphere*, 58, p. 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*, p. 235, 1-10.
- **De Laat, J. Florence, B. & Brunet, R. Cyril, H. (2009)**, Sous-produits de chloration formés lors de la désinfection des eaux de piscines. Etude bibliographique. *Journal of water quality*. 40, p. 109–128.
- **Degrémont. (2005)**, Mémento technique de l'eau, 10<sup>ème</sup>Ed. Lavoisier, Paris. Tome I.
- **Delhumeau, V. P. (2000)**, Elimination de pesticides sur charbon actif en grain (CAG): adsorption compétitive et évaluation des tests de sélection des CAG - Thèse de l'université de Poitiers.
- **Denoulet, P. Boucher, D. Maurel, M.C. Thepot, J.S. Benlot, C. & Blachouin, N.(2005)**, Structure des acides aminés. *Biologie et Multimédia*. Université Pierre et Marie Curie. UFR de Biologie.
- **Desjardins, R. (1990)**, Le traitement des eaux 2<sup>ème</sup>édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal.
- **Dossier-Berne, F. Merleti, N. Cauchi, B. & Legube, B. (1996)**, Évolution des acides aminés et de la matière organique dissoute dans une filière de production d'eau potable: Corrélations avec le carbone organique dissous biodégradable et le potentiel de demande en chlore à long terme. *Rev. Sci. Eau / Journal of Water Science*. 9, 1, p 115-133.

## Références Bibliographiques

---

- **Dubach, P. & Mehra, N.C. (1963)**, The chemistry of soil humic substances. *Soils and Fertilizers*, 26: p. 293-300.
- **Durand.Vidal, S. Turq, P. Marang, L. Pagnoux, C. & Rosenholm, J. (2005)**, New perspectives in transport phenomena in electrolytes, *Colloid Surf. A* 267, 117.
- **Durand, V.S. Jardat, M. Dahirel, V. & Bernard, O. (2006)**, Perrigaud, K. Turq, P. Determining the radius and the apparent charge of a micelle from electrical conductivity measurements by using a transport theory: explicit equations for practical use, *J. Phys. Chem. B* 110, 15542.
- **Ebie ,K. Li, F. Azuma ,Y. Yuasa , A. & Hagishita, T. (2001)**, Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water, *Water Research*, 35, 1, p.167-179.
- **Edeline, F. (1998)**, L'épuration physico chimique des eaux (Théorie et Technologie, 4<sup>eme</sup> Edition. Cebedoc. SPRI. Liège.
- **El Azzouzi, M. (1999)**, Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état.
- **Erdmann, R. & Jones, M. (1987)**, [The Amino Revolution](#). Edité par Ebury Press. ISBN 10 : [0712615938](#) ISBN 13 : [9780712615938](#).
- **Eyheraguibel, B. (2004)**, Caractérisation des substances humiques biomimétiques -Effets sur les végétaux, Thèse de Doctorat, INP Toulouse France.
- **Fabre, B. Ayele, 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, p. 277-292.
- **Ferrandon, O & Bouabane, H (2001)**, Influence d'alcools aliphatiques sur l'adsorption d'acides aminés sur charbon actif. *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie / Chemistry* 4, p. 879–883.
- **Fettig J. (1985)**, Zur Kinetik der Adsorption organischer Substanzgemische auswassrigen Losungen an Aktivole. PhD thesis. University of Karlsruhe.
- **Fettig, J. (1999)**, Removal of humic substances by adsorption/ion exchange. *Water Science and Technology* 40, 9, p. 173-182.
- **Fiessinger, F. (1980)**, Utilisation industrielle du charbon actif pour le traitement des eaux potables, *Journées Informations Eaux*, Tome 1, Poitiers. France.
- **Flaig, W. (1964)**, "Effects of micro-organisms in the transformation of lignin to humic substances." *Geochim. Cosmochim. Acta* 28: 1523-1535.

- **Gaëlle, R. (2010)**, Structure et dynamique de substances humiques et polyélectrolytes modèles en solution, Thèse de Doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, France.
- **Galibert, Md. (2008)**, Biochimie Structurale : Des AA Aux Proteines.
- **García Galdo, J. & Jáuregui Haza, U. (2001)**, Análisis de los modelos para describir el equilibrio de adsorción en sistemas cromatográficos, Revista Facultad de Ingeniería, 23, p. 55-70.
- **Gérard, M.C. & Barthélemy, J.P. (2003)**, an assessment methodology for detenninating pesticides adsorption on granulated activated carbon. Biotechnology, Agronomy, Society and Environment, 7, p. 79-85.
- **Ghecham, F. Z. (2012)**, Chloration de l'histidine et de la caféine dans des milieux de minéralisation variable, Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- **Giles ,C.H. Smith, D. & Huitson, A. (1974)**, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, Colloid Interface Science, 47, p. 755–765.
- **Gourdon, R. (1997)**, Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques, 1997, 223 p, n°94-0404/3A.
- **Griffith, S.M. & Schnitzer, M. (1975)**, Analytical characteristics of humic and fulvic acids extracted from Tropical volcanic soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 39, p. 861 – 67.
- **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. (2013a)**, Contribution à l'étude de la chloration des acides aminés dans différents milieux de minéralisation variables. Effet des paramètres réactionnels. Journal of Hydrocarbons, Mines and Environmental Research (JHMER), Vol. 4, Issue 1, p 22-32.
- **Guergazi, S. Yahiaoui, K & Achour, S. (2013b)**, Elimination des substances humiques en présence de l'histidine et de la tyrosine par adsorption, Courrier du Savoir – N°17, Décembre 2013, p.25-31.
- **Guergazi, S. Yahiaoui, K & Achour, S. (2014)**. Incidence of Adsorption Process on the Reduction of Trihalomethanes Precursory in Algerian Surface Water journal of Advanced Materials Research. DOI.10.4028/www.scientific.net/AMR.Vols 1065-1069, pp. 3065-3070.
- **Hade, A. (2002)**, Nos lacs – les connaître pour mieux les protéger. Éditions Fides, 360 p.

- **Hamadi, N.K. Chen, X.D. Farid, M.M. & Lu, M.G.Q. (2001)**, Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used types and sawdust, *Chem. Eng. J.* 81, p. 95–105.
- **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*.
- **Hamouche, A. (2013)**, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de Doctorat en Filière de Génie des Procédés Université M'hamed Bougara- Boumerdes Algérie.
- **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.
- **Harrat, N. (2013)**, Elimination de la matière organique naturelle dans une filière conventionnelle de potabilisation d'eaux de surface. Thèse de Doctorat Université de Biskra, Algérie.
- **Hecini, L. (2016)**, Incidence de la coagulation-floculation des eaux sur l'élimination de la matière organique en présence de sels calciques sulfatés et phosphatés. Thèse de Doctorat Université de Biskra, Algérie.
- **Herzing, D. R. Snoeyink, V. L. & Wood, N.F. (1977)**, Activated carbon adsorption of odorous compounds 2- methylisoborneol and geosmin. *Journal of AWWA.* 69, 4, p. 223 – 228.
- **Hinz, M. Stein, A. Neff, R. Weinberg, R. & Uncini, T. (2011)**, Treatment of attention deficit hyperactivity disorder with monoamine amino acid precursors and organic cation transporter assay interpretation. *Neuropsychiatr Dis Treat*, vol. 7, p. 31–38.
- **Ho. Y. S & McKay, G. (1998)**, Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. *Ads. Sci. Technol*; 16 : p. 943-955.
- **Ho, Y.S. & McKay, G. A. (1999)**, kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resour Conserv Recycl*; 25:p.171–193.
- **Ho. Y. S & McKay, G. A. (1999)**, Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. *Ads. Sci Technol*; 16 : p. 943-55.
- **Ho, Y.S. Chiang, T. H. & Hsueh, Y.M. (2005)**, Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Elsivier, Process Biochemistry* 40, p. 119–124.
- **Ho.Y.S. (2006)**, Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials B136*, p. 681–689.
- **Holme, D.J & Peck, H. (1998)**, *Analytical Biochemistry*, 3Ed. edition Longman.

## Références Bibliographiques

---

- **Hureiki, L. Croué, J. P. & Legube, B. (1994)**, Chlorination studies of free and combined amino acids, *Wat. Res*, 28, 12, p. 2521- 2531.
- **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.
- **IBGE : Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement) (2005)**, Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface: cadre général.
- **Jambu, P. (1968)**, Observation sur l'humification en milieu calcique hydromorphe. *Sci. du sol*, 1, p. 66-89.
- **Jauregui-haza, U. J. (2001)**, Aqueous-phase organometallic catalysis: Concepts and applications. Edited by Boy Cornils and Wolfgang A. Herrmann; WILEY-VCH.
- **Julien, F. Gueroux, B. & Mazet, M. (1994)**, Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floes d'hydroxyde métallique préformés, *Water. Res.* 28, 12, p. 2567-2574.
- **Khelili, H. (2010)**, Effets synergiques du sulfate d'aluminium et du charbon actif pour l'élimination de substances acides aromatiques dans des milieux aqueux, Mémoire de Magister, Université de Biskra.
- **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, E. Karanfil, T. Chin Y. and Weber, W.J., (1996)**. Adsorption of natural organic polyelectrolytes by activated carbon: a size-exclusion chromatography study. *Environ Sci Technol* 30.4.
- **Kilduff, E. & Karanfil, T. (2002)**, Trichloroethylene adsorption by activated carbon preloaded with humic substances: effects of solution chemistry, *water research*, volume36, p 1685-1698.
- **Knappe, D.R.U. & Snoeyink, V.L. (1995)**, Predicting the removal of atrazine by powdered and granular activated carbon. Rapport Final pour la Compagnie Générale des Eaux, 229 p.
- **Koussa, M. (2003)**, Effet de l'activation de bentonite sur l'adsorption de substances humiques en milieux de minéralisation variable. Mémoire de Magister en sciences hydrauliques, Université de Biskra, Algérie.
- **Koussa, S. Achour, S. & Seghairi, N. (2004)**, Effet de l'activation chimique de la bentonite sur l'adsorption de substances humiques en eaux de minéralisation variable, *LARHYSS Journal*,

- **Labanowski, J. (2004)**, Matière organique naturelle et anthropique : Vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de Doctorat de l'université de Limoges, France.
- **Lagergren, S. (1898)**, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24 (4): 1±39.
- **Laurette, S. (2004)**, Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs d'O- et Nglycosylation Application à la synthèse d'analogue de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat ; de l'université de Limoge.
- **Lavergne, N. & Isabelle, S. (2004)**, Modélisation et analyse des propriétés mécaniques des protéines- Thèse de doctorat de l'université paris 6, Pierre & Marie Curie, France.
- **Le Cloirec, P. & Guy, M. (1985)**, Une methode d'etude de l'adsorption dans les milieux poreux utilises en traitement et epuration des eaux a method to study the adsorption in porous media used in water and waste water treatment. *Journal of Environmental Technology Letters*, Volume 6, 1985 - Issue 1-11 .
- **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.
- **Lefebvre, E. & Legube, B. (1993)**, Coagulation –floculation par le chlorure ferrique de quelques acides et phénols en solutions aqueuses, *Wat. Res*, 27,3, p. 433-447.
- **Lefebvre, E. & Croué, J.P. (1995)**, Modification de la matière organique lors des traitements conventionnels de potabilisation, *Rev. Sci. Eau.*, 8, 463-479.
- **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, p. 399-424.
- **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.
- **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, p.4592-4604.
- **Li, F. Yuasa, A. Chiharada, H. & Matsui Y. (2003)**, Polydisperse adsorbability composition of several natural and synthetic organic matrices. *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 265. Issue 2, p. 265-275.
- **Mantoura, R.F.C., Dikson, A. & Ritey, J.P. (1978)**, The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 6, p 387-408.

- **Masmoudi, T. (2014)**, 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, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- **Mazet, M. Angbo, L. & Serpaud, B. (1990)**, Adsorption de substances humiques sur floes d'hydroxyde d'aluminium préformés, *Wat. Res.*, 24, 12, 1509-1518.
- **Mazet, M. & Wais Mossa, M.T. (1991)**, Influence des sels minéraux sur l'adsorption des acides humiques sur floes d'hydroxydes de fer préformés. *Journal Environmental Technology*, Vol, 12 N° 8.
- **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, p. 261-271.
- **McCreary, J. J. & Snoeyink, V. L., (1980)**. Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances. *Water Research*. Volume 14. Issue 2, p. 151-160.
- **McLean, A. Rubinsztein, J.S. Robbins, T.W. & Sahakian, B.J. (2004)**, The effects of tyrosine depletion in normal healthy volunteers: implications for unipolar depression. », *Psychopharmacology*, vol. 171, N° p. 286-97
- **Mechrafi, E. (2002)**, Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat. Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat (Maroc).
- **Ming-Liang, Z. & Martin, G. (1993)**, Comparaison of different adsorption kinetic models on granular activated carbon in batch reactor *Water treatment*, 8, p. 403-420.
- **Moreno-Castilla, C. (2004)**, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42, 1, p. 83-94.
- **Murin, C. J & Snoeyink, V. L. (1979)**, Competitive adsorption of 2,4 dichlorophenol and 2, 4, 6 trichlorophenol in the nanomolar to micromolar concentration range. *Environ. Sci. Technol.*, 13, 3, p. 305-311.
- **Newcombe, G. (1999)**, Charge vs. Porosity - Some Influences on the Adsorption of Natural Organic Matter (NOM) by Activated Carbon, *Wat. Sci. and Technol.*, 40, 9, p. 191-198.
- **OMS (2004)**, Directives de qualité pour l'eau de boisson, 3e éd., Organisation mondiale de la santé, Genève, Suisse.
- **OMS. (2006)** : Norme d'eau potable selon l'organisation mondiale de la santé. Organisation mondiale de la santé, Genève, Suisse.

## Références Bibliographiques

---

- **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.
- **Oubagha, N. (2011)**, De contamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques. Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 151 p.
- **Ounoki, S. (2102)**, Evolution d'acides aminés au cours de procédés physico-chimiques. Thèse de Doctorat, Université de Biskra.
- **Ozacar, M. & Sengil, I. A. (2003)** Adsorption of reactive dyes on calcinated alunite from aqueous solution using activated clay. *J. Separ. Sci. Technol.*, 36, p2473 -2488.
- **Paul, E.A. Campbell, C.A. Rennie, A. & McCallum, K.J. (1964)**, Investigations of the dynamics of soil humus utilizing carbon dating techniques. *Gong. Znt. Sci. Sol*, 8, 1964, Bucarest, vol. III, commission II, (1964), pp. 201 -208.
- **Pavlov, B. & Térentiev, A. (1975)**, Chimie organique, Edition Mir 1<sup>er</sup> Rijski péréoulok, 2, Moscou, 278.
- **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.
- **Porschmann, J. Kopinke .F. & Pawliszyn, D. (1997)**, Solid phase micro extraction to study the sorption of organo in compounds onto particulate and dissolved humic organic matter', *Environ. Sci. Technol.* 31, p.3629–3636.
- **Prados, M. & Ciba, N. (1997)**, Formation de sous-produits de l'atrazine dans les étapes d'oxydation et leur possible élimination sur charbon actif, Deuxième Colloque International de Recherche sur les sous-produits de traitement et d'épuration des fluides, Nuisances agricoles : Constat et solutions, Grutée, Rennes (France),19 et 20 mars 1997.
- **Quinlivan, P.A. Li, L. & Knappe, D.R.U. (2005)**, Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter, *Water Research*, 39, pp.1663-1673.
- **Quinones, I. & Guiochon, G. (1996)**, Derivation and application of a Jovanovic Freundlich isotherm model for single-component adsorption on heterogeneous surfaces, *J. Colloid and Interf. Sc.*, 183, 57-67.
- **Rachidi, M. H. (1994)**, Etude de l'adsorption de l'octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA.
- **Randtke, S.J. & Jepsen, C.P. (1982)**, Effect of salts on activated carbon adsorption of fulvic acids. *J. Am. Water Works. Assoc.*, 74, 2, p.84-93.

- **Reddad, Z.C. Gérente, Y. & Andres, P. (2002)**, Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies, *Environ. Sci. Technol.* 36, p. 2067–2073.
- **Reiller, P. Amekraz, B. & Moulin, C. (2006)**, Sorption of aldrich humic acid onto hematite: Insights into fractionation phenomena by electrospray ionization with quadrupole time-of-flight mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 223.
- **Rejesk, F. (2002)**, Analyse des eaux : Aspects réglementaires et techniques, Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, France.
- **Rio, S. Faur-Brasquet, C ; Le Coq, L. & Le Cloirec, P. (2005)**. Structure characterization and adsorption properties of pyrolyzed sewage sludge. *Environmental science & technology* 39: p. 4249-4257.
- **Robert, L. (1989)**, Opérations unitaires, Adsorption. *Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques*, J 2730-2731.
- **Rodier, J. (2009)**, l'analyse de l'eau. 9ème édition, Ed. Dunod. Paris.
- **Roger, G.M. Durand-Vidal, S. Bernard, O. Turq, P. & Perger, T.M. (2008)**, Bester-Rogac, M. Interpretation of conductivity results from 5 to 45° C on three micellar systems below and above the CMC, *J. Phys. Chem. B* 112, 16529.
- **Rook, J.J. (1974)**, Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treat Exam*; 23:234.
- **Samake H. (2002)**, Analyse physico-chimique et bactériologique au L.N.S des eaux de consommation de la ville de Bamako durant la période 2000 et 2001, 77p.
- **Santé canada (2006)**, Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : Document technique - Les trihalométhanes.
- **Schnitzer, M. & Khan, S.U. (1972)**, Humic substances in the environment. M. Dekker, New York, 327 p.
- **Schulten, H.R. & Leinwebe, P. (1996)**, Characterization of humic and soil particles by pyrolysis and computer modeling analytical, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 38, (1996), 1-53.
- **Sciban , M.B. & Klasnja, M.T. (2002)**, The kinetics of chromium (VI) adsorption from water on some natural materials. *APTEFF.* 33, P.101-107.
- **Seghairi, N. Koussa, M. & Achour, S. (2004)**, Effet de l'activation chimique de la bentonite sur l'adsorption de substances humiques en eaux de minéralisation variable. *Larhyss Journal*, 3,91-102.

## Références Bibliographiques

---

- **Seira, J. (2013)**, Rôle de la sorption et de la biodégradation dans l'élimination de micropolluants par des procédés d'épuration biologique : application aux molécules anticancéreuses traitées par bioréacteur à membrane. Thèse de Doctorat Toulouse, France.
- **Semmens, M.J. & Field, T.K. (1980)**, Coagulation: Experiences in organics removal, *J. Am. Water. Wks. ass.* 72, 8, p. 476-483.
- **Slejko, E.L & Dekker, M. (1985)**, Adsorption Technology: a step-by-step approach to process evaluation and application, Ed M.DKKER, New York.
- **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.
- **Summers, R.S. & Roberts, P.V. (1988)**, Activated carbon adsorption of humic substances. II. Size exclusion and electrostatic interactions. *J Colloid Interface Sci* 22, 2.
- **Tardat-Henry, M. & Beaudry, J. (1984)**, *Chimie des eaux*, Ed. Le Griffon d'argile, INC, Québec.
- **Ferreira de Oliveira, T. (2011)**, Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat de l'Université D'Orléans.
- **Thurman, E. M. (1985)**, *Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters-* Ed. by NIJHOFF M., Dr W. JUNK Publishers, DORDRECHT.
- **Van Breemen, A.N.N. Ieuwstad, T.J & Van Der Meent-Olieman, (1979)**, The fate of fulvic acids during water treatment, *Wat. Res.*, 13, 771-780.
- **Voet, D. & Voet, J.G. (2005)**, « Biochimie » 2eme édition. Traduction par G. Rousseau et L. Domenjoud. Bruxelles DeBoeck. pp 65 78.
- **Water watch Australia Steering Committee. (2003)**, *Waterwatch Australia National Technical Manual*, Environment Australia, 156 p. Voir en ligne: [www.waterwatch.org](http://www.waterwatch.org).
- **Weber, J.R & Morris, J.C. (1963)**, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of Sanitary Engineering Division*, 89 (SA2), 31.
- **Weber, J. Voice, T.C & Jodellah, A. (1983)**, Adsorption of humic substances: The effect of heterogeneity and system characteristics. *J. Am. Water Works. Assoc*, 75,12, p.612-619.
- **Wolf, M. Buckau, G. Gekeis, H. Thang, N.M. Hoque, E. Szynczak, W. & Kim, J.I. (2001)**, Aspect of measurement of the hydronamic size and molecular mass distribution of humic and fulvic acids. In Ghabour E.A. Davies G. (Eds.) *Humic substances: Structures, Models and Functions.* Royal Society of Chemistry. UK. 51 -61.

## Références Bibliographiques

---

- **Yaacoubi, A. & Ayele, J. (1999)**, Sorption de l'altrazine et du diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ions calcium et bichromate. Essai de modélisation. Rev. Sci. Eau 12/2, p. 389-406.
- **Yaacoubi, A. Mazet, M. & Dusart, O. (1991)**, Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif. Wat. Res., 25,8, p.929-937.
- **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.
- **Ziati, M. (2012)**, Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement.
- <http://www.chups.jussieu.fr/polys/biochimie/STbioch/POLY.Chp.11.19.htm>  
[http://www.pureprofrance.fr/content/85-correlation .  
conductivitedurete#sthash.PCjnopC7.dpuf](http://www.pureprofrance.fr/content/85-correlation_conductivitedurete#sthash.PCjnopC7.dpuf)
- (<http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out89.pdf>; Cnera-cnrs, 2001).
- ([http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:q\\_XIUCEy2ioJ:www.chups.jussieu.fr/polys/biochimie/STbioch/POLY.Chp.11.9.html+&cd=6&hl=fr&ct=clnk&gl=dz](http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:q_XIUCEy2ioJ:www.chups.jussieu.fr/polys/biochimie/STbioch/POLY.Chp.11.9.html+&cd=6&hl=fr&ct=clnk&gl=dz)).
- (<http://www.allergienet.com/fausses-allergies-alimentaires.htm>)  
([https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide\\_humique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_humique)).
- (<https://fr.wikipedia.org/wiki/Tyrosine>).