

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 والري  
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de

## Doctorat en Sciences en : Hydraulique

Spécialité (Option) : Sciences Hydrauliques

### Effet de la présence des sels métalliques sur l'élimination des composés organiques azotés par des procédés physico-chimiques. Incidence de la minéralisation

Présentée par :

**Fatima Zohra GHECHAM**

Soutenue publiquement le : 30/01/2019

Devant le jury composé de :

Dr. Leila YUCEF	Professeur	Président	Université de Biskra
Dr. Saâdia GUERGAZI	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Dr. Sofiane SAGGAI	Maître de Conférences A	Examineur	Université d' Ouargla
Dr. Fateh SEKIOU	Maître de Conférences A	Examineur	Université d' Oum El Bouaghi

## Remerciements

*Ce travail de recherche a été effectué au laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS), à l'Université Mohamed Khider de Biskra.*

*Cette thèse a été réalisée sous la direction de Mademoiselle **Guergazi Saadia**, Professeur à l'Université de Biskra. Qu'elle veuille accepter l'expression de ma sincère reconnaissance et gratitude pour l'intérêt qu'elle a accordé à mes travaux de recherche et l'entière confiance dont elle a fait preuve à mon égard.*

*Mes remerciements s'adressent également à Madame **Youcef Leila** Professeur à l'université de Biskra, pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury. Je lui exprime toute mes reconnaissances.*

*Je remercie également Monsieur **Saggai Sofiane**, Maître de conférences A à l'université de KasdiMarbah, d'Ouargla d'avoir accepté bien volontiers de juger cette thèse et d'en être examinateur.*

*Je voudrais aussi remercier Monsieur **Sekiou Fateh** Maître de conférences A à l'université de Oum El Bouaghi pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail et pour sa présence en tant qu'examineur.*

*Je voudrais sincèrement exprimer ma gratitude à Madame Professeur **Achour Samia** et Monsieur Professeur **Achour Bachir**, de m'avoir accueilli et permis de mener mes recherches dans le laboratoire (LARHYSS), ainsi que d'assurer la direction scientifique du sujet et l'encouragement le long de ce travail.*

*Mes sincères remerciements vont aux membres de l'équipe Traitement des eaux du laboratoire LARHYSS pour l'aide et l'amitié qu'ils m'ont témoignés, en particulier Madame le Professeur Guergazi Saadia, Youcef Leila, Onouki Samira et Hecini Linda*

*Mes sincères grâces à mon père, Merci d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir toujours poussé en avant.*

## **Résumé :**

Notre travail de recherche consiste à étudier l'élimination de deux composés organiques hétérocycliques par deux méthodes distinctes, l'adsorption sur charbon actif en poudre et en grains et la coagulation floculation au sulfate d'aluminium afin d'optimiser leurs rendements d'élimination dans des milieux de minéralisation variable. Différents paramètres réactionnel ont été étudiés.

Les résultats obtenus ont bien enregistré que le procédé d'adsorption présente de bons rendements d'élimination de la caféine et de l'histidine qui dépassent les 50%, aussi bien sur charbon actif en poudre que celui en grains. Ces rendements sont couronnés d'une part par une prépondérance du charbon actif en poudre et l'eau de Guedila, d'autre part par un temps d'équilibre assez long dépassant les 60 minutes. L'étude de la cinétique a montré que le modèle pseudo-deuxième ordre a bien enregistré que la quantité adsorbée obtenue expérimentalement est en concordance étroite avec celle obtenue théoriquement. De même, la diffusion intra-particulaire a marqué la présence de deux étapes une rapide suivie par une autre lente.

Une très bonne élimination de la caféine et de l'histidine a été observée dans la gamme de pH allant de 2 à 6. La capacité de rétention de l'adsorbant augmente au fur et à mesure avec l'augmentation de la teneur initiale aussi bien pour la caféine que celle de l'histidine que ce soit pour le charbon actif en poudre ou en grains jusqu'à 10 mg/l indiquant une affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbé, puis une diminution plus ou moins importante est établie. Le phénomène d'adsorption est rentable pour des concentrations en adsorbant allant de 0,4 à 1 g que ce soit pour le charbon actif en poudre ou en grains. Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont confirmé que la caféine et l'histidine obéissent à un phénomène d'adsorption.

Dans le même contexte, les résultats obtenus au cours de l'élimination de 10 mg/l de caféine et de l'histidine par coagulation-floculation ont bien montré que les bons rendements sont obtenus en eau de Guedila pour une dose optimale du sulfate d'aluminium de 8 mg/l et 6 mg/l respectivement pour la caféine et l'histidine. Les pH du traitement optimaux sont situés entre 2 et 6, dans cette gamme les espèces hydrolysées prépondérantes de l'aluminium seraient des complexes solubles cationiques qui pourraient conditionner les mécanismes de la coagulation-floculation. L'étude de la variation de la teneur initiale en caféine ou en histidine a abouti à une diminution de l'efficacité du traitement avec l'accroissement de la teneur en caféine ou en histidine. L'utilisation du charbon actif en poudre comme adjuvant améliore les rendements d'élimination de la caféine et de l'histidine aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. L'étude comparative entre le procédé d'adsorption et de la coagulation floculation a bien marqué que la combinaison des deux procédés est plus efficace pour l'élimination de la caféine et de l'histidine. L'utilisation des sels métalliques tels que le fer, le manganèse et le zinc ont marqué une très bonne amélioration pour l'élimination de la caféine et de l'histidine par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains en comparaison avec le procédé de la coagulation floculation.

**Mots-clés:** caféine, histidine, adsorption, coagulation –floculation, sels métalliques, minéralisation

## **Abstract:**

Our research consists in studying the elimination of two heterocyclic organic compounds by two methods of clarification, adsorption on powdered and granular activated carbon and coagulation flocculation with aluminum sulphate in order to optimize their yields in variable mineralization media. Various reactional parameters have been studied.

The obtained results have shown that the adsorption process has good caffeine and histidine removal efficiencies that exceed 50% both on powdered and granular activated carbon. These yields are crowned on the one hand by a preponderance of powdered activated carbon and Guedila water, on the other hand by a fairly long equilibrium time exceeding 60 minutes. The study of the kinetics has shown that the pseudo-second order model has well recorded that the adsorbed quantity obtained experimentally is in close agreement with that obtained theoretically. In the same way, the intra-particle diffusion marked the presence of the two stages, a fast stage followed by another slow one.

A very good elimination of caffeine and histidine has been observed in the pH range of 2 to 6. The retention capacity of the adsorbent increases with the increase of the initial concentration of caffeine and histidine whether for powdered and granular activated carbon up to 10 mg / l indicating a relatively high affinity between the adsorbate and the adsorbent, then a more or less important decrease is established. The adsorption phenomenon is profitable for adsorbent concentrations ranging from 0.4 to 1 g for either powdered or granular activated carbon. The Langmuir and Freundlich models confirmed that caffeine and histidine obey an adsorption phenomenon.

In the same context, the obtained results during the elimination of 10 mg / l of caffeine and histidine by coagulation-flocculation have clearly shown that the good yields are obtained in Guedila water for an optimal dose of aluminum sulphate of 8 mg / l and 6 mg / l respectively for caffeine and histidine. The optimum pH of the treatment is between 2 and 6, in this range the predominant hydrolyzed species of aluminum would be cationic soluble complexes that could condition the mechanisms of coagulation-flocculation.

The study of the variation of the initial caffeine or histidine concentration leads to a decrease in the effectiveness of the treatment with the increase of the caffeine or histidine concentration. The use of powdered activated carbon as an adjuvant improves caffeine and histidine removal efficiencies in both distilled and mineralized waters.

The comparative study between the adsorption process and the coagulation flocculation has shown that the combination of the two processes is more effective for the elimination of caffeine and histidine. The use of metal salts such as iron, manganese and zinc showed a very good improvement for the removal of caffeine and histidine by adsorption on powdered and granular activated carbon in comparison with the process of flocculation coagulation.

**Keywords:** caffeine, histidine, adsorption, coagulation –flocculation, metals salts, mineralization

## ملخص

يهدف عملنا البحثي لدراسة كيفية ازالة مركبين عضويين حلقيين غير متجانسين 'الهستدين والكافيين بطريقتين مختلفتين' آلية الامتزاز على الكربون المنشط المسحوق والحبيبي وآلية التآثر والتكتل بكبريتات الالمنيوم من أجل تحسين مردود الازالة في اوساط معدنية مختلفة وقد تم اختبار عدة عوامل تجريبية. أظهرت النتائج المحصل عليها أن ازالة الكافيين و الهستدين كانت جد معتبرة بواسطة الامتزاز حيث تجاوزت 50 ٪ سواء على الكربون المنشط المسحوق او الحبيبي والمردود الجيد تحصلنا عليه في مياه متوسطة التمدن (قديلة) في مدة توازن تفوق 60 دقيقة لكل من الهستدين والكافيين. كما أوضحت دراسة حركية الامتزاز أن النموذج الثاني من الدرجة الثانية أشار أن الكمية الممتازة التي تم الحصول عليها تجريبياً تتوافق مع الكمية الممتازة النظرية، أما مرحلة الانتشار داخل الحبيبات فقد تمت في مرحلتين مختلفتين 'مرحلة سريعة تتبعها مرحلة بطيئة. وقد لوحظ ازالة جيدة للكافيين والهستدين عندما يتغير الاس الهيدروجيني من 2 إلى 6. وقد تبين أيضاً أن قدرة الالتقاط تزداد مع ازدياد التركيز الابتدائي للكافيين والهستدين سواء كان بمسحوق الكربون المنشط أو الحبيبي حتى 10 مغ/ل مما يدل على وجود تقارب بين الممتز وما يراد امتزاه. وتتجلى فعالية ظاهرة الامتزاز اذا كانت تراكيز الممتز بين 0,4 و 1 غ سواء كان بالكربون المنشط المسحوق أو الحبيبي وأكدت معادلات لانغمر و فراندليش أن الكافيين والحامض الاميني تتلاءم وعملية الامتزاز. أثبتت نتائجنا التجريبية أثناء عملية التآثر والتجميع أن ازالة 10 مغ / ل من الكافيين أو الهستدين مكنت من الحصول على مردود ازالة جيد بتركيز أمثل لكبريتات الالمنيوم يقدر ب 8 مغ / ل و 6 مغ / ل بالنسبة للكافيين والهستدين على الترتيب 'في ماء قديلة. يتراوح الاس الهيدروجيني الأمثل للمعالجة بين 2 و 6. في هذا المجال، أهم أنواع الالمنيوم المميهة تكون على شكل معقدات أيونية موجبة تشترط آليات التآثر والتجميع. كما إن ارتفاع في التركيز الابتدائي للكافيين او الهستدين يؤدي حتمياً الى انخفاض في مردود الإزالة. كما لوحظ أن استعمال الكربون المنشط كمادة مساعدة أدى إلى تحسين مردود ازالة الكافيين والهستدين سواء في الماء المقطر أو الماء المتمدن. ووضحت دراسة المقارنة بين عملية الامتزاز و التآثر أن المزج بين العمليتين أكثر فعالية في ازالة الكافيين والهستدين . وقد اظهر استعمال بعض الأملاح المعدنية مثل الحديد المغنيز و الزنك تحسناً ملحوظاً في ازالة الكافيين والهستدين عن طريق الامتزاز مقارنة مع عملية التآثر.

الكلمات المفتاحية: الكافيين، الهستدين، التمدن، الامتزاز، تآثر

## Sommaire

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	4
<b>Partie I</b>	<b>Etude Bibliographique</b>
<b>Etat de connaissance sur les composés organiques azotés et les sels métalliques dans les eaux naturelles</b>	<b>Chapitre 1</b>
1-1 Introduction.....	5
1.2 Principales fractions des substances organiques .....	6
1.2.1 Substances humiques .....	6
1.2.2 Acides aminés .....	9
1.2.2.1 Définition.....	9
1.2.2.2 Classification des acides aminés selon la polarité de la chaîne latérale R à pH neutre.....	13
1.2.2.3 Propriétés physico chimiques des acides aminés .....	13
A-Solubilité.....	13
B-Propriétés ioniques (ou Propriétés acido basique des acides aminés.....	14
1.2.2.4 Propriétés spectrales et absorption de la lumière.....	15
1.2.2.5 Méthodes d'étude des Acides aminés .....	15
❖ L'histidine.....	15
1.2.3 Bases azotées .....	17
1.2.3.1 bases modifiées dans l'ADN ou l'ARN.....	18
1.2.3.2 Dérivés des bases .....	18
1.2.3.3 Structure des nucléosides et nucléotides.....	19
1.2.3.4 Propriétés physicochimiques des bases puriques et pyrimidiques.....	20
❖ Caféine.....	20
1.3 Sources de pollution et comportements des sels métalliques avec les composés organiques .....	21
1.3.1 Sels métalliques bénéfiques .....	22
1.3.2 Origine et présence dans l'environnement .....	22
1.3.3 Impact des sels métalliques sur l'environnement.....	22
1.3.4 Eléments traces métalliques .....	24
1.3.4.1 Fer .....	24
a-Présence de fer dans l'eau.....	24
b-Prévention du risque lié au fer .....	25
c-Technique d'élimination du fer des eaux de consommation .....	25

1.3.4.2 Manganèse.....	27
a-Présence de Manganèse dans l'eau .....	27
b-Prévention du risque lié au Manganèse.....	28
c-Technique d'élimination du Manganèse des eaux de consommation .....	29
❖ Oxydation chimique par le permanganate de potassium .....	29
❖ Oxydation catalytique sur dioxyde de manganèse naturel .....	30
❖ Démanganisation biologique .....	30
1.3.4.3Zinc.....	31
a-Présence de zinc dans l'eau .....	31
b-Prévention du risque lié au zinc.....	31
c-Technique d'élimination du Zn des eaux de consommation .....	32
❖ Technique d'adsorption.....	32
❖ Autres techniques d'élimination du zinc.....	32
1.4. Conclusion.....	32
Références bibliographiques.....	34

**Partie I Théorie du procédé d'adsorption de la matière organique Chapitre 2**

2.1. Introduction .....	38
2.2. Définition .....	38
2.3. Types d'adsorption.....	40
2.3.1. Adsorption physique.....	40
2.3.2. Adsorption chimique ou chimisorption.....	40
2.4. Cinétique et isothermes d'adsorption.....	41
2.4.1. Cinétique d'adsorption.....	41
2.4.2. Modèles cinétiques d'adsorption.....	42
❖ Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (modèle Lagrangien.....	42
❖ Modèle cinétique du pseudo-second ordre .....	43
❖ Modèle de diffusion intraparticulaire.....	44
2.4.3. Facteurs influençant la cinétique d'adsorption .....	46
2.4.4. Isothermes d'adsorption.....	46
2.4.5. Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption.....	48
❖ Isotherme de Langmuir .....	49
❖ Isotherme de Freundlich.....	50

2.5. Principaux adsorbants mis en œuvre .....	51
2.5.1. Caractère et propriétés d'un adsorbant.....	51
2.5.2. Charbons actifs .....	52
2.5.2.1. Production du charbon actif.....	54
2.5.2.2. Texture du charbon actif .....	55
2.5.2.3. Structure chimique du charbon actif .....	56
2.5.2.4. Caractère acide ou basique d'un charbon actif .....	56
2.6. Domaine d'utilisation du charbon actif .....	57
2.7. Travaux réalisés sur l'élimination des composés organiques.....	58
2.7.1 Composés organiques complexes (Substances Humiques) .....	58
2.7.2 Composées organiques hétérocycliques .....	60
2.8. Conclusion .....	63
Références bibliographiques.....	64

**Théorie du procédé de la coagulation floculation de la matière organique Chapitre 3**

3.1. Introduction .....	71
3.2. Généralités sur la coagulation -floculation .....	71
3.2.1. Définition.....	71
3.2.2. Mécanismes de la coagulation floculation .....	73
3.2.3. Ajout de coagulant .....	74
3.2.4. Etapes de l'agrégation.....	76
3.2.5. Choix du coagulant .....	77
3.2.6. Les coagulants et les flocculant chimiques.....	77
3.2.7. Les coagulants de type sels métalliques.....	77
3.2.8. Mise en œuvre .....	81
3.2.9. Méthode actuellement utilisée sur le procédé de coagulation.....	82
3.2.10. Les travaux réalisés sur l'élimination des composés organiques .....	83
3.2.10.1. Composés organiques complexes (substances humiques).....	83
3.2.10.2 Composées organiques simples.....	86
3.2.10.3 Effet de la minéralisation sur l'élimination des composés organiques par coagulation-floculation.....	88
3.3. Conclusion .....	92
Références bibliographiques.....	93

**Partie II :**

**Partie expérimentale**

<b>Protocole expérimentale</b>	<b>Chapitre 1</b>	
1.1. Introduction.....	97	
1.2. Préparation des réactifs.....	97	
1.2.1 Préparation des solutions de composés organiques.....	97	
1.2.2Préparation des solutions des sels métalliques testés .....	97	
1.2.3Caractéristiques générales des composés organiques azotés testés.....	98	
1.2.3.1 Caféine .....	98	
1.2.3.2 Propriétés physico-chimiques de la caféine.....	98	
1.2.3.3 Histidine .....	99	
1.2.4 Milieux de dilution .....	100	
1.2.5 Chimismes des eaux testées selon le diagramme de Piper .....	101	
1.3Méthodes de dosage.....	102	
1.3.1Dosage de l’histidine et la caféine .....	102	
1.3.2Dosage physico-chimique des eaux utilisées .....	103	
1.4 Essais d’adsorption et de la coagulation-floculation.....	105	
1.4.1 Caractéristiques de l’adsorbant et du coagulant utilisés.....	105	
1.4.2 Description des essais d’adsorption .....	106	
1.4.3 Description des essais de coagulation .....	106	
1.5 Conclusion.....	107	
Références bibliographiques.....	109	

**Adsorption de l’histidine et la caféine**

**Chapitre 2**

2 .1. Introduction.....	110
2.2 Résultats et discussion.....	110
2.2.1. Cinétique des essais d’adsorption de la caféine et de l’histidine dans différents milieux de dilutions.....	110
2.2.2. Etude de la cinétique.....	115
2.2.2.1. Etape dite de « réaction de surface ».....	116
❖ Modèle cinétique du pseudo-premier ordre .....	116

❖ Modèle cinétique du pseudo-second ordre .....	119
2.2.2.2Etape dite de « diffusion intra-particulaire ».....	122
2.2.3. Influence du pH sur l’adsorption de l’histidine et la caféine dans les différents milieux de dilution.....	128
2.2.4. Influence de la variation de la masse du charbon actif sur l’adsorption de l’histidine et la caféine dans les différents milieux de dilution.....	132
2.2.5. Etude des isothermes d’adsorption.....	134
2.2.5.1. Type d’adsorption .....	134
2.2.5.2. Application des modèles de l’isotherme d’adsorption de Langmuir ou de Freundlich.....	138
2.2.6. Influence de la variation de la teneur initiale des composés organiques azotés testés.....	145
2.3. Conclusion.....	148
Références bibliographiques.....	149

**Influence de la coagulation-floculation sur l’élimination des composés organiques azotés dans différents milieux de dilution**

**Chapitre 3**

3.1 Introduction.....	152
3.2 Les conditions d’agitation sur le procédé de la coagulation floculation dans les différents milieux de dilution.....	152
3.2.1 Influence de la vitesse d’agitation lente sur le procédé de la coagulation floculation.....	152
3.2.2 Influence du temps d’agitation lent sur le procédé de la coagulation floculation.....	154
3.3Essai de coagulation floculation de la caféine ou de l’histidine dans les différents milieux de dilution .....	156
3.3.1 Influence de la dose de coagulant.....	156
3.3.2Influence du pH sur l’élimination de la caféine ou de l’histidine par coagulation-floculation.....	162
3.3.3Influence de la concentration initiale de la caféine ou de l’histidine .....	165
3.3.4Influence de la variation du CAP sur l’élimination de l’histidine ou la caféine par coagulation floculation en eau minéralisés.....	168
3.4 Comparaison entre l’élimination de la caféine et de l’histidine par adsorption et	170

par coagulation floculation.....	
3.5. Conclusion.....	174
Références bibliographiques.....	176

<b>Effet des sels métalliques sur l'élimination de la caféine et de l'histidine par adsorption et coagulation floculation</b>	<b>Chapitre 4</b>
4.1. Introduction.....	178
4.2. Effet des sels métalliques sur l'élimination de la caféine et de l'histidine par adsorption sur charbon actif.....	178
4.2.1. Effet de la variation des sels métalliques (fer, manganèse et zinc) sur l'élimination de la caféine par adsorption sur charbon actif dans différents milieux de dilution.....	178
4.2.2. Effet du pH de traitement sur l'élimination de l'histidine et la caféine en présence des sels métalliques sur charbon actif.....	185
4.2.3. Effet de la variation du charbon actif sur le rendement d'élimination de l'histidine et la caféine en présence des sels métalliques.....	188
4.3 Effet des sels métalliques sur l'élimination de la caféine et de l'histidine par coagulation-floculation.....	192
4.3.1. Effet de la variation des sels métalliques (fer, manganèse et zinc) sur l'élimination de la caféine par coagulation floculation dans différents milieux de dilution.....	192
4.3.2 Effet de la variation du charbon actif en poudre sur l'élimination de la caféine ou de l'histidine par coagulation floculation en présence des sels métalliques dans les différents milieux de dilution.....	202
4.3.3 Effet de la variation du pH sur l'élimination de la caféine ou de l'histidine par coagulation floculation en présence des sels métalliques dans les différents milieux de dilution.....	207
4.4 Conclusion.....	210
Références bibliographiques.....	211
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>214</b>

## *Liste des figures*

### *Partie I: Partie Bibliographique*

#### *Etat de connaissance sur les composés organiques azotés et les sels métalliques dans les eaux naturelles* **Chapitre 1**

<b>Figure1</b> : Structure tridimensionnelle des substances humiques	7
<b>Figure2</b> : Schéma possible de la structure des substances humiques biomimétiques	8
<b>Figure3</b> : Motif structural commun des acides aminés	10
<b>Figure4</b> : Effet du pH sur l'évolution des charges d'un acide aminé	14
<b>Figure5</b> : Comportement de l'histidine dans le microenvironnement	16
<b>Figure 6</b> : les bases puriques et pyrimidiques	17
<b>Figure7</b> : formation de l'acide urique	18
<b>Figure 8</b> : les produits de métabolismes des alcaloïdes végétaux	19
<b>Figure9</b> : Formule chimique du nucléoside	19
<b>Figure10</b> : Nucléotide = nucléoside + acide(s) phosphorique(s)	20
<b>Figure11</b> : la formule chimique de la caféine	21
<b>Figure 12</b> : Phénomènes de complexations des métaux dans l'eau	24
<b>Figure13</b> : Diagramme E-pH, du système Eau-Manganèse à 25°C	28

#### *Théorie du procédé d'adsorption des composés organiques* **Chapitre 2**

<b>Figure14</b> : Diagramme énergétique de l'adsorption	40
<b>Figure 15</b> : Les étapes d'adsorption liquide /solide	42
<b>Figure 16</b> Les principaux types d'isothermes d'adsorption après	47
<b>Figure17</b> : Structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure	55
<b>Figure 18</b> :Groupes de surface du charbon actif	56

#### *Théorie du Procédé de la coagulation floculation sur l'élimination des composés organiques* **Chapitre 3**

<b>Figure 19</b> : Processus de coagulation, floculation et de sédimentation	72
<b>Figure 20</b> :Coagulation –Floculation	73
<b>Figure21</b> : Energie d'interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la distance depuis la surface de la particule	74
<b>Figure 22</b> : Représentation de la forme colloïde d'une particule	76

<b>Figure 23:</b> Adsorption et pontage à l'aide de polymères	77		
<b>Figure 24 :</b> Concentration des espèces monomères issues de l'hydrolyse de Al(III)	79		
<b>Partie II :</b>			
<b>Partie expérimentale</b>			
<b>Protocole expérimentale</b>		<b>Chapitre 1</b>	
<b>Figure 25:</b> Faciès chimiques des eaux testés selon le diagramme de Piper	101		
<b>Figure 26 :</b> Courbe d'étalonnage de la caféine en eau distillée.	102		
<b>Figure 27:</b> Courbe d'étalonnage de l'histidine en eau distillée.	103		
<b>Figure 28:</b> Courbe d'étalonnage du sodium	104		
<b>Figure 29:</b> Courbe d'étalonnage de potassium	105		
<b>Adsorption de l'histidine et la caféine</b>		<b>Chapitre 2</b>	
<b>Figure 30 :</b> Evolution des rendements en fonctions de la variation du temps d'agitation sur charbons actifs pour la caféine dans les différents milieux de dilution ([Caf] = 10mg/l, [CAP] = [CAG] = 1g).	111		
<b>Figure 31:</b> Evolution des rendements en fonctions de la variation du temps d'agitation sur charbons actifs pour l'histidine dans les différents milieux de dilution	112		
<b>Figure 32 :</b> Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilutions testés	117		
<b>Figure 33 :</b> Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilutions testés	118		
<b>Figure 34:</b> Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilutions testés	120		
<b>Figure 35 :</b> Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilutions testés.	121		
<b>Figure 36:</b> Modèle de la diffusion intra-particule de l'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains .	123		
<b>Figure 37:</b> Modèle de la diffusion intra-particule de l'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains.	124		
<b>Figure 38 :</b> Présentation du modèle de <b>la diffusion intra-particulaire</b> de l'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains en eau distillée	125		
<b>Figure 39:</b> Présentation du modèle de <b>la diffusion intra-particulaire</b> de l'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains en eau de robinet.	125		
			<b>Figure 40:</b> Présentation du modèle de <b>la diffusion intra-particulaire</b> de l'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains en eau de Guedila
			125
			<b>Figure 41:</b> Présentation du modèle de <b>la diffusion intra-particulaire</b> de l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains en eau distillée
			126
			<b>Figure 42:</b> Présentation du modèle de <b>la diffusion intra-particulaire</b> de l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains en eau de Guedila.
			126
			<b>Figure 43:</b> Présentation du modèle de <b>la diffusion intra-particulaire</b> de l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains en eau de robinet
			126
			<b>Figure 44:</b> Influence du pH sur l'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre dans les différents milieux de dilution
			129
			<b>Figure 45 :</b> Influence du pH sur l'adsorption de la caféine sur charbon actif en grain dans les différents milieux de dilution.
			129
			<b>Figure 46:</b> Influence du pH sur l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre dans les différents milieux de dilution
			129
			<b>Figure 47:</b> Influence du pH sur l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en grain dans les différents milieux de dilution
			130
			<b>Figure 48:</b> Influence de la Variation de la masse du charbon actif en poudre (CAP) dans les différents milieux de dilutions sur l'élimination de l'histidine [His]=10mg/l, pH non ajusté
			132
			<b>Figure 49:</b> Influence de la Variation de la masse du charbon actif en grain dans les différents milieux de dilutions sur l'élimination de l'histidine.
			132
			<b>Figure 50:</b> Influence de la Variation de la masse du charbon actif en poudre (CAP) dans les différents milieux de dilutions sur l'élimination de la caféine
			132
			<b>Figure 51:</b> Influence de la Variation de la masse du charbon actif en grain (CAG) dans les différents milieux de dilutions sur l'élimination de la caféine.
			133
			<b>Figure 52:</b> Type d'isotherme expérimentale d'adsorption de la caféine sur le CAP et le CAG, dans les différents milieux de dilution
			135
			<b>Figure 53:</b> Type d'isotherme expérimentale d'adsorption de l'histidine sur le CAP et le CAG, dans les différents milieux de dilution
			136
			<b>Figure 54 :</b> Isothermes d'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre par le modèle de Freundlich et de Langmuir dans différents milieux de dilution
			139
			<b>Figure 55 :</b> Isothermes d'adsorption de la caféine sur charbon actif en grains par le modèle de Freundlich et de Langmuir dans différents milieux de dilution
			140

<b>Figure 56</b> : Isothermes d'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre par le modèle de Freundlich et de Langmuir dans différents milieux de dilution	141
<b>Figure 57</b> : Isothermes d'adsorption de l'histidine sur charbon actif en grains par le modèle de Freundlich et de Langmuir dans différents milieux de dilution	142
<b>Figure58</b> :Influence de la Variation de la teneur initiale en caféine dans les différents milieux de dilution ; pH non ajusté, charbon actif en poudre=1g	145
<b>Figure59</b> :Influence de la Variation de la teneur initiale en caféine dans les différents milieux de dilution, pH non ajusté, charbon actif en grains =1g.	145
<b>Figure60</b> :Influence de la Variation de la teneur initiale en histidine dans les différents milieux de dilution, pH non ajusté, charbon actif en poudre=1g.	146
<b>Figure61</b> :Influence de la Variation de la teneur initiale en histidine dans les différents milieux de dilution, pH non ajusté, charbon actif en grain =1g	146
<i>Influence de la coagulation-floculation sur l'élimination des composés organiques azotés dans différentes milieux de dilution</i>	<i>Chapitre 3</i>
<b>Figure 62</b> : Influence de la vitesse lente sur le rendement d'élimination de la caféine.	153
<b>Figure63</b> : Influence de la vitesse lente sur le rendement d'élimination de l'histidine.	153
<b>Figure64</b> : Influence du temps d'agitation sur le rendement d'élimination de la caféine par coagulation-floculation.	154
<b>Figure65</b> :Influence du temps d'agitation sur les rendements d'élimination de l'histidine	154
<b>Figure66</b> : Evolution du pourcentage d'élimination de la caféine (Co=10mg/l) en fonction de la variation de la dose du coagulant dans les différents milieux dedilution	157
<b>Figure67</b> :Evolution du pourcentage d'élimination de l'histidine (Co=10mg/l) en fonction de la variation de la dose du coagulant dans les différents milieux de dilution	157
<b>Figure 68</b> :Evolution du pH en fonction de la variation du sulfate d'aluminium (SA) (cas de la caféine).	160
<b>Figure 69</b> : Evolution de l'alcalinité complète (TAC) en fonction de la variation du sulfate d'aluminium (SA) (cas de la caféine).	160
<b>Figure 70</b> : Evolution du pH en fonction de la variation du sulfate d'aluminium (SA) (cas de l'histidine).	161
<b>Figure 71</b> :Evolution de l'alcalinité complète (TAC) en fonction de la variation du sulfate d'aluminium (SA) (cas de l'histidine).	161
<b>Figure 72</b> : Evolution des rendements d'élimination de la caféine en fonction de la variation du pH. ([Caf]=10 mg/l, [SA E distillée= 40 mg/l], [SA E Robinet= 6 mg/l], [SA	163

E Guedila= 8mg/l))

<b>Figure 73</b> : Evolution des rendements d'élimination de l'histidine en fonction de la variation du pH	163
<b>Figure 74</b> :Digramme de solubilité du sulfate d'aluminium en fonction du pH	164
<b>Figure 75</b> : Evolution de l'alcalinité totale (TAC) des eaux minéralisées dopées par la caféine et del'histidine en fonction de la variation du pH.	165
<b>Figure76</b> : Influence de la teneurinitiale de la caféine sur le rendement d'élimination par coagulation floculation, dose optimale du coagulant respectivement est de 40 mg/l,6mg/l ,8mg/l en eau distillé, eau de robinet, eau de Guedila.	166
<b>Figure 77</b> :Influence de la concentration initiale del'histidine sur le rendement d'élimination par coagulation floculation (dose optimal du coagulant respectivement,2mg/l ,8mg/l ,6mg/l pour l'histidine en eau distillé, eau de robinet, eau de Guedila).	166
<b>Figure 78</b> : Evolution du pH final en fonction de la variation de la teneur initiale en Caféine et Histidine	167
<b>Figure 79</b> :Evolution des rendements d'élimination de la caféine en fonction de la dose du CAP à l'étape de la coagulation-floculation dans les différents milieux de dilutions testés[Caf]=10 mg/l	168
<b>Figure 80</b> : Evolution des rendements d'élimination de l'histidine en fonction de la dose du CAP à l'étape de la coagulation-floculation dans les différents milieux de dilutions testés, [His]=10 mg/l	168
<b>Figure 81</b> : Rendement optima d'élimination de 10 mg/l de caféine par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains et par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium	171
<b>Figure 82</b> : Rendement optima d'élimination de 10 mg/l de l'histidine par adsorption charbon actif en poudre et en grains et par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium	171
<b>Figure 83</b> : Rendement optima d'élimination de 10 mg/l de l'histidine par adsorption charbon actif en poudre et en grains, par coagulation-floculation au sulfated'aluminium et la combinaison coagulation-floculation/adsorption	172
<b>Figure 84</b> : Rendement optima d'élimination de 10 mg/l de la caféine par adsorption charbon actif en poudre et en grains, par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium et la combinaison coagulation-floculation/adsorption	172



<b>Figure 85</b> Suivie de la concentration résiduelle de 10 mg/l en histidine après adsorption sur charbon actif en poudre et en grains, par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium après combinaison coagulation-floculation/adsorption	173
<b>Figure 86:</b> Suivie de la concentration résiduelle de 10 mg/l en histidine après adsorption sur charbon actif en poudre et en grains, par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium après combinaison coagulation-floculation/adsorption	173
<b>Effet des sels métalliques sur l'élimination de la caféine et de l'histidine par adsorption et coagulation floculation</b>	<b>Chapitre 4</b>
<b>Figure 87</b> :Effet de la variation de la concentration en sels métalliques sur l'élimination de la caféine sur charbon actif en poudre et en grain dans l'eau distillée	179
<b>Figure 88</b> : Effet de la variation de la concentration en sels métalliques sur l'élimination de la caféine sur charbon actif en poudre et en grain dans l'eau de robinet	179
<b>Figure 89</b> :Effet de la variation de la concentration en sels métalliques sur l'élimination de la caféine sur charbon actif en poudre et en grain dans l'eau de Guedila	180
<b>Figure 90</b> : Effet de la variation de la concentration en sels métalliques sur l'élimination de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grain dans l'eau distillée	180
<b>Figure 91</b> :Effet de la variation de la concentration en sels métalliques sur l'élimination de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grain dans l'eau de robinet	180
<b>Figure 92</b> : Effet de la variation de la concentration en sels métalliques sur l'élimination de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grain dans l'eau de Guedila	181
<b>Figure 93:</b> Variation du Manganèse résiduel après adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains.	182
<b>Figure 94:</b> Variation du zinc résiduel après adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains.	182
<b>Figure 95:</b> Variation du fer résiduel après adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains.	183
<b>Figure 96:</b> Variation du Manganèse résiduel après adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains.	183
<b>Figure 97:</b> Variation du zinc résiduel après adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains.	183
<b>Figure 98:</b> Variation du fer résiduel après adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains.	184
<b>Figure 99:</b> Effet de la variation du pH sur l'élimination de l'histidinepar adsorption	185

surcharbon actif en poudre et en grainsen présence du manganèsedans différents milieux de dilution.	
<b>Figure 100:</b> Effet de la variation du pH sur l'élimination de l'histidinepar adsorption surcharbon actif en poudre et en grains en présence du zinc dans différents milieux de dilution.	185
<b>Figure 101:</b> Effet de la variation du pH sur l'élimination de l'histidinepar adsorption surcharbon actif en poudre et en grains en présence du fer dans différents milieux de dilution.	186
<b>Figure 102:</b> Effet de la variation du pH sur l'élimination de la caféine par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains en présence du manganèse dans différents milieux de dilution.	186
<b>Figure 103:</b> Effet de la variation du pH sur l'élimination de la caféine par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains en présence du Zinc dans différents milieux de dilution.	186
<b>Figure 104:</b> Effet de la variation du pH sur l'élimination de la caféine par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains en présence du fer dans différents milieux de dilution.	187
<b>Figure 105:</b> Effet de la variation du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination de l'histidine en présence des sels métalliquesen eau distillée.	189
<b>Figure 106:</b> Effet de la variation du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination de l'histidine en présence des sels métalliquesen eau de robinet.	189
<b>Figure 107:</b> Effet de la variation du charbon actif en poudre et en grains sur L'élimination de l'histidine en présence des sels métalliquesen eau de Guedila,	189
<b>Figure 108:</b> Effet de la variation du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination de la caféine en présence des sels métalliques en eau distillée,	190
<b>Figure 109:</b> Effet de la variation du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination de la caféine en présence des sels métalliquesen eau de robinet,	190
<b>Figure 110:</b> Effet de la variation du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination de la caféine en présence des sels métalliquesen eau de Guedila.	190
<b>Figure111</b> : Effet de la variation des sels métalliques ( $Fe^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Zn^{2+}$ ) sur l'élimination de la caféine dans l'eau distillé.	192
<b>Figure112:</b> Effet de la variation des sels métalliques ( $Fe^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Zn^{2+}$ ) sur l'élimination de la caféine dans l'eau de robinet.	193
<b>Figure113:</b> Effet de la variation des sels métalliques ( $Fe^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Zn^{2+}$ ) sur l'élimination de	193

la caféine dans l'eau de Guedila .

**Figure114:** Effet de la variation des sels métalliques ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) sur l'élimination de l'histidine dans l'eau distillée. 193

**Figure115:** Effet de la variation des sels métalliques ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) sur l'élimination de l'histidine dans l'eau de robinet 194

**Figure116:** Effet de la variation des sels métalliques ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) sur l'élimination de l'histidine dans l'eau de Guedila. 194

**Figure 117:** Effet de la variation des sels métalliques sur le pH, en présence de la caféine dans l'eau distillée 197

**Figure 118:** Effet de la variation des sels métalliques sur le pH, TAC en présence de la caféine dans l'eau de robinet 197

**Figure 119 :** Effet de la variation des sels métalliques sur le pH, TAC en présence de la caféine dans l'eau de Guedila 197

**Figure 120 :** Effet de la variation des sels métalliques sur le pH final en présence de l'histidine dans l'eau distillée 198

**Figure 121 :** Effet de la variation des sels métalliques sur le pH, TAC en présence de l'histidine dans l'eau de robinet 198

**Figure 122 :** Effet de la variation des sels métalliques sur le pH, TAC en présence de l'histidine dans l'eau de Guedila 198

**Figure 123:** Concentration des teneurs résiduels du Manganèse dans les différents milieux de dilution en présence de la caféine après coagulation-floculation 199

**Figure 124:** Concentration des teneurs résiduels du Zinc dans les différents milieux de dilution en présence de la caféine après coagulation-floculation 199

**Figure 125:** Concentration des teneurs résiduels du Fer dans les différents milieux de dilution en présence de la caféine après coagulation-floculation 200

**Figure 126:** Concentration des teneurs résiduels du Zinc dans les différents milieux de dilution en présence de l'histidine après coagulation-floculation 200

**Figure 127:** Influence de la coagulation floculation de l'histidine sur les teneurs résiduels du Mn dans les différents milieux de dilution en présence de l'histidine après coagulation-floculation. 200

**Figure 128:** Influence de la coagulation floculation de l'histidine sur les teneurs résiduels du Fer dans les différents milieux de dilution en présence de l'histidine après coagulation-floculation. 201

**Figure 129:** Effet de la variation CAP sur l'élimination de la caféine par coagulation floculation en présence du manganèse dans les différents milieux de dilution 203

**Figure 130:** Effet de la variation CAP sur l'élimination de la caféine par coagulation floculation en présence du zinc dans les différents milieux de dilution 203

**Figure 131:** Effet de la variation CAP sur l'élimination de la caféine par coagulation floculation en présence du fer dans les différents milieux de dilution 203

**Figure 132:** Effet de la variation CAP sur l'élimination de l'histidine par coagulation floculation en présence du manganèse dans les différents milieux de dilution 204

**Figure 133:** Effet de la variation CAP sur l'élimination de l'histidine par coagulation floculation en présence du zinc dans les différents milieux de dilution 204

**Figure 134:** Effet de la variation CAP sur l'élimination de l'histidine par coagulation floculation en présence du fer dans les différents milieux de dilution 204

**Figure135 :** Effet de la variation du pH sur l'élimination de la caféine par coagulation floculation en présence de 4 mg/l de manganèse dans différents milieux de dilution 207

**Figure 136 :** Effet de la variation du pH sur l'élimination de la caféine par coagulation floculation en présence de 4 mg/l de fer dans différents milieux de dilution 208

**Figure 137 :** Effet de la variation du pH sur l'élimination de la caféine par coagulation floculation en présence de 4 mg/l du zinc dans différents milieux de dilution 208

**Figure 138:** Effet de la variation du pH sur l'élimination de l'histidine par coagulation floculation en présence de 1mg/l de Manganèse dans différents milieux de dilution. 208

**Figure 139 :** Effet de la variation du pH sur l'élimination de l'histidine par coagulation floculation en présence de 1mg/l de fer dans différents milieux de dilution. 209

**Figure 140:** Effet de la variation du pH sur l'élimination de l'histidine par coagulation floculation en présence de 1mg/l de zinc dans différents milieux de dilution. 209

## Listes des tableaux

### Partie I:Partie bibliographique

#### *Etat de connaissance sur les composés organiques azotés et les sels métalliques dans les eaux naturelles* *Chapitre1*

**Tableau1** : les différents acides aminés suivant leur forme structurale 10

#### *Théorie du procédé d'adsorption de la matière organique* *Chapitre 2*

**Tableau2**:Distinction entre l'adsorption physique et chimique 40

**Tableau3** : Signification du facteur de séparation RL 50

**Tableau4**: Principales caractéristiques des adsorbants 52

**Tableau 5** : Rendements d'élimination de la tyrosine dans différents milieux de dilution 61

#### *Procédé de la coagulation floculation sur l'élimination des composés organiques* *Chapitre 3*

**Tableau 6** : Temps de liaison de plusieurs particules selon le diamètre 72

**Tableau7**: Tableau récapitulatif des avantages et les inconvénients des coagulants les plus utilisés 80

**Tableau 8** : récapitulation de la Stœchiométrie d'élimination de substances humiques (SH) par coagulation- floculation. 84

### Partie II : *Partie expérimentale*

#### *Protocole expérimentale* *Chapitre1*

**Tableau 9**: Quelques propriétés chimiques et physiques de la caféine 99

**Tableau 10** : Quelques propriétés chimiques et physiques de l'histidine 99

**Tableau 11** Caractéristiques physico-chimiques des eaux testées 100

**Tableau 12** : Résultat de l'étalonnage de la caféine en eau distillé 102

**Tableau 13** : Résultat de l'étalonnage de l'histidine en eau distillé 102

**Tableau 14** : Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du sodium 104

**Tableau 15**: Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du Potassium 104

**Tableau 16** : Caractéristiques du charbon actif en grains et en poudre 105

**Tableau17** : les conditions opératoires 107

#### *Adsorption de l'histidine et la caféine dans différents milieux de dilutions* *Chapitre 2*

**Tableau 18**: Rendements maxima d'élimination, de la caféine et de l'histidine et le temps d'équilibre sur charbon actif en poudre et Charbon actif en grain dans les différents milieux de dilution. 113

**Tableau 19**:Rendements maxima d'élimination, de la caféine et de l'histidine et le temps d'équilibre sur charbon actif en poudre et Charbon actif en grain dans les différents milieux de dilution. 113

**Tableau 20**:Les constantes de la cinétique selon le pseudo-premier ordre de la caféine et de l'histidine dans les différents milieux de dilutions testés. 119

**Tableau 21**:Les constantes de la cinétique selon le pseudo-second ordre de la caféine et de l'histidine dans les différents milieux de dilutions testés. 122

**Tableau 22**:Paramètres du modèle de la diffusion intra-particule de l'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilution testés 127

**Tableau 23**:Paramètres du modèle de la diffusion intra-particule de l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilution testés 128

**Tableau 24** : Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains et dans les différents milieux de dilution 143

**Tableau 25**:Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains et dans les différents milieux de dilution 143

#### *Effet des sels métalliques sur l'élimination de la caféine et l'histidine par adsorption et coagulation floculation* *Chapitre 4*

**Tableau 26** : Temps d'équilibre de l'histidine et la caféine dans les différents milieux de dilution après adsorption sur charbon actif en poudre et en grains. 179

## Introduction générale

L'eau est une ressource naturelle précieuse et essentielle pour de multiples usages. Son utilisation des fins alimentaires ou d'hygiène nécessite une excellente qualité physico-chimique et microbiologique. Un l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agroindustrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau (*Cazenave et Nerem, 2002*).

En Algérie, l'eau constitue une denrée de plus en plus rare, vulnérable et difficilement renouvelable de ce fait, la prise de conscience impose de la gérer d'une manière rationnelle et de se préoccuper des effets de la qualité des eaux sur les écosystèmes naturels mais surtout sur la santé publique. Il importe donc que les ressources en eau, déjà réduites, soit efficacement protégées contre toute nuisance et qu'elles soient traitées afin de produire une eau dont la qualité satisfait aux normes biologiques et physicochimiques de potabilité (*Achour et al, 2002*).

Dans ce contexte, la pollution des eaux par les matières organiques est de plus un problème mondial dont l'aspect crucial pour l'avenir, et les incidences actuelles sur les populations, sont évidemment différentes selon le niveau de développement des pays et la disponibilité de la ressource eau. La prévention de la pollution repose sur les 3 aspects suivants :

- L'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes,
- L'aspect sanitaire comporte en particulier le contrôle technique des installations,
- L'aspect scientifique et technologique qui correspond à l'amélioration des procédés de dépollution

Parmi les composés organiques des eaux naturelles on trouve, les acides aminés ainsi que les bases azotées qui sont des monomères organiques azotés qui peuvent être présents aussi bien dans les eaux naturelles que dans les eaux résiduaires sous forme libre ou combiné dans la structure des substances humiques. Ils sont généralement d'une part responsable d'un certain nombre de problèmes, coloration et odeur, et d'autre part, ils sont quelquefois toxiques pour l'être humain et l'environnement (*Yaacoubi et Ayele, 1998*).

L'intérêt doit être porté au problème de la matière organique contenue dans ces eaux, plus précisément l'histidine et la caféine. C'est deux composés organiques hétérocycliques

renfermant au moins un groupe d'amines (NH<sub>2</sub>), un groupe carboxylique (COOH) et un groupe (CO) ainsi que, un groupement hétérocyclique azoté. Bien que, la plupart de ces composés soient présents à de faible concentration, beaucoup d'entre eux soulèvent de considérables préoccupations écotoxicologiques, en particulier lorsqu'ils sont présents en tant que composants de mélanges complexes (Masmoudi, 2014).

Cependant, les éléments polluants de natures métalliques telles que le fer, le Zinc, et le Manganèse...etc, présents à l'état de trace sont essentiels pour les organismes vivants. Mais, à haute concentration peut générer des colorations ainsi que des goûts et odeurs déplaisantes, alors ils constituent une source de dégradation de l'eau à cause de leur biodégradabilité et de leur haute réactivité (Djebar, 2014).

Il importe donc que les ressources en eau, déjà réduites soient efficacement protégées et traitées afin de produire une eau dont la qualité satisfait à des normes biologiques et physico-chimiques.

Pour réduire l'impact de cette pollution plusieurs techniques récentes ont été abordées :

La coagulation-floculation, l'électrocoagulation, l'échange d'ions, l'adsorption sur différents matériaux, la précipitation, ainsi que les procédés membranaires et l'électrolyse qui ont été développés au cours de la dépollution de la matière organique et la réduction des sels métalliques (Degremont 2005 ; Labanowski, et al., 2006 ; Dhang 2007 ; Zongo 2009).

Dans cet intérêt notre étude consiste à observer l'incidence de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ainsi que l'adsorption par le charbon actif de l'histidine et de la caféine en solution synthétiques d'eau distillée et en eaux minéralisées (eau de robinet, eau minéralisée, eau de source) ainsi qu'en présence des sels métalliques testés (fer, Zinc, Manganèse).

Pour atteindre ces objectifs, une démarche a été réalisée dans la rédaction de la présente thèse. La première partie concerne une synthèse bibliographique qui montre la caractérisation de la matière organique aquatique en spécifiant les composés hétérocycliques étudiés, l'histidine et la caféine et les principaux problèmes qui peuvent dériver de ce type de pollution. Avec un rappel général sur les procédés de coagulation-floculation et de l'adsorption et leur impact sur la matière organique. Sans oublier l'effet combiné de ces deux procédés sur l'élimination de la charge organique. Cette partie est enrichie par quelques travaux réalisés.

Dans cette même partie on présente une synthèse bibliographique sur les sels métalliques testés ainsi que ces principaux problèmes causés.

La deuxième partie, on réalise les essais d'adsorption de l'histidine et la caféine sur le CAP et CAG pour observer le pouvoir adsorbant de chacun sur son rendement

d'élimination sur des solutions synthétiques préparées en eau distillée puis en eau minéralisée (eau de robinet, eau de source).

Différents paramètres réactionnels seront étudiés afin d'optimiser l'élimination de l'histidine ou bien la caféine par utilisation du charbon actif en grains (CAG) ou en poudre (CAP). Les paramètres réactionnels qui seront vérifiés sont la cinétique de rétention des composés organiques par l'adsorbant, le pH de traitement et l'effet de la dose de l'adsorbant.

La deuxième partie contient une description des essais de floculation de la caféine et de l'histidine en présence du coagulant, tout en décrivant les principaux appareillages dans ce processus de traitement (l'essai de jar test). Dans cette partie, nous allons présenter les résultats relatifs aux essais de floculation des composés organiques en milieu de minéralisation variable. Cette première étape expérimentale permet d'étudier les conditions optimales de l'utilisation du sulfate d'aluminium comme coagulant (dose optimale du coagulant, la variation du pH, la variation de la concentration du composé organique ainsi que la variation du CAP). Les résultats obtenus serviront de référence pour d'autres essais secondaires expérimentaux de notre étude.

La troisième partie consiste à l'élimination de ces deux composés par coagulation-floculation ou par adsorption sur CAP ou CAG en présence individuelle des sels métalliques testés (fer, Zinc, Manganèse) dans des solutions synthétiques en eau distillée puis en eaux minéralisées pour pouvoir enregistrer l'effet de la minéralisation.

Enfin, une conclusion est donnée pour résumer le travail réalisé.

**Partie I : Partie Bibliographique**

**Chapitre 1 :**

**Etat de connaissance sur les composés  
organiques azotés et les sels métalliques  
dans les eaux naturelles**

### 1.1.Introduction

La pollution des eaux par des molécules organiques azotées est faible en termes de concentration mais constante ou plutôt même variable, ce qui lui confère une pseudo-persistance dans le milieu aquatique. Les effets peuvent être de deux ordres : démontrés sur des espèces animales et végétales de ce milieu, tout à fait hypothétiques sur l'homme (*Memotec, 2006*).

L'ion ammonium,  $\text{NH}_4^+$ , est la forme réduite de l'azote. Il provient principalement de la décomposition des protéines naturelles contenues dans le phytoplancton et les micro-organismes. Il peut être aussi issu de l'apport d'effluents urbains épurés, de rejets industriels ou agricoles (*Memotec, 2006*). Les produits les plus communément détectés sont notamment les antalgiques, la caféine, les antibiotiques, les médicaments contre le cholestérol et les antidépresseurs les acides aminés.

La dégradation biologique des êtres vivants (des animaux, virus, bactéries, champignons...), résulte aussi des acides nucléiques (ADN et ARN) composés essentiellement par des bases azotées puriques et pyrimidiques, dans le milieu naturel. Ainsi, les acides aminés constituent également une source potentielle importante d'azote et de carbone dans le processus de la croissance bactérienne dans les réseaux de distribution (*Merlet, 1986 ; Agbekodo, 1994*).

Tous ses fractions organiques sont basées sur une architecture de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de soufre et de phosphore issus essentiellement de résidus végétaux et animaux et de l'activité métabolique des microorganismes.

Parallèlement à la matière organique, on retrouve dans les eaux naturelles une matrice plus ou moins complexe des éléments minéraux tels que le calcium, magnésium, ... et des sels métalliques à savoir le fer, manganèse, ... ayant un effet bénéfique et/ou néfaste vis-à-vis de la santé humaine

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter des données de base sur les composés organiques azotés contenus dans les eaux naturelles et les sels métalliques. Nous intéressons à deux catégories de composés organiques azotés : les substances humiques en tant que composés complexes et macromolécule et à deux composés organiques azotés un acide aminé d'un caractère basique, l'histidine et d'une base azotée, la caféine qui est d'origine naturelle ou commerciale. Tandis que, pour les sels métalliques on s'intéresse au fer, manganèse et le zinc.

### 1.2 Principales fractions des substances organiques

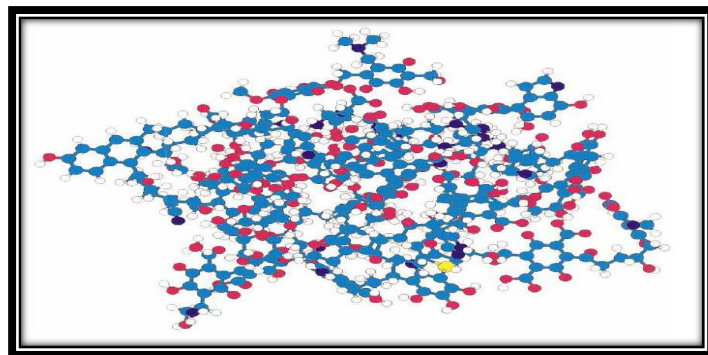
#### 1.2.1 Substances humiques

L'environnement aquatique est l'ultime récepteur pour la majorité des composés chimiques émis par des événements naturels ou des activités anthropogéniques et ce, malgré les efforts d'épuration effectués à l'aide d'ouvrages de traitement des eaux.

Les substances humiques résultent de la matière organique faiblement biodégradable qui subit une lente métabolisation pour la conduire à la formation de molécules complexes (SH) représentant alors une part importante de la DCO du lixiviat (*Christensen et al., 2001*).

Ils représentent la partie remarquable de la charge organique des eaux naturelles, soit 40 à 60% parfois 90%, dans certaines eaux très colorées (*Thurman et Malcolm, 1983 ; Thurman, 1985 ; Legube et al., 1990*). Les teneurs en ces substances ont été évaluées, d'après une étude portant sur plusieurs eaux de surface algériennes, entre 6.3 et 12.3 mg/l et elles représentent 60 à 90 % du COT de ces eaux (*Achour et Moussaoui, 1993*). Suivant une technique recommandée par "l'International Humic Society", *Thurman et Malcolm (1981)* définissaient les substances humiques comme la fraction organique dissoute retenue sur résine XAD8 à pH acide. Ces substances ont la particularité de résister à la décomposition bactérienne. On ce qui concerne les structures chimiques des substances humiques (*Kim et al., 2001 ; Tchangbedji et al., 2003 ; Tchangbedji et al., 2005*) on peut conclure que ce sont des composés macromoléculaires naturels constituent la matière organique des sols. Elles sont formées essentiellement au cours des processus de dégradation des matières végétales et animales par les microorganismes. Ces substances représentent une fraction importante du carbone organique dissous contenu dans les eaux.

Plusieurs auteurs sont intéressés à identifier la structure très complexe des substances humiques et plusieurs modèles sont imposés. Parmi les modèles les plus récents la structure tridimensionnelle des substances humiques figure 1 comportant des vides, qui peuvent être d'excellents sites d'adsorption de composés hydrophobes tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (*Schultee et Leinweber, 2000*).



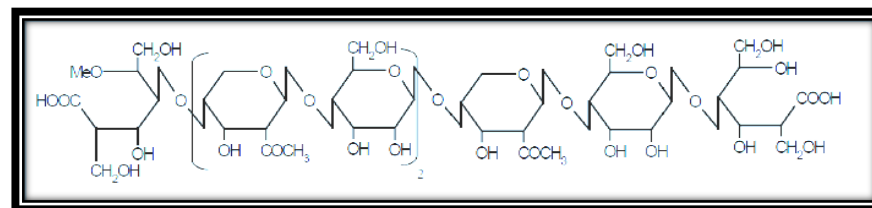
**Figure1 :** Structure tridimensionnelle des substances humiques  
(Schulten et Leinweber 2000)

Les éléments colorés sont : H (blanc), C (cyan), O (rouge), N (bleu) et S (jaune)

Elle serait le résultat de polymérisations et d'assemblages aléatoires complexes de ces unités structurales, consolidé par des liaisons hydrogènes, des forces de Van der Waals, des interactions entre les électrons de noyaux aromatiques voisins. Ce modèle privilégie les réactions d'estérification entre des acides gras et les groupements OH phénoliques. Les cycles aromatiques seraient en proportion moins abondants que les acides gras dans les acides fulviques. A l'inverse, ils seraient plus nombreux dans les acides humiques.

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 (Zafriou et al. 1984).

Le modèle représenté par (Richard 2002) illustre des particules de haut poids moléculaire correspondant à des composés d'origine glucidique substitués sur les unités terminales des oligomères de cellulose. Globalement, sans obtenir une représentation caractéristique unique, l'étude de la structure des substances humiques (SH) informe sur les composants structuraux et les groupements fonctionnels qui déterminent les propriétés des SH.



**Figure2:** Schéma possible de la structure des substances humiques biomimétiques  
(Richard, 2002)

Alors, quel que soit la théorie impliquée, la formation des Substances Humiques résulte de processus d'humification. Cependant, leur ordre de formation n'est pas toujours clairement défini en raison de la simplicité des protocoles employés. En effet, les substances humiques (acide humique et acide fulvique) ne constituent pas des composés bien spécifiques, mais correspondent à l'ensemble des composés d'un milieu possédant certaines propriétés chimiques identiques (Labanowski, 2004).

Par conséquent la dégradation tout comme l'humification conduisent à la formation de molécules répondant aux critères de définition des acides humiques (AH) et des acides fulviques (AF), mais les composés formés sont théoriquement différents. De plus, (Weber et Huang (2003)) introduisent également l'idée que la dégradation des composés anthropogènes, tout comme les composés naturels, peut également engendrer des composés apparaissant comme des SH.

(Legube et al., (1990) et Labanowski, (2004)) ont pu conclure que le dosage global des substances humiques peut être effectué par colorimétrie. De plus, elles peuvent être divisées par voie chimique, sur la base de leur solubilité, en deux sous-ensembles : les acides humiques (fraction précipitant à pH=1) et fulvique (fraction soluble à ce pH).

Généralement les substances humiques sont définies par les principaux groupements fonctionnels responsables de sa réactivité. Il s'agit essentiellement des groupements carboxyliques (-COOH), phénoliques et alcooliques (OH), carbonyles (CO), des quinones, des cétones (-CO-) et amines (-NH-). Cependant, plusieurs modèles ont été proposés représentant en générale que des séquences de structure humique. Ils tiennent compte de la nature aromatique et phénolique des molécules et de la présence de groupements carboxyliques, quinones et de dérivés aminés peptidiques. Le rapport O/C permet de



différencier les acides humiques (O/C =0,5) des acides fulviques (O/C =0,7). Le rapport H/C est inversement proportionnel à l'aromaticité ou au degré de condensation (Tipping, 2002 ; Eyheraguibel, 2004 et Koriko, 2010).

Les acides fulviques plus solubles que les acides humiques représentent toujours la fraction la plus importante. De plus, ces composés sont capables d'adsorber ou de complexer des micro-polluants comme les pesticides ou les métaux lourds et d'en assurer ainsi leur transport. D'autre part, elles constituent les principaux précurseurs de composés organohalogénés indésirables lors de la chloration des eaux : trihalométanes, chloropicrine, acides dichloroacétique (Bellar et Lichtenberg, 1974 ; Kopfler et al, 1984 ; Galapate et al., 1999 ; Rezeg 2004 )

A cet effet, la direction européenne (EU directive 98/83/EC) limite le taux de consommation de ces produits dans les eaux potables à 0,1 µg/L et à 0,5 µg/l pour tous les pesticides (Gendraul, 2004).

En Algérie, les eaux algériennes sont globalement de qualité médiocre et nécessitent dans tous les cas un traitement poussé de potabilisation. Les valeurs de la charge organique sont élevées et en particulier celles des SH, indiquant ainsi que la décomposition biologique de la matière organique est peu importante. Aujourd'hui, le degré de pollution de certaines ressources hydriques atteint parfois des proportions alarmantes et représente une menace pour la santé publique (Achour et al., 2013).

De nombreux recherches réalisés par (Achour 2001, Guergazi et al., 2013) au Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS) sur l'importance de la matière organique en particulier de type humique en eaux naturelles et en solutions synthétiques. et ils ont pu enregistrer plusieurs résultats sur la réactivité et l'élimination des SH par plusieurs méthodes de clarifications en précisant l'effet promoteur ou inhibiteur des sels minéraux.

## 1.2.2 Acides aminés

### 1.2.2.1 Définition

Les acides aminés sont les constituants de base des protéines et des êtres vivants. Ils ont la particularité de porter à la fois un groupement acide (COOH) et un groupement amine (NH<sub>2</sub>) basique. Le groupement R de la molécule représente une chaîne latérale spécifique à chaque acide aminé. Ces acides sont en général classés d'après les propriétés de cette chaîne latérale en quatre groupes : acide, base, hydrophile (polaire) et hydrophobe (apolaire) ; la

nature du substituant R influence directement leur solubilité en phase aqueuse. Le groupement R n'est pas toujours un radical alkyle, il comporte parfois d'autres fonctions dont des acides carboxyliques et des amines figure 3 (Rodnina, 2008).

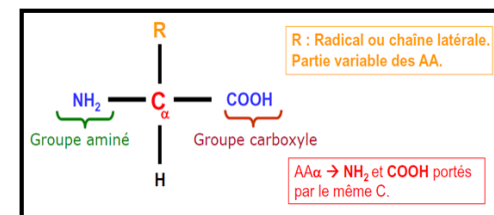


Figure 3: Motif structural commun des acides aminés (Rodnina, 2008).

### 1.2.2.2 Classification des acides aminés selon la polarité de la chaîne latérale R à pH neutre

#### ❖ Acide aminé Polaires (Gilles, 2006)

1. Non ionisables : Non chargées à pH neutre
  - Sérine, thréonine, asparagine, glutamine, cystéine et tyrosine
2. Ionisables : Chargées négativement à pH neutre
  - Acide aspartique, acide glutamique,
3. Chargées positivement à pH neutre
  - Lysine, arginine et histidine

#### ❖ Acide aminé Non polaire : Non chargées à pH neutre (apolaire ou hydrophobe)

- Glycocolle, alanine, valine, leucine, isoleucine, méthionine, phénylalanine, tryptophane et proline

### 1.2.2.3 Propriétés physico chimiques des acides aminés (Sanjit et al., 2010)

#### A-Solubilité

Les acides aminés sont solubles dans l'eau.

- Les plus solubles sont les plus petits ou ceux qui portent des radicaux mouillables comme NH<sub>2</sub>, COOH ou OH.
- Les acides aminés à long chaîne carbonée sont peu solubles dans l'eau.
- Faiblement solubles dans l'alcool.
- La solubilité dans les solvants apolaires dépend de la chaîne latérale.

- En présence de deux phases liquides (éthanol/eau), les aminoacides se répartissent dans les deux phases avec des coefficients de partage spécifique : cette propriété est utilisée pour les classer.

Dans la mesure où les acides aminés sont des composés organiques qui possèdent à la fois une fonction acide carboxylique et une fonction amine, ils peuvent subir la plupart des réactions associées à ces groupes fonctionnels, comme l'addition nucléophile, la formation de liaisons amide et la formation d'imines pour le groupe amine, et l'estérification, la formation d'une liaison amide et la décarboxylation pour le groupe carboxyle. La combinaison de ces groupes fonctionnels permet aux acides aminés d'être des ligands polydentés efficaces pour des chélates métal-acide aminé (*Sanjitet al., 2010*). Par ailleurs, les différentes chaînes latérales des acides aminés peuvent elles aussi donner lieu à des réactions chimiques. La nature de ces réactions dépend de la nature des groupes fonctionnels portés par ces chaînes latérales et varie donc significativement d'un acide aminé à autre acide aminé (*Gutteridge et Thornton, 2005*).

#### B-Propriétés ioniques (ou Propriétés acido basique des acides aminés) (*John, 2000 et Fürst et Stehle, 2004*)

Les acides aminés ont des propriétés acido-basiques particulières car ils possèdent à la fois un groupe acide et un groupe basique. En solution aqueuse les groupements carboxyliques et aminés existent sous deux formes, l'une chargée et l'autre neutre : R-COOH, R-COO<sup>-</sup> et R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, R-NH<sub>2</sub>. Ils prennent la forme dipolaire ou ion mixte, ce sont des molécules amphotères.

La forme dipolaire peut : En milieu acide, accepter un proton (H<sup>+</sup>) sur le groupement (COO<sup>-</sup>);

En milieu alcalin perdre un proton (H<sup>+</sup>) du groupement (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) (*Rodnina, 2008*).

• En allant du pH très acide à pH très alcalin, l'évolution des charges peut être schématisée dans la figure 4.

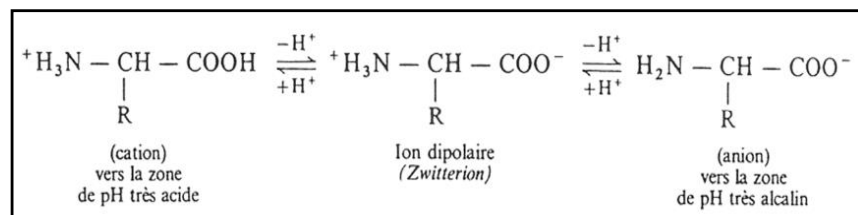


Figure 4 : Effet du pH sur l'évolution des charges d'un acide aminé (*Rodnina, 2008*).

Tous les acides aminés possèdent un point isoélectrique ou PI,

• Pi = pH pour lequel l'acide aminé en solution tamponnée a une charge nette nulle (somme des charges intramoléculaires est nulle).

• L'acide aminé apparaît à ce pH comme étant neutre (alors qu'il a au moins deux charges intramoléculaires réalisant un zwitterion). L'équilibre du milieu dépend de la structure de l'acide aminé (*Rodnina, 2008*).

$$pHi = \frac{1}{2}(pKa_{COOH} + pKa_{NH_3})$$

Les acides aminés sont donc des espèces di-ioniques amphotères dont l'ionisation varie avec le pH.

#### 1.2.2.4 Propriétés spectrales et absorption de la lumière

La matière organique peut être estimée par la mesure de l'absorbance en UV à différentes longueurs d'ondes (254, 280, 465 et 665 nm). Ainsi, tous les acides aminés absorbent la lumière à 210 nm sauf les composés aromatiques tels que la phénylalanine qui absorbent à 257 nm, la tyrosine à 275 nm et l'histidine à 280 nm (*Gilles, 2006*).

#### 1.2.2.5 Méthodes d'étude des Acides aminés (*Rodnina, 2008*).

- Méthodes basées sur la solubilité Chromatographie sur Papier
- Chromatographie sur Couche Mince
- Chromatographie en phase gazeuse
- Méthodes basées sur la charge électrophorèse
- Chromatographie échangeuse d'ion HPLC

Parmi les acides aminés que nous devons étudier dans ce travail de recherche les acides aminés hétérocycliques, à titre d'exemple en va prendre l'histidine.

- ❖ **L'histidine** : présente un cycle imidazole à l'extrémité de sa chaîne latérale et diffère sensiblement des autres acides aminés, elle dérive métaboliquement d'un cycle pyrimidine de l'ATP et d'une molécule de ribose, et elle présente une faible fluorescence à 280 nm.

La L-Histidine est un acide aminé que l'organisme ne peut pas produire seul. Elle doit donc provenir des aliments ou d'un complément alimentaire. L'Histidine est nécessaire pour

différentes raisons, notamment la production d'histamine, l'entretien de la santé du cœur et de la circulation, et l'amélioration de la réponse du système immunitaire aux infections.

L'organisme a besoin de L-Histidine pour produire un certain nombre d'autres enzymes y compris la gastrine. La gastrine contribue à l'efficacité du processus digestif et libère davantage de nutriments à partir des aliments, notamment les vitamines et les minéraux.

La figure 5 présente le comportement de l'histidine dans le micro-environnement (Katoh, 2007).

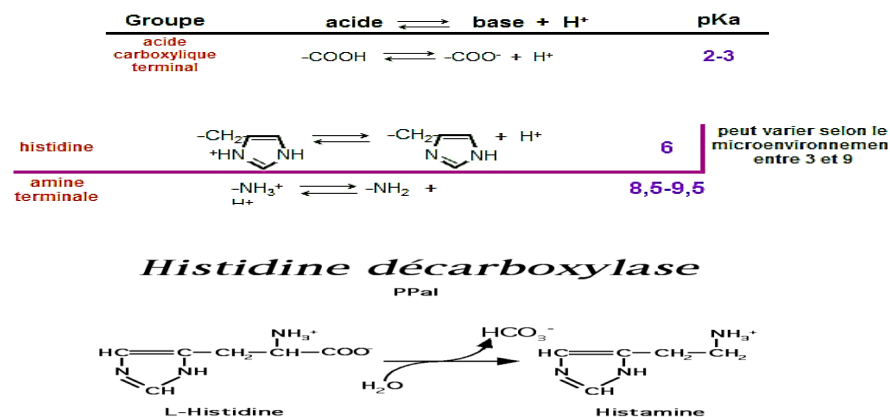


Figure 5 : Comportement de l'histidine dans le microenvironnement (Raisonnier, 2004)

L'un des plus importants rôles joués par la L-Histidine dans l'organisme est celui d'assurer l'équilibre des minéraux dans le sang et, en particulier, de conserver des niveaux corrects de zinc et de fer dans le sang. L'histidine se lie avec le zinc, le transporte vers les cellules qui en ont le plus besoin et permet d'améliorer la fonction cellulaire. Les personnes qui ne prennent pas suffisamment de L-Histidine dans leur alimentation ont tendance à avoir une déficience en zinc qui peut se traduire par de faibles niveaux d'énergie et un affaiblissement du système immunitaire.

Les carences en histidine peuvent provoquer :

- Anémie
- Surdité
- Arthrite rhumatoide

Il se retrouve principalement dans les produits suivants :

- Riz, avoine, germe de blé
- Fromages
- Volailles, porcs.

Il est important de noter que :

- L'histidine décarboxylase est une enzyme des mastocytes qui produit de l'histamine au cours des réactions allergiques.
- L'histidine décarboxylase a pour coenzyme lié le phosphate de pyridoxal. La décarboxylation produit un ion bicarbonate.
- L'histidine décarboxylase agit comme les transaminases et les désaminases sur le Carbone  $\alpha$  de l'acide aminé, lié au phosphate de pyridoxal sous forme de base de Schiff.
- D'autres décarboxylases à phosphate de pyridoxal ayant pour substrats des acides aminés (Glu, DOPA, acides aminés basiques ou aromatiques) produisent les autres amines rencontrées dans le métabolisme (Katoh, 2007).

### 1.2.3 Bases azotées

Les bases azotées sont des molécules cycliques qui contiennent de l'azote N et qui entrent dans la composition des acides nucléiques l'ADN et l'ARN, elles sont composées de bases puriques et de bases pyrimidiques.

Les dérivés oxy ou/et amino de la pyrimidine et de la purine forment les deux familles de base des nucléotides naturels figure 6.

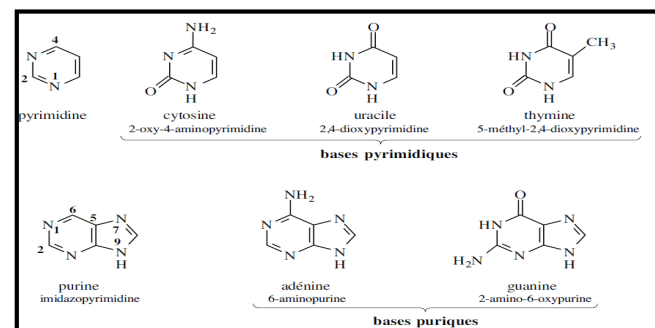


Figure 6 : les bases puriques et pyrimidiques (Doré, 1989)

Les nucléotides de l'ADN, comme ceux de l'ARN ne comportent que quatre de ces bases azotées:

- deux puriques communes aux deux types d'acides nucléiques
- une pyrimidique commune : la cytosine
- une pyrimidique spécifique : l'uracile pour l'ARN et son dérivé méthyle, la thymine pour l'ADN.

### 1.2.3.1 bases modifiées dans l'ADN ou l'ARN (Doré, 1989)

Les modifications peuvent avoir lieu sur des sites cycliques ou exocycliques :

- La **5-méthylcytosine** est trouvée dans l'ADN des plantes et des animaux sauf les insectes. Cette méthylation est un signal négatif de la régulation de l'expression des gènes, le groupeméthyle favorisant une conformation de l'ADN qui ne peut fixer un facteur de transcription.
- La **N6-méthyladénine** est présente dans les bactéries. Cette méthylation permet aux enzymes de restriction de la bactérie de reconnaître son propre ADN vis-à-vis d'ADN étrangers (virus). D'autres méthylation permettent le fonctionnement d'un système de correction des éventuelles erreurs de réplication de fonctionner.
- Les ARN et principalement les ARNt contiennent une variété étendue de dérivés : des dérivés hydrogénés (5, 6-dihydrouracile) ou soufrés (**thiouracile** ou 2-oxy-4-thiopyrimidine) des pyrimidines, ou encore des formes altérées de la guanine, la **xanthine** (2, 6-oxy purine) et l'**hypoxanthine** (6-oxy purine).

### 1.2.3.2 Dérivés des bases

Lorsqu'elles ne sont pas recyclées, les bases puriques sont dégradées en **acide urique** par passage par des formes désaminées hypoxanthine et xanthine. Celui-ci, très peu soluble, est excrété par les primates figure 7.

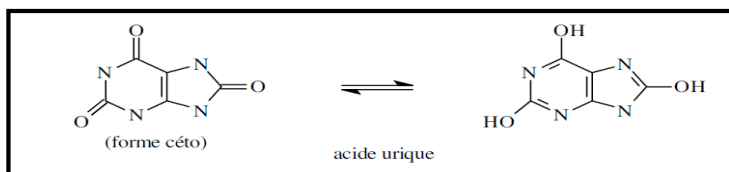


Figure 7 : formation de l'acide urique (Doré, 1989)

Des produits de métabolisme des alcaloïdes végétaux sont des produits à usage pharmacologique : caféine (stimulant), théobromine et théophylline (stimulants cardiaques, relaxant des muscles lisses et vasodilatateurs) figure 8.

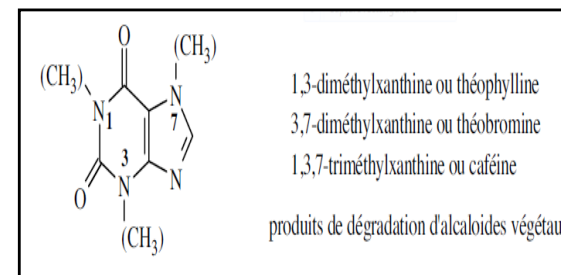


Figure 8 : Produits de métabolismes des alcaloïdes végétaux (Doré, 1989)

### 1.2.3.3 Structure des nucléosides et nucléotides

#### ➤ Nucléoside

Ils résultent de la liaison entre une base azotée et un pentose. On dit que ce sont des hétérosides azotés. Avec une liaison N-glycosidique qui se fait toujours entre le C1' du sucre et l'azote N9 de la base purique ou bien l'azote N1 de la base pyrimidique (Figure 9).

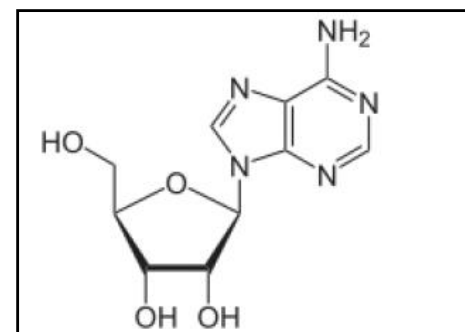


Figure 9 : Formule chimique du nucléoside (Doré, 1989).

Ils résultent de la condensation d'un nucléoside avec 1, 2 ou 3 acides phosphoriques, ce sont des esters phosphoriques des nucléosides. Les nucléotides sont donc des nucléosides mono-, di- ou triphosphates (Figure 10).

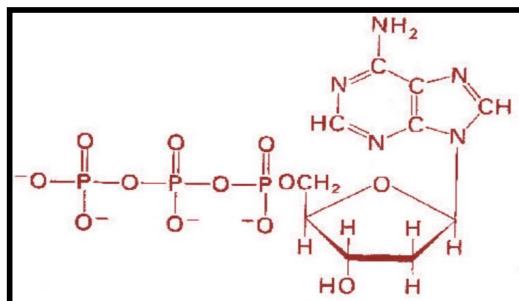


Figure10 : Nucléotide = nucléoside + acide(s) phosphorique(s)(Doré, 1989).

#### 1.2.3.4 propriétés physicochimiques des bases puriques et pyrimidiques

Le caractère aromatique des bases puriques et pyrimidiques leur confère :

- Une résistance à l'oxydation
- Une absorption caractéristique dans l'UV entre 250nm et 280nm (identification et dosage)
- La présence de substituant hydroxyles et amines permet aux bases puriques et pyrimidiques de se présenter sous plusieurs formes tautomères :
- La forme amine et la forme imine pour le groupement aminé.

La tautomérie est la transformation d'un groupement fonctionnel en un autre groupement par :

- Déplacement simultané d'un atome d'hydrogène.
- D'un doublet d'électron issu d'une double liaison adjacente.

La caféine est l'une des bases azotées que nous devons étudier dans ce travail de recherche.

#### ❖ Caféine

La caféine est une substance naturelle d'origine végétale utilisée pour ses propriétés stimulantes sur le système nerveux, et connue depuis des milliers d'années. Elle est aujourd'hui très présente dans notre culture, et ainsi on la retrouve sous différentes formes, notamment dans les boissons telles que le café, le thé, les sodas industriels, boissons énergisantes, ainsi que dans des spécialités pharmaceutiques et compléments alimentaires(Chabaud, 2010).

La caféine est un alcaloïde, appartenant à la famille des bases puriques ou plus précisément des méthylxanthines. C'est une substance présente dans les graines, les feuilles et les fruits de différentes plantes où elle agit comme mécanisme de défense naturel figure 11.

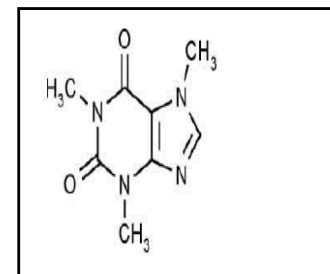


Figure11 : la formule chimique de la caféine(Chabaud, 2010)

La caféine est souvent accompagnée d'autres alcaloïdes, notamment des méthylxanthines comme la théobromine et théophylline.

Comme la caféine est naturellement présente dans le café, le thé ou la noix de kola, elle est consommée quotidiennement pas les amateurs de café. Pour une tasse moyenne, ils consomment environ 100 mg pour 100 ml. Il y a aussi les sodas, à base de caféine de guarana environ 12 g pour 100 ml. La caféine à des vertus thermogènes qui augmentent la température corporelle et les dépenses énergétiques complémentaires. On lui attribue également un rôle clé dans la stimulation (Permalink,2013).

Pour se dégrader dans l'environnement, la caféine prend de quelques semaines à deux ou trois mois et sa consommation est très répandue. La présence de caféine est également un indicateur certain de contamination des collecteurs par l'humain, puisque les activités agricoles et industrielles n'ont pas tendance à libérer de caféine dans l'environnement. Les travaux qui ont été réalisé par William, (2011) indiquent que les égouts domestiques contaminant les collecteurs pluviaux montréalais de façon importante.Mohapatra et al, (2006), Chabaud, (2010) ont détectés une contamination par la caféine dans les eaux de surfaces, souterraines et les effluents urbaines et les rejets hospitaliers.

#### 1.3Sources de pollution et comportements des sels métalliquesavec les composés organiques

L'eau captée peut contenir des éléments métalliques pouvant avoir des effets indésirables sur la santé, à tête d'exemple le fer, le Zn et le manganèse. Au-delà d'une certaine concentration, ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain.

Il est donc indispensable de traiter les effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes nationales et internationales.

Les sels métalliques peuvent être classés en catégories selon leur aptitude à la complexation par un ligand donné. En fonction des effets physiologiques et toxiques.

### 1.3.1 Sels métalliques bénéfiques

Certains sels sont indispensables à l'état trace pour les organismes, et qui se trouvent en proportion très faible pour les tissus biologiques, ils sont dits « essentiels », bien qu'à des fortes concentrations, ils peuvent être nocifs pour les organismes. Parmi ces éléments qui sont essentiels (micronutriments), et dont l'absence entrave le fonctionnement ou empêche le développement d'un organisme, on trouve le fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ), le manganèse ( $\text{Mn}^{2+}$ ), le zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) et le cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) pour les plantes et les animaux. Toutefois, si ces éléments essentiels se trouvent en fortes concentrations, ils peuvent devenir toxiques pour les organismes [Hameed et al., \(2009\)](#), [Benghenima \(2015\)](#)

### 1.3.2 Origine et présence dans l'environnement

Les Éléments Traces Métalliques (ou ETM) ont été ou sont encore utilisés dans de très nombreuses applications (industrielles, médicales, agricoles...). La distribution dans l'environnement procède de deux origines : l'une, naturelle est le résultat de processus géogéniques comme l'érosion, les précipitations géochimiques de roches et de l'eau de source, l'activité volcanique et bactérienne [Godin et al., \(1985\)](#), [Robert \(1996\)](#) et l'autre, relève des activités anthropogéniques tel que les activités industrielles, les fertilisants et les pesticides, etc.

### 1.3.3 Impact des sels métalliques sur l'environnement

Les sels métalliques ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de sels métalliques toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques. Parmi les éléments chimiques minéraux, les sels métalliques occupent une place prépondérante dans notre monde moderne car ils interviennent dans la plupart des secteurs d'activité. Par ailleurs, ils sont, pour beaucoup d'entre eux, indispensables au monde vivant (fer, zinc...) parfois en très faible quantité

(oligo-éléments essentiels). Certains de ces oligo-éléments (chrome, nickel, manganèse...) indispensables à petite dose, deviennent toxiques à forte concentration ([Nouacer, 2015](#)).

- Les principales sources de contamination de l'eau sont les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, les substances dangereuses utilisées dans l'industrie. En effet la migration des sels métalliques vers les nappes phréatiques est fonction de plusieurs paramètres ([Dibenedetto et al., 1997](#); [Djefal, 2008](#)):
- La forme chimique initiale du métal,
- La perméabilité du sol et du sous-sol,
- La porosité du sol,
- Le pH : dans un milieu acide, les sels métalliques risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
- L'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des sels, alors que d'autres les solubilisent par acidogènes,
- Le potentiel redox du sol,
- La composition minéralogique du sol,
- La teneur en matière organiques du sol

Les sels métalliques subissent de nombreuses transformations : réduction par processus biochimique, méthylation, déméthylation et oxydation d'espèces de métaux isolées. Des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations ([Blanquet et al \(2004\)](#)).

Il est important de signaler que, dans l'environnement les ions métalliques libres ( $\text{M}^{2+}$ ) et les ligands avec lesquels des complexes peuvent se former, la figure 12 illustre ces interactions ([Legoff et al., 2004](#)). De même, l'ordre de stabilité décroissant est le suivant :  $\text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ . Certaines études ont par ailleurs montré que les fortes concentrations en certains métaux (Al et Fe) empêchaient en partie des métaux moins présents de se fixer à la matière organique ([Takacs et al., 1999](#)).

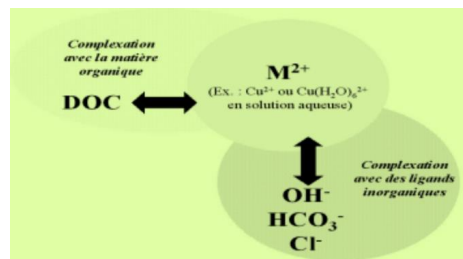


Figure 12 : Phénomènes de complexations des métaux dans l'eau (Legoff et al., 2004)

### 1.3.4 Eléments traces métalliques

Nous avons choisi d'étudier trois sels métalliques sous forme de traces le Fer, le Zinc, ainsi que le Manganèse à cause de leur grande toxicité, de l'abondance des études sur leur cycle biogéochimique. En raison de leur présence sur les listes prioritaires de suivi de la contamination dans les cours d'eau et les eaux marines.

#### 1.3.4.1 Fer

##### a-Présence de fer dans l'eau

Le fer est l'un des métaux les plus abondants de la croûte terrestre. Il est présent dans l'eau sous trois formes : le fer ferreux  $\text{Fe}^{2+}$ , le fer ferrique  $\text{Fe}^{3+}$ . Le fer se complexifie à des matières organiques (acides humiques, fulviques, tanniques, ...) et minérales (silicates, phosphates, ...). Dans les eaux bien aérées, le fer ferreux est oxydé en fer ferrique qui précipite sous forme d'hydroxyde,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Dans les eaux souterraines, au contraire, l'absence d'oxygène fait que le fer reste en solution (David, 2009).

La présence du fer dans l'eau provient principalement : du lessivage des sols, avec dissolution des roches et minerais, des rejets industriels, de la corrosion des canalisations métalliques, et de l'utilisation de sels ferriques comme coagulants. La concentration en fer est plus élevée et plus variable dans les eaux douces que dans l'eau de mer, avec en moyenne respective 50 et 10 mg/l (Bréchnac, 2002).

##### b-Prévention du risque lié au fer

Le fer est un oligoélément indispensable, à l'état de trace, à la santé humaine. Des concentrations en fer, même élevées, ne constituent pas de risques pour la santé humaine.

Les nuisances liées à la présence de fer dans l'eau sont :

- La neutralisation d'une partie des désinfectants due à l'oxydation du fer ;
- La distribution d'une eau couleur rouille, esthétiquement peu engageante pour le consommateur, et qui peut tacher le linge et les sanitaires ;
- Le goût "métallique" procuré à l'eau ;
- Le risque de corrosion des canalisations dû au développement de micro-organismes (Ferro bactéries) (Memotec, 2006 ; David, 2009).

Le fer ferreux est assez soluble dans l'eau ; il précipite à la suite du dégagement de l'anhydride carbonique et par oxydation à l'air

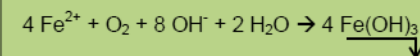
Dans le code de la santé publique l'OMS (2006), la réglementation européenne 2017 (l'AquaMandix), concernant la qualité des eaux destinées à la consommation humaine recommande une concentration en fer de 0,2 mg/l. Selon JORA, (2011) la norme algérienne recommande une concentration pour le fer 0,3 mg/l.

De ce fait, le Centre International de Recherche contre le Cancer (CIRC) a décidé de placer l'étude de cancérogénicité des oxydes de fer utilisés en compléments alimentaires et en biologie médicale comme une haute priorité pour les années 2015-2018 (CIRC, 2014).

##### c-Technique d'élimination du fer des eaux de consommation

Dans les eaux bien aérées, le potentiel redox du milieu est tel qu'il permet une oxydation du fer ferreux en fer ferrique qui précipite ensuite sous forme d'hydroxyde de fer,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ce qui permet une élimination naturelle du fer dissous.

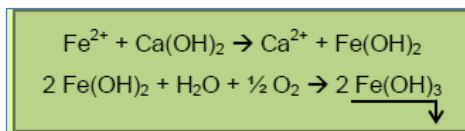
A  $\text{pH} > 4$ , le fer dissous est présent sous forme de fer ferreux. Il suffit de l'oxyder en fer ferrique pour qu'il précipite. Cette oxydation est possible en réalisant une simple aération, selon la réaction ci-contre (Memotec ; 2006).



Les différentes techniques d'oxydation sont :

- Le ruissellement en nappe mince au contact de l'air ;
- La pulvérisation de l'eau en atmosphère plus ou moins oxygénée (buses, aérateurs de surface) ;
- La diffusion de gaz sur pressés (air, oxygène ou air ozoné) ;
- Le barbotage avec de l'air au sein d'une masse catalytique (pouzzolane).

Pour des eaux présentant un TAC notable, l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  se présente essentiellement à l'état de bicarbonate. Si l'eau nécessite également un adoucissement partiel par décarbonatation à la chaux, l'élévation du pH entraînera la précipitation du fer dissous, suivant les réactions ci-contre (Memotec ; 2006).



Les traiteurs d'eau ont intensifié leurs recherches pour l'élimination du fer dans l'eau distribuée en accord avec la directive européenne. Mais les traitements standards ne permettent pas toujours de réduire la concentration de fer en dessous des limites requises. *L'AquaMandix, (2017)*, commercialisé par Euro chlore, est un minéral naturel concassé sans additif, qui permet de les réduire en dessous du niveau guide maximum de 0,2 mg/l. Les méthodes les plus utilisées pour l'élimination du fer aujourd'hui est oxydation catalytique, complétée par l'utilisation d'un médium filtrant catalytique efficace. Il en existe aujourd'hui deux utilisables pour l'élimination du fer, et *L'AquaMandix, (2017)*, une régénération en continu ou intermittente avec du permanganate de potassium, l'aménagement d'un dispositif de stockage et d'une installation de dosage pour le permanganate de potassium, et surtout un contrôle et une maintenance importants.

*L'AquaMandix, (2017)*, ne nécessite qu'un remplacement partiel du média filtrant, aucun autre produit chimique que la chloration, et surtout aucune maintenance. Sa mise en œuvre est simple et s'opère par un simple remplissage du dioxyde de manganèse sur la surface du filtre à sable suivi d'un lavage à contre-courant jusqu'à ce que les matériaux soient mélangés. Une fois le dioxyde de manganèse bien mélangé au sable, l'eau passant à travers le filtre entrera en

contact avec le dioxyde de manganèse éliminant ainsi le fer, le temps de contact étant bien entendu un facteur important du traitement.

*L'AquaMandix, (2017)* présente de nombreux avantages pour éliminer le fer et le manganèse par rapport aux procédés de traitement conventionnels : démarrage instantané, facilité de contrôle du dosage d'oxydant, insensibilité à la présence potentielle de micropolluants.

### 1.3.4.2 Manganèse

#### a-Présence de Manganèse dans l'eau

Elément chimique métallique, blanc argenté, de symbole  $\text{Mn}^{2+}$  il existe à l'état soluble dans les eaux, mais une fois collecté il s'oxyde rapidement, précipite de la solution échantillonnée ou s'adsorbe sur les parois du récipient. C'est un oligo-élément indispensable ; on le trouve dans tous les tissus. Il catalyse les réactions d'oxydoréduction et la phosphorylation et favorise aussi l'hydrolyse des esters d'acides aminés et des peptides car il est indispensable au métabolisme des lipides ; il stimule la synthèse du cholestérol (Belabedet al., 2010).

On le trouve dans la nature sous forme d'oxyde (pyrolusite, braunite, manganite), de sulfure, oxyde de carbonate et de silicate.

A de faibles concentrations le manganèse inhibe la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les différents dérivés du manganèse, y compris les dérivés organiques sont le plus souvent transportés sur les matières en suspension dans l'eau et les sédiments La concentration moyenne de manganèse fixée dans l'eau potable est de 0,4 mg/l (OMS, 2006)

En 2017 la réglementation européenne concernant la qualité des eaux destinées à la consommation humaine donne pour limite de concentration maximale 0,05 mg/l pour le manganèse.

Sa présence dans les approvisionnements d'eau est indésirable pour plusieurs raisons.

- À des concentrations supérieures il donne mauvais goût aux boissons.
- Comme le fer, il peut causer des problèmes dans les réseaux de distribution en y favorisant la croissance de microorganismes.
- Le manganèse peut former dans la tuyauterie des dépôts qui peuvent se présenter sous forme de précipité noir.

Les différentes formes du manganèse dans l'eau sont présentées dans le diagramme E-pH de Pourbaix (figure 13) (HSDB, 2007 ; INERIS, 2007). Le manganèse est présent, en quantité



moins que le fer, dans les roches. Son origine dans l'eau provient essentiellement de la dissolution des roches, et d'éventuels rejets industriels.

Chimiquement analogue au fer, le manganèse est très réactif. Il est corrodé à l'air humide et se dissout dans les acides. Les états d'oxydation du manganèse les plus connus sont +2, +3, +4, +6 et +7, bien que tous les états entre +1 et +7 soient observés. Le manganèse est très stable au pH des eaux naturelles. Sans ajout d'oxydant, il est peu probable que l'ion  $Mn^{2+}$  se transforme en  $MnO_2$ .

En effet, au pH basique il se transforme sous forme carbonatée ( $MnCO_3$ ) insoluble dont l'oxydation en  $MnO_2$  est très difficile voire impossible. Le manganèse peut être obtenu par réduction des oxydes ou par électrolyse. L'ion  $Mn^{2+}$  étant stable dans l'eau, une simple aération est insuffisante pour oxyder le manganèse soluble de l'eau à potabilité même si les conditions stœchiométriques sont respectées. C'est pourquoi l'injection d'oxydants forts est recommandée (Mexent, 2012)

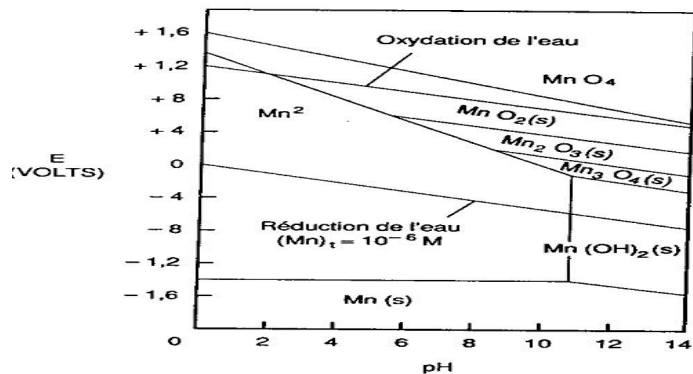


Figure 13 : Diagramme E-pH, du système Eau-Manganèse à 25°C D'après (Morgan-Tumm, 1964).

#### b-Prévention du risque lié au Manganèse

Tout comme le fer, le manganèse ne présente pas de risques pour la santé humaine. Les inconvénients sont identiques à ceux du fer : problèmes organoleptiques (couleurs, goûts), taches sur le linge, et risque de développements bactériens.

L'introduction quotidienne de Mn dans l'organisme humain par l'eau est d'ordinaire de 0,01 mg et dépasse très rarement 1 mg et son élimination par le corps humain se fait presque exclusivement par le tractus gastro-intestinal et très largement à travers la bile. L'élimination par l'urine est très faible et ne représentant que 0,1 à 3 % du total. Le manganèse peut être

toxique pour l'homme quand il est inhalé, et ce sont les travailleurs exposés dans l'industrie du manganèse qui sont particulièrement touchés. De ce fait, des normes ont été établies par la communauté européenne de telle manière à limiter les taux de manganèse dans l'eau domestique à 0,05 mg/l (Belabedet et al., 2010).

Les êtres humains doivent satisfaire leurs besoins en manganèse.

- Chez les adultes, une carence en manganèse est caractérisée par une perte de poids et des problèmes de coagulation du sang (Erikson et al., 2007).
- Les quantités insuffisantes de manganèse pourraient perturber la formation osseuse.
- Les manifestations provoquées par une exposition au manganèse sont différentes selon les organismes (Homme, animal et végétal) (Mexent, 2012).

#### c-Technique d'élimination du Manganèse des eaux de consommation

L'injection d'oxydants forts est recommandée pour une meilleure élimination du manganèse.

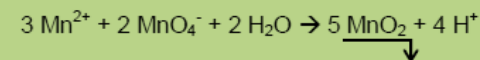
Le manganèse est très stable au pH des eaux naturelles. Sans ajout d'oxydant, il est peu probable que l'ion  $Mn^{2+}$  se transforme en  $MnO_2$ .

En effet, au pH basique il se transforme sous forme carbonatée ( $MnCO_3$ ) insoluble dont l'oxydation en  $MnO_2$  est très difficile voire impossible. Le manganèse peut être obtenu par réduction des oxydes ou par électrolyse (Mexent, 2012).

Trois techniques envisagées pour l'élimination du manganèse :

##### ❖ Oxydation chimique par le permanganate de potassium

L'oxydation du manganèse est réalisée par un oxydant plus puissant, le permanganate de potassium ( $KMnO_4$ ), parce que sa réaction d'oxydation avec l'air est lente. Le dioxyde de manganèse formé suivant la réaction ci-dessous est insoluble.

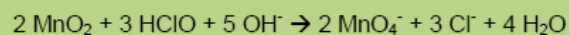


Une partie de l'oxyde de manganèse se fixe sur le sable, et sert ensuite comme catalyseur à la réaction d'oxydation du manganèse, ce qui permet de diminuer la dose de permanganate à injecter. La dose de permanganate de potassium ne doit pas être introduite en excès, car cela entraînerait la coloration rose de l'eau.

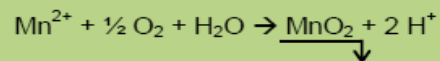
❖ **Oxydation catalytique sur dioxyde de manganèse naturel**

Le dioxyde de manganèse naturel est un produit agréé pour l'utilisation en traitement des eaux destinées à la consommation humaine. Du chlore, injecté en amont du filtre, oxyde le dioxyde de manganèse en permanganate.

Le permanganate oxyde à son tour le manganèse, et le dioxyde de manganèse ainsi formé se dépose sur le médian suivant la réaction ci-dessous.

❖ **Démanganisation biologique**

La présence de manganèse dans l'eau, associée à des conditions favorables à leur développement (teneur en oxygène, pH, température de l'eau, potentiel redox...), permet le développement de bactéries spécifiques tirant leur énergie de la réaction d'oxydation du manganèse, ci-dessous.



Les principales bactéries utilisant le manganèse sont hétérotrophes, c'est-à-dire que leur source de carbone est organique.

*L'AquaMandix*, (2017), commercialisé par Eurochlore, est un minéral naturel concassé sans additif, qui permet de les réduire en dessous du niveau guide maximum du manganèse.

*L'AquaMandix*, (2017), présente de nombreux avantages pour éliminer le fer et le manganèse par rapport aux procédés de traitement conventionnels : démarrage instantané, facilité de contrôle du dosage d'oxydant, insensibilité à la présence potentielle de micropolluants.

10 % de dioxyde de manganèse suffisent à éliminer une concentration de manganèse dans l'eau de 0,25 mg/l, 20 % pour une concentration jusqu'à 0,50 mg/l de Mn et 30 % pour une concentration supérieure à 0,50 mg/l. Il peut être utilisé jusqu'à 0,75 mg/l, les études menées démontrant que le produit fonctionne d'autant mieux lorsque la concentration du manganèse est élevée (*Guide des nouveautés techniques*, 2017)

**1.3.4.Zinc****a-Présence de zinc dans l'eau**

L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives.

Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau (*Sedira*, 2013). Le zinc se trouve principalement sous forme divalente dans l'environnement. Saspéciation dans l'eau est très complexe.

Dans l'eau la solubilité des chlorure et sulfate de zinc est importante, leur hydrolyse conduit à une diminution du pH. En présence d'un excès d'hydrogénocarbonate, la solubilité du zinc est contrôlée par la solubilité du carbonate qui est relativement soluble. D'importantes quantités de zinc peuvent être trouvées dans le sol. Le zinc soluble dans l'eau, quand il se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines (*Alhamed, et Bamufleh*, 2009).

Pour l'eau destinée à la consommation humaine, en raison de problèmes particuliers susceptibles d'introduire une gêne pour le consommateur (aspect, goût), *l'OMS* (2006) recommande comme valeur limite pour le zinc 3 mg/l alors que l'Algérie (*JORA*, 2011) et l'Union européenne recommandent comme valeur limite pour le Zn 5mg/l.

Comme d'autres métaux lourds, le zinc, représente un risque potentiel pour la santé humaine et les écosystèmes et pose en outre un problème environnemental majeur. Persistants et mobiles dans l'environnement, leur large utilisation dans le commerce et l'industrie augmente leur possibilité d'accumulation dans l'eau, le sol, la chaîne trophique.

**b-Prévention du risque lié au zinc**

Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère absorbe des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le lait ou la consommation de lait (*Sedira*, 2013).

Le zinc sous forme métallique a une faible toxicité par inhalation et voie orale.

Certains composés du zinc (sous forme  $\text{Zn}^{2+}$ ) ont des effets délétères. Des cas de mortalité sont aussi relevés pour le chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ). Le zinc participe au maintien de l'intégrité du système immunitaire. Mais des doses trop élevées de  $\text{Zn}^{2+}$  peuvent entraîner une altération des réponses immunitaires (*Pichard*, 2005).

### c-Technique d'élimination du Zn des eaux de consommation

#### ❖ Technique d'adsorption

Plusieurs supports adsorbants sont employés dans l'élimination du zinc. L'utilisation de la zéolite est un support parmi d'autre est utilisé dans l'élimination du Zn contenu dans les eaux usées industrielles, les différents facteurs qui peuvent influencer l'élimination ont été étudiés (le pH, la concentration du Zn, le temps de contact...), l'étude a montré que l'efficacité maximale d'élimination du zinc est de (92% à 96%), elle a été atteinte à un pH initial de 12,8 et un temps de contact de 30 minutes (*Sreesaiet al., 2008*).

Un autre support à base de phosphates de calcium a été utilisé pour l'élimination du zinc des eaux polluées, les supports ont été préparés par double décomposition, puis analysés par différentes techniques. L'étude cinétique de la fixation a révélé que l'équilibre est rapidement atteint (*Biyadi et al., 2005*).

#### ❖ Autres techniques d'élimination du zinc

D'autres techniques ont été employées pour l'élimination du zinc des eaux polluées telle que la technique de précipitation, la technique des résines échangeuses d'ion et les techniques d'oxydation puis filtration.

L'élimination du Zn est réalisée par-complexation-adsorption-en-utilisant-un-ligand-organique (*Benghenima, 2015*).

Ou par coagulation-floculation en tenant compte de plusieurs paramètres qui ont une relation avec l'optimisation d'élimination de ce métal (*Larakeb, 2015*).

### 1.4. Conclusion

La matière organique dans les eaux de surface découle d'origines diverses et en toutes circonstances, elle est une source de nombreuses complications relativement à la qualité de l'eau. Cette complication constitue la majeure partie de la charge organique (soit 40 à 60%), les substances humiques qui sont des macromolécules naturelles ayant la possibilité de dégrader la qualité organoleptique des eaux et d'engendrer d'autres problèmes liés essentiellement à la formation de composés organohalogénés potentiellement toxiques. Des résultats obtenus montrent que les substances humiques incluent dans leur structure des parties aliphatiques et aromatiques. Les sites aromatiques peuvent représenter jusqu'à 30% du carbone organique et

sont reconnus comme étant la cause de la forte réactivité des substances humiques alors que d'autres composés organiques aliphatiques ou aromatiques (phénols, acides benzoïque, salicylique, acides aminés, bases azotées, cétones, acides oxalique,...) de faible poids moléculaire, peuvent se retrouver à l'état libre ou imbriqués dans des structures de polymères organiques. Parmi ces composés, certains présentent des structures similaires aux composants structuraux des substances humiques. La caféine et l'histidine les deux polluants étudiés dans ce travail de recherche sont des composés organiques hétérocycliques qui se présentent dans les eaux naturelles à de très faibles concentrations, de quelques dizaines à quelques centaines de nmole/l. L'histidine est un acide aminé qui remplit des fonctions importantes dans la structure et la fonction des protéines. Le noyau imidazole de l'histidine dispose d'un atome d'azote pouvant capter un proton, avec un pKa proche de la neutralité. L'azote du cycle imidazole des histidines peut également former des liaisons de coordination avec des ions métalliques comme  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ . Ces liaisons sont importantes pour la fixation de ces ions dans des métalloprotéines, où la complexation du métal est requise pour l'activité de la protéine. De même, la caféine est une substance naturelle d'origine végétale utilisée pour ses propriétés stimulantes sur le système nerveux. C'est un alcaloïde appartenant à la famille des bases puriques ou plus précisément des méthylxanthines. D'autre part les sels métalliques comme, le fer, le Manganèse, et le Zinc dépassant les normes, peut être des facteurs de pollution dans les eaux de consommation.

- **Achour .S, Moussaoui.K.(1993).**Effet De La Chloration Sur Quelques Types D'eaux En Algérie, Tribune De L'eau, 564, 31-34.
- **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, Université de Tizi-ouzou.
- **Bacha.N (2013).**Influence de paramètres réactionnels sur la stœchiométrie sulfate d'aluminium /substances aromatiques acides dans des eaux a minéralisation variable ,mémoire de magister, université de Biskra, Algérie .
- **Agbekodo . M.K.A. (1994).** Elimination par nanofiltration des composés organiques d'une eau de surface prétraitée, caractérisation du carbone organique dissous avant et après nanofiltration, Thèse de doctorat, Université de Poitiers.
- **Alhamed, Y. A. Bamufleh, H. S. (2009).**Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from date's stones activated by ZnCl<sub>2</sub>, Faculty of Engineering, Saudi Arabia. Fuel 88 (2009) 87-94
- **Belabed .B.E (2010)**la pollution par les métaux lourds dans la région d'Annaba « sources de contamination des écosystèmes aquatiques »Thèse Doctorat en Sciences de la Mer Option : Biologie et physiologie des organismes marinsUniversité Badji Mokhtar - Annaba- Faculté des sciences.
- **Bellar.T.A, Lichtenberg.J.J (1974).**Determining volatile organics at microgram – per – litre levels by gas chromatography, J. Am. Water. Works.Assoc., 66, 739 – 744.
- **Benghenima. A (2015)** Elimination des métaux lourds par complexation-adsorption en utilisant un ligand organique, mémoire de magister, université Abou bekrbelkaid – Tlemcen faculté des sciences département de chimie.
- **Biyadi. N, Bennani .Z.M et. Taitai .A(2005).**Méthode d'élimination du cadmium et du zinc des eaux polluées. Kenitra, Maroc,.
- **Bréchnignac .F ,Deville-cavelin.G (2002).** Fiche IRSN radionucléide du fer direction de l'environnement et de l'intervention –service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes.
- **Chabaud. M (2010)** La Caféine Dossier réalisé par Marian Chabaud, Pharmacien AMPD (antenne médical de prévention de dopage) Copyright 2010, France.
- **Christensen T.H, Kjeldsen P, Bjerg P.L, Jensen D.L, Christensen J.B, Baun A, Albrechtsen H-J. & Heron G. (2001).** Biogeochemistry of landfill leachate plumes. Appl. Geochem., 16(7-8), 659- 718 .
- **CIRC, 2014**Centre International de Recherche contre le Cancer Direction Santé Environnement - Santé Publique France.
- **Di Benedetto. M (1997).** Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Les métaux lourds, Centre spin, Ecole des mines de Saint-Étienne.
- **Djeffal .L (2008)** Elimination, par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région d'Annaba, mémoire de magister, université badji- Mokhtar, Annaba faculté des sciences département de chimie.
- **Doré . M (1989),** Chimie des oxydants et traitement des eaux, Ed. Lavoisier. Paris.
- **Erickson .K.M, thompson. K, Aschner. J, Aschner. M, 2007.** Manganese neurotoxicity: a focus on the neonatal. Pharmacology and Therapeutics, N°113, pp 369-377.
- **Eyheraguibel.B (2004),** Caractérisation des substances humiques biomimétiques -Effets sur les végétaux, Thèse de Doctorat, INP Toulouse France.
- **Fürst, P et Stehle, P (2004).**« What Are the Essential Elements Needed for the Determination of Amino Acid Requirements in Humans », [Journal of Nutrition](#), vol. 134, N° 6, S1565-S1558 p.
- **Galapate. R.P, Bae. Au, Ito. K, Okada. M. (1999),** Trihalomethane formation potential prediction using some chemical functional groups and bulk parameters. Water. Res, 33,

- 2555-60.
- **Gendraul. S (2004).** Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, France
- **Godin P. M, Feinberg. M. H, Ducauze .C. J, (1985) .**Modelling of soil contamination by airborne Lead and Cadmium a round several emission sources Environmental pollution. 10, 97-114.
- **Masmoudi.T (2013).**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 université de Biskra, Algérie
- **Guide des nouveautés techniques (2017).** Éliminer le fer et le manganèse dans l'eau potable : l'Aquamandix la revue l'eau, l'industrie, les nuisances, spécialisée dans le domaine de l'eau propose chaque mois une information de haut niveau. Véritable revue de référence, elle est très introduite depuis plus de trente cinq ans.
- **Gutteridge.A, Thornton .J.M(2005) .** « Understanding nature's catalytic toolkit », Trends in Biochemical Sciences, vol. 30, N° 11, novembre 2005, p. 622-629 .
- **Gilles .C ( 2006)** Les acides aminés , responsable éditorial du site Planet-Vie de 2004 à 2016
- **Hameed .B. H, Salman .J. M, Ahmad. A. L(2009)** Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. J. Hazard Mater. 2009 Apr 15;163 (1)
- **HSDB (2003).** Manganèse Hazardous Substance Data Bank. National Library of Medicine.
- **INERIS (2007).** Manganèse et ses dérivés. Fiche de données toxicologique et environnementales des substances chimique. p 66.
- **John, T. Brosnan, (2000).**« Glutamate, at the Interface between Amino Acid and Carbohydrate Metabolism », Journal of Nutrition, vol. 130, N° 4S Supplement, avril .S990-S988 p. ,2000
- **JORA. (2011),** Journal officiel de la république algérienne n°34, Décret exécutif du 17 Rajab 1432 correspondant au 19 Juin.
- **Kim. S.H, Moon. B.H, Lee. H.I (2001),** Effects of pH and dosage on pollutant removal and floc structure during coagulation. Microchemical Journal., 68, 197-203.
- **Kopfler. F.C, Ringhand. H.P, Coleman. W.E, Meir. J.R. (1984),** Reactionsof chlorinated drinking water, with humic acid and in vivo, in "Water chlorination environmental impact and health effects", R.L JOLLEY Ed.(Lewis publishers, INC), 5, 161-173.
- **Koriko. M (2010),** Extractions, caractérisations et réactivités chimiques des substances humiques naturelles avec les phosphates de hahotoé-kpogamé. Conséquences sur leurs propriétés photodégradantes", Thèse de doctorat de l'Institut National des universités de Lomé (Togo) et l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand (France).
- **Katoh. R (2007)** "Absorption Spectra of Imidazolium Ionic Liquids". Chemistry Letters 36 (10): 1256–1257
- **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
- **Larakeb. M (2015)** Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation, thèse doctorat LMDHydraulique .Université Mohamed Khider – Biskra Faculté des Sciences et de la technologie Département : Génie civil et hydraulique
- **Legoff.FetBonnomet .V (2004)** Devenir et comportement des métaux dans l'eau : biodisponibilité et modèles. Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

- Direction de l'Eau 20, avenue de Ségur – 75302 PARIS 07 SP Convention de N° CV 03000081 – opération N° 2
- **Legube . B, xiong. F, Croue .J.P, dore. M. (1990)**, Etude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises : Extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore, Rev. Sci. Eau., 3,4, 399-424.
  - **Memotec N° 12 (2007)** Décret n° 2001-1220 du 20 Décembre 2001 et code de la santé publique, relatifs aux eaux destinées à la consommation humaine.
  - **Memotec N°16 (2006)** entreprise de technologie de production d'eau potable). L'élimination du fer et du manganèse dans l'eau destinée à la consommation humaine Paris et Lyon www.gls.fr GLS.
  - **Memotec N° 11 (2006)** (Entreprise de technologie de production d'eau potable), L'élimination de l'ammonium dans l'eau potable.
  - **Merlet. N (1986)** Contribution à l'étude du mécanisme de formation de trihalométhanes et des composés organohalogénés non volatils lors de la chloration de molécules modèles, Thèse de Doctorat Es Sciences Physiques, Université de Poitiers, N°426.
  - **Mexent .Zue .Mve (2012)** Elimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette. Mémoire de master. Université des Sciences et École Normale Supérieure de Techniques de Masuku GABON
  - **Mohapatra . B.R, Harris. N, Nordin .R, mazumder . A (2006)**, purification and characterization of a novel caffeine oxidase from alkaligenesspecies Water and Watershed Research Program, Department of Biology, University of Victoria, Petch Canada.
  - **Nouacer. S, 2015** Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau Thèse En vue de l'obtention d'un Diplôme de Doctorat-LMD en chimie analytique et environnement université Badji Mokhtar – Annaba faculté des sciences département de chimie.
  - **OMS (2006)**, Organisation Mondiale de la Santé Rapport sur la santé dans le monde, Genève
  - **Pichard.M, Bisson .R, Diderich. C, Hulot. N, Houeix .G, Lacroix .J.P, Lefevre .S, Leveque .H, Magaud. A, Morin .(2005)**. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques: Zinc et ses dérivés, Version N°2. p4-28.
  - **Raisonnier. A (2004)** Biochimie métabolique et Régulations C1, Université Pierre et Marie Curie Composés azotés ([alain.raisonnier@upmc.fr](mailto:alain.raisonnier@upmc.fr))
  - **Rezeg .A, Achour. S (2004)**, Incidence des groupements fonctionnels acides dans les mécanismes d'élimination de la matière organique par coagulation-floculation, Séminaire International "l'eau et le risque dans le contexte Saharien", 19 au 23 Novembre, Université de Laghouat.
  - **Richard. J. F. (2002)**. Caractérisation de substances humiques-like, comparaison avec des substances humiques naturelles, Institut National Polytechnique. Toulouse. France.
  - **Robert .M (1996)** Le sol: interface dans l'environnement, ressources pour le développement, éd. Masson, Paris.
  - **Rodnina. M.V, Beringer. M et Wintermeyer. W (2008)** How ribosomes make peptide bonds, vol. 32. rends Biochem Sci. 2007 Jan;32(1):20-6. Epub 2006 Dec 8.
  - **Sanjit.K (2010)**, Kevin Gagnon, Abraham Clearfield, Charles Thompson, Jennifer Hartle, Clayton Ericson et Chad Nelson, « Structural determination and characterization of copper and zinc bis-glycinates with X-ray crystallography and mass spectrometry », Journal of Coordination Chemistry, vol. 63, n° 19, p. 3335-3347

- **Schulten.H.R, Leinweber.P (2000)**. New insights into organic-mineral particles: composition, properties and models of molecular structure. Biology and Fertility of Soils, 30, pp. 399-422.
- **Sedira. N (2013)**. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes Magister En chimie physique et analytique Faculté des Sciences et De Technologie Département de sciences de la matière Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras
- **Sreesai .S, Sthiannopkao. S (2008)**. Utilization of zeolite industrial waste water for removal of copper and zinc from copper brass pipe industrial waste water. Canadian journal of civil engineering,
- **Takacs. M, Alberts. J. J et Egeberg .P. K (1999)**. "Characterization of natural organic matter from eight norwegian surface waters : proton and copper binding." Environment International 25(2/3): 315-323.
- **Tchangbedji .G, Kili .K.A, Savarioul. M.J, Lacout. J.L. (2003)**. Chemical and structural characterization of natural phosphate of Hahotoé (Togo). Bull. Chim. Soc. Ethiop., 17(2): 139-147.
- **Tchangbedji .G, Baba. G, Agbeko. K, Bailly .J.R, Lacout .J.L (2005)**. Monitoring of natural phosphate dissolution during composting process. Phys. Chem. News., 23, pp : 124-127.
- **Thurman .E.M. et Malcolm R.L. (1981)**. Preparative isolation of aquatic humic substances. Environ.Sci. Technol., 15(4), 463-466.
- **Thurman E.M., malcolm R.L. (1983)** Structural study of humic substances: New approaches and methods, In "Aquatic and terrestrial humic materials"- Ed. by christmanr.f. and gjesinget. Ann Arbor Science Publishers, chap. 1, 1-23.
- **Thurman.E. M (1985)** Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters- Ed. by Nijhoff M., Dr W. Junk Publishers, Dordrecht.
- **Tipping . E (2002)**. Cation binding by humic substances, environmental chemistry series, Cambridge, Cambridge university press, 434 p.
- **Weber .W.J. et Huang. Q. (2003)**. Inclusion of persistent organic pollutants in humification processes : Direct chemical incorporation of phenanthrene via oxidative coupling. Environ. Sci. Technol., 37(18), 4221-4227.
- **William .R.C (2011)**. Des niveaux anormaux de caféine dans l'eau indiquent une contamination par l'être humain Attaché de presse - Recherche scientifique Université de Montréal.
- **Zafiriou O.C., Jousot-Dubien J., Zepp R.G., Zika R.G. (1984)**. Photochemistry of natural waters. Environmental Science and Technology, 18, 358-371. American chemical society.

## Chapitre 2 :

# Théorie du procédé d'adsorption de la matière organique

### 2.1. Introduction

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques (Sunet Meunier 2003). C'est ainsi que, l'élimination des polluants organiques dans les solutions aqueuses par adsorption a fait l'objet d'un grand nombre de travaux (Johnson et al., 2001). Donc, l'adsorption des molécules organiques, simples et /ou complexes, sur charbon actif est une technique de traitement efficace. Cependant, les applications de cette technique se limitent au traitement de solutions très diluées en raison de la capacité d'adsorption limitée des adsorbants et de leur coût. De plus, cette technique ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. Cette technique, non destructive, nécessite des opérations postérieures onéreuses de régénération et de traitement des déchets solides (Bouaziz, 2014).

Alors, le principal objectif est de donner un aperçu général sur le procédé d'adsorption de la matière organique par le charbon actif en poudre ou en grain, ainsi que les travaux réalisés par ce procédé.

### 2.2. Définition

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

- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide (Edeline, 1992).
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve (Jelly et al., 1997). Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat qui est appelée plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant (Yahiaoui, 2010).
- L'adsorption, dans la majorité des cas, est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées (Koller, 2001).

### 2.3. Types d'adsorption

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

#### 2.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène spontané (Meljac 2004) toujours exothermique ; le déplacement de l'équilibre (dans le sens de l'adsorption) est favorisé aux basses températures. Les forces d'interaction mises en jeu sont de l'ordre de 30 à 40 kJ/mol; ce sont des forces de types Van der Waals, des forces polaires résultant d'un champ électrique à la surface de l'adsorbant ou des liaisons hydrogène dues à la présence de certains groupements à la surface. Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbant dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant. Dans ce type ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion (Chawki, 2014).

#### 2.3.2. Adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbant. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée. La chimisorption est en réalité beaucoup plus proche d'une réaction chimique. Les molécules adsorbées chimiquement sont fortement liées au solide par des forces d'interaction variant entre 80 et 800 kJ/mol (Meljac, 2004). La figure 14 présente un diagramme énergétique du procédé d'adsorption.

Signalant que, l'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbant et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

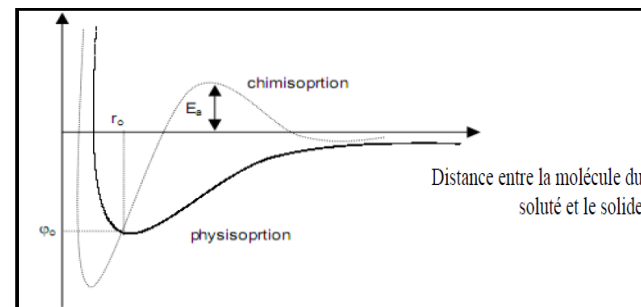


Figure 14 : Diagramme énergétique de l'adsorption (Meljac, 2004)

Le tableau 2 regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau 2: Distinction entre l'adsorption physique et chimique (Elabed, 2007)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbant	Élevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mis en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente

Dans le cas d'un adsorbant liquide et un adsorbant solide, la nature des interactions adsorbant-adsorbant dépend éventuellement de plusieurs facteurs physicochimiques (Jansen 1995, Teo, 2006 ; Sidik 2002).

Les propriétés de l'adsorbant : pH, température et le potentiel électrique d'oxydoréduction exprimé en mV qui résulte du transfert d'électrons d'un donneur à un récepteur.

- La nature chimique des molécules de l'adsorbant, leurs formes, leurs concentrations et leurs poids moléculaires.
- Les caractéristiques structurales du solide (adsorbant) comme la porosité, la surface spécifique, le degré de gonflement et la taille des particules adsorbantes.

- La nature de charges électrostatiques des molécules du soluté (adsorbat) et des sites actifs du solide adsorbant.
- La polarité des molécules de soluté et du site de liaison de la matrice solide.
- Le temps de contact adsorbat-adsorbant.
- La vitesse d'agitation.
- Le ratio solide / liquide.

## 2.4. Cinétique et isothermes d'adsorption

### 2.4.1. Cinétique d'adsorption

Par définition, la cinétique d'adsorption exprime l'évolution du processus d'adsorption des contaminants sur la surface adsorbante en fonction du temps. Donc, la connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide que possible (*Sun et Meunter, 2003 ; Boparai, et al., 2011 ; Ichrak, 2017*).

En effet, un bon adsorbant ne devrait pas seulement avoir une bonne capacité d'adsorption, mais aussi une bonne vitesse d'adsorption (*Jansen(1995)*). Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes (Figure 15), (*Giles et al., 1960 ; Cecenet al 2011, 2015, Royet al., 2015, Ichrak, 2017*) :

- Diffusion externe ou la diffusion de film où la solution est transférée sur la surface extérieure de l'adsorbant à travers la couche limite extérieure. Cette étape est relativement rapide.
- Diffusion des molécules du contaminant de la surface extérieure vers l'intérieur de l'adsorbant, des macropores jusqu'aux micropores (diffusion intraparticulaire): c'est une étape lente et dure plus longtemps que l'étape précédente. Elle est souvent considérée comme l'étape limitante de l'adsorption.
- L'adsorption proprement dite des molécules de contaminant sur la surface adsorbante et dans les pores de l'adsorbant. C'est là où s'établissent les liaisons d'interaction adsorbat-adsorbant. Normalement, cette étape est plus rapide que les deux étapes précédentes.

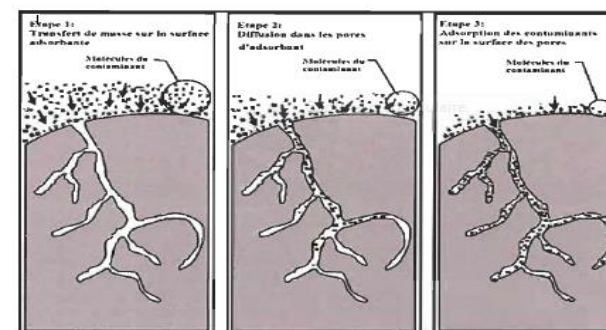


Figure 15: Les étapes d'adsorption liquide /solide (citée par Ichrak, 2017)

La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois modèles peuvent se présenter (*Ichrak, 2017*)

### 2.4.2. Modèles cinétiques d'adsorption

Auparavant, plusieurs chercheurs ont eu recours à différents modèles cinétiques afin de prévoir le ou les mécanisme(s) impliqué(s) dans le processus d'adsorption (adsorption à la surface, adsorption par réactions chimiques ou/et par mécanisme de diffusion) et l'étape limitante de ce processus (*Salvi et al., 2012*). Les modèles cinétiques les plus couramment utilisés sont ceux du pseudo-premier ordre (modèle Lagrangien) (*Sidiket et al., 2002*), du pseudo deuxième ordre (*Rupper et al., 2010*) et ceux issus du modèle de diffusion (*Sannigrahi et al., 2005*)

#### ❖ Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (modèle Lagrangien)

Le modèle (*Lagergren 1898*) est établi en phase liquide, il n'est applicable que dans les premiers temps du phénomène d'adsorption. Ce modèle suppose que la vitesse de sorption est proportionnelle à la différence entre la quantité de la matière adsorbée à un instant  $t$  et la quantité de la matière adsorbée au moment de l'équilibre.

Ce modèle assume que l'adsorption physique est l'étape limitante dans le processus d'adsorption étudié (adsorption à la surface externe de l'adsorbant par des liaisons physiques). La sorption des molécules de la phase liquide à la phase solide est considérée éventuellement comme un processus réversible où un équilibre s'établit entre ces deux phases. Autrement dit,



tant que le système est loin de l'équilibre, la vitesse d'adsorption est relativement rapide. Pour ce modèle, la cinétique d'adsorption est exprimée par l'équation suivante (Sidiketal., 2002, Ichrak, 2017) :

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

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>)

La constante de vitesse d'adsorption ( $K_1$ ) est donnée après intégration par l'équation suivante :

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

Les valeurs de  $K_1$  et  $q_e$  sont obtenues respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe  $\log(q_e - q)$  en fonction du temps t (Ozcan, et al., 2007).

D'après (Ichrak, 2017), Gerente et coll. (2007), ont bien marqué que le modèle Lagrangien ne s'avère pas très efficace pour représenter les données cinétiques expérimentales sur toute la durée d'adsorption, dans la plupart des cas (Giles et al., 1960; Ünlü et al., 2006; Boparai et al., 2011). En effet, tenant compte de sa forme logarithmique, ce modèle est généralement applicable uniquement pour la phase initiale d'adsorption (de  $t=0$  à  $t=t_e$ ).

En effet, il a été rapporté que la courbe  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps t est linéaire seulement pour les premières minutes (Rytwo et al., 2003; Boparai et al., 2011). Un autre inconvénient de ce modèle est que les valeurs théoriques et expérimentales de  $q_e$  ne sont pas toujours en bonne corrélation (Rytwo et al., 2003; Belaid et al., 2011). Ce modèle a été adopté par plusieurs chercheurs, mais dans la plupart des cas il ne représente pas aussi bien les données expérimentales comparativement au modèle cinétique pseudo-second ordre (Dubinin et al., 1947; Findon et al., 1993; Azizian et al., 2004; Hasan et al., 2008).

#### ❖ Modèle cinétique du pseudo-second ordre (modèle de Ho et McKay)

Le modèle du pseudo-second ordre de Ho et McKay, décrit le phénomène d'adsorption chimique (chimisorption) comme étant l'étape limitant du processus d'adsorption étudié

(Leyva-Ramos et al., 1997). Ce modèle est capable de représenter les données cinétiques expérimentales sur toute la durée d'adsorption (Dubinin et al., 1947; Ho et al., 2005; Boparai et al., 2011). Il permet aussi de caractériser la cinétique d'adsorption en tenant compte à la fois de la fixation rapide des molécules contaminantes sur les sites les plus réactifs de l'adsorbant et de la fixation lente sur les sites à faible énergie (Do, 1989). Il est exprimé par l'équation suivante :

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

L'intégration de l'équation donne l'équation suivante :

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

$Q_e$ : 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)

Les paramètres cinétiques du modèle, notamment la constante de vitesse  $k_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $Q_e$  (mg/g), peuvent être obtenues en représentant la droite :

$t/Q_t = f(t)$ , où  $1/Q_e$  est la pente de cette droite.

#### ❖ Modèle de diffusion intraparticulaire

Rappelant que l'adsorption est une combinaison de deux phénomènes consécutifs : l'adsorption sur la surface extérieure de l'adsorbant et l'adsorption au niveau des pores après diffusion de l'adsorbant. D'après (Hall et al., 1966; Heidari et al., 2009) et Ichrak, (2017) que le taux d'adsorption dans les matériaux adsorbants poreux est contrôlé par l'étape la plus lente (étape limitant). Dans le cas où la diffusion dans le réseau des pores d'adsorbant est l'étape limitant du processus d'adsorption, la diffusion intraparticulaire peut être décrite par le modèle de Webber et Morris selon l'équation suivante (Evans et al., 2002):

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

Où :

$Q_t$  : Quantité de la matière adsorbée à un moment t exprimée en (mg / g).

$k_{int}$  est la constante de la diffusion intra-particulaire en (mg/g. min<sup>1/2</sup>). Cette constante est obtenue par la pente de la portion linéaire de la courbe.

$C_i$  est l'ordonnée à l'origine (mg/g), il donne une information sur l'épaisseur de la couche limite, et cet effet est proportionnel à l'augmentation de l'intersection  $C_i$ .

Selon [Webber et Morris \(1963\)](#), lorsque la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le procédé d'adsorption. C'est-à-dire, si la diffusion intra-particulaire est le mécanisme dominant et l'étape limitant dans le processus d'adsorption, la courbe  $qt = f(t^{0.5})$  sera une droite qui passe par l'origine ( $C = 0$ ) et l'équation aura la forme suivante :

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

Toutefois, si la courbe  $qt = f(t^{0.5})$  ne passe pas par l'origine, « $C$ » sera différent de 0. Ceci indique la présence de l'effet de la couche limite de diffusion (c'est-à-dire, l'adhérence à la surface de la diffusion externe et l'adsorbat à la surface externe de l'adsorbant). Ainsi, la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitant de l'adsorption et la vitesse d'adsorption est contrôlée par un autre mécanisme ([Evans et al., 2002](#), [Sprynskyy et al., 2006](#), [Boparai et al., 2011](#)).

Cependant, si les données présentent une multi-linéarité alors une combinaison de deux ou plusieurs étapes influent sur ce processus ([Kumar et al., 2010](#) ; [Ouakouak, 2017](#)).

D'après certains chercheurs ([Findon et al., 1993](#); [Ho et al., 2000](#); [Ho et al., 2005](#)), trois portions linéaires ont été identifiées ces portions représentent les différentes étapes d'adsorption qui peuvent avoir lieu durant le processus d'adsorption.

- La première partie linéaire représente la phase rapide de l'adsorption (l'adsorption sur la surface externe de l'adsorbant), La deuxième portion reflète l'étape de l'adsorption graduelle traduite par la diffusion de la solution à l'intérieur des pores de l'adsorbant, c'est la phase où la diffusion intra-particulaire est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption.
- Le plateau qui constitue la troisième portion de la courbe indique la dernière étape de l'adsorption où l'équilibre de l'adsorption est atteint.

### 2.4.3. Facteurs influençant la cinétique d'adsorption

La vitesse d'adsorption est d'autant plus grande que ([Chawki, 2014](#)):

- La concentration du soluté est élevée,
  - La granulométrie de l'adsorbant est faible,
  - La surface spécifique de l'adsorbant est élevée,
  - La taille des molécules adsorbables est faible.
- Certains facteurs accélèrent la cinétique de la diffusion extra-particulaire comme l'agitation et la concentration du soluté.
- D'autres facteurs accélèrent la diffusion intra-particulaire et la cinétique de fixation comme la faible taille des particules et la grande affinité du soluté pour l'adsorbant.

### 2.4.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent la relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la concentration sous laquelle elle a eu lieu ( $C_e$ ), à une température donnée.

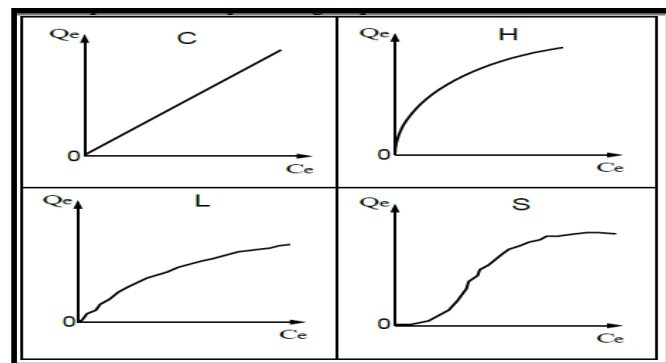
Les isothermes permettent de déterminer la capacité d'adsorption du solide pour un soluté donné. Elles permettent donc de mettre en évidence si une purification est réalisable ou non. Elles permettent également d'estimer approximativement la quantité de solide nécessaire pour atteindre un rendement de traitement.

Les isothermes d'adsorption exigent que tous les équilibres réactionnels soient atteints et que tous les paramètres expérimentaux d'adsorption soient maintenus constants ([Crin et al., 2007](#)).

La classification des isothermes d'adsorption la plus populaire est celle proposée par ([Giles et al., 1974](#)). D'après cette classification quatre principaux types d'isothermes peuvent être identifiés selon la forme initiale de la courbe d'isotherme : type C, type L, type H et type S

Figure 16, signalant que :

- La forme C, dite de « partition constante »,
- La forme L, dite de « Langmuir »,
- La forme H, dite de « haute affinité »,
- La forme S, dite « sigmoïdale ».



**Figure 16** : Les principaux types d'isothermes d'adsorption après (Giles et al., 1974, extrait de Limousin et al., 2007).

Cette classification tient compte, entre autre, d'un certain nombre d'hypothèses (Giles et al 1974):

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.

Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

#### ❖ La classe L

Les isothermes de classe **L** présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas. Ceci se traduit par une diminution des sites libres au cours de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée lors de l'adsorption horizontale des molécules, ce qui minimise leur attraction latérale. Cette figure peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre

le solvant et le soluté est faible. Sur ce, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable, les interactions latérales.

#### ❖ La classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de **Van Der Waals**, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules du soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant (Belmouden, 2000).

#### ❖ La classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté (Belmouden, 2000)

#### ❖ La classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (Belmouden, 2000).

### 2.4.5. Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de

Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas (Brunauer, 1943 ; Do 1989).

De même, ils ne procurent pas une description détaillée des mécanismes de la sorption (Yersin, 2004). Par contre, ils fournissent des informations sur les capacités de fixation et les forces des liaisons établies entre les molécules d'adsorbant et le système adsorbant. La différence entre ces deux modèles est liée au fait que le modèle de Langmuir suggère une adsorption dans un mode monocouche alors que Freundlich exprime une sorption multicouche (Humphrey et Keller, 2001).

Les principales équations d'isothermes qui ont fait leurs preuves comme étant utiles pour décrire des données d'adsorption sont présentés ci-dessous :

#### ❖ Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir constitue un moyen pratique pour étudier l'adsorption sur une surface. Il a considéré que l'adsorption de molécules au contact d'une surface sur laquelle ils peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes (Weber et al., 1991)

Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber ;

- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques ;
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche ;
- L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de site identique. Elle s'exprime par :

$$q = \frac{x}{m} = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e}$$

Où

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

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

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

Pour obtenir les paramètres d'équilibre du modèle de Langmuir ( $q_m$  et  $b$ ), on peut exploiter l'équation de Langmuir sous la forme linéaire est:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \left( \frac{1}{C_e} \right)$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre,  $RL$ , défini par (Weber et al., 1974) et repris par Ozcan (2006).

$$RL = 1/(1 + b \cdot C_0)$$

$C_0$  la concentration initial de la soluté

Le tableau 3 présente les significatifs du paramètre de séparation  $RL$

**Tableau 3 :** Signification du facteur de séparation  $RL$  (Weber et al., 1974)

Valeur de $RL$	Type d'isotherme
$RL > 1$	Défavorable
$RL = 1$	Linéaire
$0 < RL < 1$	Favorable
$RL = 0$	Irréversible

#### ❖ Isotherme de Freundlich

Le deuxième modèle le plus utilisé est le modèle de Freundlich dont l'équation est la suivante

$$q = \frac{x}{m} = k \cdot C_e^{1/n}$$

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

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

$k_f$  et  $n$  sont deux coefficients dont la signification n'est pas immédiatement accessible, indiquant simplement que  $k_f$  dépend du nombre total des sites d'adsorption et que  $n$  est une fonction de la distribution des énergies d'adsorption (Chawki, 2014).

En traçant  $\ln Q$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_f$ . Il peut représenter des isothermes de type LI, HI ou SI.

Le modèle de Freundlich représente une adsorption sur des surfaces où les sites n'ont pas tous la même énergie d'adsorption. C'est-à-dire, il s'applique pour les surfaces adsorbants hétérogènes et il exprime une adsorption physique en mode multicouche (Dambies et al., 2001, Shi et al., 2014).

Enfin signalant que, la constante  $n$  (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de  $n$  ( $0,1 < n < 0,5$ ) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ( $0,5 < n < 1$ ) ou faible ( $n > 1$ ). La constante «  $n$  » est très souvent remplacé par «  $1/n$  » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si  $n$  (ou  $1/n$ ) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C. (Hamdaoui et Naffrechoux, 2007 ; Al mardini 2008).

## 2.5. Principaux adsorbants mis en œuvre

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange (Humphrey et al., 2001).

### 2.5.1. Caractère et propriétés d'un adsorbant

Tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , atteignant même quelques milliers de  $\text{m}^2/\text{g}$  (Meunier, 2003).

La plus grande partie de la surface adsorbant est située dans les pores, certaines molécules ne peuvent être adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur grosseur. On définit selon la nomenclature les différentes classes de pores suivantes :

- Macropores :  $d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$
- Mésopores :  $2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$
- Micropores :  $d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$

Les adsorbants industriels les plus courants sont : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées (Meunier 2003). Les principales caractéristiques de ces adsorbants sont présentées dans le tableau 4.

Tableau 4: Principales caractéristiques des adsorbants (Meunier 2003).

Caractéristiques des adsorbants	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
Charbon actif	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

Signalant que les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes :

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

Parmi ces adsorbants on s'intéresse à la description des charbons actifs en grains et en poudre qui font l'objectif de notre travail.

### 2.5.2. Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. On reconnaît généralement que le charbon actif est un des adsorbants les plus efficaces pour éliminer les contaminants organiques de l'eau. On rapporte des efficacités de 90 % pour l'enlèvement de la couleur, de la DBO et de la DCO (Genevieve, 2011). Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc), ces produits sont obtenus après carbonisation. Puis qu'ils n'ont pas une forte capacité d'adsorption car leur structure poreuse est limitée (surface

spécifique 10 m<sup>2</sup>/g), d'où la nécessité de l'activation qui consiste à développer la structure poreuse des matériaux (Yahiaoui, 2012). L'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets (Kroue, 2010).

Les travaux réalisés montrent 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 simples, 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 (Meunier 2003, Bouziane, 2007).

Les charbons actifs sont disponibles sous deux formes : charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG).

#### ❖ Charbon actif en poudre

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 µm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide. Il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant (Achour et Rezeg 2005, Bouziane, 2007 ; Ounoki, 2012).

Il est impossible de le régénérer lorsqu'il est récupéré en mélange avec les boues. L'usage du charbon actif en poudre demeure une technique très répandue du traitement de l'eau potable (Didier, 1997 ; Bouchemal, 2008 ; Lounnas 2009).

#### ❖ Charbon actif en grains

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption. Différentes techniques analytiques ont été développées pour caractériser le charbon actif.

Il est souvent utilisé sous forme de lit traversé par l'eau à traiter ; l'eau débarrassée progressivement de ses polluants rencontre des fractions de charbon actif de moins en moins saturées et donc de plus en plus active (Ayele et al., 1993 ; Khirani, 2007 ; Al Madrani, 2008 ; Chawki 2014).

#### 2.5.2.1. Production du charbon actif

La production du charbon actif est effectuée par la transformation de la matière première (bois, coques de fruits (noix de coco), noyaux de fruits, bambous, charbon, lignite, tourbe et résidus pétroliers) au moyen de deux étapes : la carbonisation et l'activation.

##### ❖ La carbonisation (pyrolyse)

La carbonisation est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000°C. Les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé (Slasli 2002).

##### ❖ L'Activation (Fernandez 2002 ; Bounour 2009)

L'activation consiste à développer la structure poreuse et créer les fonctions de surfaces généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. L'activation consiste à augmenter son pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores.

Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique.

- **L'activation physique** permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO<sub>2</sub>, ou encore d'un mélange de ces gaz.
- **L'activation chimique** consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavée et séchée. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

### 2.5.2.2. Texture du charbon actif

La structure du charbon peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués par des polycycles aromatiques (encore appelés feuillets de Graphène). L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon (Fernandez, 2002). La structure d'un charbon est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est à l'origine de sa surface spécifique. Ces propriétés sont principalement développées lors de l'étape d'activation du charbon actif. La distribution de taille de pores très variée, incluant à la fois des micropores (de diamètre  $\text{Øp} < 2 \text{ nm}$ ), des mésopores ( $2 < \text{Øp} < 50 \text{ nm}$ ) et des macropores ( $\text{Øp} > 50 \text{ nm}$ ) (Fernandez, 2002). La figure 17 présente la structure schématique du charbon actif.

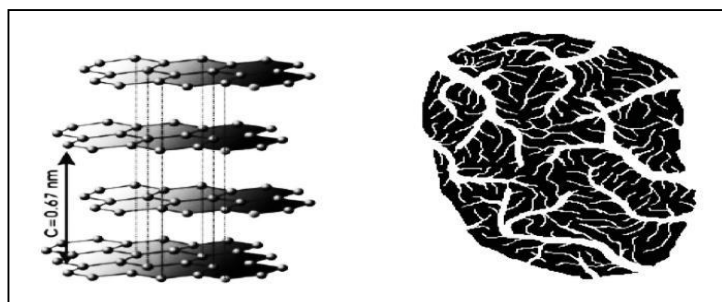


Figure 17: Structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure.

(Gueye et al., 2011)

Les macropores, les mésopores et les micropores sont définis par :

**Les macropores :** sont essentiellement ouvertes vers l'extérieur et leur contribution à la surface spécifique est faible. Ils participent donc peu à l'adsorption.

**Les mésopores :** constituent des intermédiaires entre les macros et les micropores, ils ont donc une influence surtout au niveau de la cinétique de l'adsorption. Les micropores constituent 60 à 90 % de la surface spécifique et jouent ainsi un rôle primordial dans l'adsorption.

**Les microporeux :** qui jouent un rôle majeur dans l'adsorption non spécifique.

### 2.5.2.3. Structure chimique du charbon actif

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption du charbon actif. Elles se situent en général en périphérie des molécules de graphène. Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge qui va dépendre de ces fonctions de surface, mais aussi des molécules présentes dans la solution. Le rôle joué par l'hétérogénéité et la diversité de la chimie de surface des charbons actifs devient encore plus complexe lorsqu'est pris en compte le pH de la solution aqueuse de polluant (Dabrowski et coll., 2005 ; Krou2010). Par ailleurs le charbon actif peut avoir un caractère acide ou basique.

La figure 18 indique groupe de surface du charbon actif d'après (Le pape 2003).

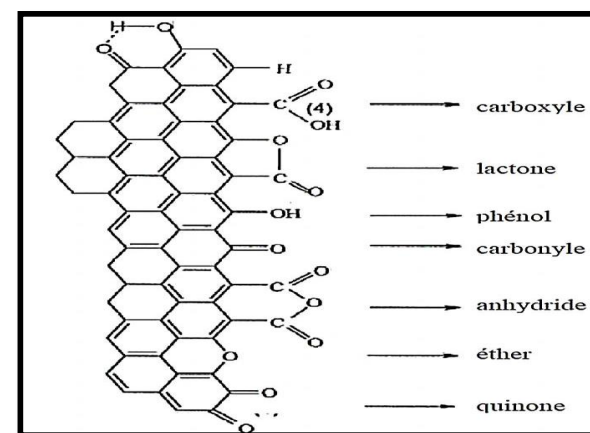


Figure 18: Groupes de surface du charbon actif (Le Pape, 2003)

### 2.5.2.4. Caractère acide ou basique d'un charbon actif

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques ( $\text{R-COOH}$ ), phénoliques ( $\text{R-OH}$ ), carbonyles ( $\text{R-C=O}$ ). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles (Bansal, 1988).

Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse (Franz et coll., 2000 ; Li et coll., 2002 ; Daifullah et coll., 2003 ; Nevskiaia et coll., 2004 ; Alvarez Et coll., 2005 ; Villacanas et coll., 2006 Kroue, 2010).

D'autre surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons encore incertaines. Ce phénomène est associé à la présence des régions riches en électrons  $\pi$  des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène). Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de Lewis en acceptant des protons (Moreno-Castilla, 2004). Il semblerait aussi que le caractère basique de certains charbons serait dû à la chimisorption du dioxygène sur la surface formant alors un peroxyde ( $O_2^{2-}$ ). Les peroxydes en surface constituent ainsi des sites actifs basiques (Nimali, 1996 ; Manole, 2007).

## 2.6. Domaine d'utilisation du charbon actif

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines (Bouziane, 2007)

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau.
- Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).
- L'action catalytique en tant que support de catalyseur : Le charbon exerce un effet catalytique lors de la réaction d'oxydation de l'eau par le chlore libre :
- $Cl_2 + H_2O \text{ (C.P.A)} \longrightarrow 2HCl + \frac{1}{2}O_2$
- Ainsi, on effectue la décoloration d'une eau ayant subi un traitement de chloration par excès.

- La déshumidification et la désodorisation de l'air;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie.

Il est important de noter que dans les stations de production des eaux potables, le charbon actif en poudre (CAP) est injecté directement dans l'étape de la coagulation-floculation. Donc, sa mise en œuvre ne nécessite qu'un investissement assez faible puisqu'elle ne bouleverse pas la conception des installations déjà existantes. L'utilisation du CAP améliore le goût et l'odeur de l'eau. C'est aussi un adjuvant de floculation.

Le charbon actif granulé (CAG) est réalisé sur des filtres, en traitement tertiaire, pour piéger une pollution spécifique ayant traversé les traitements antérieurs. La combinaison du charbon actif avec l'ozone s'avère actuellement le meilleur procédé en nature d'affinage (Mouchet, 1991).

## 2.7 Travaux réalisés sur l'élimination des composés organiques

### 2.7.1 Composés organiques complexes (Substances Humiques)

Les résultats obtenus par Fiessinger, (1980) ont montré que l'utilisation d'un lit filtrant en charbon actif en grain, en traitement tertiaire, résulte d'une diminution de la charge organique des eaux de surface exprimée en COT de 40 à 80%. Concernant les substances humiques, (Lemarchand, 1981) a prouvé qu'elles sont bien éliminées sur le charbon actif à condition qu'il soit macroporeux et le pH semble avoir un rôle important en favorisant la fixation de la forme la moins soluble du composé.

Les travaux qui ont été effectués par Daifullah et al., (2004), Yahiaoui (2010) et Amimeur et al., (2012) semblent s'entendre sur le fait que le charbon actif en poudre (CAP) ou en grain (CAG) 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 études menées par 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 de signe opposé. Soit des forces de répulsions, si les charges sont de même signe à un pH neutre. De ce fait, ils ont prouvé que les macromolécules



de la matière organique sont chargées négativement et seront donc préférentiellement attirées sur un charbon chargé positivement.

A travers les résultats obtenus par *Khirani (2007)*, plus la concentration initiale en composés organiques est importante plus la capacité de rétention par le charbon actif en poudre est faible. De plus il a aussi 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 travaux réalisés par *Guergazi et al., (2012)*, *Guergazi et Masmoudi (2014)* ont montré que, la présence d'une concentration fixe de 5 mg/L de la cytosine ou bien de la caféine la rétention des substances humiques par le charbon actif en poudre et en grain est remarquable aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Les rendements augmentent avec le temps d'agitation des solutions aqueuses et atteignent des valeurs maximales de l'ordre de 61,83 à 97,02 %.

Ainsi que, la variation de la teneur initiale de la substance humique en présence de la caféine ou de la cytosine dans l'eau distillée et dans une eau minéralisée (eau de forage) a provoqué une augmentation dans les pourcentages d'élimination des substances humiques quand la teneur initiale en substances humiques augmente.

*Masmoudi et al., (2014)* ont pu conclure qu'en présence de la caféine, il y'a une augmentation dans la capacité d'adsorption des substances humiques sur le charbon actif en poudre avec l'augmentation de la teneur initiale en substances humiques.

Des travaux récents réalisés par *Guergazi et al., (2013)* ; *Yahiaoui, (2015)* ; *Guergazi et Hamzaoui, (2017)* 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 d'une part que, le rendement d'élimination des substances humiques est en relation étroite avec la nature du milieu et les complexes qui sont formés entre les substances humiques et les éléments minéraux en présence. Ainsi que les caractéristiques physico-chimiques du milieu qui affectent d'une manière significative le rendement d'élimination des substances humiques. D'autre part que, la minéralisation a 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

Les résultats obtenus par *Hamzaoui et Guergazi (2015)* enregistrent que la présence des substances humiques provoque une diminution dans la capacité d'adsorption, qui 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. 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. Ainsi que la concentration constante des deux acides aminés étudiés (tyrosine et l'histidine), montrent que les rendements d'élimination des composés humiques sur charbon actif en poudre augmentent avec l'augmentation de la masse des substances humiques jusqu'à une teneur de 12 mg/ puis il subit une diminution.

Enfin, certains chercheurs (*Bansal, 1988* ; *Leon et coll., 1992* ; *Manole, 2007*) ont bien suggéré que la charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), carbonyles (Ar-C=O). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles. Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse (*Manole, 2007*).

De même, *Dabrowski et coll., (2005)*, ainsi que *Ayral, (2009)* confirme que, l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbant (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbant).

### 2.7.2 Composés organiques hétérocycliques

Des travaux ont été publiés ces dernières années sur l'effet inhibiteur des matières organiques naturelles sur l'adsorption de micropolluant organique, notamment avec les pesticides (atrazine). Les travaux de *Li et al., (2002, 2003a, 2003b et 2003c)* sont les plus révélateurs.

Les travaux réalisés par *Seghairi et Achour (2007)* ont montré que le charbon actif en poudre aboutit aux meilleurs résultats quant à l'élimination du phénol comparativement aux autres adsorbants testés (bentonite brute et activée, l'alumine activée). Pour une dose de 100mg de charbon actif, les rendements d'élimination du phénol ont atteint 79,69%.

Les résultats obtenus par *Bouchemal (2008)*, travaillant sur l'adsorption de la tyrosine sur différents matériaux adsorbants, ont montré que la tyrosine est bien retenue sur le charbon actif aussi bien sous forme de poudre que de granulés. Les rendements d'élimination peuvent atteindre 80,88% pour le CAP et 66,27% pour le CAG pour un temps d'équilibre de 4 heures. L'élimination optimale est observée pour des pH acides (<à 6) et les rendements sont améliorés lorsque le milieu de dilution est minéralisé (tableau 5).

**Tableau 5 :** Rendements d'élimination de la tyrosine dans différents milieux de dilution (Bouchemal, 2008).

Adsorbant	Rendements d'élimination (%)		
	Eau distillée	Eau d'ifri	Eau de Chetma
CAG	66,27	88,33	76,74
CAP	80,88	92,5	98,83

D'autre étude a bien enregistré que la tyrosine peut se fixer sur l'alumine activée avec des rendements plus en moins bas (26,25 %). Mais, la minéralisation du milieu semble améliorer nettement ces rendements est atteinte 61.0% (Bouchemal, 2008). Les rendements ont subi une amélioration avec variation de la masse du charbon actif et ils sont excellents à des concentrations moyennes allant de 8 à 10 mg/l.

Le charbon actif peut être utilisé comme adjuvant au cours de la coagulation floculation afin d'augmenter les rendements d'élimination de la matière et au même temps pour diminuer la dose du coagulant introduite.

Cité par Ounoki et Achour (2012), différents travaux (Jaroniec et al., 1989 ;Dubinin et al., 1991 ; Didier, 1997) ont confirmé que le mécanisme principal d'adsorption est de la physisorption dans la microporosité des charbons actifs et que la capacité d'adsorption de composés organiques est proportionnelle à la surface microporeuse du charbon actif.

Ounoki(2012) confirme que la phénylalanine est bien éliminée par le charbon actif en poudre combiné au sulfate d'aluminium avec un rendement d'abattement qui atteint 90%. Nous remarquons également que les rendements d'élimination de la phénylalanine s'accroissent progressivement avec les quantités du CAP introduites.

Les travaux Yaacoubi et Ayele (1999) sont réalisés sur la 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 le temps d'équilibre pour ces deux pesticides (atrazine et le diuron) sur charbon actif en poudre et en grains est de trois heures. Ils 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 mmol/ g pour l'atrazine et 1,72 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'adsorbant d'autre part.

Les travaux de Li et al., (2002) suggère 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.

Les travaux réalisés par Ouakouak et Youcef (2010) ont montré que les composés organiques azotés tels que les deux herbicides (diuron et l'atrazine) ont été bien éliminés et que les rendements sont de l'ordre de 99,45%, pour le charbon actif en poudre et varient entre 67,11 à 98,9% pour le charbon actif en grains. Le temps d'équilibre est atteint après 2 heures pour le diuron et après 3 heures pour l'atrazine. De même, ces travaux ont montré que la capacité de rétention des composés organiques azotés tels que les deux herbicides (diuron et l'atrazine) par la bentonite, le kaolin et la goethite reste très inférieure à celle obtenue par utilisation du charbon actif et les mécanismes de fixation du diuron et de l'atrazine sur le charbon actif en poudre dépendent du pH du milieu.

Les travaux effectués par Ayele et al., (1990);Khirani (2007); Guergazi et al.,(2013); Masmoudi (2014) et Yahiaoui (2015), 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 dans les substances humiques.

Les travaux exploités par Hecini et Achour(2016) avec les lois empiriques de Freundlich et de Langmuir ont mis en évidence que l'adsorption de la phénylalanine est purement physique mais pas pour le catéchol, alors c'est une adsorption spécifique. De plus ce dernier composé réagirait mieux avec les espèces hydrolysées solubles de l'aluminium.

## 2.8 Conclusion

Ce travail a permis de mettre en évidence que le charbon actif en poudre ou en grain utilisés dans plusieurs travaux de recherches présentent un pouvoir adsorbant significatif vis-à-vis la matière organique. Nous avons eu la possibilité de définir le procédé d'adsorption ainsi que ces mécanismes qui dépendent essentiellement des conditions d'équilibre et la capacité d'adsorption en se basant sur les isothermes d'adsorption. L'efficacité de ce procédé dépend de la surface spécifique, la porosité et la polarité de l'adsorbant.

Nous avons pu résumer quelques travaux concernant l'élimination de la matière organique et plus précisément les substances humiques ainsi que les acides aminés et les bases azotés par adsorption sur charbon actif, dont les rendements d'éliminations sont appréciables. Ceci peut enrichir notre travail expérimental et peut nous mener à des résultats plus précis

- **Aarfane . A, Salhi A, El Krati .M, Tahiri A. S, Monkade .B .M., Lhadi A 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 activatedcarbon, Carbon 33 (8) 1021-1027
- **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 docteur de l'université de Poitiers , Chimie et Microbiologie de l'Eau.
- **Alvarez. P.M, Garcia-Araya. J.F, Beltran.F.J, Masa. F.J, Medina. F. (2005).** Ozonation of activated carbons: effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions, J. Colloid Interface Sci., 283, 503–512.
- **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.
- **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 le charbon actif en poudre ,Revue sciences de l'eau 6 ,381-394
- **Ayral.C. (2009).** Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse p 227.
- **Azizian.S (2004).** Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, 1. Colloid Interf. Sci.276 (1) 47- 52.
- **Bansal.R.C, Donnet .J.B, Stoeckli. F (1988).** Active Carbon, New York
- **Belaid. K.D et Kacha. S (2011).** Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption
- **Bellir .K (2002).** Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère,
- **Belmouden. M (2000).** Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif. Faculté des Sciences d'Agadir.. Thèse de doctorat
- **Boparai. H.K, Joseph. M. et O'Carroll. D.M (2011).** Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. Journal of hazardous materials, 186(1), pp. 458-465,
- **Bouaziz. K (2014).** Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, thèse doctorat de l'université Toulouse Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)
- **Bouchemal .F, Achour S. (2007).** Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre, Larhyss Journal, 6,81-89, Biskra, Algérie
- **Bouchemal. F., (2008).** Possibilités de rétention de la tyrosine sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, Université de Mohamed Khider, Biskra
- **Bounour .A (2009 ).** Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'Etat, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p.6.
- **Bouziane .N (2007).** Elimination du 2-mercaptopbenzothiazole Par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre magister en chimie universitémentouri de constantine Faculte des sciences exactes Departement de chimie Algerie
- **Brunauer, S. (1943).** The adsorption of gases and vapors, Volume I, Physical Adsorption, Oxford University press, United States, 511P.
- **Calvet R. (2003)** Le sol propriétés et fonction -tome I: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces, Edition France Agricole

- **Cecen.F,Aktas. O. (2011).** *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*, Wiley.CH, , 2015, 406 p.
- **Chakravorti .R (1974).** *Pore and Solid Diffusion Models for Fixed Bed Adsorbers*. Amer. Inst. Chem. Engng. Jour.; 20: 228-238.
- **Chawki . D (2014)** *Experimentation, modelisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles*. These Doctorat en sciences En chimie industrielle université de Biskra ,Algerie
- **Chiou .C. T, Peters L. J, Freed .V. H. J (1979).** *Environmental science and technology*, 11, 475 – 478, chitosan/oil palm ash composite beads, Chem. Eng. 1. 136 (2) 164
- **Cornel, P. Summers, R.S et Roberts, P. V. (1986).** Diffusion of humic acid in dilute aqueous solution. *J. Colloidal Interface Sci.*, 110, 1, p. 149-164. crystal violet to montmorillonite. *Journal of thermal analysis and calorimetry*,
- **Crin .N. M, Gimbert F, Renault F. , Badot .P. M. Hazardous J (2007).** *Materials*, 12 , 072 72-82
- **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. (2003).** Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX, *Colloids Surf. A*, 214, 181–193.
- **Daifullah. A.A.M. Girgis, B.S et 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.
- **Dambies. L, Guimon .C, Yiacoumi .S, Guibal .E, (2001).** Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 177 (1-2) 203-214
- **Dastgheib, S. A., Karanfil, T., Cheng W. (2004).** Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters, *carbon.*, 42, 3, 547-557.
- **Dibbinin.M.M, Polyakov.N.S, Kateava. L.L. (1991).** Basic properties of equations for physical vapour adsorption in microporous of carbon adsorbents assuming a normal micropore distribution. *Carbon*, 49:481-488.
- **Didier .F (1997).** Mécanismes d'interaction entre polluants organiques non volatils et charbons actifs dans de nouveaux géomatériaux de confinement, Thèse Doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, France.
- **Do, D.D. (1989).** Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics, *Series on Chemical Engineering*, Imperial College Press (vol.2).
- **Dubinin. M.M, Zaverina. E. et Radushkevich. L (1947).** Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 21(13511362.38)
- **Edeline F. (1992).** L'épuration physico-chimique des eaux: théorie et technologie. Edition Cebedoc, Lavoisier
- **Edeline F. (1998).** L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed. Cebedoc Sprl, Liège.
- **El Azzouzi .M, (1999).** Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état.
- **Elabed. A (2007).** Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique. Mémoire de Doctorat Chimie. Université Mohammed V. Agdal Rabat, Maroc.
- **Evans .R.A, Fallowfield .H.J et Cromar .N.J. (2002).** Characterisation of oxygen dynamics within a highrate algal pond system used to treat abattoir wastewater. *Water Sci. Technol.*, 48, 61-68.,

- **Fernandez . I (2002).** Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs égaux durs et mous, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, p.12-16.
- **Fiessinger . F(1980).** Utilisation industrielle du charbon actif pour le traitement des eaux potables, J.I.E., Poitiers, France
- **Franz. M, Arafat. H.A, Pinto. N.G (2000).** Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon*, 38, 1807–1819.
- **Li. L, Quinlivan. P.A, Knappe. D.R.U. (2002).** Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Carbon*, 40, 2085–2100.
- **Genevieve. R (2011).** Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche Sur les fines Mémoire. Trois-Rivières, Université du Québec à Trois-Rivières, 138 p.
- **Gerente .C, Lee. V, Cloirec. P.L et McKay, G(2007).** Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption-mechanisms and models review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(1), pp. 41-127, 2007
- **Giles C.H.D, Smith, J. A (1974).** general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. *Theoretical. J. Colloid Interf. Sci.* 47:755–765
- **Giles, C.H. Macewan, S.N. Nakhwa, D. Smith (1960).** Studies in adsorption. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*
- **Grimi . G, Badot P-M, (2007).** Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Edition Presses Universitaires de Franche-comté
- **Guergazi .S, Hamzaoui .S (2017).** Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif, These Doctorat Université Biskra, Algerie
- **Guergazi. S, Yahiaoui. K et Achour. S (2012).** Elimination des substances humiques en présence de l'histidine et de la tyrosine par adsorption, *Courrier du Savoir – N°17*, p.25-31. université de Biskra, Algerie
- **Gueye .M, Blin. J, Brunschwig. (2011).** Etude de synthèse des charbons actifs à partir de biomasse locales par activation chimique avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, journées scientifiques du 2iE Ouagadougou, 6ème édition .
- **Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T. (1966).** Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fund.* Vol. 5, pp 212-223,
- **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, *Hazardous Materials*, 147, 381-394.
- **Hamzaou. S (2017).** Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif. Thèse de docteur, Université de Biskra Algérie
- **Hamzaoui. S, Guergazi .S (2015).** Effet des paramètres réactionnels sur L'élimination de la tyrosine et de l'histidine en Présence des substances humiques par le Charbon actif *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°23, September 2015, pp. 243-257 © 2015 All rights reserved, Legal Deposit 1266-2002 Université de Biskra, Algérie
- **Hasan. M, Ahmad .A, Hameed. B. (2008).** Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads, *Chem. Eng. 1. 136 (2) 164-172.*
- **Hecini. L.** Incidence de la coagulation-floculation des eaux sur l'élimination de la matière organique aromatique en présence de sels calciques, sulfatés et phosphatés Thèse Doctorat Hydraulique Université de Biskra, Algérie

- **Heidari, A, Younesi .H, Mehraban . Z (2009).** Removal of Ni (II), Cd (II), and Pb (II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nanomesoporous silica, *Chem. Eng. J.* 153 (1) 70-79.
- **Hinz .C (2001).** Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 99, 225-243.
- **Ho, Y.S., Chiu, W.T. et Wang, C.C. (2005).** Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology*, 96, 1285–1291P.
- **Ho, Y.S., NgJ, Y. & McKay, G., (2000).** Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Separation and purification methods*, Vol. 29 (2), 189-232 P.
- **Humphrey, J, Keller. G. E (2001).** Procédés de séparation, Edition Dunod, Chapitre 4, Paris,
- **Hunter, R. J. (2001).** Foundations of Colloid Science, Oxford University Press, New York, 2nd edition
- **Ichrak. L (2017),** filtre adsorbant à base de nanofibres électrofilées pour le traitement des eaux de procédés d'usines papetières, doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques, université du Québec
- **Jansen.RH. Van Bekkum (1995).**XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon, *Carbon* 33 (8) (1995) 1021-1027.
- **Janssen A.H, Koster A.J et Jong K.P Angew (2001).**Chem. Int. Ed. 40 1102 Department of Inorganic Chemistry and Catalysis Debye Institute, Utrecht University PO Box 80083, 3508 TB Utrecht (The Netherlands).
- **Jaroniec. M.M, Madey, R, Chome. J, McEnaney. B, Mays, T.J. (1989).** Comparison of adsorption methods for characterising the microporosity of activated carbons, *Carbon*, 27:77-83.
- **Jelly. M et Lurgi. (1997).** Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération. *Information chimique* n° 166.
- **Karickhoff S. W, Brown D. S, Scott T. A. J. (1997).** *Water Research*, 13, 241-248,
- **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.
- **Koller. E (2001).** Génie chimique, 2ème édition, Edition Dunod, Paris
- **Kroue N. J (2010.)** Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, l'Institut National Polytechnique de Toulouse Discipline ou spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement
- **Kumar . P, Sudha. S, Chand. S, Srivastava V. C (2010).** Phosphateremoval from aqueous solution using Coir-Pith activated carbon. *Separation Science and Technology*, 45: 1463–1470.
- **Lagergren. S (1898).** About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24 (4): 1-39 P.
- **Le Pape. H (2003).** Etude des propriétés germicides de fibres de carbone active « Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion », Thèse de Doctorat, Université de Limoges France, p.200.
- **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.
- **Leon. C. A, Leon .Y, Solar .J. M, Calemma .V, Radovic. L .R (1992).** Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon* 30, 797-811,

- **Leyva-Ramos . R, Rangel-Mendez. J, Mendoza-Barron. J, Fuentes-Rubio. L. & Guerrero-Coronado. R (1997).** Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution onto activated carbon. *Water Science and Technology*, 35(7), pp. 205-211 .
- **Li .L, Quinlivane. P.A, Knappe D.R.U. (2002).** Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Journal of Carbon*, 40 (12), 2085-2100.
- **Li. Q, Marinas B.J, Snoeyink V.L., Campos C. (2003a).** Three-component competitive adsorption model for flow-through PAC systems. 1. Model development and verification with a PAC/membrane system, *Environmental Science and Technology*, 37 (13), 2997-3004.
- **Li .Q, Marinas .B.J, Snoeyink V.L, Campos .C. (2003 b).** Three-component competitive adsorption model for flow-through PAC systems. 2. Model application to a PAC/membrane system, *Environmental Science and Technology*, 37 (13), 3005-3011.
- **Li .Q, Snoeyink V.L, Marinas B.J, Campos C. (2003 c).** Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds, *Water Research*, 37, 773-784.
- **Limousin .G, Gaudet. J. P, Charlet .L, Sznknect. S, Barthes .V, Krimissa M. (2007).** Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - *Applied Geochemistry*, 22, 249-275.
- **Lounnas .A (2009)** amélioration des procédés de clarification des eaux de la station hamadi-kroma de skikda mémoire de magister ,université skikda
- **Makahleh. A, Saad. B, Siang.G. H, Saleh. M. J, Osman. H, Salleh. B. (2010).** «Detennination of underivatized long chain fatty acids using RP-HPLC with capacitively coupled contactless conductivity detection», *Talanta*, 81, pp.20-24
- **Manole .C (2007).** Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique Soutenu le 14 mai 2007
- **Masmoudi. T. et Guergazi. S (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 Mémoire de magister en hydraulique université de Biskra, Algérie
- **Mechrafi . E (2002).** Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat. Université Mohamed V faculté de sciences ,Rabat(Maroc)
- **Meljac .L (2004).** Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées, modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et de l'Université Jean Monnet, décembre
- **MesenguerYebra. D, Kül. S, Dam-Johansen. K, Weinell. C. (2005).** «Reaction rate estimation of controlled-release antifouling paint binders: Rosin-based systems», *Progress in organic coatings*, 53, pp. 256-275
- **Montacer H. (1999).** Contribution à l'étude du devenir de la Therbutylazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'état Paris
- **Moreno .C (2004).** Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 42, 83-94.
- **Mouchet. P. (1991).** Les modalités de traitement des eaux brutes : quelle qualité d'eau ? quels procédés ?, *STP Pharma Pratiques*, 1, 2, 136-148.
- **Nevskaia. D.M., Castillejos-Lopez. E., Guerrero-Ruiz.A, Munoz. V. (2004.)** Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol – aniline mixture from water, *Carbon*, 42, 653-665.

- **Nimali. T (1996).** Rôle des charbons actifs dans les réactions d'oxydation par le dioxygène : application à l'oxydation de divers acides carboxyliques, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (France).
- **Ouakouak . A et Youcef. L (2010).** Etude de l'élimination de polluants organiques azotés par adsorption sur charbon actif. Mémoire de Magister en Hydraulique Université de Biskra, Algérie
- **Oubagha .N (2012).** Décontamination Des Eaux Contenant Les Colorants Textiles Et Les Adjuvants Par Des Matériaux Naturels Et Synthétique
- **Ounoki . S et Achour .S (2012).** Evolution d'acides aminés au cours de procédé physicochimiques de traitement. Thèse de Doctorat Sciences hydrauliques, Université de Biskra , Algérie.
- **Ozcan. A, Ozcan. A.S, Tunalı, S, Akar, T. et Kiran. L (2005).** Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*. *Journal of Hazardous Materials*, 124(1), pp. 200-208.
- **Rachidi .M. H. (1994).** Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA.
- **Rodriguez-Reinoso .F, Molina-Sabio. M. (1998.)** Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76- 77, 271-294.
- **Roy. A, Bhattacharya. J (2015)** Nanotechnology in Industrial Wastewater Treatment, IWA Publishing, pp101- 102
- **Rupper. P, Gaan . S, Salimova .V, Heuberger .M (2010).** Characterization of chars obtained from cellulose treated with phosphoramidate flame retardants, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 87 (1) 93- 98.
- **Rytwo. G et Ruiz-Hitzky. E. (2003).** Enthalpies of adsorption of methylene blue and
- **Salvi. F. AM. (2012)** Langerame, A Macchia, M.P. Sammartino, M.L. Tabasso, XPS characterization of (copper-based) coloured stains formed on limestone surfaces of outdoor Roman monuments, *Chem. Cent. J.* 6 (Suppl. 2)
- **Sannigrahi. P, Ingall. E (2005).** Polyphosphates as a source of enhanced P fluxes in marine sediments overlain by anoxic waters: evidence from <sup>31</sup>P NMR, *Geochem. Trans.* 6 (3) 52-59.
- **Seghairi . N. (2007).** Pouvoir adsorbant de bentonites brutes et activées vis à vis de polluants organiques aromatiques des eaux- comparaison avec différents adsorbants, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider –Biskra
- **Senesi. N.J. (1992)** The science of the total environment, 123-124, 63-76,.
- **Shi .Y, Belosinschi .D, Brouillette .F, Belfkira.A, habot . B (2014).** Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters, *Carbohydr. Polym.* 106 121-127.
- **Sidik .R.A, Anderson .A.B (2002).** Density functional theory study of 0 2 electroreduction when bonded to a Pt dual site, *J. Electroanal. Chem.* 528 (1) 69-76. [47] P. Rupper, S. Gaan, V.
- **Slasli .M. A (2002).** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, p. 20-22.
- **Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A.P. and Namiesnik J. (2006).** Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>) adsorption on clinoptilolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 21-28.
- **Sun .L. M, Meunier.F. (2003).** Adsorption. Aspects théoriques. *Technique de l'ingénieur, J* 2730 surfaces of outdoor Roman monuments. *Chem. Cent. J.* 6(suppl2), pp. 510,
- **Teo. W. et Ramakrishna. S, review.A (2006).** on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nano technology*, 17(14), pp. R89,

- **Ünlü. N et Ersoz. M (2006).** Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), pp. 272-280, 2006 *Water Science*, 24(2), pp. 131-144,
- **Villacanas . F, Pereira. M.F.R, Orfao. J.J.M, Figueiredo. J.L (2006).** Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *J. Colloid Interface Science*, 293, 128– 136.
- **Weber .J.B, Weed. S.B., et Waldrep. T.W (1974).** Effect of soil constituents on herbicide activity in modified soil field plots. *WeedSci.*, 22:454-459 pp.
- **Weber. W.J. et Morris.L.C (1963).** Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), pp. 31-60.
- **Wu Wu. F-C, Tseng. R-L, Juang .R-S (2001).** Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. *Environnemental Technologie. Vol .22.* 2001. pp. 721-729.
- **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 des surfaces, Thèse Doctorat Université 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 université de Biskra, Algérie
- **Yersin. H (2004).** Transition metal and rare earth compounds III: excited states, transitions, interactions, Springer Science & Business Media:.

## Chapitre 3 :

# Théorie du procédé de la coagulation floculation de la matière organique

### 3.1. Introduction

La recherche de solutions aux enjeux soulevés par l'enlèvement des composés organiques azotés des effluents superficiels est une préoccupation constante pour les différents intervenants du domaine. La majeure partie de la clarification de l'eau se fait au niveau de l'étape coagulation-floculation, ce qui constitue un traitement fondamental pour une eau destinée à la consommation. Cette opération peut devenir très efficace vis-à-vis de l'abattement de la matière organique (substances humiques, acides aminés, ...) à condition de se placer dans des conditions optimales (pH, type et dose du coagulant, nature de la matière organique à éliminer) souvent différentes à celles exigées par l'élimination de la turbidité. La nature des interactions entre la matière organique et les coagulants a été expliquée par des réactions de complexations entre les matières à éliminer et les formes hydrolysées solubles des métaux ou par des réactions de complexations ou d'adsorption des matières organiques sur des hydroxydes métalliques formés par l'hydrolyse (*Achour et Guesbaya 2006*).

Dans ce contexte l'objectif principal de ce chapitre est de donner des généralités sur les techniques et les mécanismes de la coagulation floculation ainsi que nous présenterons successivement les principaux travaux relatifs sur les composés organiques azotés (les acides aminés, les bases azotés) en solutions synthétiques en eau distillée et en eaux minéralisées.

### 3.2. Généralités sur la coagulation -floculation

#### 3.2.1. Définition

La coagulation représente l'ensemble des phénomènes physico-chimiques visant à déstabiliser une solution de particules très petites de charge négative, appelées colloïdes ( $\text{Ø} < 1 \mu\text{m}$ ), et favoriser leur agglomération (*Hernandez, 2006*).

La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour faciliter leur agglomération. Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques. Ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires (*Desjardins, 1997*). Il implique le plus souvent la dispersion instantanée d'un sel métallique trivalent Al(III) ou Fe(III) qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales pour mener à la formation de floes (*Monette et al., 2000 ; Vaillancourt 2008*). En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de van der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une aggrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation (*Semerjian et Ayoub, 2003*).

Le diagramme de la figure 19 illustre les réactions et les processus de bases qui se produisent durant la coagulation. De même tableau 6 illustre la durée qui est exigée pour que des particules de différentes tailles se lient ensemble (Peterson, 2001).

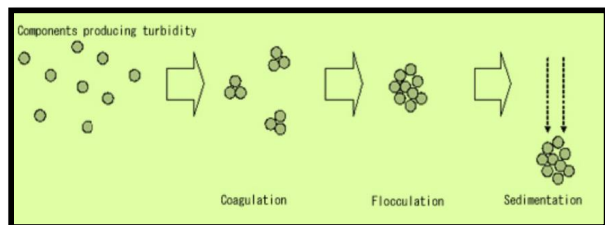


Figure 19 : Processus de coagulation, floculation et de sédimentation

Tableau 6 : Temps de liaison de plusieurs particules selon le diamètre (Peterson, 2001).

Diamètres des particules	Type de particules	Temps de liaison pour 1 m. d'eau
10mm	Gravier	1 seconde
1mm	Sable	10 secondes
0.1mm	Sable fin	2 minutes
10 micron	Protozoaires, algues et argile	2 heures
1 micron	Bactéries, algues	8 jours
0.1 micron	Virus, Colloïdes	2 ans
10 nm	Virus, colloïdes	20 ans
1 nm	Virus, colloïdes	200 ans

Il est important de noter que, parfois on a recours à des additifs tels que l'alumine activée, charbon actif ou certaines argiles, qui améliorent l'agglomération des particules positivement ou négativement chargées. Des polymères organiques, poly-ioniques ou neutres sont utilisés comme floculant à l'exemple de l'amidon ou chitosane. En ce qui concerne la pollution métallique, ce procédé permet souvent d'éliminer les formes précipitées des métaux, ou celles liés aux matières en suspension en s'adsorbant sur les solides floculés (Benaoumeur, 2011).

### 3.2.2. Mécanismes de la coagulation floculation

Quatre grands mécanismes sont proposés pour expliquer les mécanismes de la coagulation-floculation figure 20 (Vigouret, 1985 ; ; Desjardins, 1991 ; Edeline, 1992 ; Betteroet Lartiges, 1992 ; Hernandez, 2006).

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

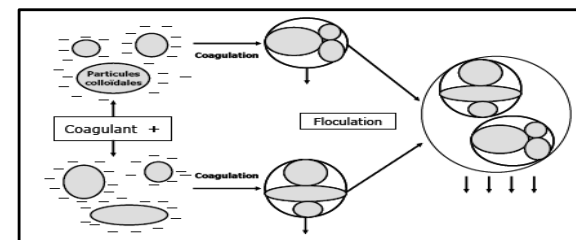


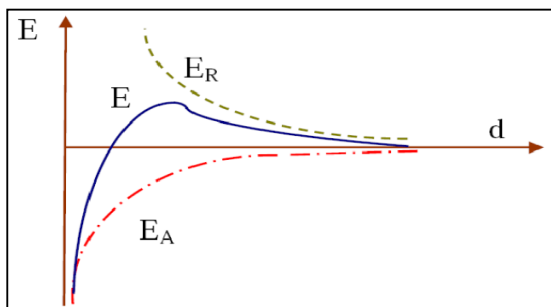
Figure 20 : Coagulation – Floculation (Hernandez, 2006)

De ce fait, les phénomènes observés sont divers, se produisent parfois simultanément et font actuellement l'objet de nombreuses recherches. Le mécanisme de jar test est réalisé par l'ajout d'un coagulant minéral couramment utilisé, comme l'aluminium sous la forme du sel  $Al_2SO_4$ . Les mêmes phénomènes se produisent avec les sels de fer ( $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$ ). Les colloïdes sont, chargés négativement. Etant de même signe, deux particules colloïdales se repoussent. Elles sont soumises à deux types de force de direction opposée : Force d'attraction gravitationnelle de Van Der Waals (FA), liée à la surface spécifique et à la masse des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu. Force De Répulsion Electrostatique (FR), liée aux charges superficielles des colloïdes et donc à leur potentiel zêta ( $pZ$ ) suivant la figure 21 (Desjardins, 1997 ; Bensadok, 2007).



- ❖ Si  $FA > FR$ , l'agrégation se produit
- ❖ Si  $FR > FA$ , il y a principalement la répulsion entre les particules colloïdales.

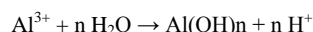
L'énergie totale d'interaction (E) entre les particules colloïdales est la somme de l'énergie répulsive  $E_R$  due au potentiel électrique et l'énergie attractive  $E_A$  (figure 21). E et F sont des grandeurs proportionnelles (Dickinson et Eriksson, 1991 ; Desjardins, 1997 ; Bensadok, 2007).



**Figure 21:** Energie d'interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la distance depuis la surface de la particule (Desjardins, 1997 ; Bensadok, 2007).

### 3.2.3. Ajout de coagulant

Tout commence par l'ajout du coagulant, par exemple le sulfate d'aluminium,  $Al_2SO_4$  dans l'eau. L'ajout des sels d'aluminium dans l'eau entraîne une libération d'ions  $H^+$  selon la réaction d'hydrolyse suivante (Desjardins, 1997 ; Bensadok, 2007):



À pH faible (<3,5), l'aluminium existe principalement sous cette forme  $Al^{3+}$ , ou plutôt  $Al(H_2O)_6^{3+}$  puisque  $Al^{3+}$  tend à s'hydrater en s'entourant de 6 molécules d'eau. A des pH supérieurs, des réactions d'hydrolyse se produisent et forment les hydroxo-complexes suivants (monomères) dont le domaine d'existence dépend du pH.

Pour chaque sel, la forme insoluble prédomine à un pH déterminé pour lequel aucune charge ne peut être mesurée sur le composé obtenu. Ce pH est appelé pH de point isoélectrique ( $pH_{pie}$ ).

En conséquence, lorsqu'un polymère est formé dans une zone inférieure à  $pH_{p-i-e}$  c'est la prédominance des polymères cationiques par contre les polymères anioniques se forment dans une zone de pH supérieure au  $pH_{p-i-e}$  (Rahni, 1994 ; Bensadok, 2007).

Il est à noter également que les réactions d'hydrolyses des sels de fer ou d'aluminium conduit à une acidification du milieu suite à la libération des ions  $H^+$  (Rahni, 1994). Les fonctions hydroxydes à la surface des oxydes métalliques polymérisés peuvent réagir avec des espèces ioniques soit minérales ou organiques. L'adsorption d'anions peut faire apparaître des charges négatives sur les sites de surface ayant adsorbé, c'est ainsi qu'il s'ensuit une diminution du pH au point isoélectrique (Bernhardt et al, 1986).

#### A) Particules colloïdales

Les particules colloïdales sont caractérisées par deux points essentiels : d'une part, elles ont un diamètre très faible (de 1  $\mu m$  à 1 nm) - d'autre part, elles sont la particularité d'être chargées électro-négativement, engendrant des forces de répulsions inter colloïdales. Ces deux points confèrent aux colloïdes une vitesse de sédimentation extrêmement faible, que l'on peut même considérer comme nulle dans le cadre du traitement de l'eau (Kherifi, 2009).

#### B) Propriété des colloïdes

Comportement hydrophile / hydrophobe

- Forment une dispersion stable
- Capacité des particules à rester en solution sous forme d'entités distinctes
- Cette stabilité est due à :
  - La présence de charges à la surface de la particule
  - Hydratation de la surface par des molécules d'eau

La figure 22 représente la forme colloïde d'une particule (Hubert, 2011)

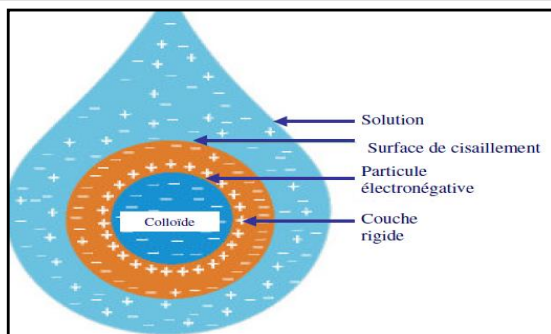


Figure 22 : Représentation de la forme colloïdale d'une particule (Hubert, 2011)

### 3.2.4. Etapes de l'agrégation

La coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par addition d'un réactif chimique, le coagulant, qui apporte au milieu des cations multivalents, libres ou liés à une macromolécule organique. Ces cations sont attirés et adsorbés sur la couche de Stern. Le potentiel zêta s'annule ou avoisine de zéro avec la neutralisation de toutes les charges voisines. Il faudra donc que le coagulant se disperse dans l'eau pour obtenir une répartition homogène avant toute précipitation d'hydroxyde. Cela demande une forte agitation en un temps court où, en d'autres termes, utiliser un gradient de vitesse très élevé (Zongo, 2009).

L'agrégation se fait à travers trois phénomènes successifs que sont l'hydrolyse (formation de radicaux hydroxydes métalliques).

Quand les particules préalablement déchargées s'agglomèrent en micro-flocs par partage, soit par les hydroxydes résultant de l'hydrolyse du coagulant minéral, soit par les macromolécules de poly-électrolytes cationiques, on parle de floculation. En effet, les micro-flocs s'agrègent en flocons plus volumineux et décantent. Il arrive qu'un adjuvant de floculation soit ajouté.

L'agrégation successive des particules est régie par des phénomènes de transport de la floculation. Il y a la floculation péri-cinétique liée à l'agitation brownienne, où toutes les particules ont la même énergie cinétique et donc les plus petites ont des vitesses les plus élevées, d'où une plus grande probabilité de rencontre (Bensadok, 2007).

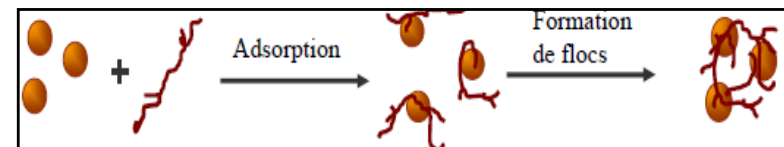


Figure 23: Adsorption et pontage à l'aide de polymères (Bensadok, 2007).

### 3.2.5. Choix du coagulant

Les coagulants doivent répondre à plusieurs impératifs. Ils doivent être :

- Peu coûteux
- Inoffensifs (eux-mêmes et tous leurs sous-produits de décomposition)
- Permettre par eux-mêmes ou leurs sous-produits, une coagulation efficace.

### 3.2.6. Les coagulants et les flocculants chimiques

Plusieurs agents chimiques peuvent être employés dans le procédé de la coagulation-floculation. Les sels métalliques sont indéniablement les coagulants les plus utilisés dans le monde actuellement. Récemment, plusieurs types de coagulants et de flocculants inorganiques sous formes de polymères ont été développés et sont maintenant largement utilisés en Chine, au Japon, en Russie et en Europe de l'Est (Wang et al, 2004). D'autres recherches montrent que l'utilisation de polymères d'origine biologique est une avenue très prometteuse (Vaillancourt 2008).

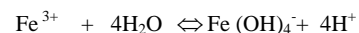
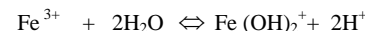
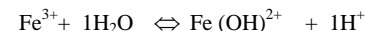
### 3.2.7. Les coagulants

Ce type de coagulants peut être utilisé pour traiter des eaux usées industrielles et domestiques, mais son applicabilité s'étend aussi à plusieurs autres domaines : réduction adoucescence de l'eau, enlèvement des métaux lourds (industrie métallurgique), enlèvement des huiles et des graisses, enlèvement du phosphate des eaux de lavage et d'autres types d'effluent, etc. Ces agents chimiques sont donc d'excellents outils pour réaliser le polissage et la récupération des matières particulaires.

## a) Sulfate Ferreux

Il est généralement utilisé avec le CaO pour réduire la dureté de l'eau. La combinaison des deux coagulants génère du sulfate de calcium et de l'hydroxyde ferrique.

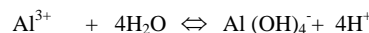
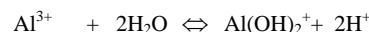
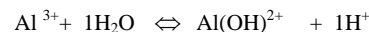
L'eau usée doit cependant contenir de l'oxygène dissout afin que la réaction puisse prendre place (EPA,2000). La réaction d'hydrolyse du fer est résumée de la façon suivante :



## b) Sulfate d' aluminium

Le sulfate d'aluminium est obtenu par la réaction chimique entre l'acide sulfurique et l'hydroxyde d'aluminium. Son efficacité dépend du degré d'hydrolyse de l'aluminium. La réaction d'hydrolyse commence aussitôt après avoir dosé le sulfate d'aluminium dans l'eau. Comme toute réaction chimique, le degré d'hydrolyse dépend des matières premières, du temps de réaction, de la température de réaction, etc ....

Ce type de réaction peut être résumé de la façon suivante :



L'efficacité du phénomène de coagulation est fonction de la présence ou non de polymères à base d'aluminium et à fortes masses moléculaires et densité de charge. Pour le sulfate d'aluminium, la concentration de ces molécules très réactives est très faible et relativement inconstante (Wang et al, 2004)

Il faut qu'on note que les ions métalliques hydratés qui demeurent moins efficaces en tant que coagulant peuvent former des complexes polymérisés suite à la substitution d'une ou plusieurs molécules d'eau d'hydratation par des ions hydroxydes. L'action des sels introduit s'effectue généralement au moyen de ces complexes hautement chargés, dont la masse

moléculaire peut être très élevée (Stumm et Morgan, 1962). Cependant, la présence de ces espèces dépend étroitement du pH du milieu réactionnel.

Le degré d'hydrolyse devient généralement plus important avec l'augmentation du pH. Il en résulte ainsi une série de complexes hydroxy-alumineux et il en est de même pour les produits d'hydrolyse du fer (O'melia, 1972 ; Van Benschoten et Edzwald., 1990 Dentel, 1991). La figure 24 représente les espèces monomères issues de l'hydrolyse de Al(III) (Dihang 2007).

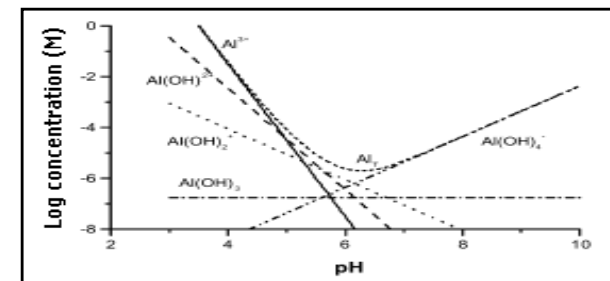


Figure 24 : Concentration des espèces monomères issues de l'hydrolyse de Al(III) (Dihang(2007))

## C) Oxyde de calcium

Une étude de Semerjian et Ayoub (2003) montre que l'utilisation de l'oxyde de calcium en combinaison avec une liqueur à base d'eau de mer dans des conditions de pH élevé offre d'intéressants résultats au niveau du procédé de coagulation.

Plusieurs avantages et inconvénients accompagnent l'utilisation des agents chimiques présentés dans le tableau 7 (Ndabigengesre et Narasiah, 1998 ; EPA, 2000; Semerjian et Ayoub, 2003).

Tableau7:Donnés comparatives des coagulants pour la purification de l'eau [Dietrich,2012](#)

Produit	Avantages	Limites
Poly-aluminium Chloride $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tous types de traitement d'eau</li> <li>- Meilleure qualité de l'eau</li> <li>- Meilleure efficacité de coagulation</li> <li>- Quantités requises plus faibles</li> <li>- Floculation et sédimentation plus rapides</li> <li>- Nombre réduit d'étapes de nettoyage en aval</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- L'aluminium est corrosif pour les métaux</li> </ul>
Sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Acidité faible</li> <li>- Turbidité finale de l'eau faible</li> <li>- Simple d'utilisation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fort taux d'aluminium résiduel</li> <li>- Risques sur la santé (Maladie d'Alzheimer)</li> <li>- Poudre irritante</li> <li>- Faible élimination du Carbone Organique Dissous (COD)</li> <li>- Efficace sur un domaine de pH limité</li> </ul>
Sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très efficace pour éliminer la matière organique</li> <li>- Pas d'aluminium résiduel</li> <li>- Détection simple des résidus de fer pH</li> <li>- Grand domaine de pH</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fortes quantités de résidus ferriques</li> <li>- Très corrosif</li> <li>- Produit salissant</li> <li>- Besoins additionnels d'un produit basifiant</li> </ul>
Chlorure de fer $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très efficace pour éliminer la matière organique</li> <li>- Pas d'aluminium résiduel</li> <li>- Détection simple des résidus de fer</li> <li>- Grand domaine de pH</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fortes quantités de résidus ferriques</li> <li>- Très corrosif</li> <li>- Dissolution exothermique</li> <li>- Problèmes de blocage des filtres</li> </ul>
Sulfate ferreux $Fe(SO_4) \cdot 7 H_2O$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas d'aluminium résiduel</li> <li>- Peu sensible au pH</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fortes quantités de résidus ferriques</li> <li>- Très corrosif</li> <li>- Produit salissant</li> <li>- Besoins additionnels d'un produit basifiant</li> <li>- Conservation à <math>T &gt; 10^\circ C</math></li> </ul>

Aluminate de sodium $NaAlO_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très efficace pour les eaux acides</li> <li>- Quantités requises faibles</li> <li>- Très performant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très corrosif</li> <li>- Très irritant</li> <li>- Inefficace pour certaines eaux</li> <li>- Réaction inflammable avec les sels d'ammonium</li> </ul>
----------------------------------	---	---

Il faut noter que ces sels métalliques peuvent être utilisés seuls ou combinés. Généralement, on les utilise avec un floculant afin d'augmenter l'efficacité du procédé ([Vaillancourt, 2008](#)). Signalant que, la présence de sels de sulfates dans l'eau favorise la corrosion des canalisations métalliques par effet électrolytique. Les sulfates peuvent induire la prolifération de bactéries sulfato-réductrices dans les zones de stagnation de l'eau dans le réseau de distribution. Celles-ci peuvent produire du sulfure d'hydrogène et donner à cette eau une odeur et un goût déplaisants, accélérer la corrosion (corrosion biologique) et nuire à la désinfection de l'eau dans les réseaux de distribution ([Santé Canada, 1994](#)).

Les sels d'aluminium sont très largement utilisés dans le domaine de l'eau potable. Les sels de fer sont plutôt destinés aux eaux résiduaires et en particulier pour l'élimination physico-chimique du phosphore. Le chlorure ferrique a sa place dans les filières de traitement des boues hydroxydes ou organique ([Kherifi, 2009](#)).

### 3.2.8. Mise en œuvre

Plusieurs paramètres nécessitent une attention particulière lors du dimensionnement d'un traitement de coagulation-floculation, les quantités de réactifs à ajouter, les vitesses d'agitation du milieu réactionnel, la valeur du pH.

Concernant les vitesses d'agitation, la seule certitude est que la coagulation nécessite une vitesse d'agitation plutôt rapide (afin de bien mélanger l'eau et que les colloïdes et les cations métalliques se rencontrent et se neutralisent) alors, que la floculation elle-même nécessite une vitesse relativement lente (afin de favoriser la rencontre et l'agrégation des colloïdes mais sans détruire les floccs déjà formés).

Concernant le pH, il est optimal autour de  $pH = 6$ . Cette valeur peut être optimisée mais les conditions d'utilisation du traitement de coagulation-floculation sur une eau dont le pH varie aléatoirement. Ce paramètre caractérise un grand nombre d'équilibre physico-chimique et dépend de facteurs multiples, dont l'origine de l'eau.

### 3.2.9. Méthode actuellement utilisée sur le procédé de coagulation

La dose optimale de coagulant est, traditionnellement, déterminée à l'aide d'un essai expérimental appelé « Jar-Test ». Il consiste à mettre dans une série de béchers, contenant la même eau brute, des doses croissantes de coagulant et de faire l'essai de coagulation (Bombaughet al., 1967; Brodartet al., 1989). Après quelques instants, on procède sur l'eau décantée, à toutes les mesures utiles de qualité (turbidité, matières organiques, pH, etc.). La dose optimale est déterminée en fonction de la qualité des différentes eaux comparées. La fréquence de ces Jar-Tests est souvent irrégulière. En général, sur les usines importantes un seul essai est effectué par jour. L'opérateur fera un nouvel essai entre temps pour changer la dose de coagulant uniquement si la qualité traitée se dégrade.

L'inconvénient de cette technique est qu'elle nécessite l'intervention de l'opérateur. De plus, les problèmes rencontrés sont souvent soit un surdosage (ajout d'une quantité excessive de coagulant, permettre son augmentation, cependant le coût de l'opération dégrade fortement l'environnement). Soit un sous-dosage qui est synonyme d'un mauvais respect des spécifications imposées à la station. On voit ici tout l'intérêt de disposer d'un contrôle efficace de ce procédé pour assurer une meilleure efficacité du traitement et une réduction des coûts d'exploitation mais surtout une protection de l'environnement par la maîtrise des quantités de coagulant ajoutées (ne rajouter que le nécessaire) (Hernandez de Leon, 2007).

Un excès d'aluminium provoque une dégradation de la qualité des eaux traitées par des phénomènes de post-floculation qui favorisent la création de dépôts dans les canalisations. Les effets observés chez l'homme relèvent dans leur quasi-totalité du domaine de la toxicité chronique. Les premiers signes de toxicité liée à une exposition chronique à l'aluminium ont été révélés en milieu professionnel et chez les patients insuffisants rénaux et hémodialysés. Par la suite, des études portant sur la population générale et principalement axées sur le risque neurologique ont été mises en œuvre (Afssa, 2005).

Pour ce faire, différents travaux du procédé ont été réalisés aux laboratoires en utilisant la mesure en ligne des paramètres descripteurs de la qualité de l'eau brute peut être la réponse comme méthode pour la détermination et l'optimisation de la dose de coagulant à injecter.

### 3.2.10. Les travaux réalisés sur l'élimination des composés organiques

#### 3.2.10.1. Composés organiques complexes (substances humiques)

L'élimination de la matière organique notamment de type humique par les essais de coagulation floculation, peut être attribuable aux dimensions et poids molaires élevés des différentes fractions de ces substances. Ces propriétés se rapportant à la structure des substances humiques facilitant leur élimination par formation, grossissement et sédimentation des floes.

Les travaux disponibles sont réalisés, soit à partir des solutions synthétiques préparées dans l'eau distillées, soit dans les eaux minéralisées, soit à partir des eaux reconstituées avec les substances humiques en utilisant l'essai de Jar-test. Le pH et la dose en coagulant sont les paramètres qui ont été envisagés pour optimiser les rendements.

L'effet du pH de coagulation sur l'élimination de la matière organique par coagulation avec Fe(III) a été étudié sur plusieurs acides fulviques et eaux brutes (Lefebvre, 1990). Dans le cas des acides fulviques, le pH optimum vis-à-vis de l'élimination de la matière organique est voisin de 4,5 alors qu'il est proche de 5,5 pour le résiduel de fer. En outre, le rendement d'élimination du COT à pH = 5,5 est maximum pour une dose de coagulant appliquée d'environ 2 mg de fer par mg de COT (Lefebvre et Legube, 1990).

Par ailleurs, il y a souvent une relation entre la concentration initiale en substances humiques et la dose optimale de coagulant, la valeur de cette stœchiométrie dépend du pH, du type de coagulant et de l'origine des substances humiques (tableau 8). D'autre part, les fonctions acides carboxyliques et OH<sup>-</sup> phénoliques des substances humiques semblent jouer un rôle dans le processus de coagulation (Hall et Packham, 1965 ; Parfitt et al., 1977; Lefebvre et Legube, 1993).

Des résultats en spectroscopie infrarouge ont confirmé que les groupes COOH ou plus précisément carboxylates (COO<sup>-</sup>) jouent un rôle prédominant dans la complexation des métaux par les substances humiques. Les acides fulviques (AF) du fait de leur charge importante sont les plus réactives vis-à-vis des métaux. L'affinité des métaux pour les substances humiques suit dans la plupart des travaux, l'ordre décroissant suivant : Cu<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> (Stevenson, 1977). Les substances humiques peuvent former avec les métaux différents types d'association suivant la concentration en métal et le métal impliqué

(Stevenson, 1977; Hatira et al., 1990 ; Andreux, 1997 ).Le tableau 8 récapitule les résultats de la stœchiométrie d'élimination de substances humiques (SH) par coagulation- floculation.

**Tableau 8** : récapitulation de la stœchiométrie d'élimination de substances humiques (SH) par coagulation- floculation.

Caractéristiques	Coagulant	pH	Relation	Références
Nature des S H				
Substances Humiques Extraites De Tourbe	Sulfate D'aluminium	4 à 6	2.86 mg Al/mg Substances Humiques	<i>Edzwald et al., 1977</i>
Substances Humiques Commerciales	Sulfate d'aluminium	-	0.67 mg Al/mg Substances Humiques	<i>Angbo, 1989</i>
Acides Fulviques	Fer Ferrique	5.5	1 mg fer/mg AF	<i>Lefebvre, 1990</i>
Acides Fulviques	Aluminium et Polychlorure	5 à 7	0.5 et 1 mg Al/mg Substances Humiques	<i>Van Benschoten et Edzwald, 1990</i>
Substances Humiques Commerciales	Sulfate d'aluminium	-	2mg de Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 18H <sub>2</sub> O/mg Substances Humiques	<i>Guesbaya, 1998</i>
Substances Humiques Commerciales	Sulfate d'aluminium	-	1 de Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 18H <sub>2</sub> O/1mg Substances Humiques	<i>Achouret Guesbaya, 2005</i>
Substances Humiques Commerciales	Sulfate d'aluminium	-	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 18H <sub>2</sub> O/1mg Substances Humiques	<i>Afoufou et al., (2007)</i>
Acide Humique	Sulfate d'aluminium	4 à 9	1 à 9 mg de Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 18H <sub>2</sub> O/mg Substances Humiques	<i>Bacha et Achour, 2013</i>
Substances Humiques Commerciales	Sulfate d'aluminium	9	3mg de Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 18H <sub>2</sub> O/mg Substances Humiques	<i>Hecini et Achour 2016</i>

Le pouvoir complexant de l'acide humique est très important, il peut non seulement facilement fixer les ions métalliques mais aussi complexer de petites molécules. Si l'acide humique est un bon complexant pour les métaux nécessaires au développement des plantes, il

l'est aussi pour certains métaux issus de l'activité humaine (aluminium, plomb, zinc, cadmium, mercure...)(Rezeg, 2010).

Les travaux réalisés par (Wang et al., 2010) sur trois eaux de sources au laboratoire pot à diverses conditions ont été comparées. Une efficacité de la coagulation de la matière organique naturelle (NOM) est améliorée avec la variation de la dose du sulfates l'aluminium et des conditions de pH variait de 5,0 à 8,0, avec des doses d'alun allant de 60 à 120 mg/l pour l'élimination des NOM dissous avec diverses concentrations de carbone organique (DOC) et l'alcalinité dissous. Pour Cheng-Kung de traitement d'eau (haute DOC, une alcalinité élevée), des essais en laboratoire ont montré 50% d'élimination de COD avec dosage d'alun de 70 à 110 mg/l après acidification de l'eau brute à pH = 6. Pour Tai Lake de traitement d'eau (DOC haute, basse alcalinité), des essais en laboratoire ont montré que la plus grande élimination du COD (environ 50%) a été atteinte à une dose d'alun de 80 mg l<sup>-1</sup> à pH = 8 (état naturel). Cependant, la coagulation d'alun a montré peu d'élimination du COD de l'eau source de Kee-Lung River (faible DOC, faible alcalinité). L'alcalinité supérieure dans le réservoir Cheng-Kung représente la nécessité d'acidifier l'eau brute avant la coagulation améliorée pour l'élimination optimale DOC.

Les résultats obtenus par (Labanowski et Feuillade, 2015). En coagulation, le fort abattement observé en absorbance UV (60 %) semble indiquer une élimination préférentielle des composés qui absorbent à 254 nm et auxquels on confère généralement des structures aromatiques et/ou des insaturations. De même l'abattement en DCO (45 %) souligne une plus grande disparition des composés chimiquement oxydables. Aussi, il semble qu'il y ait une certaine sélectivité des composés éliminés par coagulation.

Les travaux réalisés par (Hecini et Achour, 2016), en eau distillée, ont permis de conclure que la structure chimique des substances humiques et notamment le nombre et la position de fonctions phénoliques et carboxyliques ainsi qu'une fonction amine pourraient conditionner l'efficacité du procédé de floculation de ces substances. Le rendement maximum d'élimination se situe dans une gamme de pH comprise entre 4 et 5 (pH acides). Elles sont coagulées selon un dosage stœchiométrique. Les mécanismes proposés dans le processus d'élimination des substances humiques tendent vers des réactions de complexations entre ces substances et les composés hydrox-aluminiques solubles sans toutefois négliger les réactions

de surface telle qu'une complexation à la surface du précipité amorphe de l'aluminium ou une adsorption avec prédominance d'interactions ioniques.

### 3.2.10.2 Composées organiques simples

Pour étudier les mécanismes d'interactions entre les matières organiques et les coagulants, des auteurs travaillent le plus souvent sur des molécules organiques simples dont la structure chimique se rapproche le plus de la structure de base des substances humiques.

Les premières théories expliquent les mécanismes d'action du coagulant par précipitation des hydroxydes métalliques sur lesquels se piègent les particules. C'est la coagulation par balayage (sweep-floculation) qui se réalise tout près du pH du point isoélectrique. Par contre, la zone de coagulation par neutralisation de charge, suite à l'adsorption des espèces hydrolysées des métaux, s'effectue à pH plus bas (*Kim et al., 2001*).

Les études conduites par (*Semmens et Ayers, 1985*), sur l'élimination de quatre produits de basses masses moléculaires (Acide octanoïque, phénol, acide benzoïque, acide salicylique) par coagulation aux sels de fer ou d'aluminium à pH 5, montrent qu'ils sont en général faiblement éliminés. Le taux d'élimination peut être accru pour le phénol et l'acide salicylique respectivement à pH égale à 7 et 6.

*Dossier et al., (1994)* ont aussi confirmé que la clarification (coagulation floculation, décantation et filtration sur sable) peut contribuer dans l'abaissement des acides aminés (de l'ordre de 60%). Les auteurs ont attribué l'élimination observée après la phase de clarification à l'augmentation de la charge ionique et l'abaissement du pH (à 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 floes. Plusieurs techniques de précipitation des protéines font appel à une combinaison dont l'ajout de sels ou de coagulants, de polymères et le recours à la floculation (*Le Cloirec, 1984; Bailey et Ollis, 1986*).

*Lefebvre et Légube, (1993)* ont étudié le comportement des composés organiques simples vis-à-vis de la coagulation à partir de 17 composés aromatiques (acides et/ ou phénols) et 6 diacides aliphatiques. Ces molécules modèles ont été choisies en vue de découvrir le rôle des fonctions acides (COOH, OH phénoliques) des substances humiques sur leur élimination par coagulation-floculation. Pour les molécules aromatiques, une élimination par le fer à

pH=5.5 n'est obtenue que si celles-ci ont au moins deux fonctions acides en position ortho. Dans le cas des diacides aliphatiques, l'élimination est d'autant moins bonne que la chaîne carbonée entre les deux fonctions acides est grande.

*Julien et al., (1994)* ont comparé l'élimination de quelques molécules organiques (caféine, acide benzoïque, phénol, naphthol, acide salicylique,...) par coagulation-floculation et par adsorption sur floes 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 floes 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.

*Rahni (1994)* montre que l'élimination des composés organiques par coagulation-floculation dépend en plus de l'effet du pH et du rapport molaire, de la structure et de la stabilité des complexes formés. En effet, les composés susceptibles de former des complexes bidentates, sont mieux éliminés. C'est le cas des composés aromatiques possédant deux fonctions en ortho. En plus de la complexité des mécanismes de complexation et d'élimination avec le fer, des réactions d'oxydation peuvent se produire pour certains composés. C'est le cas du catéchol, de l'hydroquinone, et de l'acide glyoxalique.

*Guesbaya (1998) et Achour (2001)* ont expérimenté l'élimination du phénol et du résorcinol par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. Les composés organiques simples testés sont faiblement éliminés quelle que soit la dose de coagulant et la concentration initiale du composé. Une meilleure élimination a été observée entre un pH 5 et 7 lorsque les composés ne sont pas dissociés, favorisant un phénomène d'adsorption sur les floes d'hydroxyde d'aluminium. Les fonctions OH et leur position en méta expliqueraient les faibles rendements d'élimination.

*Rezeg (2004)* a étudié l'élimination de plusieurs acides organiques en eau distillée par coagulation au sulfate d'aluminium. Les résultats obtenus indiquent que l'élimination d'une molécule organique dépend de la nature, du nombre et de la position des groupements acides l'un par rapport à l'autre. Le comportement des composés aromatiques éliminables semble être fonction du pH et de leur concentration initiale. Ces travaux sur des composés aromatiques simples ont pu mettre en évidence que l'acide pyroméllitique lequel possède 4 fonctions carboxyliques en position ortho est mieux éliminé par coagulation-floculation.

Les travaux de *Hecini et Achour (2008)* ont abouti, que le rendement d'élimination des composés organiques à fonctions phénoliques (phénol et catéchol) par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium en eau distillée dépend du nombre et de la position des groupements phénoliques sur les molécules. Les principaux mécanismes seraient ou bien une adsorption physique, ou bien un échange de ligands ou encore une complexation à la surface des floes d'hydroxydes d'Aluminium.

*Hecini et Achour (2008)* montre que le comportement d'élimination de l'acide pyroméllitique est proche des substances humiques vis-à-vis de la floculation par le sulfate d'aluminium. Leurs recherches expliquent l'importance de la demande en coagulant nécessaire aux optima des rendements dans le cas de l'acide pyroméllitique en raison de leur nature de composés simple, leur masse molaire, leur faible dimension et leur état dissous.

Les résultats obtenus par *Bacha (2013)* sur les lois stœchiométriques entre la concentration des composés organiques testés et la dose optimale de coagulant ont permis de conclure que les pourcentages d'élimination des acides choisis s'améliorent lorsque la concentration initiale de ces substances et les doses de coagulant augmentent.

Les résultats obtenus ont mis en évidence l'influence des paramètres réactionnels (dose de coagulant, concentration initiale et pH) sur le dosage stœchiométrique du composé organique.

Les travaux réalisés par /sulfate d'aluminium et ont montré que pour l'acide pyroméllitique, le dosage stœchiométrique augmente en passant du pH=4 à pH=9 (*Hecini et Achour, 2014*) sur les composés phénoliques en eaux minéralisées, ont pu aboutir à une amélioration des rendements d'élimination sur différentes qui dépend de l'effet promoteur de la dureté calcium et magnésium ainsi que sa structure chimique. La composition minérale des eaux testées a révélé important dans les interactions fonctionnelles du phénol.

### 3.2.10.3 Effet de la minéralisation sur l'élimination des composés organiques par coagulation-floculation

Concernant l'influence de la minéralisation totale ou de la teneur en certains cations ou anions a été rarement abordée par les auteurs. De leurs études, (*Bazer –Bachi, 1990*) suggère que ce sont les sels constituant le milieu aqueux et particulièrement les anions qui sont responsables du décalage des zones optimales du pH de coagulation.

Selon (*De Hek et al., 1978*), l'action de la coagulation peut s'effectuer soit par balayage (sweep-floculation) vers les pH basiques soit par adsorption-déstabilisation à pH plus bas.

L'effet de la minéralisation, étudié dans les eaux reconstituées a permis de mettre en évidence l'influence des espèces minérales sur la quantité de la matière organique éliminée et donc sur les mécanismes de réaction (*Jeckel, 1986; Mazet et Waismossa, 1991*) c'est ainsi que :

- L'effet promoteur du  $\text{Ca}^{2+}$  et du  $\text{Mg}^{2+}$  peut s'expliquer par le phénomène de pontage qui se produit lorsque ces ions fonctionnent comme des porteurs de charges positives et forment un lien entre les surfaces des particules chargées négativement et les molécules de polymères négatives, L'amélioration du rendement lors d'une augmentation du  $\text{Ca}^{2+}$  s'explique autrement par l'adsorption préalable de cet ion sur les floes d'hydroxydes avant qu'il y ait adsorption de la matière organique, d'où la création de nouveaux sites.
- La présence de l'ion bicarbonate augmente le pH vers des valeurs basiques ce qui favorise la formation des espèces anioniques du métal, Ce qui traduit l'effet inhibiteur de l'ion bicarbonate sur l'efficacité de la coagulation vis-à-vis de l'élimination de la matière organique
- L'adsorption d'autres anions tels que les phosphates et les sulfates sur les hydroxydes métalliques abaisse la charge de surface ou à la limite change son signe d'où l'effet inhibiteur de ces ions.

Plusieurs études ont été abordées au niveau du laboratoire LARHYSS à l'université de Biskra sur l'influence de la minéralisation on utilise le processus de clarification, coagulation floculation.

*Guesbaya et Achour (2001)* ont montré également que la composante minérale des différentes eaux (eaux de Doucen, Drouh, Mchouneche, Ifri) dopées en substances humiques semble influencer sur la dose de coagulant ainsi que sur le pourcentage d'élimination.

*Achour et al, (2002)* ont confirmé que lorsque l'eau de dilution des substances humiques est minéralisée, plusieurs mécanismes d'élimination peuvent survenir englobant aussi bien des phénomènes de complexation avec les formes solubles qu'avec les formes insolubles de l'aluminium, ainsi qu'une adsorption sur floe d'hydroxyde  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Les rendements



d'élimination semblent fortement dépendre de la composition minérale des eaux et notamment de la proportion relative de la dureté par rapport à la minéralisation totale.

*Achour et Guesbaya (2006)*, au vu des essais de coagulation au sulfate d'aluminium, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées, ont rapporté que pour toutes les concentrations testées en substances humiques, les résultats obtenus prouvent que le pourcentage d'abattement est important bien que le pH des eaux minéralisées étudiées (7,65 à 8,3) ne corresponde pas au pH optimal d'élimination des substances humiques (4 à 5).

En fait, la composition chimique pourrait compenser la diminution du rendement à un pH supérieur au pH optimal. Toutefois, la minéralisation du milieu semble améliorer nettement ces rendements en atteignant 61,0% (*Bouchemal, 2008*).

Les recherches réalisées par (*Afoufou et al., 2007*) ont montré également que la composante minérale de différentes eaux étudiées (Lalla khadidja, youkous, Bouhmama, et Biskra) dopées en substances humiques, semble influencer la dose du coagulant ainsi que sur le pourcentage d'élimination. Ainsi que les sels constitutifs de la dureté peuvent notablement améliorer ces rendements à condition que l'anion associé au calcium ou au magnésium ne soit pas très inhibiteur de la réaction.

*Rezeg (2004 et 2010)* a mis en évidence que les rendements d'élimination de substances humiques diluées dans des eaux de minéralisation différente, augmentent en passant de l'eau la moins minéralisée à l'eau la plus minéralisée alors que les rendements relatifs à l'élimination de l'acide pyroméllitique sont en général moindres et ils augmentent en passant de l'eau la plus minéralisée à l'eau distillée.

*Hecini et Achour (2010)* en eaux minéralisées, le rendement d'élimination des composés phénoliques testés est étroitement lié aux paramètres de minéralisation, et plus particulièrement à la proportion de la dureté par rapport à la minéralisation totale. C'est bien en présence de sels minéraux, le pourcentage d'amélioration des rendements d'élimination est apparu meilleur pour les composés phénoliques que pour les composés à fonctions amines ou aux composés à fonctions carboxyliques.

Les résultats obtenus par *Achour et Bacha (2013)*, en milieux aqueux minéralisés montre l'efficacité d'élimination de l'acide humique et l'acide pyroméllitique par floculation au sulfate aluminium qui dépend de la présence de sels minéraux et leurs proportions relatives

entre éléments promoteurs et inhibiteurs tels que les sulfates, les phosphates ou les chlorures peuvent être considérés comme des ligands concurrents pouvant interférer sur la précipitation des hydroxydes d'aluminium en déplaçant les ions OH<sup>-</sup> et ceci peut expliquer les demandes plus élevées en coagulant en milieux minéralisés. De même ces anions, minéraux peuvent fortement entrer en compétition avec les fonctions carboxyles dans la structure de l'acide pyroméllitique vis-à-vis de la complexation de l'ion aluminium d'où l'effet inhibiteur de la minéralisation sur l'élimination de l'acide pyroméllitique par floculation au sulfate d'aluminium.

Les résultats obtenus par *Hecini et Achour (2014)*, sur les solutions synthétiques des composés phénoliques par coagulation floculation ont montré que l'application de ce procédé à des eaux minéralisées, aboutit à une amélioration des rendements comparés à ceux de l'eau distillée. Ainsi, les éléments constitutifs de la dureté (calcium, magnésium) peuvent provoquer un effet promoteur de la floculation grâce à des phénomènes de pontage ou de complexation avec les composés organiques. Elles ont pu aussi aboutir que la réactivité des composés phénoliques vis à vis du coagulant pourrait donc être dépendante non seulement de la structure chimique de ces composés, de l'importance des groupements fonctionnels dans cette structure mais aussi de la composition minérale de l'eau et donc des interactions des sels minéraux avec les groupements fonctionnels des composés.

Dans le même état d'esprit l'étude réalisée par *Harrat (2013)* sur les eaux de surfaces testées a pu aboutir aux résultats suivants :

- La minéralisation de ces eaux de surface pouvait notablement influencer sur le processus de coagulation floculation des composés organiques. Comparé aux résultats des essais en eau distillée, il a montré que la composition minérale de l'eau de surface, pouvait avoir un effet promoteur ou inhibiteur.

Il a pu aussi conclure que l'élimination de la matière organique des eaux de surface, par coagulation-floculation peut mener à des schémas réactionnels complexes du fait de la présence dans la structure des composés de type humique de nombreuses fonctions acides OH et COOH. Ces dernières peuvent en effet faire l'objet de nombreuses interactions avec des substances minérales ou organiques aussi bien sous forme dissoute que sous forme colloïdales.

### 3.3. Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons essayé de récapituler les données bibliographiques sur la réalisation du procédé de coagulation- floculation.

L'introduction de sels métalliques dans la coagulation- floculation s'accompagne de réactions d'hydrolyse qui aboutissent à des espèces métalliques solubles ou à une forme solide insoluble. De nombreux chercheurs ont tenté de tester l'évolution de la matière organique en solution synthétique ou bien présents dans les eaux de surface lors de la coagulation floculation par des sels d'aluminium ou de fer et qui ont étudié la possibilité d'optimisation de ce processus. Ils ont basé sur l'étude de l'influence de paramètres réactionnels tels que le pH, la dose et le type de coagulant.

L'ensemble des résultats montre qu'un meilleur abattement est obtenu pour un pH acide plus précisément les fractions de hautes masses moléculaires qui sont les mieux éliminées. Le nombre et la position des fonctions acides carboxyles, OH- phénoliques ou amines  $\text{NH}_2$  jouent un rôle important dans le rendement d'élimination, ainsi dans les mécanismes d'interaction entre le coagulant et la matière organique. Deux mécanismes se produisent, l'un est la formation de complexes insolubles entre les monomères ou les polymères métalliques cationiques ou anionique et la matière organique dissoute. L'autre mécanisme est l'adsorption des composés organiques à la surface des précipités amorphes d'hydroxyde métallique. La présence des sels minéraux peut intervenir l'effet promoteur sur la réalisation du processus du coagulant ainsi que l'effet inhibiteur.

D'autres recherches sont réalisées sur l'optimisation du processus de coagulation floculation en présence des sels minéraux ainsi que la présence des adjuvants, comme le charbon actif en poudre ou engrain afin d'améliorer le rendement d'élimination de la matière organique

- **Achour S. , Guasbaya N. (2006).** Essais de floculation de substances humiques en milieu aqueux minéralisés, *Larhyss Journal*, 5, Juin , 171-178.
- **Achour . S, Guasbaya .N (2006).** Essais de floculation de substances humiques en milieu aqueux minéralisés, *Larhyss Journal*, 5, Juin , 171-178.
- **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, Université de Tizi-ouzou.
- **Achour, S, Guergazi. S, Guesbaya. N, Seghairi.N, Youcef.L, (2002).** Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, *LARHYSS journal*, 01, 107-128.
- **Afoufou.F, Guesbaya. N, Achour.S (2007).** Effet de la minéralisation des eaux naturelles sur l'élimination de composés organiques aromatiques par coagulation-floculation, *Courrier du Savoir- N°08*, pp.75-81. Université de Biskra, Algérie.
- **Afssa Sel et Santé, (2005).** actes du colloque international 11-12 janvier 2002 ; <http://www.afssa.fr/> (dernière consultation : février 2005)
- **Andreux . F. (1997).** La matière organique des sols. Interactions avec les polluants. *Comptes rendus de l'Académie d'Agriculture de France*, 83, 111-122.
- **Angbo. L. (1989).** Etude de l'adsorption des acides humiques sur floccs préformés d'hydroxyde d'aluminium, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France.
- **Bacha. N et Achour.S (2013).** Influence de paramètres réactionnels sur la stœchiométrie sulfate d'aluminium /substances aromatiques acides dans des eaux a minéralisation variable
- **Bailey J.E, Ollis D.R, (1986).** *Biochemical Engineering Fundamentals*, McGraw Hill
- **Bazer-bachi A. (1990).** Modélisation mathématique du taux de coagulant dans une station de traitement d'eau, *Rev. Sci. Eau*, 3, 4, 377-397.
- **Benaoumeur.K (2011).** Adsorption des métaux lourds sur supports minéral, l'hydroxyapatite. thèse, Magister :, Ecole Nationale Polytechnique, Alger
- **Bensadok .K(2007).** Procédé de traitement d'émulsions huile/eau et eau/huile- Cas particulier d'émulsions d'huile de coupe, Thèse de Doctorat d'Etat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne).
- **Bernhardt H, Lusse.B, Hoyer. O, (1986).** The addition of calcium to reduce the impairment of flocculation by algogenic matter-Z. *Wasser-AbwasserForch.*, 19, 219-228.
- **Bettero . j.Y, lartiges. b. (1992).** Séparation liquide-solide par coagulation-floculation : les coagulants/floculant, mécanismes d'agrégation, structure et densité des floccs, mines et carrières-Industrie minière- Les Techniques, 10, 37-43.
- **BombaughK. J, Dark W. A, Costello L. A(1967).** Application of the Streaming Current Detector to Control Problems, in *Proceedings of 13th National ISA Analysis Instrument Symposium*, Houston, USA
- **Bouchemal . F(2008)** Possibilités de rétention de la tyrosine sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, Université de Mohamed Khider, Biskra Algérie
- **Brodart . E, Bordet. J, Bernazeau .F, Mallevalle. J. et Fiessinger.F (1989).** Modélisation stochastique d'une usine de traitement de l'eau potable. 2ème Rencontres Internationales Eau et Technologies Avancées. Montpellier.
- **De Hek .H, Stol J.R, Bruyn P.L (1978).** Hydrolysis precipitation studies of Al (III) solutions 3. The role of sulfate ions, *J. Col. Int. science*, 64, 1, 72-89 Décanat à la Recherche et au Transfert Technologique École de Technologie Supérieure (ÉTS) 1100, rue Notre-Dame Ouest Montréal (Québec) H3C 1K3
- **Dentel.S.K. (1991).** Coagulant control in water treatment, *Crit. Rev. Environ. Control.*, 21, 1, 41-135.

- **Desjardins R. (1997).** *Le traitement des eaux*, 2<sup>e</sup> édition, Ed. de l'école polytechnique de Montréal.
- **Desjardins R. Lavoie. J., Lafrance P, Et Prevoste .M (1991).** *Comparaison de l'évolution de la qualité de l'eau dans deux réseaux de distribution. Science et technique de l'eau*, vol 24 N° 04, pp 321-331.
- **Dickinson, E. and Eriksson, L.(1991).** Particle flocculation by adsorbing polymers. *Advances in Colloid and Interface Science*, 34, 1-29.
- **Dihang.M.D (2007).** mécanismes de coagulation et de floculation de Suspensions d'argiles diluées rencontrées En traitement des eaux these doctorat université Paul Sabatier, Toulouse
- **Dossier-Berne. F, Panais. B, Merlet. N, Cauchi. B, Legube. B. (1994).** Analyse des acides aminés dissous totaux dans les eaux à potabiliser en cours de traitement. *Environ. Technol.* 15, 901-916.
- **Edline .F. (1992).** L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, édition Cebedocediteur 2<sup>ème</sup> édition, Liege, p. 251 à 271
- **EPA – Environmental Protection Agency (2000).** *Wastewater Technologie Fact Sheet, Chemical Precipitation*, EPA 832-F-00-018.
- **Guesbaya N. (1998).** Elimination des composés organiques par le procédé de coagulation-floculation. Mémoire de Magister, Université de Biskra, Algérie.
- **Guesbaya. N, Achour. S. (2001).** Influence de la minéralisation totale sur le pourcentage d'élimination des substances humiques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. *Courrier du savoir, Scientifique et Technique*, 49-52, Université de Biskra, Algérie.
- **Hall. E.S., Packham R.F. (1965).** Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants, *J. Am. Water. Wks. Ass.*, 57, 9, 1149-1166.
- **Harrat.N (2013).** Elimination de la matière organique naturelle dans une filière conventionnelle de potabilisation d'eaux de surface. Thèse doctorat en sciences hydrauliques. Université de Biskra. Algérie
- **Hatira .A, Gallali .T, Rouiller .J, Guillet. B (1990).** Stabilité et solubilité des complexes formés entre le cuivre, le plomb, le zinc et les acides fulviques, *Science du Sol*, 28 (2), 123-135.
- **Hecini. L et Achour.S (2014).** Coagulation-floculation au sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et effet de sels de calcium et de magnésium » *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 27, n° 3, 2014, p. 271-280.
- **Hecini. L. (2008).** Effet de la dureté des eaux sur la coagulation-floculation de composés organiques phénoliques, Mémoire de magister, université Mohamed Khider Biskra.
- **Hecini. L, (2016).** Incidence de la coagulation –floculation des eaux sur l'élimination de la matière organique aromatique en présence de sels calciques, sulfatés et phosphatés, thèse doctorat, université de Biskra
- **Hecini.L et Achour.S (2010).** élimination du pyrogallol et du phloroglucinol par le sulfate d'aluminium et effet de la minéralisation *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 08, Juin 2010, pp. 139-148
- **Hernandez .L (2007).** Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable
- **Hernandez, (2006).** Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable Thèse Préparée au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS En vue de l'obtention du titre de Docteur de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse

- **Hubert. C (2011).** GCI 720 - Conception : usine de traitement des eaux potables Automne 2011
- **Jeckel . M. (1986).** Interactions of humic acids and aluminum salts in flocculation process, *Wat. Res.*, 20, 1535-1542.
- **Julien. F, Gueroux. B, Mazet .M (1994).** Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floccs d'hydroxyde métallique préformés, *Wat. Res.*, 28, 12, 2567-2574.
- **Kherifi .W (2009).** Etude de la cinétique de sédimentation des matières en suspension dans le calcul des décanteurs, mémoire de magister université Annaba
- **Kim. S.H, Moon, B.H, Lee, H.I (2001).** Effects of pH and dosage on pollutant removal and floc structure during coagulation. *Microchemical Journal.* 68, 197-203.
- **Labanowski. J, Feuillade .G.(2015).** Etude de la matière organique réfractaire à la coagulation-floculation et à son procédé alternatif, l'électrocoagulation, lors du traitement d'un lixiviat stabilisé
- **Le cloirec. P (1985).** Etude des interactions soluté-charbon actif. Modélisation de réacteurs biotiques et abiotiques, Thèse de Doctorat en sciences physiques, Rennes, France.
- **Lefebvre. E, Legube .B (1993).** Coagulation–floculation par le chlorure ferrique de quelques acides et phénols en solution aqueuse, *Wat. Res.*, 27, 3, 433-447.
- **Mazet. M, WaisMossa. M. (1991).** Influence des sels minéraux sur l'adsorption des acides humiques sur floccs d'hydroxydes de fer préformés, *Envir. Techno*, 12, 725-730.
- **MELIA. N. (1972).** Coagulation and flocculation – In “Physicochemical processes for water quality control”, Ed. By WEBER W.J., A Wiley Interscience Publication, New York, Chap. 2, 6-107.
- **Monette, F, Brière. F. G, Létourneau. M, Duchesne et Hausler R. M. (2000).** Traitement des eaux usées par coagulation–floculation avec recirculation des boues chimiques : Performance générale et stabilité du procédé. *Can. J. Civ. Eng.* 27: 702–718
- **Ndabigengesere, A. et Narasiah K.S. (1998).** Quality of water treated by coagulation using Moringa oleifera seeds, *Wat. Res.* 32 (3): 781-791.
- **Parfitt R.L, Fraser. A.R, Farmer .V.C. (1977).** Adsorption of hydrous oxides .III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite, *Journal Soil science*, 28, 289-296.
- **Peterson. H. G.( 2001).** Rural Drinking Water and Waterborne Illness. In: *Maintaining Drinking Water Quality, Lessons from the Prairies and Beyond, Proceedings of the Ninth National Conference on Drinking Water.* Regina, Saskatchewan, Canada. May 16-18, 2000. *Canadian Water and Wastewater Association.* W. Robertson (Editor). Potable, T.S.M, 3, 91-95.
- **Rahni . M. (1994).** Coagulation-floculation de quelques composés organiques par le fer ferreux en milieu aqueux : Etude de mécanismes et comparaison avec l'adsorption, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
- **Rezeg .A (2004)** Elimination d'acides organiques hydroxylés et carboxylés par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. Mémoire de Magister en sciences hydrauliques. Université de Biskra.
- **Rezeg .A. (2010).** Etude des mécanismes d'élimination de la matière organique par un procédé combiné floculation-adsorption en présence de sels et d'oxydes métalliques. Thèse de Doctorat en science en hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- **Santé Canada (révision septembre (1994).** Recommandations pour la qualité de l'eau potable; Sulfates <http://www.hc-sc.gc.ca/hecsesc/eau/pdf/ep/sulfates>.

- **Semerjian .L, Ayoub G.M, El-Fadel. M. (2003).** High-pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater. *Advances in Environmental Research*, 7, 2, 389-403.
- **Semmens. M.J, Ayers. K. (1985).** Removal by coagulation of trace organics from Mississippi River, *Water, Journal AWWA*, 77, 5, 79-84.
- **Stevenson F.J. (1977).** Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method, *Soil Sci.*, 123 (1), 10-17.
- **Stumm .W, Morgan .J.J (1962).** Chemical aspects of coagulation, *J. Am. Water Wks Ass.*, 54, 8, 971-994.
- **Vaillancourt.R (2008).** Évaluation d'unprocédé de coagulation-floculation au Chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les Effluents piscicoles Soumise par
- **Va benschoten .J.E, Edzwald, J.K.(1990).** Chemical aspectsofcoagulationusingaluminumsalts. II. Coagulationoffulvicacids using alum and polyaluminum chloride, *Wat. Res.*, 24, 12, 1527-1535.
- **Vigouret .J. (1985).** Le potentiel zêta et son application dans le traitement de l'eau
- **Wang G.-S, S.-F. Kang , H.-J. Yang , S.-Y. Pai et H.-W. (2010).** L'élimination de la matière organique naturelle Dissous de la source d'eau avec Alum Coagulation, *revue technologie de l'environnementAngleterre*
- **Wang. D, Sun. W, Xu. Y, Tang .H and Gregory . J (2004).** Speciation stability of inorganic polymer flocculant–PACl. *Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Asp.*. 243 (1-3): 1-10.
- **Zongo. I( 2009).** Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse doctorat, l'institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement de Ouagadougou

## Chapitre 1 :

## Protocole expérimentale

## Partie II : Partie expérimentale

### 2.1. 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 milieu plus au moins complexe composés par un ou plusieurs composés organiques, métalliques et/ ou minéral, c'est-à-dire un milieu homogène ou bien hétérogène. 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 la matière organique et minérale. Ces composés 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 caféine et de l'histidine en tant que composés organiques azotés dans des milieux de minéralisation variables.

Dans ce chapitre différents paramètres réactionnels vont être également étudiés tels que :

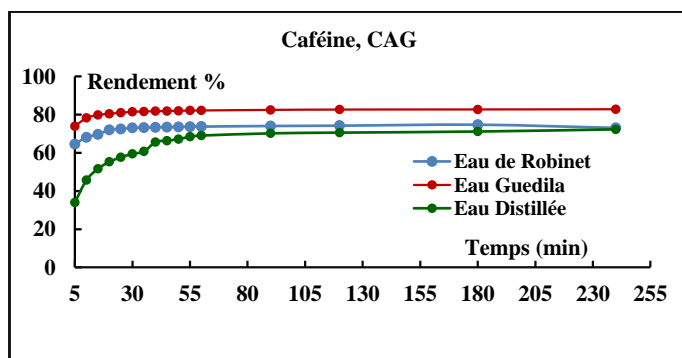
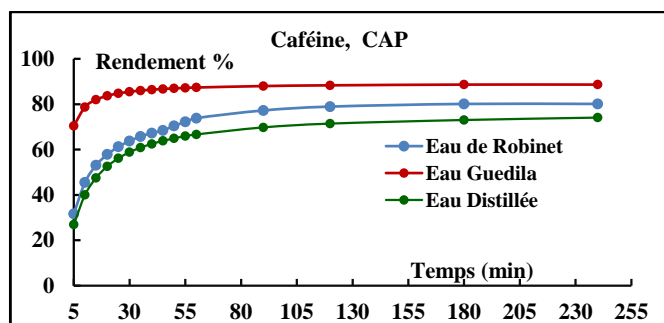
- La cinétique d'adsorption de la caféine et de l'histidine (effet de la variation du temps d'agitation).
- Effet de la variation de pH
- Effet de la variation de la teneur initiale de la caféine et de l'histidine
- L'effet de la variation de la masse adsorbants

Signalant qu'une application des modèles de la cinétique ainsi que les isothermes de Langmuir et de Freundlich vont être également étudiés.

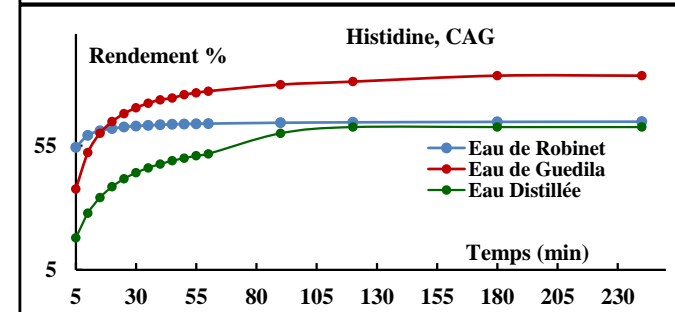
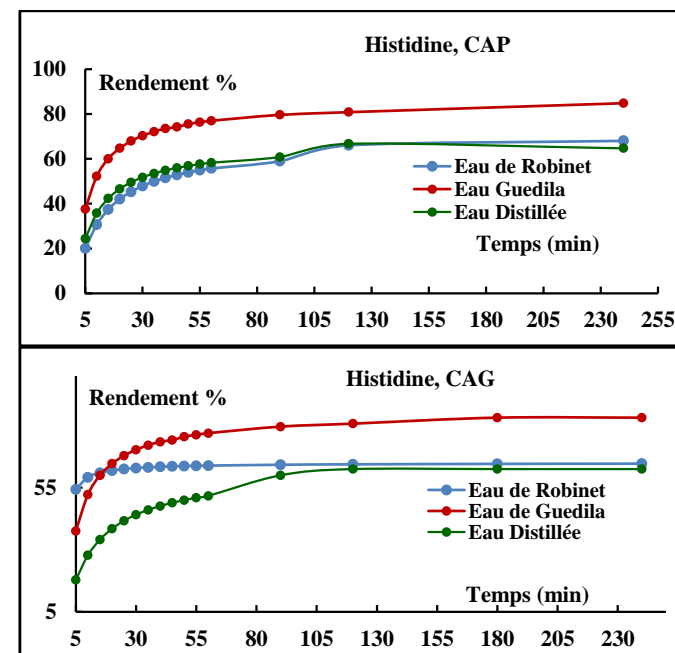
### 2.2 Résultats et discussion

#### 2.2.1. Cinétique des essais d'adsorption de la caféine et de l'histidine dans différents milieux de dilutions

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption de la caféine et de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains, les expériences ont été menées dans les mêmes conditions opératoires des deux composés. C'est-à-dire les concentrations de la caféine et l'histidine sont fixées à 10 mg/l. Le pH des eaux est maintenu durant tout l'essai non ajusté et une concentration du charbon de 1 g. Les échantillons pour analyse ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers allant de 5 minutes à 5 heures, en vue de déterminer les rendements d'élimination de ces deux composés azotés. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les courbes des figures 30 et 31.



**Figure 30** : Evolution des rendements en fonctions de la variation du temps d'agitation sur charbons actifs pour la caféine dans les différents milieux de dilution ( $[Caf] = 10\text{mg/l}$ ,  $[CAP] = [CAG] = 1\text{g}$ ).



**Figure 31**: Evolution des rendements en fonctions de la variation du temps d'agitation sur charbons actifs pour l'histidine dans les différents milieux de dilution ( $[His] = 10\text{mg/l}$ ,  $[CAP] = [CAG] = 1\text{g}$ ).

A travers nos résultats (figures 30 et 31) nous observons que les rendements d'élimination de la caféine et de l'histidine augmentent avec l'augmentation du temps d'agitation jusqu'à un optimum puis un équilibre ou bien une diminution est établie.

Les tableaux 18 et 19, récapitule les résultats des rendements maxima d'élimination de la caféine et de l'histidine ainsi que, le temps d'équilibre sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilution que nous avons testés.

**Tableau 18:** Rendements maxima d'élimination, de la caféine et de l'histidine et le temps d'équilibre sur charbon actif en poudre et Charbon actif en grain dans les différents milieux de dilution [Caf] = [His] = 10mg/l, [CAP]=[CAG]= 1g, pH non ajuster

Milieu de dilution	Caféine			
	Charbon actif en poudre		Charbon actif en grain	
	R%	Temps d'équilibre (min)	R%	Temps d'équilibre (min)
Eau Distillé	74,00	240	72,27	240
Eau de robinet	80,10	180	74,70	180
Eau de Guedila	88,62	240	82,80	240

**Tableau 19:** Rendements maxima d'élimination, de la caféine et de l'histidine et le temps d'équilibre sur charbon actif en poudre et Charbon actif en grain dans les différents milieux de dilution [Caf] = [His] = 10mg/l, [CAP]=[CAG]=1g, pH non ajuster

Milieu de dilution	Histidine			
	Charbon actif en poudre		Charbon actif en grain	
	R%	Temps d'équilibre (min)	R%	Temps d'équilibre (min)
Eau Distillé	66,70	120	62,5	120
Eau de robinet	68	240	64,68	240
Eau de Guedila	84,80	240	83,2	180

A travers nos résultats, nous pouvons enregistrés que:

- Les tableaux 18 et 19 montrent que les bons rendements d'élimination de la caféine et de l'histidine sont obtenus en utilisant le charbon actif en poudre. Ces résultats sont justifiés comme divers travaux [Yahiaoui \(2015\)](#) 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). Les rendements d'élimination de la caféine sur le charbon actif en poudre ou en grain sont plus importants que les rendements d'élimination de l'histidine. Ceux-ci pourraient être dû à la présence des fonction carboxylique, fonction amine, fonction carbonyle qui réagisse avec les pores adsorbant par rapport au fonction carbonyle.
- En eaux minéralisées, on a pu observer que les faibles rendements ont été obtenus avec les eaux fortement minéralisées tels que l'eau de robinet aussi bien pour le charbon actif

en poudre ou le charbon actif 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. On se référant aux travaux de [Yahiaoui \(2015\)](#), [Hamzaoui \(2017\)](#) [Missaoui \(2018\)](#) ont souligné d'une part, que l'adsorption peut également être sensible aux variations de la minéralisation. D'autre part, aux ions négatifs tels que, les chlorures et les sulfates qui 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.

L'effet inhibiteur sur les rendements d'élimination de l'histidine et de la caféine en eaux minéralisées n'apparue pas de la même manière qu'en eau distillée. Ceci pourrait être dû d'une part, à l'origine et à la nature physico-chimique de ces molécules organiques (taille, polarité). Les résultats obtenus par [Amimeur et al., \(2012\)](#) ; [Guergazi et al., \(2014\)](#), montrent que la structure de l'adsorbant (charbon actif) employé, et l'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.

- Le temps d'équilibre est assez rapide pour le charbon actif en poudre que pour le charbon actif en grain cela est justifier par les caractéristiques superficielles de ces deux adsorbent.
- La forte adsorption de la caféine et de l'histidine sur le charbon actif en poudre est due probablement à la dimension des pores du fait que le charbon actif en poudre est mésoporeux. Ceci rejoint les travaux de [Le Cloirec\(1985\)](#) qui montrent que les composés aromatiques s'adsorbent bien sur charbon actif.

On se référant aux travaux réalisés par [d'Ayele et al., \(1990\)](#) ; [Khirani \(2007\)](#) ; [Guergazi et al., \(2013\)](#) ; [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 simple tels que la tyrosine et l'histidine. 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 (diuron et l'atrazine) ont été bien éliminé 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 diuron et après 3 heures pour l'atrazine.

Il est intéressant de noter les travaux qui ont été réalisé 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.

### 2.2.2. Etude de la cinétique

L'adsorption de la caféine et de l'histidine est rapide pendant les premières minutes de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restant après un certain temps. Pour les temps de contact élevés la molécule a besoin du temps pour diffuser à l'intérieur de pore de l'adsorbant, pour le reste de la quantité non adsorbée est interprété par la saturation de la surface de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupés). Donc, il est intéressant de faire l'étude de la cinétique d'adsorption.

Rappelant que, la littérature sur l'étude de la cinétique considère que l'adsorption à l'interfacieliquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, ...), comprend cinétiquement trois étapes importantes, si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité :

- La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore « diffusion externe ».
- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intra-particulaire ».
- La réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ».

Une, ou plusieurs de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs (*Ho et McKay, 1998*), *Cook et al., 2001*) considèrent que seules les diffusions de film externe dite (réaction de surface) et intra particulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

La désorption, quand elle a lieu significativement ( $K_L$  faible,  $n > 1$ ), présente les mêmes étapes dans l'ordre inverse.

### 2.2.2.1. Etape dite de « réaction de surface »

Ce sont des expressions similaires qui sont retrouvées le plus souvent dans la bibliographie (§ 2.4.2. *Modèles cinétiques d'adsorption ; partie bibliographique*). Dans cette approche on va étudier les modèles qui suivent l'ordre de la cinétique d'adsorption. De ce fait, plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire l'ordre suit par la cinétique d'adsorption ; dans notre étude, nous avons utilisé les lois cinétiques du premier ordre établi par *Lagergren (1898)* et du deuxième ordre par *Blanchard et al., (1984)*.

#### ❖ Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (modèle Lagrangien, 1898)

Rappelant que, l'équation qui décrit le modèle du premier ordre est de la forme suivante :

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

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 ( $\text{min}^{-1}$ )

La constante de vitesse d'adsorption ( $K_1$ ) est donnée après intégration par l'équation suivante :

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

L'application de nos résultats expérimentaux de la cinétique de sorption de la caféine et de l'histidine sur le CAP et le CAG dans les différents milieux de dilutions testés par ce modèle est présentée sur les figures 32 et 33, et les paramètres calculés du modèle sont regroupés dans le tableau 20.



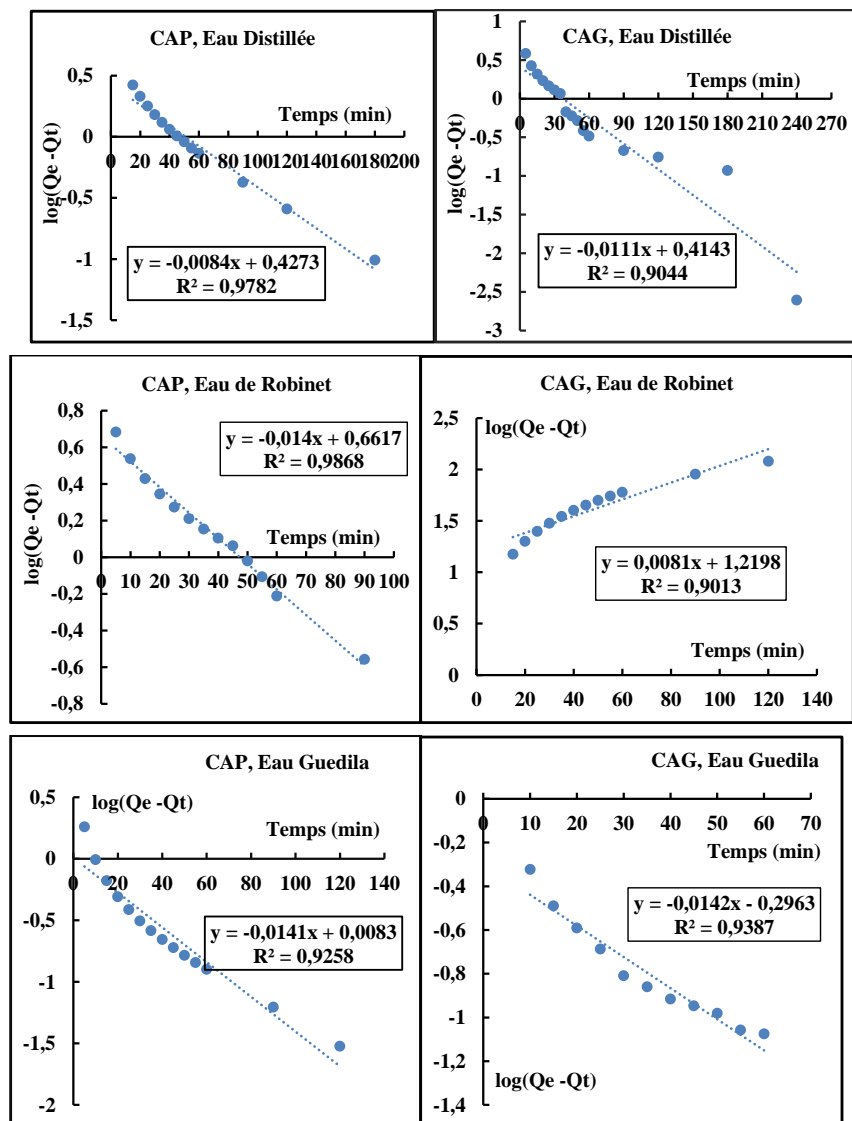


Figure 32 : Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilutions testés. [Caf] = 10 mg/l ; [CAP]=[CAG] = 1 g

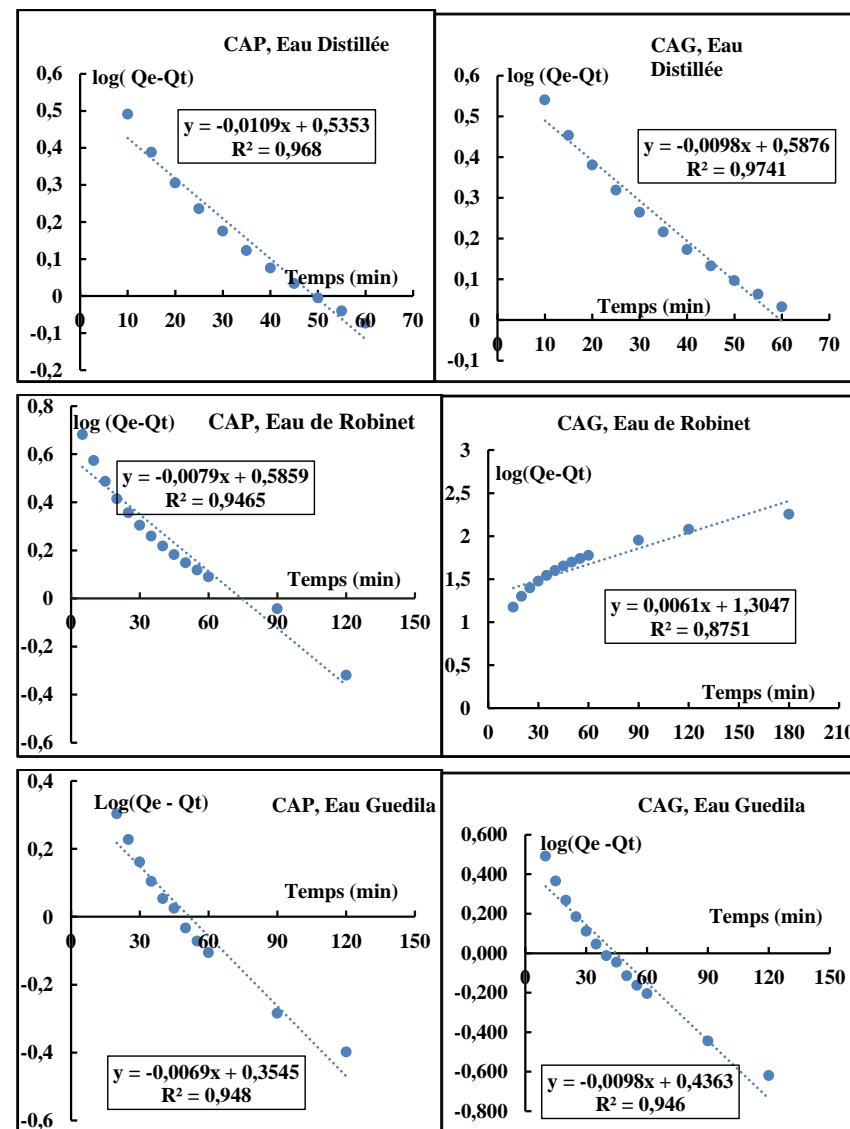


Figure 33 : Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilutions testés. [His] = 10 mg/l ; [CAP]=[CAG] = 1 g

**Tableau 20:** Les constantes de la cinétique selon le pseudo-premier ordre de la caféine et de l'histidine dans les différents milieux de dilutions testés.

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			
Caféine								
Eau distillée	7,4	2,675	51,69	0,9782	7,23	2,60	39,12	0,9044
Eau de Robinet	8	4,58	31,015	0,9868	7,47	16,59	53,60	0,9013
Eau de Guedila	8,86	1,02	30,79	0,9258	8,3	1,98	30,58	0,9387
Histidine								
Eau distillée	6,67	3,43	39,84	0,968	6,25	3,869	44,308	0,9741
Eau de Robinet	6,8	3,85	54,96	0,9465	6,49	20,17	71,183	0,8751
Eau de Guedila	8,48	2,262	62,93	0,948	8,32	2,731	44,308	0,946

Les paramètres calculés pour ce modèle ont montré qu'il y a une grande divergence entre la capacité d'adsorption calculer à l'équilibre théorique et expérimental, bien que les coefficients de corrélation obtenus soient importants et dépassent tous les 50%, ce qui explique le mauvais ajustement de ce modèle aux données expérimentales. L'ensemble de nos résultats et en corrélation étroite avec les résultats obtenus par des ensembles de travaux (*Namasivayam et Kanchana, 1992 ; Wassy et al., 1996*) et des nouveaux travaux (*Kheliel et al., 2015 ; Hamzaoui, 2017 ; Amimeur, 2018 ; Missaoui, 2018*) aussi bien sur les métaux lourds que sur la matière organique.

❖ **Modèle cinétique du pseudo-second ordre (modèle *Blanchard et al., 1984*)**

L'équation qui décrit le modèle du second ordre est de la forme suivante :

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

L'intégration de l'équation donne l'équation suivante :

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

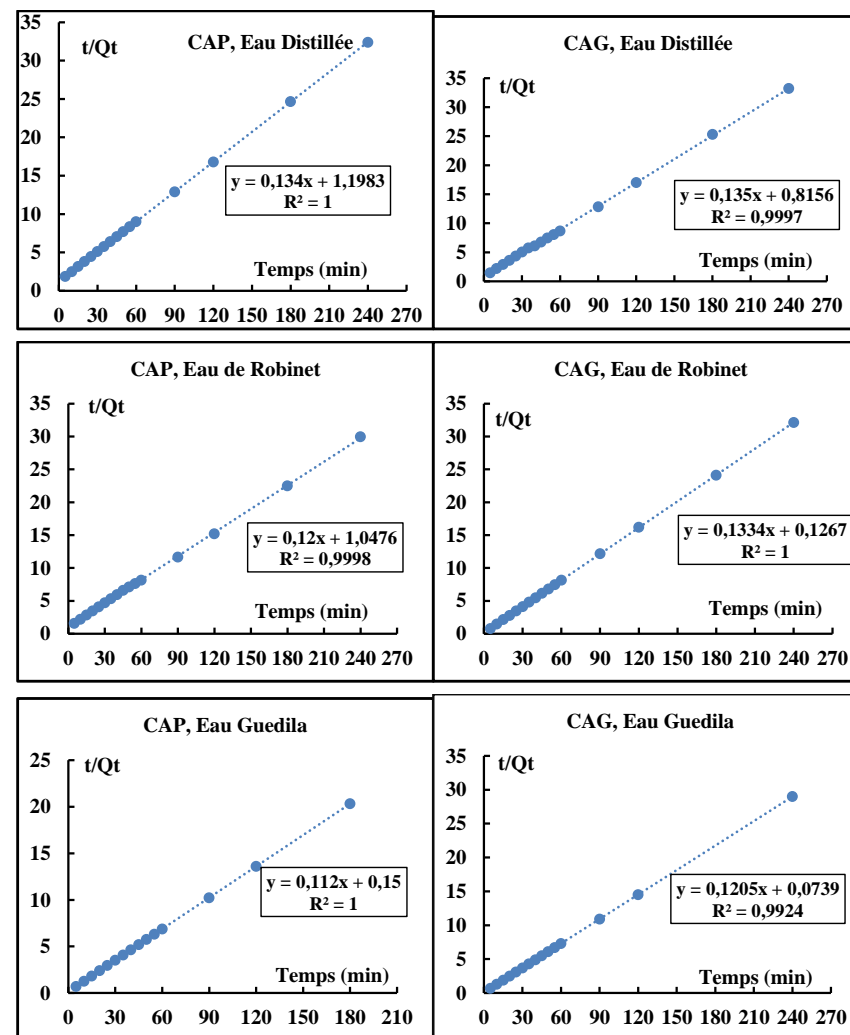
Q<sub>e</sub>: La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Q<sub>t</sub>: La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

t: Temps de contact (min)

Les paramètres cinétiques du modèle, notamment la constante de vitesse K<sub>2</sub> et la capacité d'adsorption à l'équilibre Q<sub>e</sub>(mg/g), peuvent être obtenues en représentant la droite t/Q<sub>t</sub>=f

(t), où 1/Q<sub>e</sub> est la pente de cette droite (figures 34 et 35). Les résultats des constantes de la cinétique selon le pseudo-second ordre de la caféine et de l'histidine dans les différents milieux de dilutions testés sont présentés dans le tableau 21



**Figure 34:** Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilutions testés.

[Caf] = 10 mg/l ; [CAP] = [CAG] = 1 g

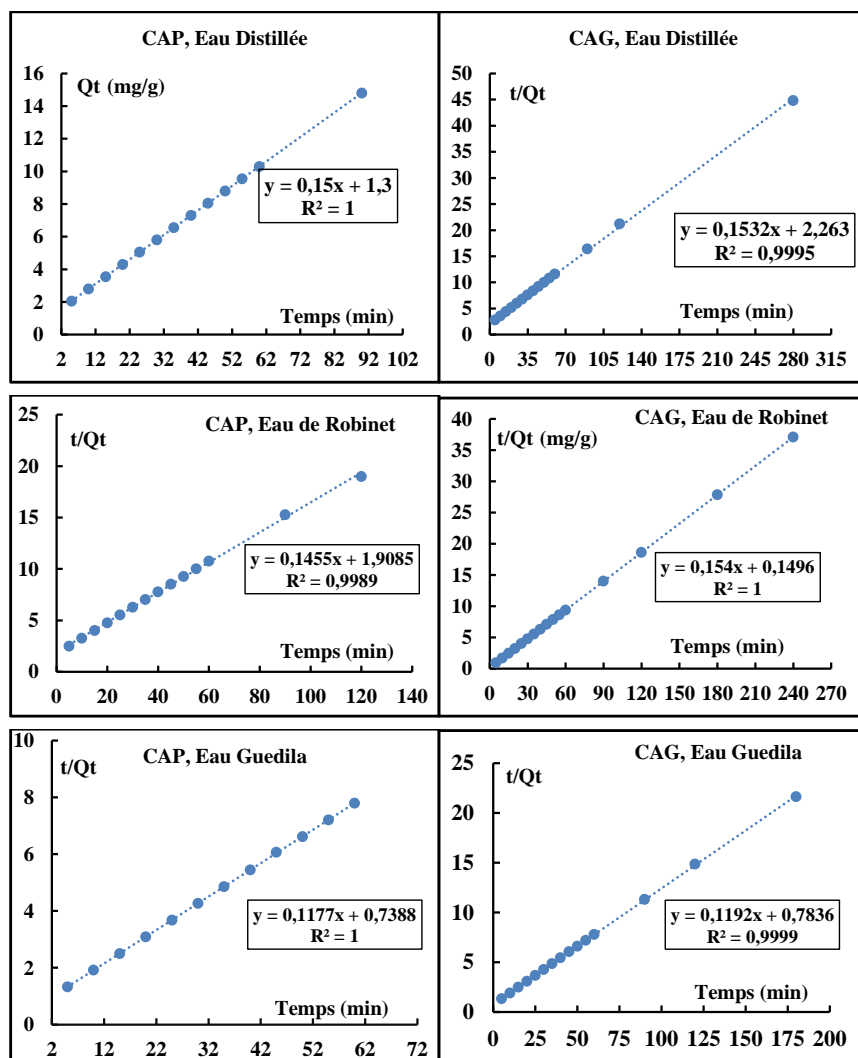


Figure 35 : Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilutions testés.  
 $[HIS]_0 = 10 \text{ mg/l}$  ;  $[CAP] = [CAG] = 1 \text{ g}$

Tableau 21: Les constantes de la cinétique selon le pseudo-second ordre de la caféine et de l'histidine dans les différents milieux de dilutions testés.

Paramètres	$Q_{exp}$ (mg/g)	$Q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$Q_{exp}$ (mg/g)	$Q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
Adsorbants	CAP				CAG			
Caféine								
Eau distillée	7,4	7,46	0,015	1	7,23	7,40	0,0224	0,9997
Eau de Robinet	8	8,33	0,0176	0,9998	7,47	7,50	0,140	1
Eau de Guedila	8,86	8,93	0,084	1	8,3	8,3	0,1965	0,9924
Histidine								
Eau distillée	6,67	6,66	0,0173	1	6,25	6,53	0,0104	0,9995
Eau de Robinet	6,8	6,87	0,011	0,9989	6,49	6,494	0,158	1
Eau de Guedila	8,48	8,496	0,0187	1	8,32	8,39	0,018	0,9999

Au vu des résultats que nous avons obtenus, il paraît clairement que les quantités expérimentales coïncident étroitement avec celles obtenues en utilisant le modèle de pseudo-second ordre. Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) est globalement quasiment égal à l'unité (tableau 21), ce qui montre que les données expérimentales suivent parfaitement la variation linéaire donnée par ce modèle. Parallèlement, au modèle pseudo-premier ordre nos résultats pourraient être confirmés par divers travaux qui ont bien suggérés que généralement le modèle pseudo second ordre est applicable pour divers polluants (*Yamuna et Namasivayam, 1993; Singh et Rawat 1994 ; Periasamy et Namasivayam, 1994 ; Ouakouak, 2015 ; Hamzaoui, 2017 ; Amimeur, 2018 ; Missaoui, 2018*).

#### 2.2.2.2 Etape dite de « diffusion intra-particulaire »

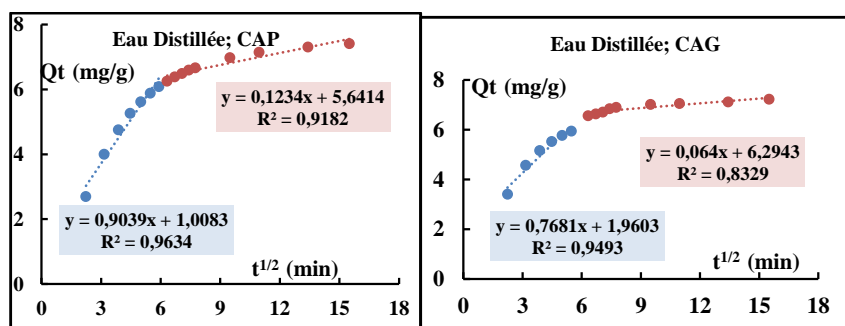
Les nombreux travaux faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intra-particulaire s'appuient généralement sur des travaux de *Weber et Morris (1963)* portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif. Ces travaux montrent que la quantité adsorbée ( $Q_t$ ) est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

$$Q_t = K_{in} t^{1/2} + C_i$$

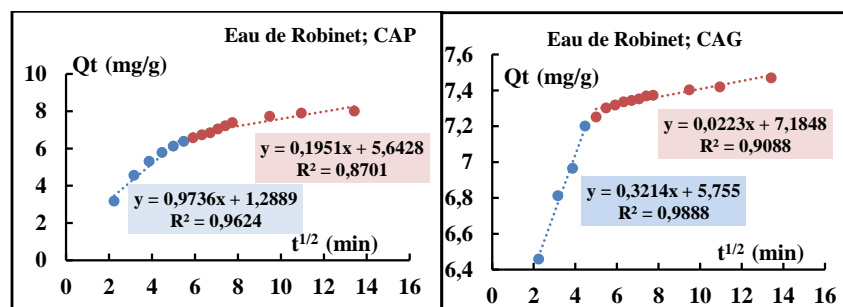
Lorsque la diffusion intra-articulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, la courbe  $Q_t = f(t^{1/2})$  sera linéaire.

Selon *Webber et Morris (1963)*, si la courbe  $Q_t = f(t^{0.5})$  ne passe pas par l'origine, sera différent de 0. Ceci indique la présence de l'effet de la couche limite de diffusion (c'est-à-dire, l'adhérence à la surface de la diffusion externe et l'adsorbat à la surface externe de l'adsorbant). Ainsi, la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante de l'adsorption et la vitesse d'adsorption est contrôlée par autres mécanismes.

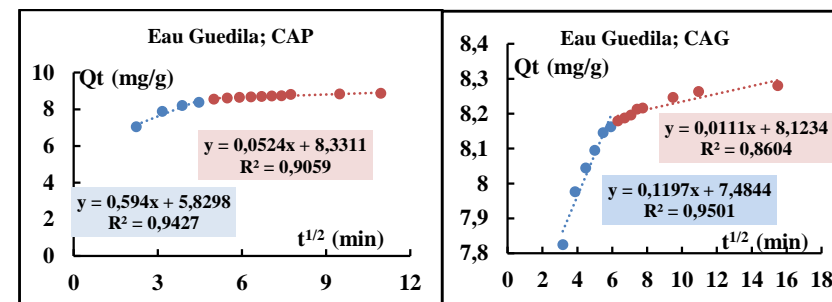
Dans ce cas, nos droites présentées (figures 33 et 37) issues de la fonction  $Q_e = f(t^{0.5})$  ne passent pas par l'origine, ce qui montre que la diffusion dans les pores de charbon actif n'est pas la seule étape limitant la cinétique de sorption. De ce fait, la double linéarité est bien observée sur les courbes  $Q_e = f(t^{0.5})$  (figures 38 et 39) aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains (*Deng et Shi., 2015 ; Ouakouak, 2015 ; Missaoui, 2018*).



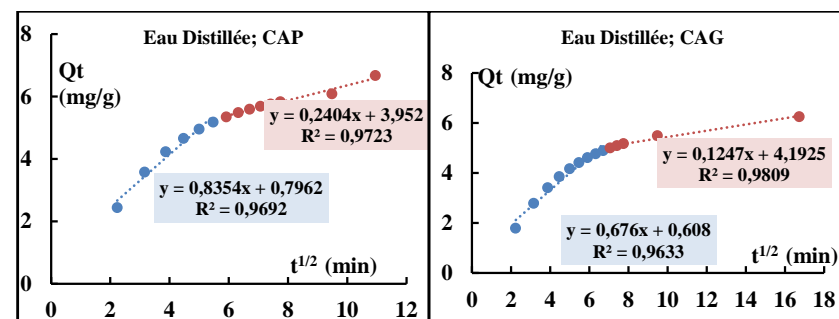
**Figure 36** Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains en eau distillée (pH non ajusté,  $[Caf]_0 = 10\text{mg/l}$ , CAP=CAG=1 g/l).



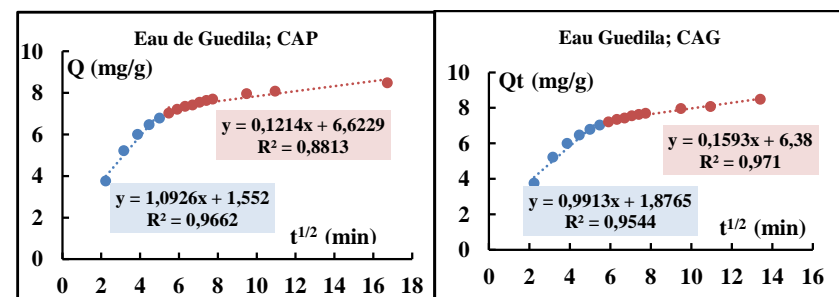
**Figure 37** Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains en eau de robinet (pH non ajusté,  $[Caf]_0 = 10\text{mg/l}$ , CAP=CAG=1 g/l).



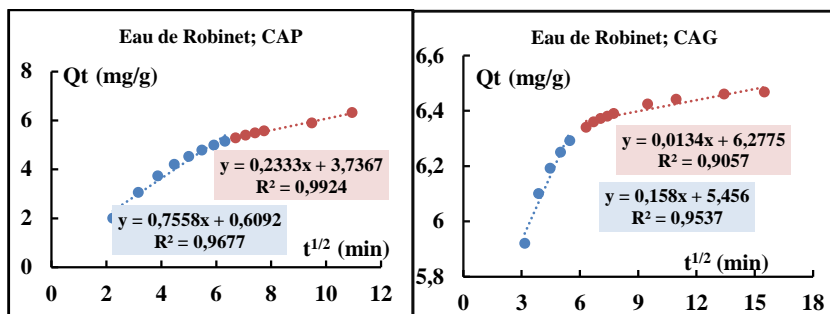
**Figure 38** Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains en eau de Guedila (pH non ajusté,  $[Caf]_0 = 10\text{mg/l}$ , CAP=CAG=1 g/l).



**Figure 39** Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains en eau distillée (pH non ajusté,  $[His]_0 = 10\text{mg/l}$ , CAP=CAG=1 g/l).



**Figure 40** Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains en eau de Guedila (pH non ajusté,  $[His]_0 = 10\text{mg/l}$ , CAP=CAG=1 g/l).



**Figure 41:** Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains en eau de robinet (pH non ajusté,  $[\text{His}]_0 = 10 \text{ mg/l}$ , CAP = CAG = 1 g/l).

Au vu de nos résultats (figures 40 et 41) nous avons pu distinguer que, dans un premier temps, la diffusion du film externe et à travers la couche limite de la surface extérieure du charbon actif. Cette étape commence à prendre place pendant les premières minutes d'agitation allant globalement de 2 à 45 minutes, et se caractérise par un taux d'adsorption élevé.

Dans un second temps, une étape de diffusion intra-particulaire caractérisée par un ralentissement du taux d'adsorption, elle est connue comme une étape de limitation de la vitesse d'adsorption (Deng et Shi, 2015 ; Ouakouak, 2017).

Selon Nandi et al., (2009), ces deux phases sont impliquées simultanément lors de l'adsorption. Les paramètres du modèle de la diffusion intra-particulaire sont illustrés dans les tableaux 22 et 23

**Tableau 22:** Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilution testés

Matériaux adsorbants	CAP		CAG	
	1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape	1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape
<b>Eau Distillée</b>				
$K_{int}(\text{mg/g/min}^{1/2})$	0,9039	0,1234	0,7681	0,064
$C_i(\text{mg/g})$	1,0083	5,6414	1,9603	6,2943
$R^2$	0,9634	0,9182	0,9493	0,9493
<b>Eau de Robinet</b>				
$K_{int}(\text{mg/g/min}^{1/2})$	0,9736	0,1951	0,3214	0,0223
$C_i(\text{mg/g})$	1,2889	5,6428	5,755	7,1748
$R^2$	0,9624	0,8701	0,9888	0,9088
<b>Eau de Guedila</b>				
$K_{int}(\text{mg/g/min}^{1/2})$	0,594	0,0524	0,1197	0,0111
$C_i(\text{mg/g})$	5,8298	8,3311	7,4844	8,1234
$R^2$	0,9427	0,9059	0,9501	0,8604

**Tableau 23:** Paramètres du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilution testés

Matériaux adsorbants	CAP		CAG	
	1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape	1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape
<b>Eau Distillée</b>				
$K_{int}(\text{mg/g/min}^{1/2})$	0,8354	0,2404	0,676	0,1247
$C_i(\text{mg/g})$	0,7962	3,952	0,608	4,1925
$R^2$	0,9692	0,9723	0,9633	0,9809
<b>Eau de Robinet</b>				
$K_{int}(\text{mg/g/min}^{1/2})$	0,7558	0,2333	0,158	0,0134
$C_i(\text{mg/g})$	0,6092	3,7367	5,457	6,2775
$R^2$	0,9677	0,9924	0,9537	0,9057
<b>Eau de Guedila</b>				
$K_{int}(\text{mg/g/min}^{1/2})$	1,0926	0,1214	0,9913	0,1593
$C_i(\text{mg/g})$	1,552	6,6229	1,8765	6,38
$R^2$	0,9662	0,8813	0,9544	0,971

Nous remarquons également que les valeurs du coefficient  $K_{int}$  de la première étape sont plus élevées que celles de la deuxième étape, ceci montre une autre fois la rapidité de la première phase de la cinétique (tableaux 22 et 23).

Il est important de confirmer nos résultats (tableaux 22 et 23) 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. Ces résultats sont applicables aux valeurs du coefficient  $K_{int}$  de la deuxième étape. D'autre part, les travaux de Hamzaoui (2017) et au pH proche de nos essais (pH =  $7 \pm 0,1$ ) a montré que les vitesses de diffusion sont faibles, ce qui traduit parfaitement des cinétiques plus au moins lentes.

### 2.2.3. Influence du pH sur l'adsorption de l'histidine et la caféine dans les différents milieux de dilution

Les essais d'adsorption sont réalisés dans les différents milieux de dilution sur charbon actif en poudre et charbon actif en grain en variant le pH dans un intervalle de 2 à 10, afin d'examiner son influence sur le rendement d'élimination de l'histidine et la caféine. Le pH de la solution est ajusté, durant toute l'expérience avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique 0,1N

L'influence de la variation de ce paramètre sur l'adsorption de l'histidine et la caféine sont indiquées clairement sur les figures 44 à 47.

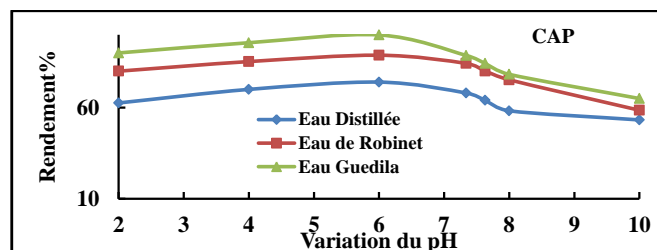


Figure 42: Influence du pH sur l'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre dans les différents milieux de dilution [Caf]=10mg/l; [CAP] = 1g

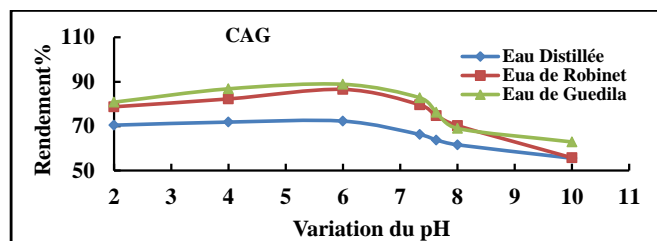


Figure 43: Influence du pH sur l'adsorption de la caféine sur charbon actif en grain dans les différents milieux de dilution [Caf]=10mg/l; [CAG]=1g

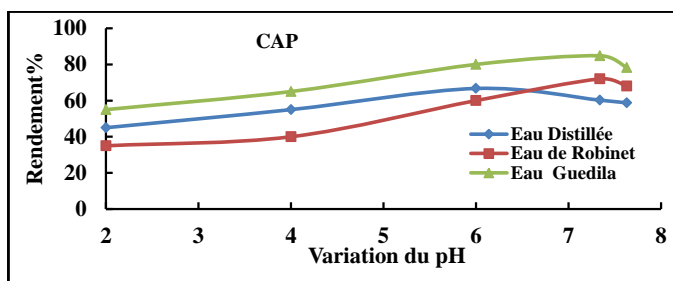


Figure 44: Influence du pH sur l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre dans les différents milieux de dilution [His]=10mg/l; [CAP] = 1g

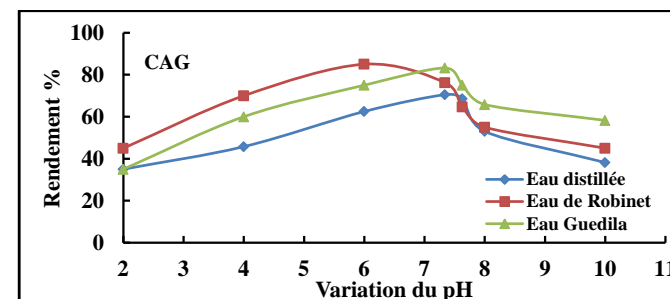


Figure 45: Influence du pH sur l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en grain dans les différents milieux de dilution [His]=10mg/l; [CAG]=1g

En examinant les figures 42 à 45, nous avons globalement remarqué, que le pH influence considérablement sur la fixation de la caféine et de l'histidine sur le charbon actif que ce soit en poudre ou en grains. Donc, plus le pH est acide, plus l'adsorption est élevée, globalement, pour une gamme de pH allant de 2 à 6 aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées (eaux de robinet et Guedila). Dans ces milieux les molécules existent sous forme très voisine de la neutralité et l'adsorption est favorisée, contrairement aux valeurs de pH élevés où l'adsorption est exhérédiée pour les espèces anioniques.

Dans ce contexte, nous pourrions dire que, qu'il y'a une augmentation dans les rendements d'élimination jusqu'à un pH égal à 6, au-delà de ce pH les rendements subissent une faible diminution qui pourra aller jusqu'à 30%. Ce qui confirme que la forme anionique est plus soluble dans la solution aqueuse et par conséquent moins retenue par le solide.

Nous pourrions marquer que la forme moléculaire présente une meilleure rétention que la forme anionique. Ceci est dû à la différence des propriétés physico-chimiques des deux formes. Plusieurs auteurs ont montré que la solubilité des composés organiques augmente considérablement avec le pH.

En se référant aux travaux de *Guergazi et al, (2013)* ; *Hamzaoui, (2017)* ils ont enregistré 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. De ce fait, 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. De plus, la solubilité des composés en phase aqueuse a une influence directe sur son adsorbabilité : plus le caractère hydrophobe du soluté est important et plus l'adsorbabilité est élevée.

Dans le même contexte, nos résultats pourraient être confirmés aussi par les travaux de *Moreno-Castilla, (2004)* qui ont montré qu'une diminution du pH peut améliorer l'adsorption des matières organiques, en jouant sur la modification de la charge du charbon et en diminuant la protonation des groupements fonctionnels. Les travaux récents de *Khirani (2007)*; *Masmoudi(2014)*; *Hamzaoui (2017)* ont mis en évidence 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.

De même, *Bouchemal, (2008)* a conclu que les pourcentages d'élimination de la tyrosine sont importants, surtout lorsqu'il s'agit d'un milieu tamponné à pH voisin de la neutralité. Compte tenu de la variabilité du pH, l'élimination de la tyrosine sur charbon actif est maximale à des pH inférieurs ou égaux à 6. Les rendements s'améliorent lorsque la masse du charbon augmente.

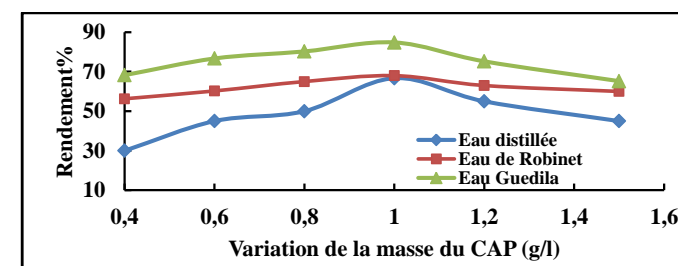
Donc, nous pouvons dire peut-être que l'ensemble de nos résultats sont similaire aux travaux de divers chercheurs qui ont testés plusieurs charbons actifs d'origines différents (*Li et al, 2002*; *Bouchemal et Achour 2007*; *Khirani, 2007*; *Yahiaoui, 2015*, *Hamzaoui, 2017*) ou ils ont bien suggéré que, quel que soit la structure du composé organique testé, l'augmentation du pH défavorise l'adsorption.

Dans cette étape, nous avons constaté aussi, que :

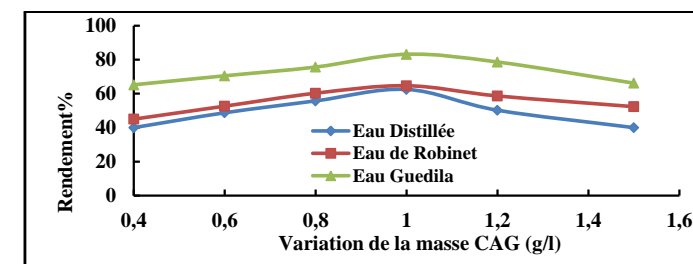
- Dans l'eau de Guedila faiblement minéralisée la diminution des rendements est toujours supérieurs ou égales à 60% en comparaison avec ceux obtenus par l'eau de Robinet qui est fortement minéralisée. Ceci pourrait être dû à la différence des propriétés physico-chimiques des deux formes ( $H^+$  ou  $OH^-$ ).
- Les rendements obtenus sur le charbon actif en poudre sont supérieurs à ceux du charbon actif en grains. Ceux-ci pourraient être du probablement aux forces électrostatiques de répulsion entre l'adsorbant et l'adsorbat ainsi qu'aux surfaces spécifiques développées pour chacun de ces charbons.

#### 2.2.4. Influence de la variation de la masse du charbon actif sur l'adsorption de l'histidine et la caféine dans les différents milieux de dilution

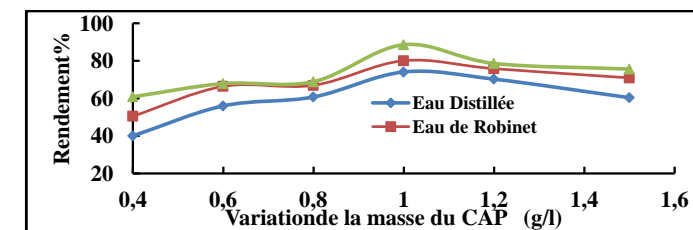
Afin d'atteindre cet objectif on a essayé de fixer la concentration de l'histidine et la caféine à 10 mg/l et on a fait varier la masse du charbon actif en poudre et en grains à des concentrations allant de 0,4 à 1,5g/l. À un temps d'équilibre déjà fixé et à pH non ajusté, nous avons pu enregistrer les résultats présentés sur les figures 46 à 49.



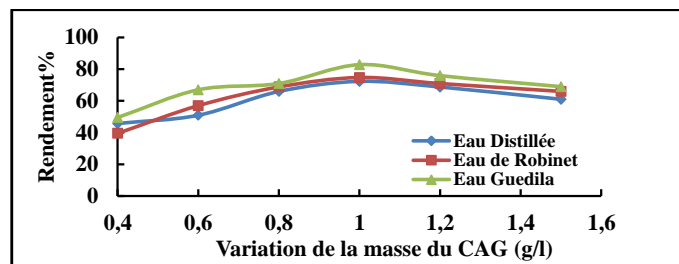
**Figure 46:** Influence de la Variation de la masse du charbon actif en poudre (CAP) dans les différents milieux de dilution sur l'élimination de l'histidine [His]=10mg/l, pH non ajusté.



**Figure 47:** Influence de la Variation de la masse du charbon actif en grain (CAG) dans les différents milieux de dilution sur l'élimination de l'histidine [His]=10mg/l, pH non ajusté.



**Figure 48:** Influence de la Variation de la masse du charbon actif en poudre (CAP) dans les différents milieux de dilution sur l'élimination de la caféine [Caf]=10mg/l, pH non ajusté.



**Figure 49:** Influence de la Variation de la masse du charbon actif en grain (CAG) dans les différents milieux de dilution sur l'élimination de la caféine [Caf]=10mg/l, pH non ajusté

Les résultats obtenus montrent que le phénomène d'adsorption se présente avec les mêmes formes de courbes soit pour l'histidine ou bien pour la caféine quel que soit le milieu de dilution. Ces courbes sont présentés en deux phases :

La première phase du phénomène d'adsorption se présente par une augmentation dans les rendements d'élimination de l'histidine et de la caféine avec l'augmentation du charbon actif en poudre ou en grain jusqu'à la masse de 1g en eau distillé qu'en eau de Guedila faiblement minéralisé et l'eau du robinet fortement minéralisée. Ceci pourrait être justifié par la présence des sels minéraux ayant la possibilité d'activer la rétention de l'histidine et la caféine durant l'adsorption soit avec le charbon actif en poudre ou charbon actif en grain. Un meilleur rendement d'élimination dans cette phase est justifié par le fait que la masse de l'adsorbant est plus au moins important, ainsi que sa surface spécifique d'adsorption est largement suffisante. Autrement dit, une diminution de la masse du support entraîne une amélioration dans le rendement de fixation.

La deuxième phase du phénomène d'adsorption montre d'une part 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 caféine et de l'histidine. D'autre part, cette diminution pourra être expliquée par le fait que l'adsorption dans les eaux testées devient de plus en plus difficile au fur à mesure que la masse de l'adsorbant augmente. Cependant l'intervention de constituants minéraux limite les réactions d'adsorption. L'ensemble de nos résultats sont confirmés par les travaux de [Bouchehmal\(2008\)](#) au cours de l'élimination de la tyrosine par adsorption sur charbon actif ont montré que la tyrosine est bien retenue sur le charbon actif aussi bien sous forme de poudre que de granulés. Les rendements d'élimination peuvent atteindre 80,88% pour le CAP et 66,27% pour le CAG pour un temps d'équilibre de

4heures. L'élimination optimale est observée pour des pH acides (< 6) et les rendements sont améliorés lorsque le milieu de dilution est minéralisé.

Les travaux de [Ouakouak \(2010\)](#) indiquent que le maximum d'élimination de la cytosine est de 98,91% pour une masse optimale de 1g du charbon actif en poudre. Au-delà de ce point le rendement devient pratiquement stable.

Par contre, pour la caféine, le maximum d'élimination correspond à une masse de 0,5 g de charbon, et atteint une valeur de 98,78 %, après cela le rendement est pratiquement stable, même s'il y a un excès de charbon introduit.

Selon les travaux réalisés par ([Ounoki, 2012 ; Yahaoui, 2015 ; Hamzaoui, 2017](#)), ils ont enregistré qu'en eaux minéralisées, les faibles rendements ont été obtenus avec les eaux fortement minéralisées tels que les eaux de robinet que nous avons testé et les eaux de forage aussi bien pour le charbon actif en poudre de celui en grains. 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.

### 2.2.5. Etude 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 chacun des adsorbants testés.

Plusieurs relations mathématiques permettent de décrire ce modèle et d'obtenir ainsi des informations quant à la quantité maximale de soluté qu'il est possible d'adsorber. Cependant dans notre étude, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et de Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de  $Q_e = f(C_e)$ ;  $Q_e$  étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et  $C_e$  : la concentration à l'équilibre.

#### 2.2.5.1. Type d'adsorption

Les figures 50 et 51 présentent l'isotherme d'adsorption de la caféine et de l'histidine à une température ambiante D'après la classification de [Giles et al., \(1974\)](#), les isothermes sont de de type S pour la caféine et de type L pour l'histidine. Rappelant que ces deux formes d'isothermes indiquent que :



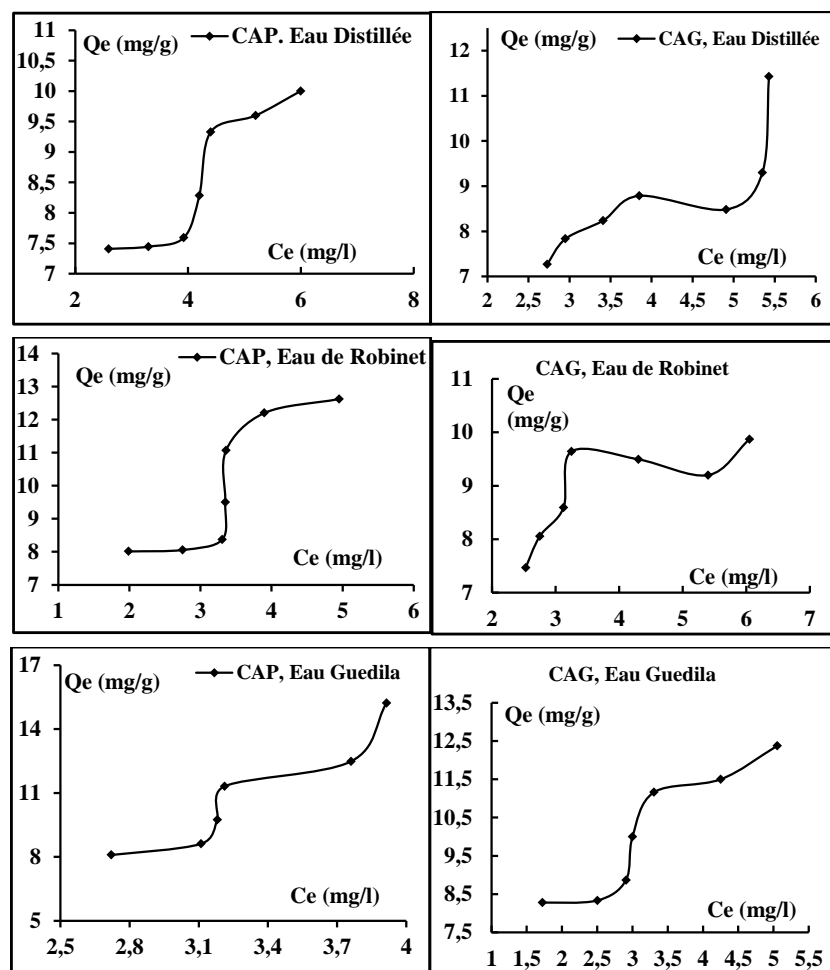


Figure 50: Type d'isotherme expérimentale d'adsorption de la caféine sur le CAP et le CAG, dans les différents milieux de dilution

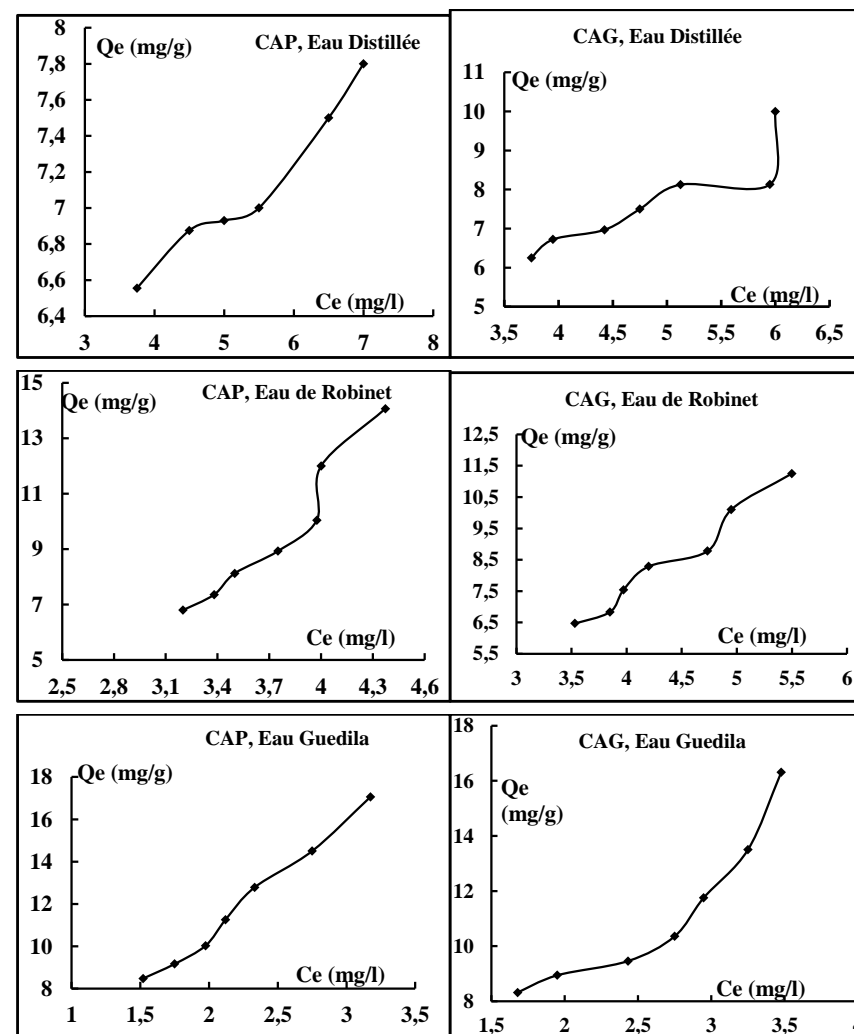


Figure 51: Type d'isotherme expérimentale d'adsorption de l'histidine sur le CAP et le CAG, dans les différents milieux de dilution

**Isothermes de type S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

**Isothermes de type L**

Rappelant que, les isothermes de type L à faible concentration de l'adsorbat en solution présentent une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libre au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable l'interaction latérales.

Ces courbes peuvent être mathématiquement décrites par l'équation de Langmuir ou de Freundlich.

**2.2.5.2. Application des modèles de l'isotherme d'adsorption de Langmuir ou de Freundlich****❖ Application des modèles de l'isotherme d'adsorption de Langmuir**

Le modèle de Langmuir peut être exprimé selon la forme linéarisé comme suit :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \left( \frac{1}{C_e} \right)$$

Avec :

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

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

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

**❖ Application des modèles de l'isotherme d'adsorption de Freundlich**

Parallèlement au modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich linéarisé est présenté comme suit :

$$\text{Log} \left( \frac{x}{m} \right) = \text{Log K} + \frac{1}{n} \text{Log } C_e$$

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

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

$K, n$  : constantes d'isothermes sont déterminées graphiquement après linéarisation de la relation le Freundlich sous forme logarithmique :

Les résultats de l'application de ces deux modèles sont présentés sur les courbes des figures 52 et 55 dans les différents milieux testés.

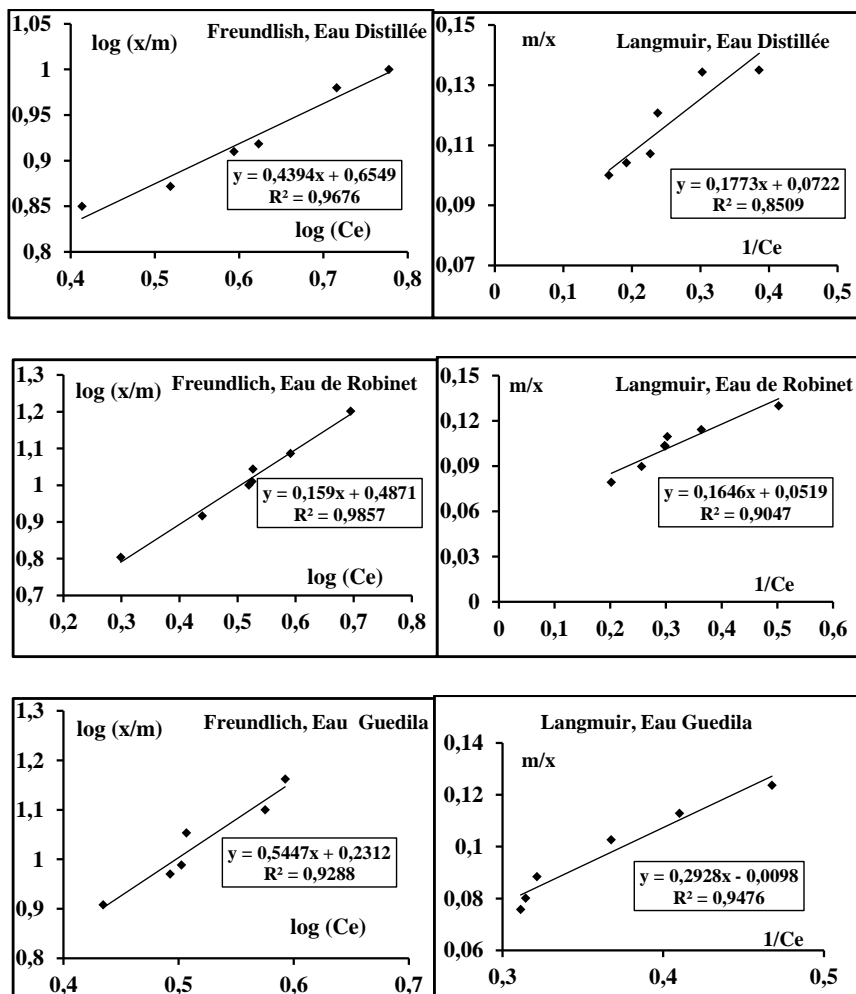


Figure 52 : Isothermes d'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre par le modèle de Freundlich et de Langmuir dans différents milieux de dilution

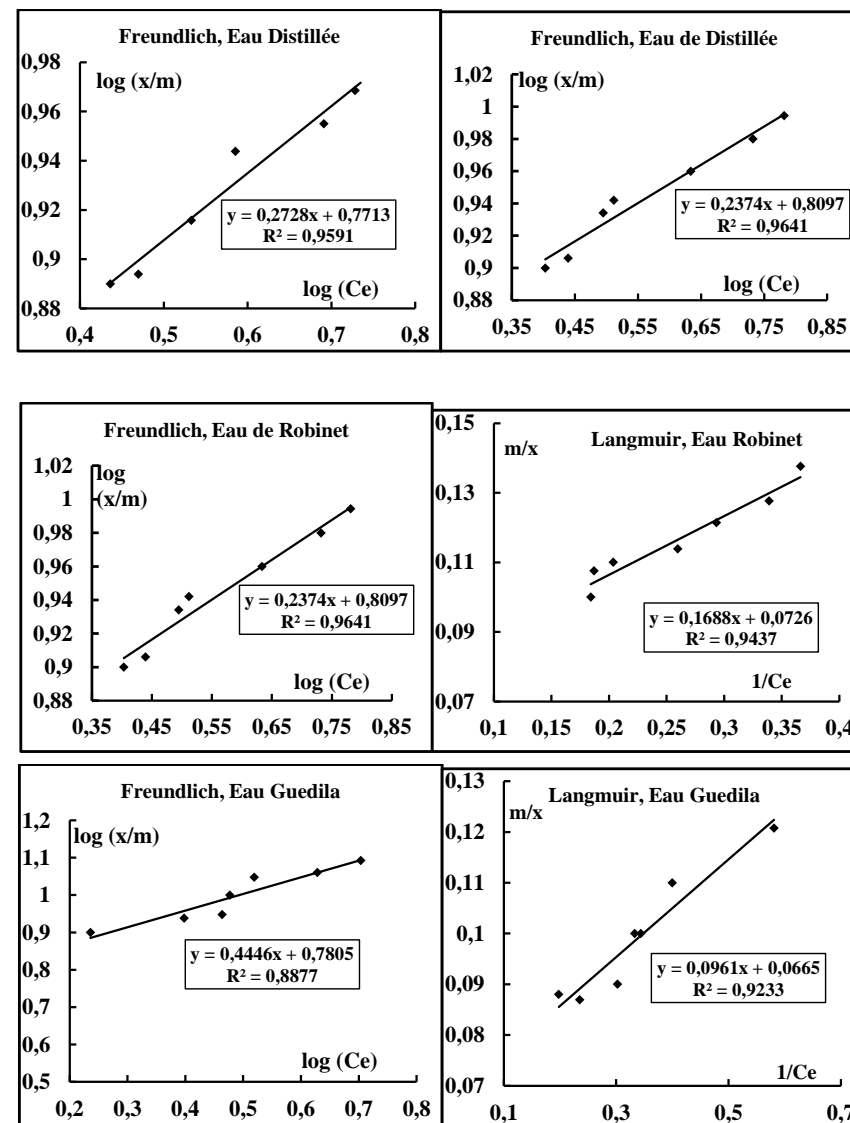


Figure 53 : Isothermes d'adsorption de la caféine sur charbon actif en grains par le modèle de Freundlich et de Langmuir dans différents milieux de dilution

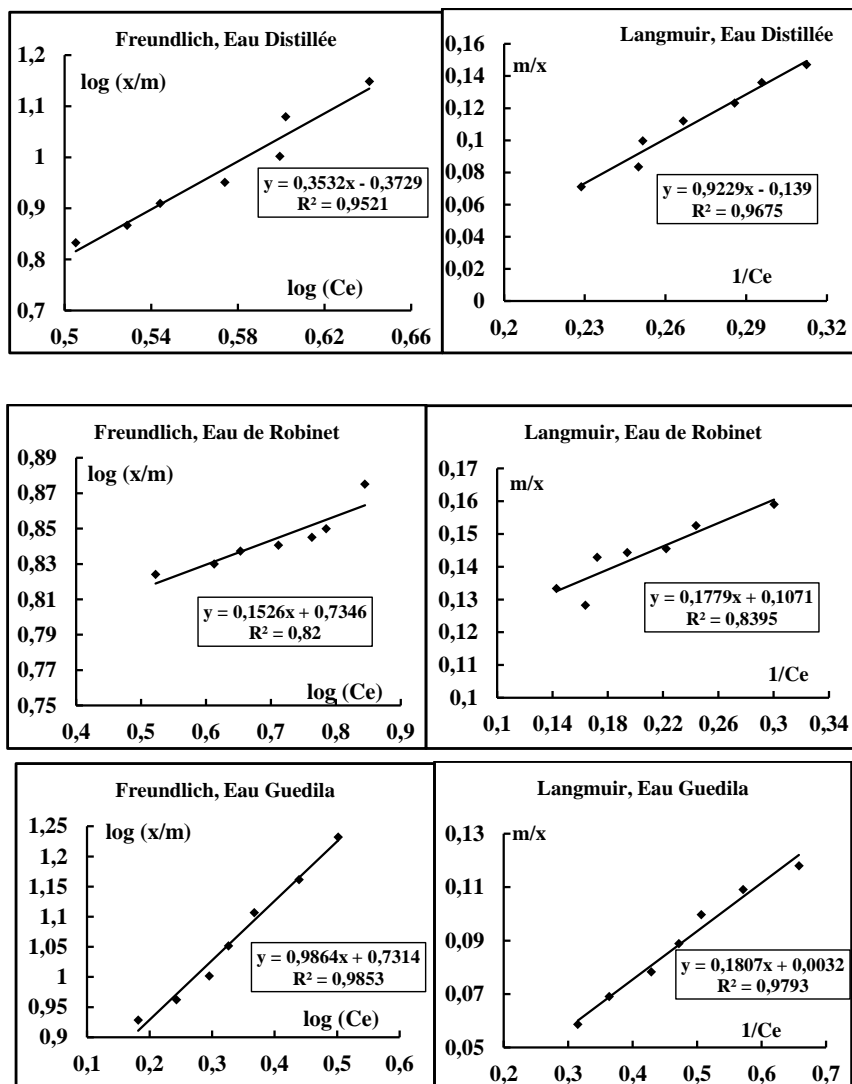


Figure 54 : Isothermes d'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre par le modèle de Freundlich et de Langmuir dans différents milieux de dilution

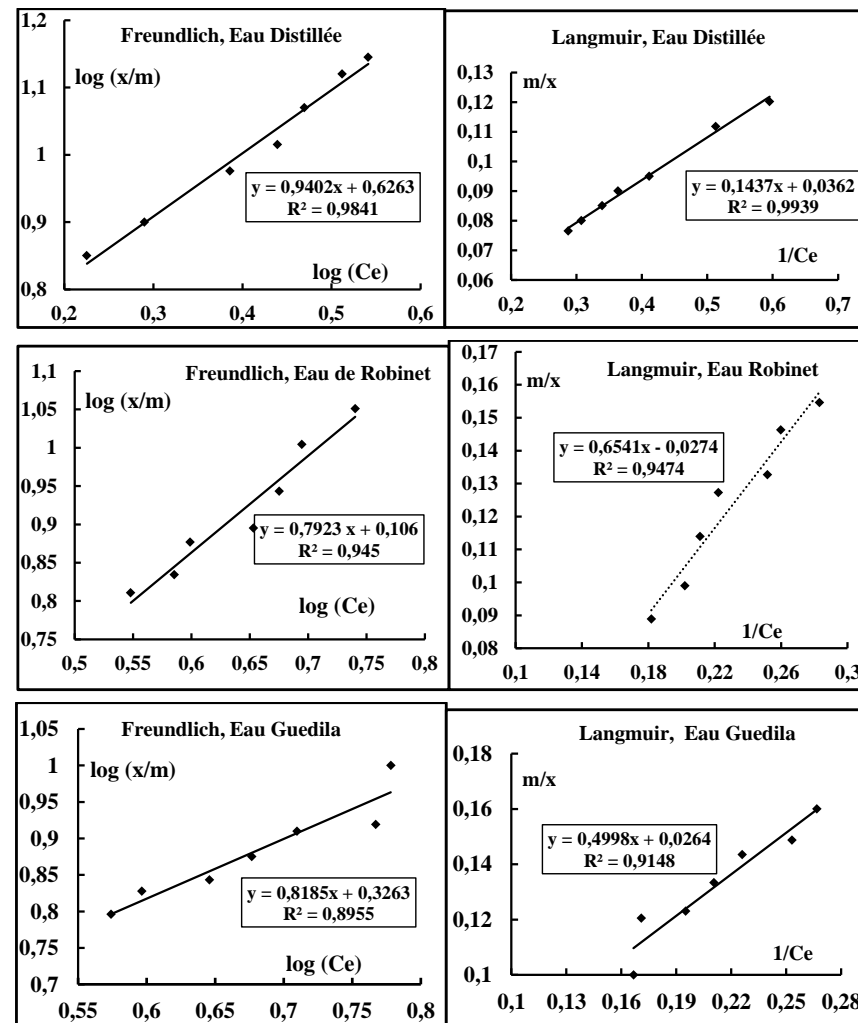


Figure 55 : Isothermes d'adsorption de l'histidine sur charbon actif en grains par le modèle de Freundlich et de Langmuir dans différents milieux de dilution

Les courbes des figures 51 à 55 relèvent une très bonne linéarité des lois de Langmuir et de Freundlich et ils montrent que les tracés des isothermes, ce sont des droites avec un coefficient de corrélation qui varie globalement entre 82% et 99,40%. Ce qui a permis de dire que, dans une première constatation que ces deux modèles sont adéquats et conviennent pour décrire la fixation de la caféine et de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains, dans les différents milieux de dilutions que nous avons testés.

Pour confirmer notre constatation, on calcul les paramètres qui gouvernent les deux modèles (tableaux 24 et 25).

**Tableau 24 :** Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains et dans les différents milieux de dilution

Eaux testées	Freundlich				Langmuir			
	n	K	1/n	R <sup>2</sup>	b (mg <sup>-1</sup> )	q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Charbon actif en poudre</b>								
Distillée	2,276	4,52	0,4394	0,9676	0,407	13,85	0,1972	0,8509
Robinet	6,29	3,07	0,159	0,9857	0,315	19,278	0,2409	0,9047
Guedila	1,836	1,703	0,5447	0,9288	0,102	102,041	0,4950	0,9476
<b>Charbon actif en grains</b>								
Eaux testées	n	K	1/n	R <sup>2</sup>	b (mg <sup>-1</sup> )	q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
Distillée	3,666	5,906	0,272	0,9591	0,8777	11,614	0,1022	0,9154
Robinet	4,212	6,452	0,237	0,9641	0,430	13,77	0,1886	0,9437
Guedila	2,250	6,032	0,444	0,8877	0,692	15,037	0,1262	0,9233

**Tableau 25:** Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains et dans les différents milieux de dilution

Eaux testées	Freundlich				Langmuir			
	n	K	1/n	R <sup>2</sup>	b (mg <sup>-1</sup> )	q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Charbon actif en poudre</b>								
Distillée	6,553	5,43	0,1526	0,82	0,1507	7,19	0,3988	0,9675
Robinet	2,831	2,36	0,3532	0,8555	0,602	9,337	0,1424	0,8395
Guedila	1,013	5,39	0,9864	0,9841	0,0223	312,5	0,8176	0,9793
<b>Charbon actif en grains</b>								
Eaux testées	n	K	1/n	R <sup>2</sup>	b (mg <sup>-1</sup> )	q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
Distillée	1,064	4,23	0,940	0,9841	0,252	27,62	0,2840	0,9939
Robinet	1,222	2,12	0,818	0,8955	0,042	36,50	0,7042	0,9474
Guedila	1,2621	1,276	0,792	0,945	0,053	37,88	0,6535	0,9148

Conformément aux travaux récemment publiés (*Dib et Boufatit, 2009 ; Yahiaoui, 2015 ; Emam et al, 2016; Hamzaoui, 2017 ; Ouakouak, 2017*) cités par *Missaoui (2018)* aussi bien sur les métaux lourds que sur la matière organique de base azoté ou non azoté. Nous observons à travers l'ensemble de nos résultats (tableaux 24 et 25) que les modèles de Langmuir et de Freundlich étudiés peuvent être appliqués aux données expérimentales de l'adsorption de la caféine et de l'histidine sur le charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux testés.

De ce fait, nous pouvons dire que :

- Les valeurs de la capacité d'adsorption calculées par l'équation de Langmuir varient dans le même ordre que les valeurs de la capacité expérimentales. C'est-à-dire

$$q_m (\text{eau de Guedila}) > q_m (\text{eau de Robinet}) > q_m (\text{eau Distillée})$$

- De même, les valeurs du paramètre adimensionnel de Langmuir ( $R_L$ ) sont tous inférieurs à 1. Indiquant l'adsorption est favorable.

$$R_L \text{ est donnée par la formule suivante : } R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

Avec,  $C_0$  est la concentration initiale du substrat et que  $0 \leq R_L \leq 1$

Sachant que  $R_L$  qui est la constante d'équilibre, nous renseigne sur le phénomène d'adsorption (*Ming-Liang et Guy, 1993*) si :

- Si  $R_L = 0$  l'isotherme est irréversible ;
- Si  $(0 < R_L < 1)$  alors elle est favorable,
- Si  $(R_L = 1)$  elle est linéaire
- Si  $(R_L > 1)$  elle est défavorable.

- Les valeurs de l'exposant de Freundlich (n) oscillent entre 0 et 10. ce qui indique également que l'adsorption est favorable.
- Les valeurs de K (constante de Freundlich) sont supérieures à 1 indiquent que l'adsorption est favorable et physique

Dans ce contexte, nos résultats confirment que l'adsorption de la caféine et de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains est favorable.

### 2.2.6. Influence de la variation de la teneur initiale des composés organiques azotés testés

Pour les mêmes conditions opératoires, nous avons réalisé cet essai en respectant les conditions suivantes :

Les deux charbons actifs, poudre et grain sont fixés à 1g/l.

Les concentrations de l'histidine et la caféine sont donnés dans l'intervalle 2 à 14 mg/l.

Pour un temps d'équilibres fixé à partir de l'étude de la cinétique et pH non ajusté, nous avons pu examiner l'influence de la variation de la teneur initial des composés organiques testés sur les courbes des figures 58 à 61

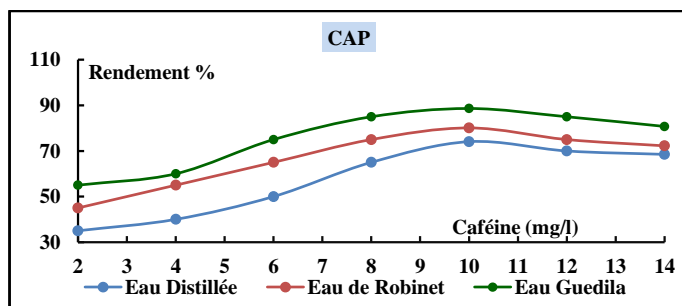


Figure 56: Influence de la Variation de la teneur initiale en caféine dans les différents milieux de dilution ; pH non ajusté, charbon actif en poudre=1g

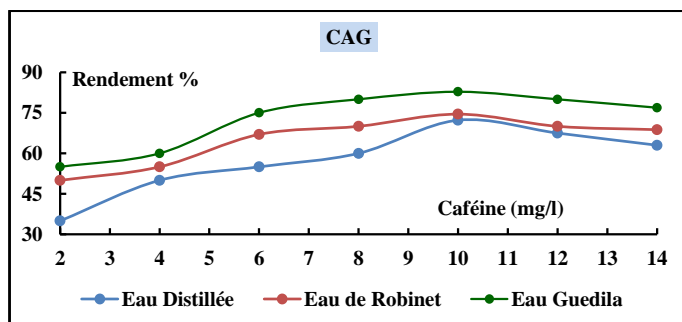


Figure 57: Influence de la Variation de la teneur initiale en caféine dans les différents milieux de dilution, pH non ajusté, charbon actif en grains =1g.

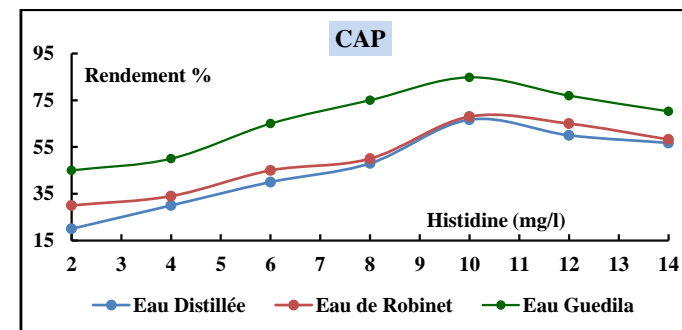


Figure 58: Influence de la Variation de la teneur initiale en histidine dans les différents milieux de dilution, pH non ajusté, charbon actif en poudre=1g.

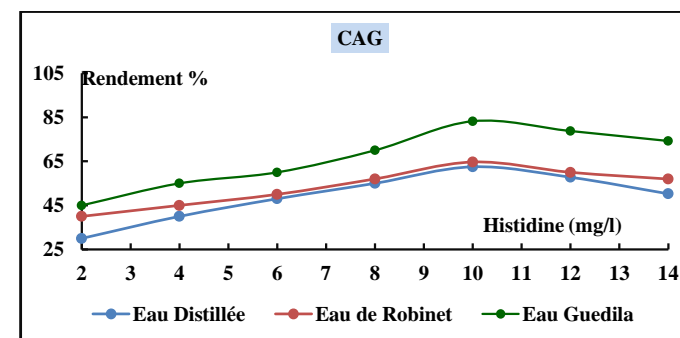


Figure 59: Influence de la Variation de la teneur initiale en histidine dans les différents milieux de dilution, pH non ajusté, charbon actif en grain =1g

Les résultats des courbes de l'histidine et la caféine ont bien montré que le phénomène d'adsorption présente deux effets antagonistes :

- La capacité de rétention de l'adsorbant augmente au fur et mesure avec l'augmentation de la teneur initiale aussi bien pour la caféine que celle de l'histidine que ce soit le charbon actif en poudre ou en grains, jusqu'à 10 mg/l. Indiquant une affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbant.
- Puis une diminution plus au moins importante est établie. En effet, quel que soit l'adsorbant que nous avons utilisé, la diminution peut être expliquée d'une part, par,

l'existence des 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. Dans ce contexte, le pH de l'ensemble de nos milieu réactionnel testé est neutre au plus au moins voisin de la neutralité, dans ce cas la matière organique se trouve ionisée et porte des charges négatives. Donc, lorsque la concentration en matière organique est importante cela favorise les interactions répulsives entre les molécules. L'ensemble de nos résultats pourraient être confirmé par les travaux de *Li et al (2002)*.

D'autre part notre résultat rejoint l'hypothèse indiquant que les sites occupés par la caféine et l'histidine ne sont plus disponibles, ainsi une saturation du charbon actif avec les acides aminés précités peut conduire à une inhibition du procédé d'adsorption.

Nos résultats pourront être confirmés par les travaux réalisés par *Bouchemal et Achour (2007)*, qui ont montré que les rendements d'élimination de la tyrosine sont excellents à des concentrations moyennes allant de 8 à 10 mg/l.

Les travaux qui ont été réalisés sur l'effet d'élimination des substances humiques en présence des acides aminées à savoir la tyrosine et l'histidine sur charbon actif en poudre sont ceux qui ont été réalisées par *Guergazi et al., (2012)*. Ces travaux ont bien enregistré que, la variation de la teneur initiale en substances humiques a montré que les rendements augmentent avec l'augmentation de la masse des substances humiques jusqu'à une teneur de 12 mg/ puis il subit une diminution.

Il est important de signaler que, l'effet de la force ionique des milieux de dilution testés sur les rendements d'élimination de l'histidine et de la caféine 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 ces molécules organiques (taille, polarité) (*Amimeur et al., 2012 ; Guergazi et al., 2014*), à la structure de l'adsorbant (charbon actif) employé, et à l'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.

### 2.3. Conclusion

Les essais d'adsorption en batch ont servi à établir l'affinité des charbons actifs en poudre et en grains vis à vis de la caféine et de l'histidine dans des milieux de minéralisation variable. Pour optimiser son élimination, les influences du temps d'agitation (étude de la cinétique), du pH, de la dose d'adsorbant et la teneur initiale ont été étudiées.

L'étude de la cinétique a montré que : les rendements d'élimination de la caféine et de l'histidine augmentent avec le temps d'agitation jusqu'à un optimum puis une diminution plus ou moins importante est apparue, aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains. Le temps d'équilibre est oscillé entre deux heures et quatre heures. Dans cette étude, on a bien maqué que la caféine présente une grande affinité vis-à-vis des deux adsorbants en comparaison avec l'histidine. Le modèle de *pseudo-second-ordre* est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des deux composés azotés testés. La diffusion intra-particulaire est caractérisée par un coefficient de corrélation  $R^2$  et indique que le mécanisme d'adsorption de la caféine et de l'histidine présente deux étapes distinctes : une étape rapide suivie par une deuxième lente.

Très bonne élimination de la caféine et de l'histidine dans la gamme de pH allant de 2 à 6.

Le phénomène d'adsorption est rentable pour des concentrations allant de 0,4 à 1 g en adsorbant aussi bien charbon actif en poudre ou en grains. Ce phénomène est gouverné par deux modèles d'isothermes très académiques dans le domaine de traitement des eaux Langmuir et Freundlich. Ces isothermes sont jugés par la valeur du coefficient de corrélation ( $R^2 > 0,80$ ). Affirment une adsorption monocouche et homogène, les valeurs de  $K$  ;  $1/n$  de modèle de Freundlich et  $R_L$  de modèle de Langmuir montrent que l'adsorption est favorable.

- **Brittain. H. G, Prankerd . R. J (2007).** *pKa de la caféine protonée, Critical Compilation of Pka Values for Pharmaceutical Substances, Academic Press, 726 p.*
- **Chabaud.M, (2010).** *La Caféine Dossier réalisé par Marian Chabaud, Pharmacien AMPD (antenne médical de prévention de dopage ) Copyright 2010 ,France.*
- **Graham. E, Hibbert et Sathasivam. P, (1998).** « *Metabolic and exercise endurance effects of coffee and caffeine ingestion* », *J Appl Physiol.*, numéro 85, p. 883-889.
- **Lovett. R (2005)** *Coffee: The Demon Drink? New Scientist.*
- **Mohapatra. B.R, Harris. N, Nordin . R, Mazumder. A, (2006).** *purification and characterization of a novel caffeine oxidase from alkali genes species Water and Watershed Research Program, Department of Biology, University of Victoria, Canada*
- **Rodier . J, (2009).** *l'analyse de l'eau 7ème édition, Ed Dunod Paris*
- **[www.chem.qmul.ac.uk](http://www.chem.qmul.ac.uk).** « *Atomic weights of the elements 2007* » *Un article de Wikipedia, l'encyclopédie libre*



## Chapitre 2 :

# Adsorption de l'histidine et de la caféine

### 2.1. 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 milieu plus au moins complexe composé par un ou plusieurs composés organiques, métalliques et/ ou minéral, c'est-à-dire un milieu homogène ou bien hétérogène. 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 la matière organique et minérale. Ces composés 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 caféine et de l'histidine en tant que composés organiques azotés dans des milieux de minéralisation variables.

Dans ce chapitre différents paramètres réactionnels vont être également étudiés tels que :

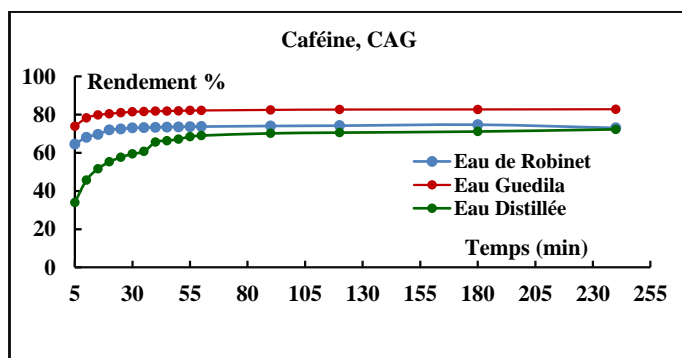
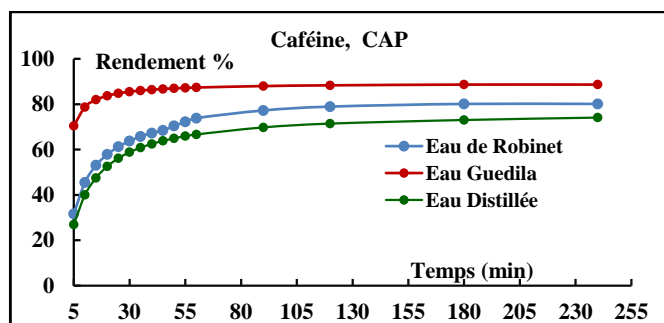
- La cinétique d'adsorption de la caféine et de l'histidine (effet de la variation du temps d'agitation).
- Effet de la variation de pH
- Effet de la variation de la teneur initiale de la caféine et de l'histidine
- L'effet de la variation de la masse adsorbants

Signalant qu'une application des modèles de la cinétique ainsi que les isothermes de Langmuir et de Freundlich vont être également étudiés.

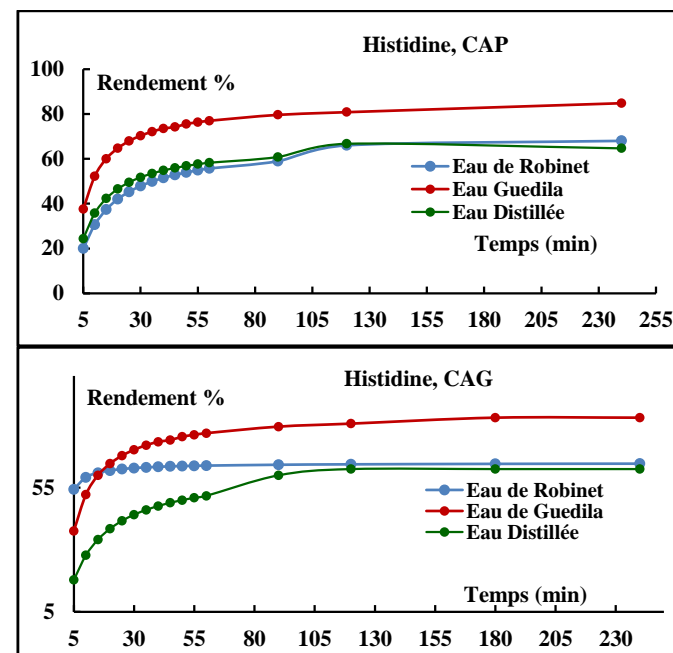
### 2.2 Résultats et discussion

#### 2.2.1. Cinétique des essais d'adsorption de la caféine et de l'histidine dans différents milieux de dilutions

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption de la caféine et de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains, les expériences ont été menées dans les mêmes conditions opératoires des deux composés. C'est-à-dire les concentrations de la caféine et l'histidine sont fixées à 10 mg/l. Le pH des eaux est maintenu durant tout l'essai non ajusté et une concentration du charbon de 1 g. Les échantillons pour analyse ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers allant de 5 minutes à 5 heures, en vue de déterminer les rendements d'élimination de ces deux composés azotés. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les courbes des figures 30 et 31.



**Figure 30** : Evolution des rendements en fonctions de la variation du temps d'agitation sur charbons actifs pour la caféine dans les différents milieux de dilution ( $[Caf] = 10\text{mg/l}$ ,  $[CAP] = [CAG] = 1\text{g}$ ).



**Figure 31**: Evolution des rendements en fonctions de la variation du temps d'agitation sur charbons actifs pour l'histidine dans les différents milieux de dilution ( $[His] = 10\text{mg/l}$ ,  $[CAP] = [CAG] = 1\text{g}$ ).

A travers nos résultats (figures 30 et 31) nous observons que les rendements d'élimination de la caféine et de l'histidine augmentent avec l'augmentation du temps d'agitation jusqu'à un optimum puis un équilibre ou bien une diminution est établie.

Les tableaux 18 et 19, récapitule les résultats des rendements maxima d'élimination de la caféine et de l'histidine ainsi que, le temps d'équilibre sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilution que nous avons testés.

**Tableau 18:** Rendements maxima d'élimination, de la caféine et de l'histidine et le temps d'équilibre sur charbon actif en poudre et Charbon actif en grain dans les différents milieux de dilution [Caf] = [His] = 10mg/l, [CAP]=[CAG]= 1g, pH non ajuster

Milieu de dilution	Caféine			
	Charbon actif en poudre		Charbon actif en grain	
	R%	Temps d'équilibre (min)	R%	Temps d'équilibre (min)
Eau Distillé	74,00	240	72,27	240
Eau de robinet	80,10	180	74,70	180
Eau de Guedila	88,62	240	82,80	240

**Tableau 19:** Rendements maxima d'élimination, de la caféine et de l'histidine et le temps d'équilibre sur charbon actif en poudre et Charbon actif en grain dans les différents milieux de dilution [Caf] = [His] = 10mg/l, [CAP]=[CAG]=1g, pH non ajuster

Milieu de dilution	Histidine			
	Charbon actif en poudre		Charbon actif en grain	
	R%	Temps d'équilibre (min)	R%	Temps d'équilibre (min)
Eau Distillé	66,70	120	62,5	120
Eau de robinet	68	240	64,68	240
Eau de Guedila	84,80	240	83,2	180

A travers nos résultats, nous pouvons enregistrés que:

- Les tableaux 18 et 19 montrent que les bons rendements d'élimination de la caféine et de l'histidine sont obtenus en utilisant le charbon actif en poudre. Ces résultats sont justifiés comme divers travaux [Yahiaoui \(2015\)](#) 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). Les rendements d'élimination de la caféine sur le charbon actif en poudre ou en grain sont plus importants que les rendements d'élimination de l'histidine. Ceux-ci pourraient être dû à la présence des fonction carboxylique, fonction amine, fonction carbonyle qui réagisse avec les pores adsorbant par rapport au fonction carbonyle.
- En eaux minéralisées, on a pu observer que les faibles rendements ont été obtenus avec les eaux fortement minéralisées tels que l'eau de robinet aussi bien pour le charbon actif

en poudre ou le charbon actif 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. On se référant aux travaux de [Yahiaoui \(2015\)](#), [Hamzaoui \(2017\)](#) [Missaoui \(2018\)](#) ont souligné d'une part, que l'adsorption peut également être sensible aux variations de la minéralisation. D'autre part, aux ions négatifs tels que, les chlorures et les sulfates qui 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.

L'effet inhibiteur sur les rendements d'élimination de l'histidine et de la caféine en eaux minéralisées n'apparue pas de la même manière qu'en eau distillée. Ceci pourrait être dû d'une part, à l'origine et à la nature physico-chimique de ces molécules organiques (taille, polarité). Les résultats obtenus par [Amimeur et al., \(2012\)](#) ; [Guergazi et al., \(2014\)](#), montrent que la structure de l'adsorbant (charbon actif) employé, et l'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.

- Le temps d'équilibre est assez rapide pour le charbon actif en poudre que pour le charbon actif en grain cela est justifier par les caractéristiques superficielles de ces deux adsorbent.
- La forte adsorption de la caféine et de l'histidine sur le charbon actif en poudre est due probablement à la dimension des pores du fait que le charbon actif en poudre est mésoporeux. Ceci rejoint les travaux de [Le Cloirec\(1985\)](#) qui montrent que les composés aromatiques s'adsorbent bien sur charbon actif.

On se référant aux travaux réalisés par [d'Ayele et al., \(1990\)](#) ; [Khirani \(2007\)](#) ; [Guergazi et al., \(2013\)](#) ; [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 simple tels que la tyrosine et l'histidine. 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 (diuron et l'atrazine) ont été bien éliminé 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 diuron et après 3 heures pour l'atrazine.

Il est intéressant de noter les travaux qui ont été réalisé 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.

### 2.2.2. Etude de la cinétique

L'adsorption de la caféine et de l'histidine est rapide pendant les premières minutes de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restant après un certain temps. Pour les temps de contact élevés la molécule a besoin du temps pour diffuser à l'intérieur de pore de l'adsorbant, pour le reste de la quantité non adsorbée est interprété par la saturation de la surface de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupés). Donc, il est intéressant de faire l'étude de la cinétique d'adsorption.

Rappelant que, la littérature sur l'étude de la cinétique considère que l'adsorption à l'interfacieliquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, ...), comprend cinétiquement trois étapes importantes, si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité :

- La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore « diffusion externe ».
- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intra-particulaire ».
- La réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ».

Une, ou plusieurs de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs (*Ho et McKay, 1998*), *Cook et al., 2001*) considèrent que seules les diffusions de film externe dite (réaction de surface) et intra particulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

La désorption, quand elle a lieu significativement ( $K_L$  faible,  $n > 1$ ), présente les mêmes étapes dans l'ordre inverse.

#### 2.2.2.1. Etape dite de « réaction de surface »

Ce sont des expressions similaires qui sont retrouvées le plus souvent dans la bibliographie (§ 2.4.2. *Modèles cinétiques d'adsorption ; partie bibliographique*). Dans cette approche on va étudier les modèles qui suivent l'ordre de la cinétique d'adsorption. De ce fait, plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire l'ordre suit par la cinétique d'adsorption ; dans notre étude, nous avons utilisé les lois cinétiques du premier ordre établi par *Lagergren (1898)* et du deuxième ordre par *Blanchard et al., (1984)*.

##### ❖ Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (modèle Lagrangien, 1898)

Rappelant que, l'équation qui décrit le modèle du premier ordre est de la forme suivante :

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

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 ( $\text{min}^{-1}$ )

La constante de vitesse d'adsorption ( $K_1$ ) est donnée après intégration par l'équation suivante :

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

L'application de nos résultats expérimentaux de la cinétique de sorption de la caféine et de l'histidine sur le CAP et le CAG dans les différents milieux de dilutions testés par ce modèle est présentée sur les figures 32 et 33, et les paramètres calculés du modèle sont regroupés dans le tableau 20.

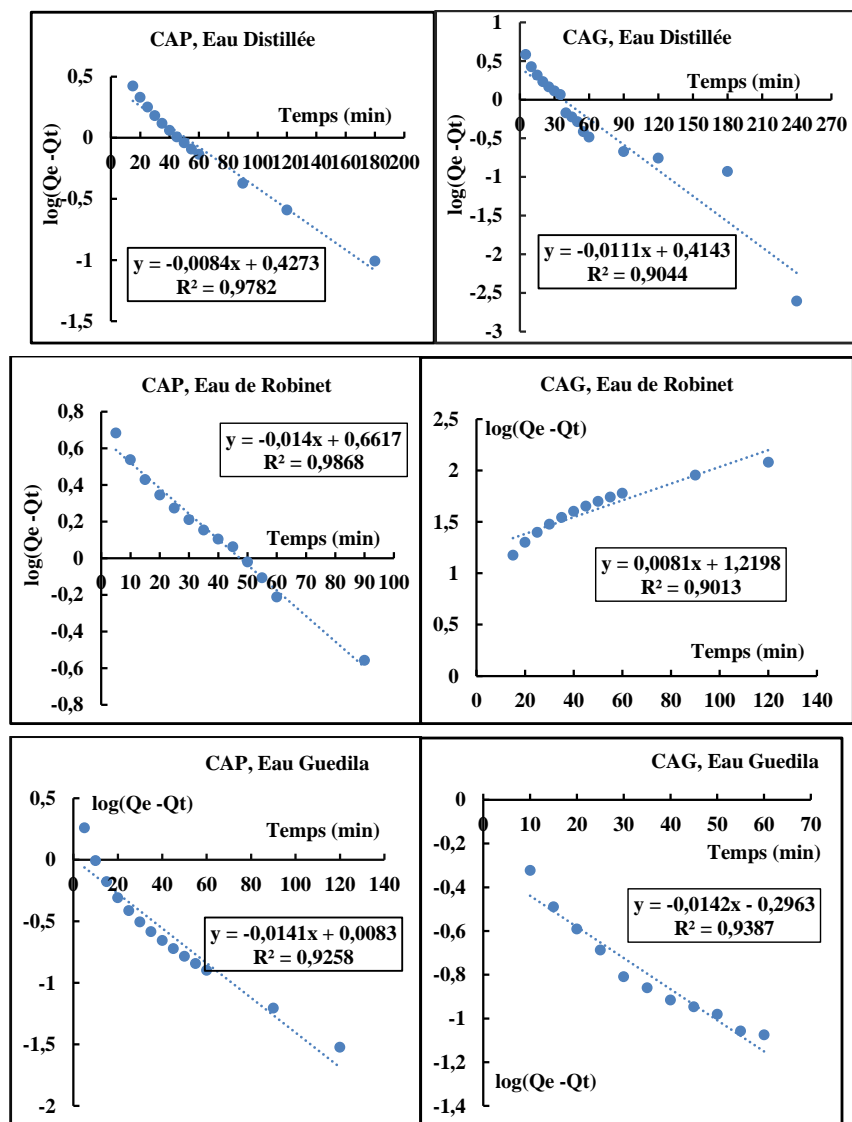


Figure 32 : Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilutions testés.  
[Caf] = 10 mg/l ; [CAP]=[CAG] = 1 g

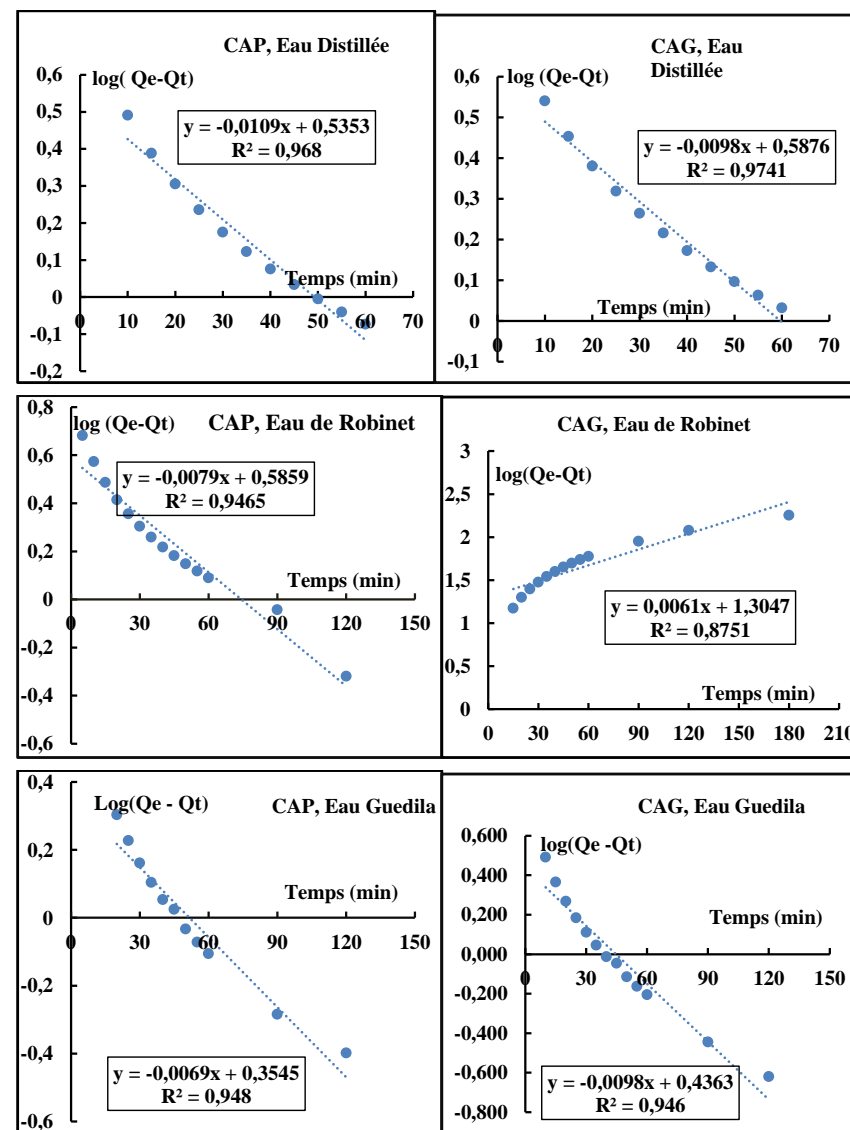


Figure 33 : Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilutions testés.  
[His] = 10 mg/l ; [CAP]=[CAG] = 1 g

**Tableau 20:** Les constantes de la cinétique selon le pseudo-premier ordre de la caféine et de l'histidine dans les différents milieux de dilutions testés.

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			
Caféine								
Eau distillée	7,4	2,675	51,69	0,9782	7,23	2,60	39,12	0,9044
Eau de Robinet	8	4,58	31,015	0,9868	7,47	16,59	53,60	0,9013
Eau de Guedila	8,86	1,02	30,79	0,9258	8,3	1,98	30,58	0,9387
Histidine								
Eau distillée	6,67	3,43	39,84	0,968	6,25	3,869	44,308	0,9741
Eau de Robinet	6,8	3,85	54,96	0,9465	6,49	20,17	71,183	0,8751
Eau de Guedila	8,48	2,262	62,93	0,948	8,32	2,731	44,308	0,946

Les paramètres calculés pour ce modèle ont montré qu'il y a une grande divergence entre la capacité d'adsorption calculer à l'équilibre théorique et expérimental, bien que les coefficients de corrélation obtenus soient importants et dépassent tous les 50%, ce qui explique le mauvais ajustement de ce modèle aux données expérimentales. L'ensemble de nos résultats et en corrélation étroite avec les résultats obtenus par des ensembles de travaux (*Namasivayam et Kanchana, 1992 ; Wassy et al., 1996*) et des nouveaux travaux (*Kheliel et al., 2015 ; Hamzaoui, 2017 ; Amimeur, 2018 ; Missaoui, 2018*) aussi bien sur les métaux lourds que sur la matière organique.

❖ **Modèle cinétique du pseudo-second ordre (modèle *Blanchard et al., 1984*)**

L'équation qui décrit le modèle du second ordre est de la forme suivante :

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

L'intégration de l'équation donne l'équation suivante :

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

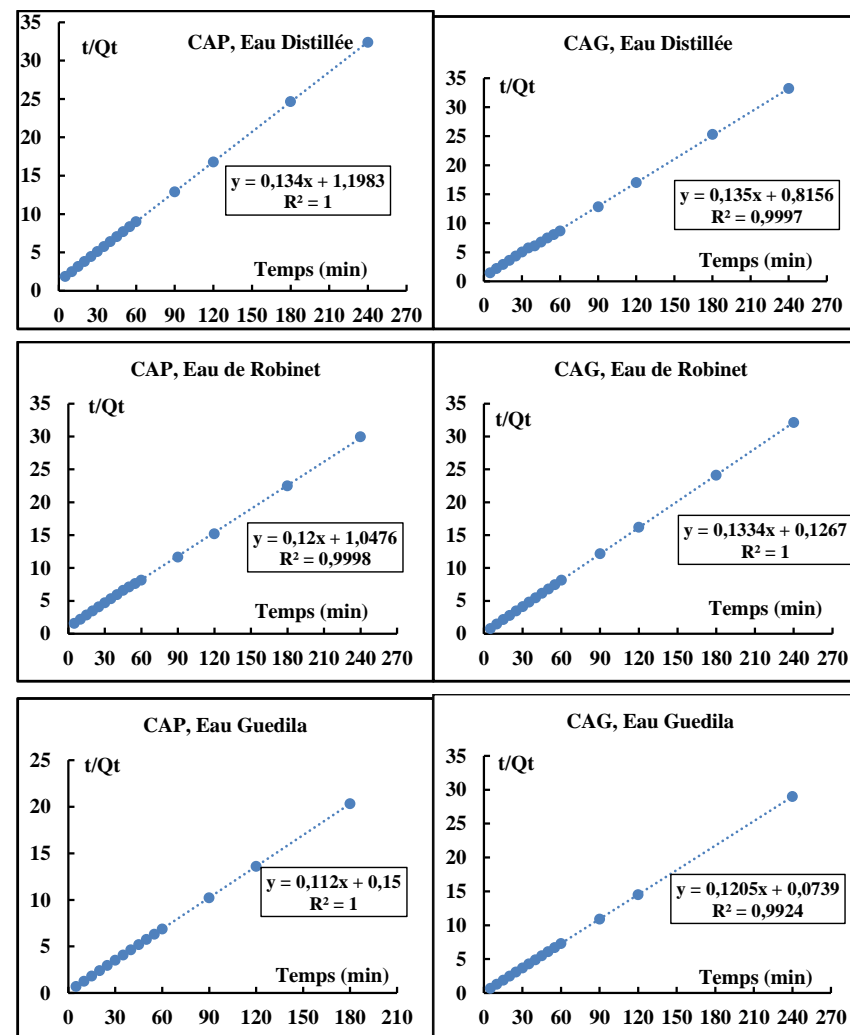
Q<sub>e</sub>: La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Q<sub>t</sub>: La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

t: Temps de contact (min)

Les paramètres cinétiques du modèle, notamment la constante de vitesse K<sub>2</sub> et la capacité d'adsorption à l'équilibre Q<sub>e</sub>(mg/g), peuvent être obtenues en représentant la droite t/Q<sub>t</sub>=f

(t), où 1/Q<sub>e</sub> est la pente de cette droite (figures 34 et 35). Les résultats des constantes de la cinétique selon le pseudo-second ordre de la caféine et de l'histidine dans les différents milieux de dilutions testés sont présentés dans le tableau 21



**Figure 34:** Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilutions testés.

[Caf] = 10 mg/l ; [CAP] = [CAG] = 1 g

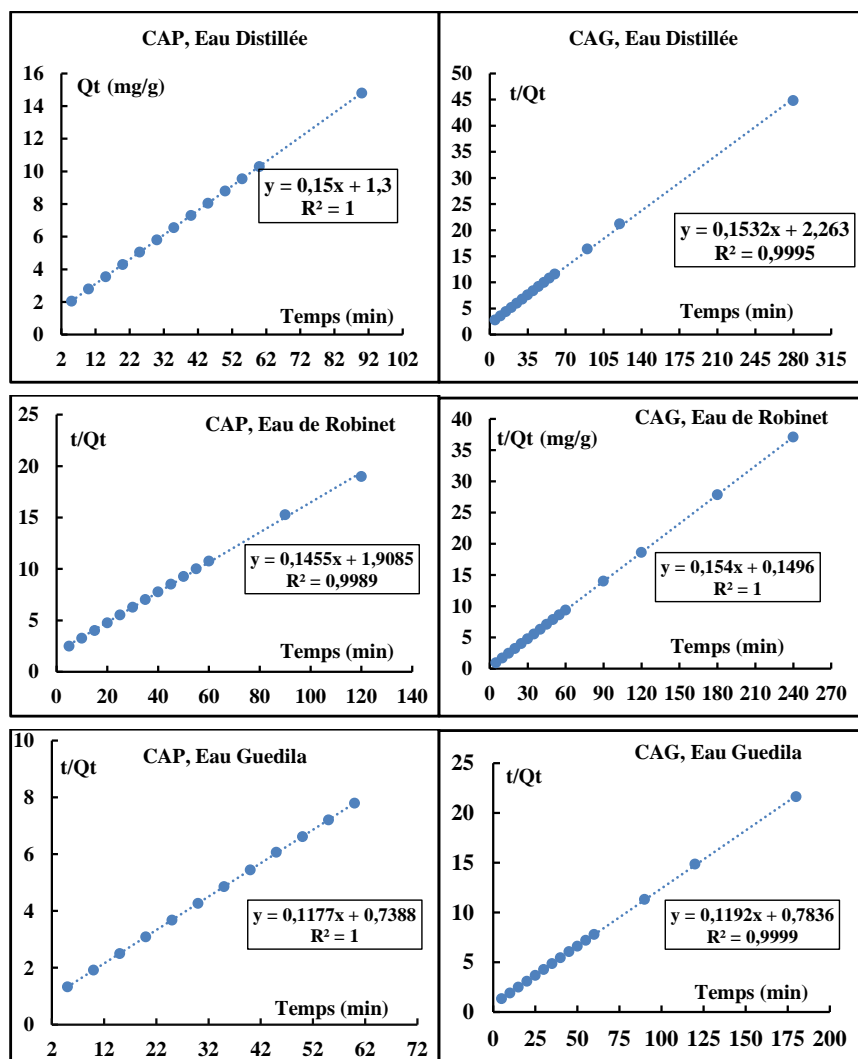


Figure 35 : Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilutions testés.  $[HIS]_0 = 10 \text{ mg/l}$  ;  $[CAP] = [CAG] = 1 \text{ g}$

Tableau 21: Les constantes de la cinétique selon le pseudo-second ordre de la caféine et de l'histidine dans les différents milieux de dilutions testés.

Paramètres	$Q_{exp}$ (mg/g)	$Q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$Q_{exp}$ (mg/g)	$Q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
Adsorbants	CAP				CAG			
	Caféine							
Eau distillée	7,4	7,46	0,015	1	7,23	7,40	0,0224	0,9997
Eau de Robinet	8	8,33	0,0176	0,9998	7,47	7,50	0,140	1
Eau de Guedila	8,86	8,93	0,084	1	8,3	8,3	0,1965	0,9924
	Histidine							
Eau distillée	6,67	6,66	0,0173	1	6,25	6,53	0,0104	0,9995
Eau de Robinet	6,8	6,87	0,011	0,9989	6,49	6,494	0,158	1
Eau de Guedila	8,48	8,496	0,0187	1	8,32	8,39	0,018	0,9999

Au vu des résultats que nous avons obtenus, il paraît clairement que les quantités expérimentales coïncident étroitement avec celles obtenues en utilisant le modèle de pseudo-second ordre. Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) est globalement quasiment égal à l'unité (tableau 21), ce qui montre que les données expérimentales suivent parfaitement la variation linéaire donnée par ce modèle. Parallèlement, au modèle pseudo-premier ordre nos résultats pourraient être confirmés par divers travaux qui ont bien suggérés que généralement le modèle pseudo second ordre est applicable pour divers polluants (Yamuna et Namasivayam, 1993; Singh et Rawat 1994 ; Periasamy et Namasivayam, 1994 ; Ouakouak, 2015 ; Hamzaoui, 2017 ; Amimeur, 2018 ; Missaoui, 2018).

### 2.2.2.2 Etape dite de « diffusion intra-particulaire »

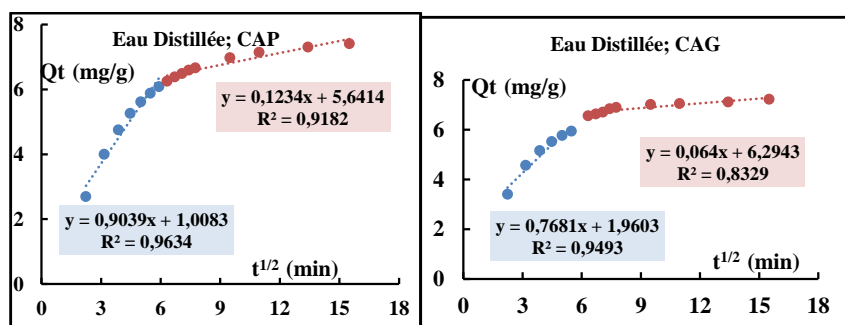
Les nombreux travaux faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intra-particulaire s'appuient généralement sur des travaux de Weber et Morris (1963) portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif. Ces travaux montrent que la quantité adsorbée ( $Q_t$ ) est une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

$$Q_t = K_{in} t^{1/2} + C_i$$

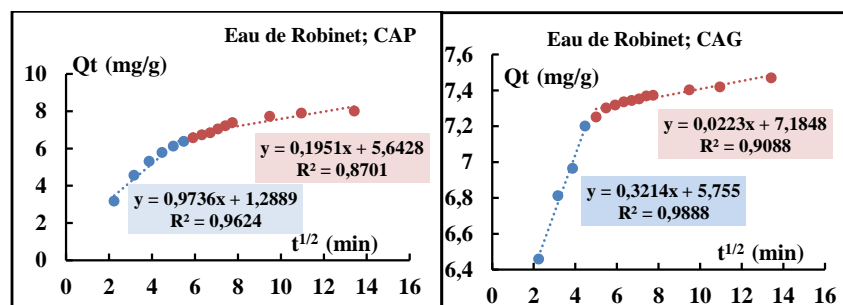
Lorsque la diffusion intra-articulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, la courbe  $Q_t = f(t^{1/2})$  sera linéaire.

Selon *Webber et Morris (1963)*, si la courbe  $Q_t = f(t^{0.5})$  ne passe pas par l'origine, sera différent de 0. Ceci indique la présence de l'effet de la couche limite de diffusion (c'est-à-dire, l'adhérence à la surface de la diffusion externe et l'adsorbat à la surface externe de l'adsorbant). Ainsi, la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante de l'adsorption et la vitesse d'adsorption est contrôlée par autres mécanismes.

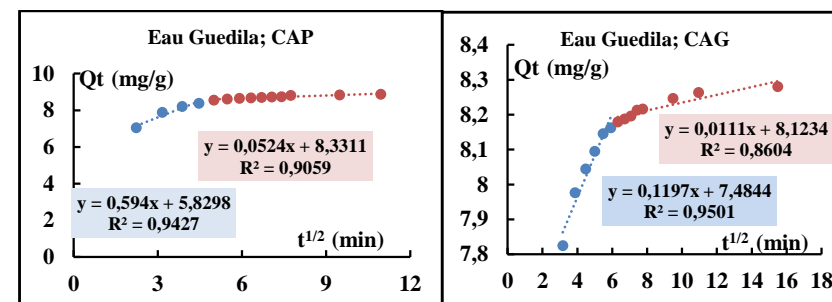
Dans ce cas, nos droites présentées (figures 33 et 37) issues de la fonction  $Q_e = f(t^{0.5})$  ne passent pas par l'origine, ce qui montre que la diffusion dans les pores de charbon actif n'est pas la seule étape limitant la cinétique de sorption. De ce fait, la double linéarité est bien observée sur les courbes  $Q_e = f(t^{0.5})$  (figures 38 et 39) aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains (*Deng et Shi., 2015 ; Ouakouak, 2015 ; Missaoui, 2018*).



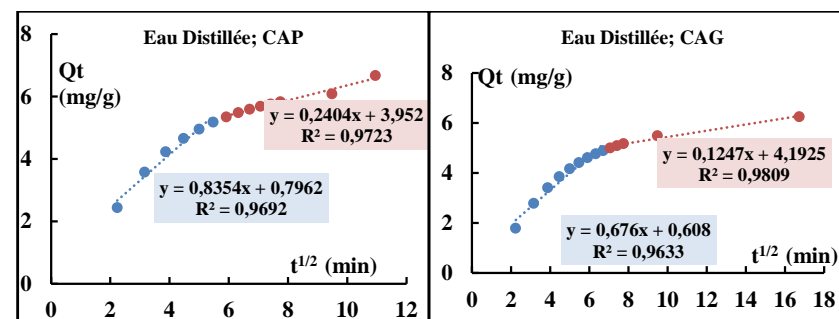
**Figure 36** Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains en eau distillée (pH non ajusté,  $[Caf]_0 = 10\text{mg/l}$ , CAP=CAG=1 g/l).



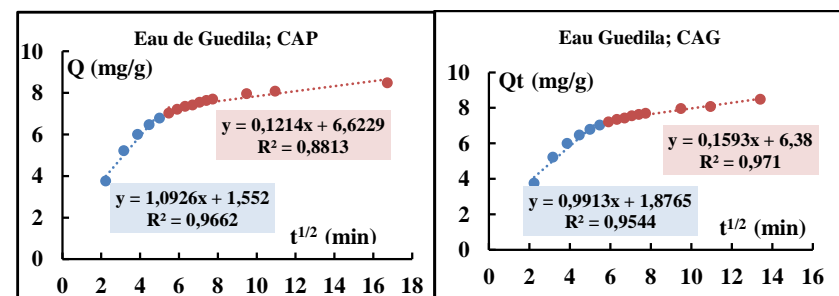
**Figure 37** Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains en eau de robinet (pH non ajusté,  $[Caf]_0 = 10\text{mg/l}$ , CAP=CAG=1 g/l).



**Figure 38** Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains en eau de Guedila (pH non ajusté,  $[Caf]_0 = 10\text{mg/l}$ , CAP=CAG=1 g/l).

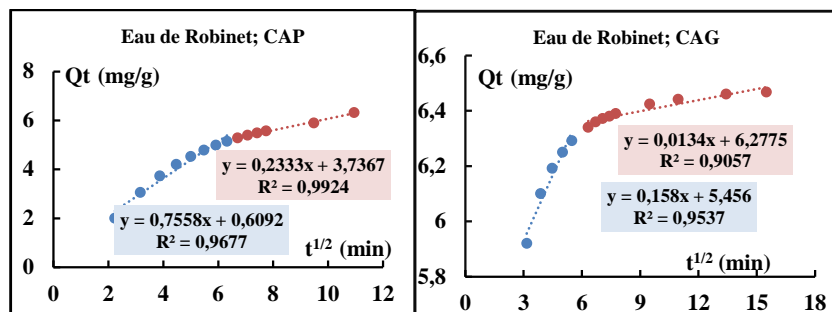


**Figure 39** Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains en eau distillée (pH non ajusté,  $[His]_0 = 10\text{mg/l}$ , CAP=CAG=1 g/l).



**Figure 40** Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains en eau de Guedila (pH non ajusté,  $[His]_0 = 10\text{mg/l}$ , CAP=CAG=1 g/l).





**Figure 41:** Présentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains en eau de robinet (pH non ajusté,  $[\text{His}]_0 = 10 \text{ mg/l}$ , CAP = CAG = 1 g/l).

Au vu de nos résultats (figures 40 et 41) nous avons pu distinguer que, dans un premier temps, la diffusion du film externe et à travers la couche limite de la surface extérieure du charbon actif. Cette étape commence à prendre place pendant les premières minutes d'agitation allant globalement de 2 à 45 minutes, et se caractérise par un taux d'adsorption élevé.

Dans un second temps, une étape de diffusion intra-particulaire caractérisée par un ralentissement du taux d'adsorption, elle est connue comme une étape de limitation de la vitesse d'adsorption (Deng et Shi, 2015 ; Ouakouak, 2017).

Selon Nandi et al., (2009), ces deux phases sont impliquées simultanément lors de l'adsorption. Les paramètres du modèle de la diffusion intra-particulaire sont illustrés dans les tableaux 22 et 23

**Tableau 22:** Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilution testés

Matériaux adsorbants	CAP		CAG	
	1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape	1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape
<b>Eau Distillée</b>				
$K_{int}(\text{mg/g/min}^{1/2})$	0,9039	0,1234	0,7681	0,064
$C_i(\text{mg/g})$	1,0083	5,6414	1,9603	6,2943
$R^2$	0,9634	0,9182	0,9493	0,9493
<b>Eau de Robinet</b>				
$K_{int}(\text{mg/g/min}^{1/2})$	0,9736	0,1951	0,3214	0,0223
$C_i(\text{mg/g})$	1,2889	5,6428	5,755	7,1748
$R^2$	0,9624	0,8701	0,9888	0,9088
<b>Eau de Guedila</b>				
$K_{int}(\text{mg/g/min}^{1/2})$	0,594	0,0524	0,1197	0,0111
$C_i(\text{mg/g})$	5,8298	8,3311	7,4844	8,1234
$R^2$	0,9427	0,9059	0,9501	0,8604

**Tableau 23:** Paramètres du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux de dilution testés

Matériaux adsorbants	CAP		CAG	
	1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape	1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape
<b>Eau Distillée</b>				
$K_{int}(\text{mg/g/min}^{1/2})$	0,8354	0,2404	0,676	0,1247
$C_i(\text{mg/g})$	0,7962	3,952	0,608	4,1925
$R^2$	0,9692	0,9723	0,9633	0,9809
<b>Eau de Robinet</b>				
$K_{int}(\text{mg/g/min}^{1/2})$	0,7558	0,2333	0,158	0,0134
$C_i(\text{mg/g})$	0,6092	3,7367	5,457	6,2775
$R^2$	0,9677	0,9924	0,9537	0,9057
<b>Eau de Guedila</b>				
$K_{int}(\text{mg/g/min}^{1/2})$	1,0926	0,1214	0,9913	0,1593
$C_i(\text{mg/g})$	1,552	6,6229	1,8765	6,38
$R^2$	0,9662	0,8813	0,9544	0,971

Nous remarquons également que les valeurs du coefficient  $K_{int}$  de la première étape sont plus élevées que celles de la deuxième étape, ceci montre une autre fois la rapidité de la première phase de la cinétique (tableaux 22 et 23).

Il est important de confirmer nos résultats (tableaux 22 et 23) 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. Ces résultats sont applicables aux valeurs du coefficient  $K_{int}$  de la deuxième étape. D'autre part, les travaux de Hamzaoui (2017) et au pH proche de nos essais (pH =  $7 \pm 0,1$ ) a montré que les vitesses de diffusion sont faibles, ce qui traduit parfaitement des cinétiques plus au moins lentes.

### 2.2.3. Influence du pH sur l'adsorption de l'histidine et la caféine dans les différents milieux de dilution

Les essais d'adsorption sont réalisés dans les différents milieux de dilution sur charbon actif en poudre et charbon actif en grain en variant le pH dans un intervalle de 2 à 10, afin d'examiner son influence sur le rendement d'élimination de l'histidine et la caféine. Le pH de la solution est ajusté, durant toute l'expérience avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique 0,1N

L'influence de la variation de ce paramètre sur l'adsorption de l'histidine et la caféine sont indiquées clairement sur les figures 44 à 47.

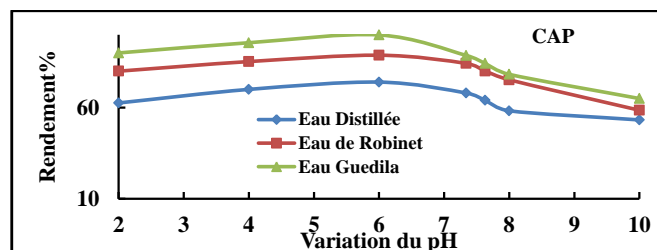


Figure 42: Influence du pH sur l'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre dans les différents milieux de dilution [Caf]=10mg/l; [CAP] = 1g

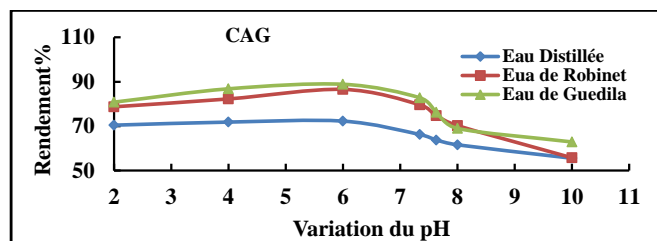


Figure 43: Influence du pH sur l'adsorption de la caféine sur charbon actif en grain dans les différents milieux de dilution [Caf]=10mg/l; [CAG]=1g

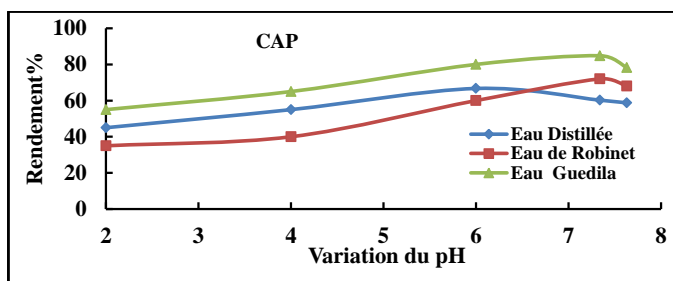


Figure 44: Influence du pH sur l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre dans les différents milieux de dilution [His]=10mg/l; [CAP] = 1g

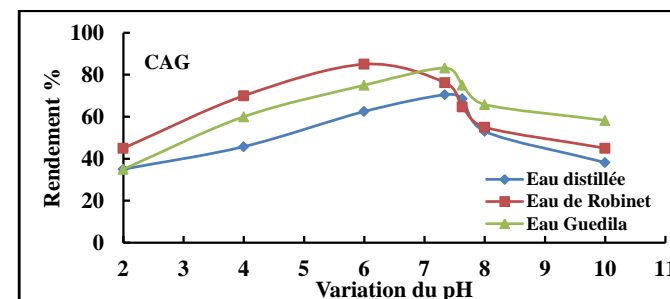


Figure 45: Influence du pH sur l'adsorption de l'histidine sur charbon actif en grain dans les différents milieux de dilution [His]=10mg/l; [CAG]=1g

En examinant les figures 42 à 45, nous avons globalement remarqué, que le pH influence considérablement sur la fixation de la caféine et de l'histidine sur le charbon actif que ce soit en poudre ou en grains. Donc, plus le pH est acide, plus l'adsorption est élevée, globalement, pour une gamme de pH allant de 2 à 6 aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées (eaux de robinet et Guedila). Dans ces milieux les molécules existent sous forme très voisine de la neutralité et l'adsorption est favorisée, contrairement aux valeurs de pH élevés où l'adsorption est exhérédiée pour les espèces anioniques.

Dans ce contexte, nous pourrions dire que, qu'il y'a une augmentation dans les rendements d'élimination jusqu'à un pH égal à 6, au-delà de ce pH les rendements subissent une faible diminution qui pourra aller jusqu'à 30%. Ce qui confirme que la forme anionique est plus soluble dans la solution aqueuse et par conséquent moins retenue par le solide.

Nous pourrions marquer que la forme moléculaire présente une meilleure rétention que la forme anionique. Ceci est dû à la différence des propriétés physico-chimiques des deux formes. Plusieurs auteurs ont montré que la solubilité des composés organiques augmente considérablement avec le pH.

En se référant aux travaux de *Guergazi et al, (2013)* ; *Hamzaoui, (2017)* ils ont enregistré 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. De ce fait, 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. De plus, la solubilité des composés en phase aqueuse a une influence directe sur son adsorbabilité : plus le caractère hydrophobe du soluté est important et plus l'adsorbabilité est élevée.

Dans le même contexte, nos résultats pourraient être confirmés aussi par les travaux de *Moreno-Castilla, (2004)* qui ont montré qu'une diminution du pH peut améliorer l'adsorption des matières organiques, en jouant sur la modification de la charge du charbon et en diminuant la protonation des groupements fonctionnels. Les travaux récents de *Khirani (2007)*; *Masmoudi(2014)*; *Hamzaoui (2017)* ont mis en évidence 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.

De même, *Bouchemal, (2008)* a conclu que les pourcentages d'élimination de la tyrosine sont importants, surtout lorsqu'il s'agit d'un milieu tamponné à pH voisin de la neutralité. Compte tenu de la variabilité du pH, l'élimination de la tyrosine sur charbon actif est maximale à des pH inférieurs ou égaux à 6. Les rendements s'améliorent lorsque la masse du charbon augmente.

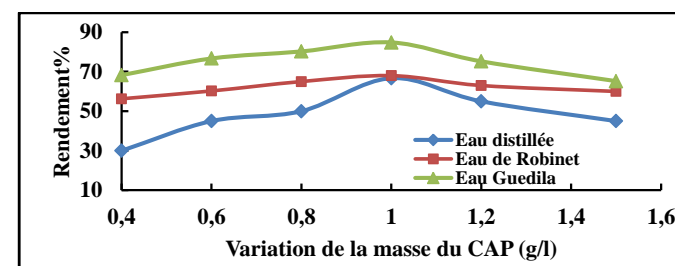
Donc, nous pouvons dire peut-être que l'ensemble de nos résultats sont similaire aux travaux de divers chercheurs qui ont testés plusieurs charbons actifs d'origines différents (*Li et al, 2002*; *Bouchemal et Achour 2007*; *Khirani, 2007*; *Yahiaoui, 2015*, *Hamzaoui, 2017*) ou ils ont bien suggéré que, quel que soit la structure du composé organique testé, l'augmentation du pH défavorise l'adsorption.

Dans cette étape, nous avons constaté aussi, que :

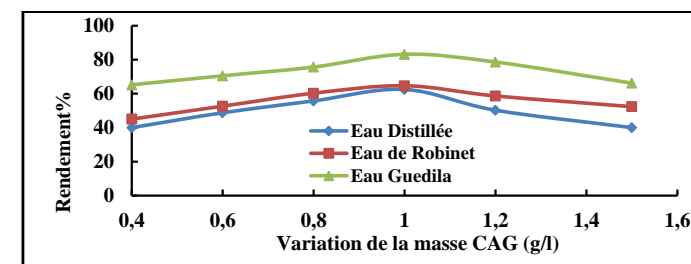
- Dans l'eau de Guedila faiblement minéralisée la diminution des rendements est toujours supérieurs ou égales à 60% en comparaison avec ceux obtenus par l'eau de Robinet qui est fortement minéralisée. Ceci pourrait être dû à la différence des propriétés physico-chimiques des deux formes ( $H^+$  ou  $OH^-$ ).
- Les rendements obtenus sur le charbon actif en poudre sont supérieurs à ceux du charbon actif en grains. Ceux-ci pourraient être du probablement aux forces électrostatiques de répulsion entre l'adsorbant et l'adsorbat ainsi qu'aux surfaces spécifiques développées pour chacun de ces charbons.

#### 2.2.4. Influence de la variation de la masse du charbon actif sur l'adsorption de l'histidine et la caféine dans les différents milieux de dilution

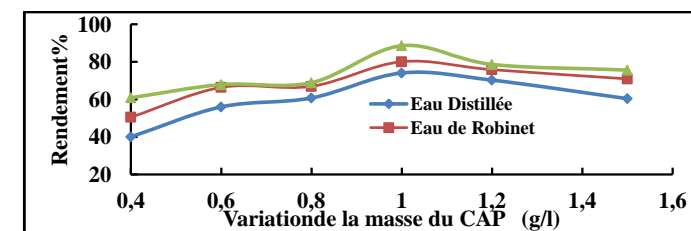
Afin d'atteindre cet objectif on a essayé de fixer la concentration de l'histidine et la caféine à 10 mg/l et on a fait varier la masse du charbon actif en poudre et en grains à des concentrations allant de 0,4 à 1,5g/l. À un temps d'équilibre déjà fixé et à pH non ajusté, nous avons pu enregistrer les résultats présentés sur les figures 46 à 49.



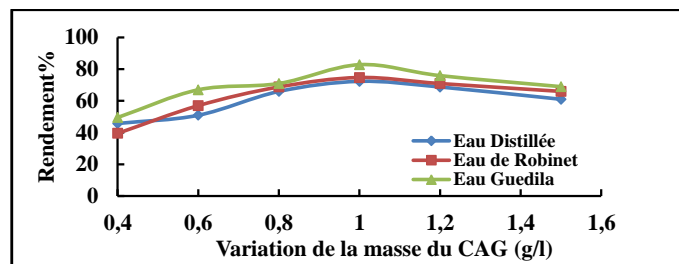
**Figure 46:** Influence de la Variation de la masse du charbon actif en poudre (CAP) dans les différents milieux de dilution sur l'élimination de l'histidine [His]=10mg/l, pH non ajusté.



**Figure 47:** Influence de la Variation de la masse du charbon actif en grain (CAG) dans les différents milieux de dilution sur l'élimination de l'histidine [His]=10mg/l, pH non ajusté.



**Figure 48:** Influence de la Variation de la masse du charbon actif en poudre (CAP) dans les différents milieux de dilution sur l'élimination de la caféine [Caf]=10mg/l, pH non ajusté.



**Figure 49:** Influence de la Variation de la masse du charbon actif en grain (CAG) dans les différents milieux de dilution sur l'élimination de la caféine [Caf]=10mg/l, pH non ajusté

Les résultats obtenus montrent que le phénomène d'adsorption se présente avec les mêmes formes de courbes soit pour l'histidine ou bien pour la caféine quel que soit le milieu de dilution. Ces courbes sont présentés en deux phases :

La première phase du phénomène d'adsorption se présente par une augmentation dans les rendements d'élimination de l'histidine et de la caféine avec l'augmentation du charbon actif en poudre ou en grain jusqu'à la masse de 1g en eau distillé qu'en eau de Guedila faiblement minéralisé et l'eau du robinet fortement minéralisée. Ceci pourrait être justifié par la présence des sels minéraux ayant la possibilité d'activer la rétention de l'histidine et la caféine durant l'adsorption soit avec le charbon actif en poudre ou charbon actif en grain. Un meilleur rendement d'élimination dans cette phase est justifié par le fait que la masse de l'adsorbant est plus au moins important, ainsi que sa surface spécifique d'adsorption est largement suffisante. Autrement dit, une diminution de la masse du support entraîne une amélioration dans le rendement de fixation.

La deuxième phase du phénomène d'adsorption montre d'une part 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 caféine et de l'histidine. D'autre part, cette diminution pourra être expliquée par le fait que l'adsorption dans les eaux testées devient de plus en plus difficile au fur à mesure que la masse de l'adsorbant augmente. Cependant l'intervention de constituants minéraux limite les réactions d'adsorption. L'ensemble de nos résultats sont confirmés par les travaux de [Bouchehmal\(2008\)](#) au cours de l'élimination de la tyrosine par adsorption sur charbon actif ont montré que la tyrosine est bien retenue sur le charbon actif aussi bien sous forme de poudre que de granulés. Les rendements d'élimination peuvent atteindre 80,88% pour le CAP et 66,27% pour le CAG pour un temps d'équilibre de

4heures. L'élimination optimale est observée pour des pH acides (< 6) et les rendements sont améliorés lorsque le milieu de dilution est minéralisé.

Les travaux de [Ouakouak \(2010\)](#) indiquent que le maximum d'élimination de la cytosine est de 98,91% pour une masse optimale de 1g du charbon actif en poudre. Au-delà de ce point le rendement devient pratiquement stable.

Par contre, pour la caféine, le maximum d'élimination correspond à une masse de 0,5 g de charbon, et atteint une valeur de 98,78 %, après cela le rendement est pratiquement stable, même s'il y a un excès de charbon introduit.

Selon les travaux réalisés par ([Ounoki, 2012 ; Yahaoui, 2015 ; Hamzaoui, 2017](#)), ils ont enregistré qu'en eaux minéralisées, les faibles rendements ont été obtenus avec les eaux fortement minéralisées tels que les eaux de robinet que nous avons testé et les eaux de forage aussi bien pour le charbon actif en poudre de celui en grains. 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.

## 2.2.5. Etude 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 chacun des adsorbants testés.

Plusieurs relations mathématiques permettent de décrire ce modèle et d'obtenir ainsi des informations quant à la quantité maximale de soluté qu'il est possible d'adsorber. Cependant dans notre étude, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et de Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de  $Q_e = f(C_e)$ ;  $Q_e$  étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et  $C_e$  : la concentration à l'équilibre.

### 2.2.5.1. Type d'adsorption

Les figures 50 et 51 présentent l'isotherme d'adsorption de la caféine et de l'histidine à une température ambiante D'après la classification de [Giles et al., \(1974\)](#), les isothermes sont de de type S pour la caféine et de type L pour l'histidine. Rappelant que ces deux formes d'isothermes indiquent que :

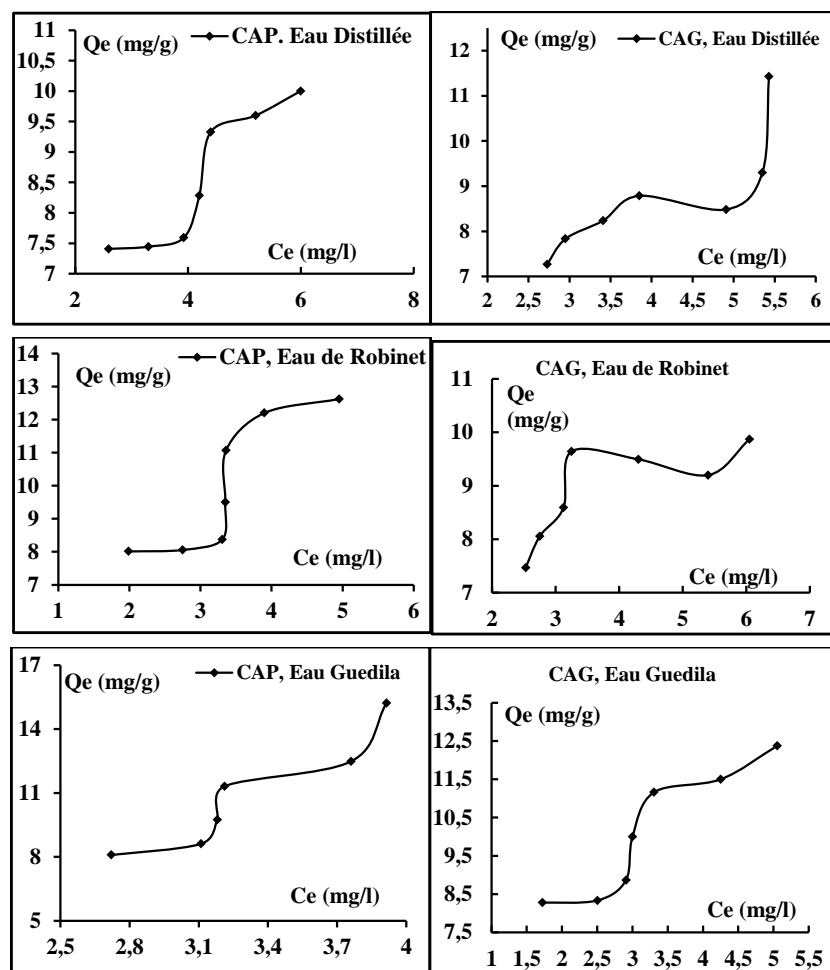


Figure 50: Type d'isotherme expérimentale d'adsorption de la caféine sur le CAP et le CAG, dans les différents milieux de dilution

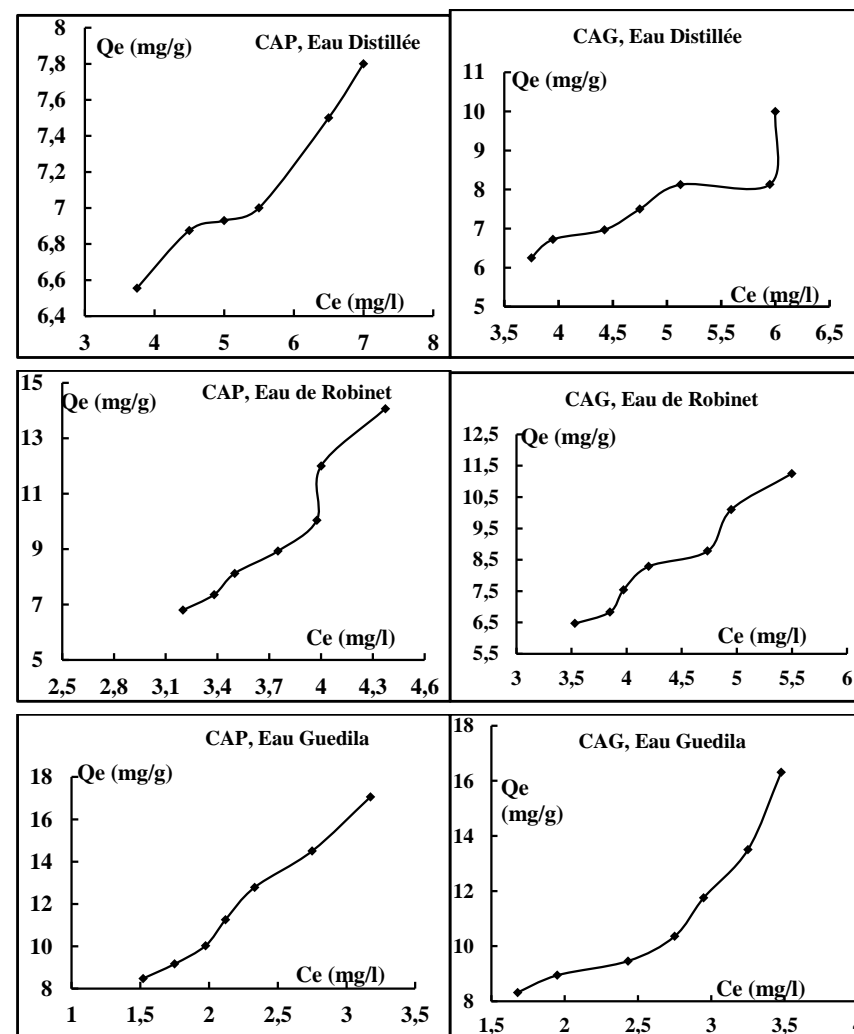


Figure 51: Type d'isotherme expérimentale d'adsorption de l'histidine sur le CAP et le CAG, dans les différents milieux de dilution

**Isothermes de type S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

**Isothermes de type L**

Rappelant que, les isothermes de type L à faible concentration de l'adsorbat en solution présentent une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libre au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable l'interaction latérales.

Ces courbes peuvent être mathématiquement décrites par l'équation de Langmuir ou de Freundlich.

**2.2.5.2. Application des modèles de l'isotherme d'adsorption de Langmuir ou de Freundlich****❖ Application des modèles de l'isotherme d'adsorption de Langmuir**

Le modèle de Langmuir peut être exprimé selon la forme linéarisé comme suit :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \left( \frac{1}{C_e} \right)$$

Avec :

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

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

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

**❖ Application des modèles de l'isotherme d'adsorption de Freundlich**

Parallèlement au modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich linéarisé est présenté comme suit :

$$\text{Log} \left( \frac{x}{m} \right) = \text{Log K} + \frac{1}{n} \text{Log } C_e$$

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

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

$K, n$  : constantes d'isothermes sont déterminées graphiquement après linéarisation de la relation le Freundlich sous forme logarithmique :

Les résultats de l'application de ces deux modèles sont présentés sur les courbes des figures 52 et 55 dans les différents milieux testés.

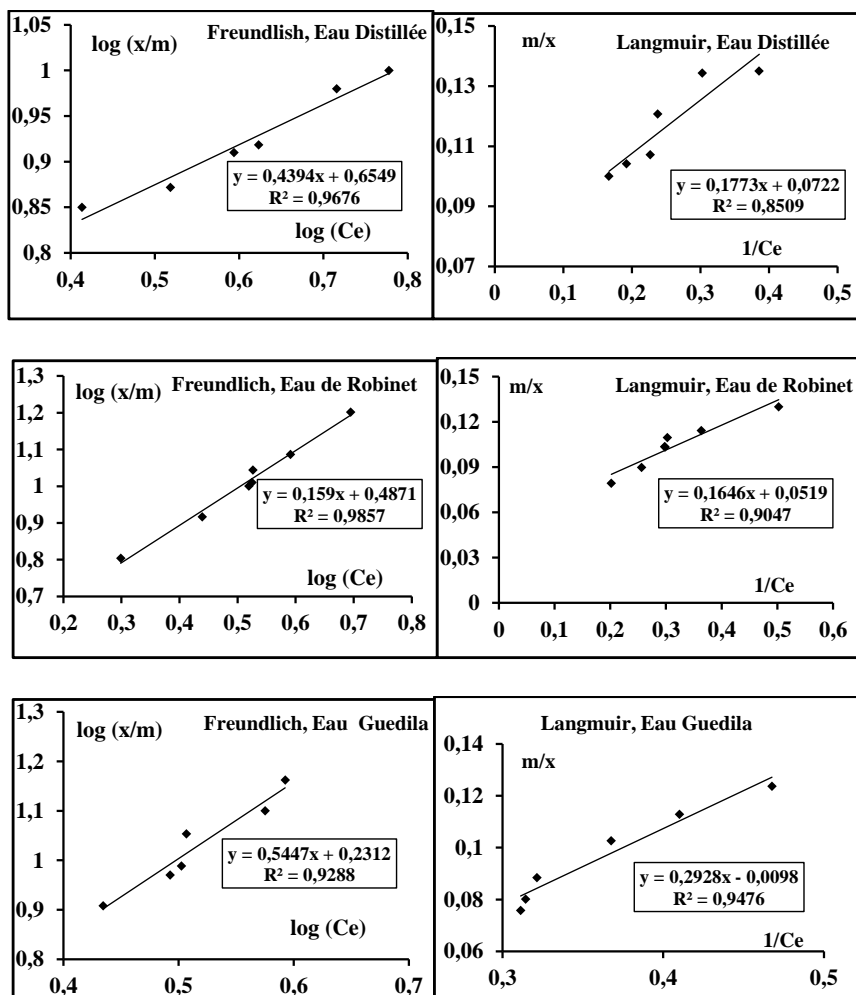


Figure 52 : Isothermes d'adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre par le modèle de Freundlich et de Langmuir dans différents milieux de dilution

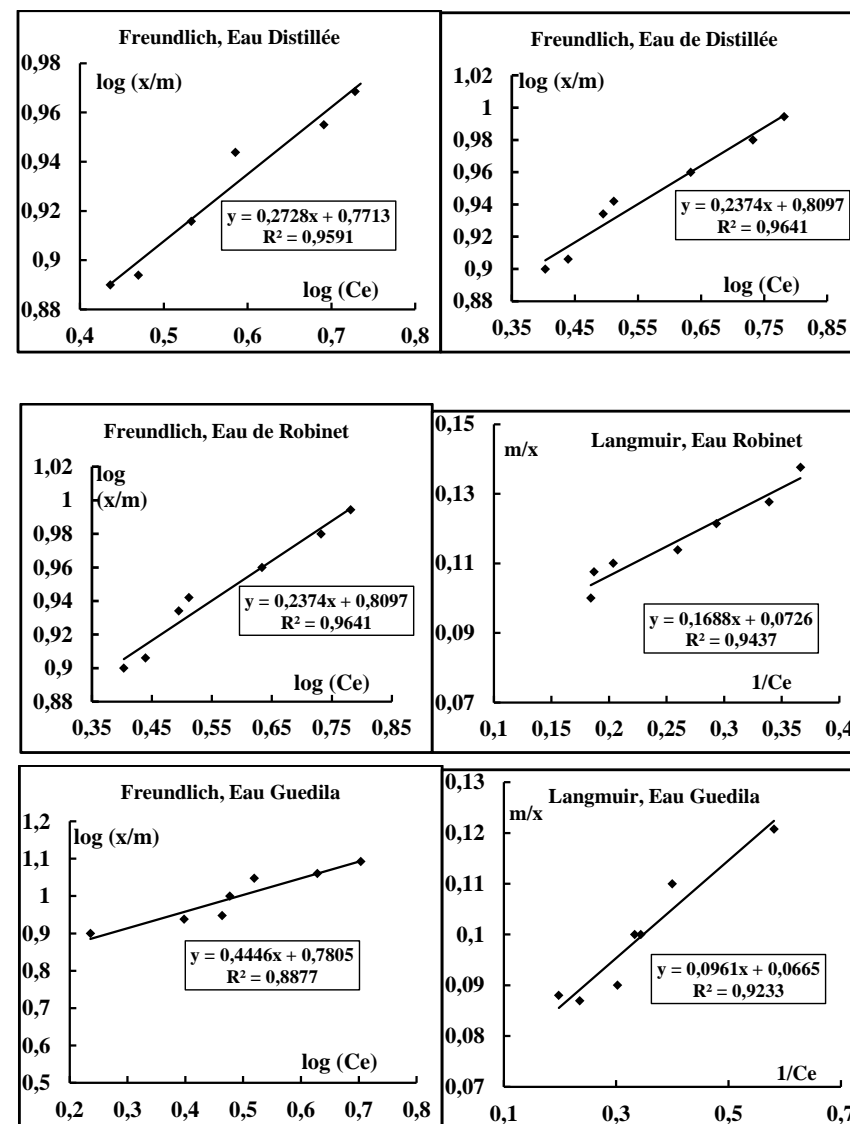


Figure 53 : Isothermes d'adsorption de la caféine sur charbon actif en grains par le modèle de Freundlich et de Langmuir dans différents milieux de dilution

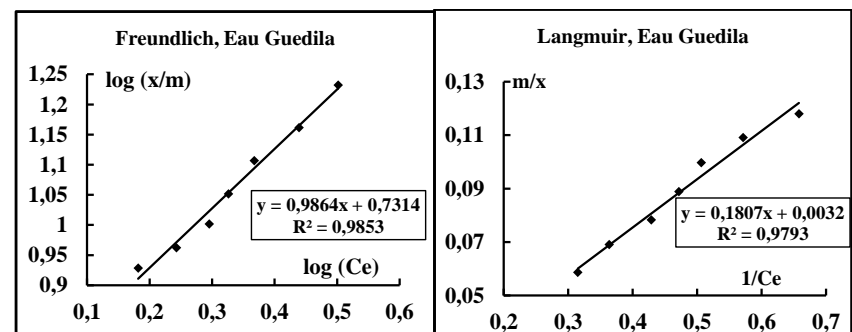
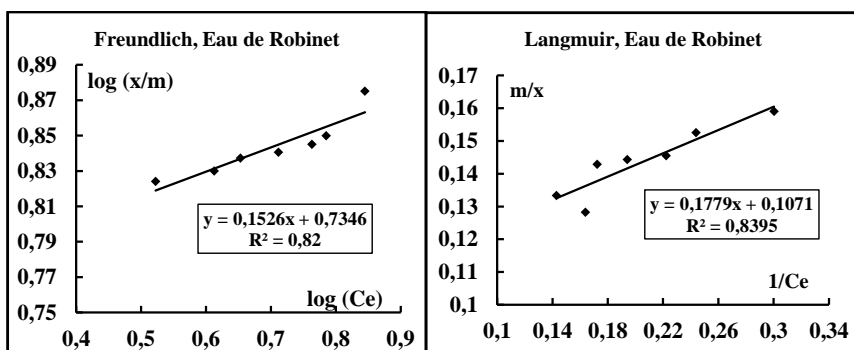
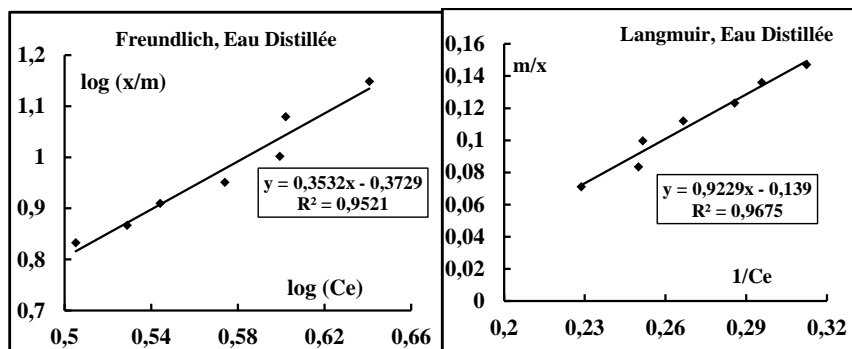


Figure 54 : Isothermes d'adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre par le modèle de Freundlich et de Langmuir dans différents milieux de dilution

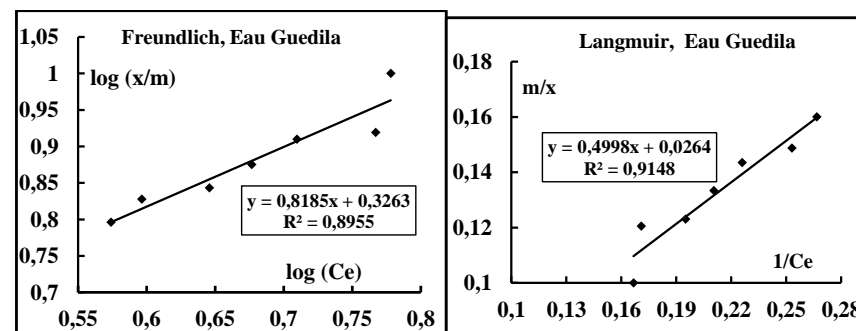
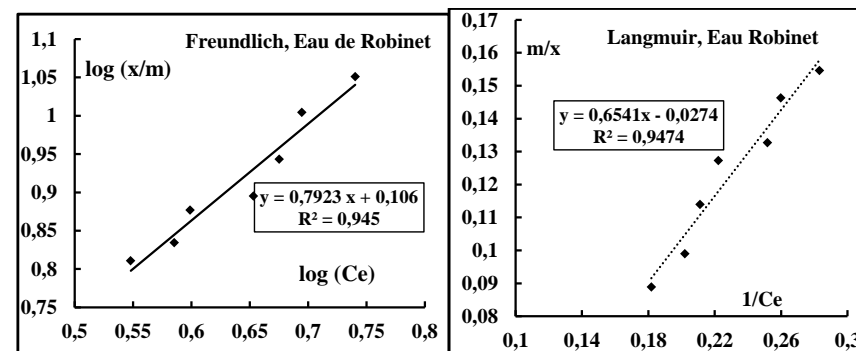
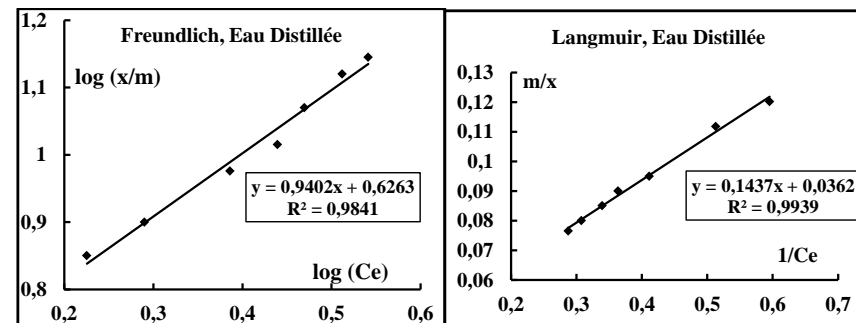


Figure 55 : Isothermes d'adsorption de l'histidine sur charbon actif en grains par le modèle de Freundlich et de Langmuir dans différents milieux de dilution



Les courbes des figures 51 à 55 relèvent une très bonne linéarité des lois de Langmuir et de Freundlich et ils montrent que les tracés des isothermes, ce sont des droites avec un coefficient de corrélation qui varie globalement entre 82% et 99,40%. Ce qui a permis de dire que, dans une première constatation que ces deux modèles sont adéquats et conviennent pour décrire la fixation de la caféine et de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains, dans les différents milieux de dilutions que nous avons testés.

Pour confirmer notre constatation, on calcul les paramètres qui gouvernent les deux modèles (tableaux 24 et 25).

**Tableau 24 :** Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains et dans les différents milieux de dilution

Eaux testées	Freundlich				Langmuir			
	n	K	1/n	R <sup>2</sup>	b (mg <sup>-1</sup> )	q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Charbon actif en poudre</b>								
Distillée	2,276	4,52	0,4394	0,9676	0,407	13,85	0,1972	0,8509
Robinet	6,29	3,07	0,159	0,9857	0,315	19,278	0,2409	0,9047
Guedila	1,836	1,703	0,5447	0,9288	0,102	102,041	0,4950	0,9476
<b>Charbon actif en grains</b>								
Eaux testées	n	K	1/n	R <sup>2</sup>	b (mg <sup>-1</sup> )	q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
Distillée	3,666	5,906	0,272	0,9591	0,8777	11,614	0,1022	0,9154
Robinet	4,212	6,452	0,237	0,9641	0,430	13,77	0,1886	0,9437
Guedila	2,250	6,032	0,444	0,8877	0,692	15,037	0,1262	0,9233

**Tableau 25:** Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains et dans les différents milieux de dilution

Eaux testées	Freundlich				Langmuir			
	n	K	1/n	R <sup>2</sup>	b (mg <sup>-1</sup> )	q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Charbon actif en poudre</b>								
Distillée	6,553	5,43	0,1526	0,82	0,1507	7,19	0,3988	0,9675
Robinet	2,831	2,36	0,3532	0,8555	0,602	9,337	0,1424	0,8395
Guedila	1,013	5,39	0,9864	0,9841	0,0223	312,5	0,8176	0,9793
<b>Charbon actif en grains</b>								
Eaux testées	n	K	1/n	R <sup>2</sup>	b (mg <sup>-1</sup> )	q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
Distillée	1,064	4,23	0,940	0,9841	0,252	27,62	0,2840	0,9939
Robinet	1,222	2,12	0,818	0,8955	0,042	36,50	0,7042	0,9474
Guedila	1,2621	1,276	0,792	0,945	0,053	37,88	0,6535	0,9148

Conformément aux travaux récemment publiés (*Dib et Boufatit, 2009 ; Yahiaoui, 2015 ; Emam et al, 2016; Hamzaoui, 2017 ; Ouakouak, 2017*) cités par *Missaoui (2018)* aussi bien sur les métaux lourds que sur la matière organique de base azoté ou non azoté. Nous observons à travers l'ensemble de nos résultats (tableaux 24 et 25) que les modèles de Langmuir et de Freundlich étudiés peuvent être appliqués aux données expérimentales de l'adsorption de la caféine et de l'histidine sur le charbon actif en poudre et en grains dans les différents milieux testés.

De ce fait, nous pouvons dire que :

- Les valeurs de la capacité d'adsorption calculées par l'équation de Langmuir varient dans le même ordre que les valeurs de la capacité expérimentales. C'est-à-dire

$$q_m (\text{eau de Guedila}) > q_m (\text{eau de Robinet}) > q_m (\text{eau Distillée})$$

- De même, les valeurs du paramètre adimensionnel de Langmuir ( $R_L$ ) sont tous inférieurs à 1. Indiquant l'adsorption est favorable.

$$R_L \text{ est donnée par la formule suivante : } R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

Avec,  $C_0$  est la concentration initiale du substrat et que  $0 \leq R_L \leq 1$

Sachant que  $R_L$  qui est la constante d'équilibre, nous renseigne sur le phénomène d'adsorption (*Ming-Liang et Guy, 1993*) si :

- Si  $R_L = 0$  l'isotherme est irréversible ;
- Si  $(0 < R_L < 1)$  alors elle est favorable,
- Si  $(R_L = 1)$  elle est linéaire
- Si  $(R_L > 1)$  elle est défavorable.

- Les valeurs de l'exposant de Freundlich ( $n$ ) oscillent entre 0 et 10. ce qui indique également que l'adsorption est favorable.
- Les valeurs de  $K$  (constante de Freundlich) sont supérieures à 1 indiquent que l'adsorption est favorable et physique

Dans ce contexte, nos résultats confirment que l'adsorption de la caféine et de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains est favorable.

### 2.2.6. Influence de la variation de la teneur initiale des composés organiques azotés testés

Pour les mêmes conditions opératoires, nous avons réalisé cet essai en respectant les conditions suivantes :

Les deux charbons actifs, poudre et grain sont fixés à 1g/l.

Les concentrations de l'histidine et la caféine sont donnés dans l'intervalle 2 à 14 mg/l.

Pour un temps d'équilibres fixé à partir de l'étude de la cinétique et pH non ajusté, nous avons pu examiner l'influence de la variation de la teneur initial des composés organiques testés sur les courbes des figures 58 à 61

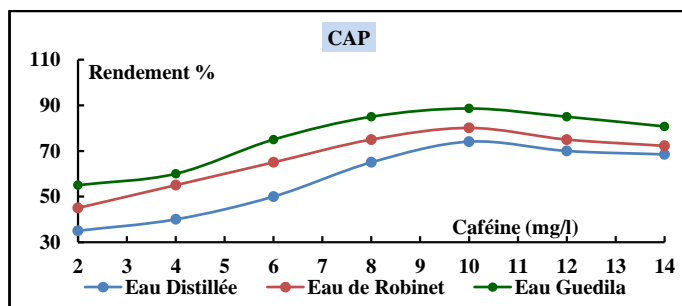


Figure 56: Influence de la Variation de la teneur initiale en caféine dans les différents milieux de dilution ; pH non ajusté, charbon actif en poudre=1g

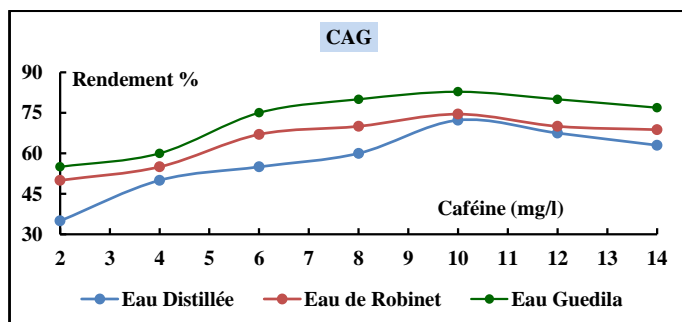


Figure 57: Influence de la Variation de la teneur initiale en caféine dans les différents milieux de dilution, pH non ajusté, charbon actif en grains =1g.

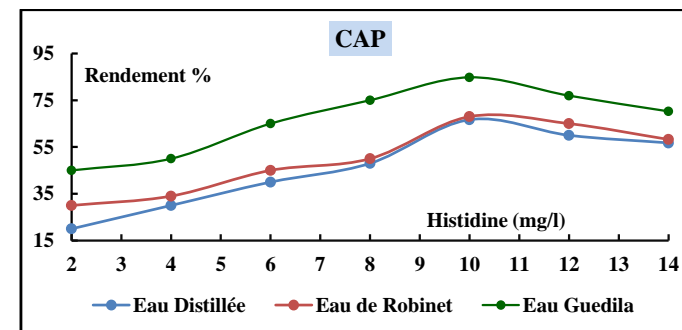


Figure 58: Influence de la Variation de la teneur initiale en histidine dans les différents milieux de dilution, pH non ajusté, charbon actif en poudre=1g.

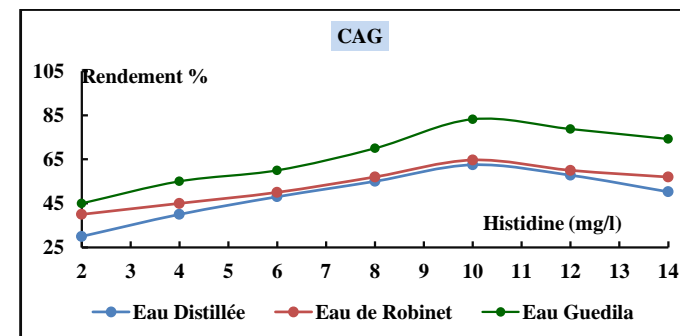


Figure 59: Influence de la Variation de la teneur initiale en histidine dans les différents milieux de dilution, pH non ajusté, charbon actif en grain =1g

Les résultats des courbes de l'histidine et la caféine ont bien montré que le phénomène d'adsorption présente deux effets antagonistes :

- La capacité de rétention de l'adsorbant augmente au fur et mesure avec l'augmentation de la teneur initiale aussi bien pour la caféine que celle de l'histidine que ce soit le charbon actif en poudre ou en grains, jusqu'à 10 mg/l. Indiquant une affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbant.
- Puis une diminution plus au moins importante est établie. En effet, quel que soit l'adsorbant que nous avons utilisé, la diminution peut être expliquée d'une part, par,

l'existence des 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. Dans ce contexte, le pH de l'ensemble de nos milieu réactionnel testé est neutre au plus au moins voisin de la neutralité, dans ce cas la matière organique se trouve ionisée et porte des charges négatives. Donc, lorsque la concentration en matière organique est importante cela favorise les interactions répulsives entre les molécules. L'ensemble de nos résultats pourraient être confirmé par les travaux de *Li et al (2002)*.

D'autre part notre résultat rejoint l'hypothèse indiquant que les sites occupés par la caféine et l'histidine ne sont plus disponibles, ainsi une saturation du charbon actif avec les acides aminés précités peut conduire à une inhibition du procédé d'adsorption.

Nos résultats pourront être confirmés par les travaux réalisés par *Bouchemal et Achour (2007)*, qui ont montré que les rendements d'élimination de la tyrosine sont excellents à des concentrations moyennes allant de 8 à 10 mg/l.

Les travaux qui ont été réalisés sur l'effet d'élimination des substances humiques en présence des acides aminées à savoir la tyrosine et l'histidine sur charbon actif en poudre sont ceux qui ont été réalisées par *Guergazi et al., (2012)*. Ces travaux ont bien enregistré que, la variation de la teneur initiale en substances humiques a montré que les rendements augmentent avec l'augmentation de la masse des substances humiques jusqu'à une teneur de 12 mg/ puis il subit une diminution.

Il est important de signaler que, l'effet de la force ionique des milieux de dilution testés sur les rendements d'élimination de l'histidine et de la caféine 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 ces molécules organiques (taille, polarité) (*Amimeur et al., 2012 ; Guergazi et al., 2014*), à la structure de l'adsorbant (charbon actif) employé, et à l'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.

### 2.3. Conclusion

Les essais d'adsorption en batch ont servi à établir l'affinité des charbons actifs en poudre et en grains vis à vis de la caféine et de l'histidine dans des milieux de minéralisation variable. Pour optimiser son élimination, les influences du temps d'agitation (étude de la cinétique), du pH, de la dose d'adsorbant et la teneur initiale ont été étudiées.

L'étude de la cinétique a montré que : les rendements d'élimination de la caféine et de l'histidine augmentent avec le temps d'agitation jusqu'à un optimum puis une diminution plus ou moins importante est apparue, aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains. Le temps d'équilibre est oscillé entre deux heures et quatre heures. Dans cette étude, on a bien maqué que la caféine présente une grande affinité vis-à-vis des deux adsorbants en comparaison avec l'histidine. Le modèle de *pseudo-second-ordre* est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des deux composés azotés testés. La diffusion intra-particulaire est caractérisée par un coefficient de corrélation  $R^2$  et indique que le mécanisme d'adsorption de la caféine et de l'histidine présente deux étapes distinctes : une étape rapide suivie par une deuxième lente.

Très bonne élimination de la caféine et de l'histidine dans la gamme de pH allant de 2 à 6.

Le phénomène d'adsorption est rentable pour des concentrations allant de 0,4 à 1 g en adsorbant aussi bien charbon actif en poudre ou en grains. Ce phénomène est gouverné par deux modèles d'isothermes très académiques dans le domaine de traitement des eaux Langmuir et Freundlich. Ces isothermes sont jugés par la valeur du coefficient de corrélation ( $R^2 > 0,80$ ). Affirment une adsorption monocouche et homogène, les valeurs de  $K$  ;  $1/n$  de modèle de Freundlich et  $R_L$  de modèle de Langmuir montrent que l'adsorption est favorable.

- **Ayele, J. Fabre et B. Mazet, M. (1990).**Obtention de substances humiques à partir de différentes sources. Extraction au tétrahydrofurane. *Environ. Technol.*, 11, p.555-564
- **Amimeur, D. (2012).**Élimination 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 et 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).*
- **Amimeur, D (2018).**Contribution à l'étude de l'élimination du plomb par coagulation floculation et par adsorption sur charbon actif .Effet de la minéralisation et des paramètres réactionnels. Thèse doctorat ,université de bistré ,Algérie
- **Blanchard, M, Maunay; Martin G(1984).** Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res.* 18 1501–1507. doi:10.1016/0043-1354(84)90124-6.
- **Bouchemal.Fet Achour, S (2007).**Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif engrains et en poudre. *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, N° 06, p. 81-89.
- **Bouchemal, F (2008).** Possibilités de rétention de la tyrosine sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, Université de Mohamed Khider, Biskra
- **Li, F., Yuasa, A., Ebie, K., Azuma, Y., Hagishita, T. et Matsui, Y. (2002).**Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis, *Wat. Res.*, 36, 18, 4592-4604 P.
- **Cook, D.J; Holder, L.B ; Su, S. ; Maglothin, R. ; Jonver, I (2001).**Structural mining of molecular biology data. *Journal of IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine* ( Vol: 20 , Issue: 4).
- **Dib, S. et Boufatit, M. (2009).**Equilibrium study of adsorption of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution onto Algerian bentonite clay. *Desalination and Water Treatment*.5, pp.106–110.
- **Deng, L, Shi, Z (2015).** Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, N° 637, pp.188–196.
- **Emam, A.A., Ismail, L.F.M. et AbdelKhalek, AzzaRehan, M.A. (2016).** Adsorption Study of Some Heavy Metal Ions on Modified Kaolinite Clay. *International Journal of Advancement In Engineering Technology, Management and Applied Science (IJAETMAS)*. Volume 03 - Issue 07. 152-163, P.
- **Giles, C.H. Smith, D. et Huitson, A. (1974).**A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, *Colloid Interface Science*, 47, 755–765 P.
- **Guergazi, S. Yahiaoui, K et Achour, S.(2013).**Élimination des substances humiques en présence de l'histidine et de la tyrosine par adsorption, *Courrier du Savoir – N°17*, p.25-31 de Biskra, Algérie.
- **Guergazi, S, Amimeur, D, Yahiaoui, K (2012).** Qualité des eaux de deux barrages de sud-Est algérienne .effet de l'adsorption sur charbon actif.1<sup>er</sup> colloque international REZAS12. Les ressources E en eaux dans les zones arides et semi arides REZAS12. Beni Mellal, Maroc du 14-16 novembre 2012.
- **Guergazi, S, Yahiaoui, K, et Achour, S. (2013).** Élimination des substances humiques en présence de l'histidine et la tyrosine par adsorption, *Courrier du Savoir Scientifique et Technique*, (17), Université de Biskra, 25-31P.

- **Guergazi, S., Yahiaoui, K et 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.
- **Hamzaoui, S (2017).** Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif. Thèse doctorat université de Biskra
- **Ho, Y.S. et McKay, G., (1998).** Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Trans IChemE, Vol 76 (Part B), 332-340 P.
- **Ho, Y.S., NgJ, Y. et McKay, G., (2000).** Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. Separation and purification methods, Vol. 29 (2), 189-232 P.
- **Kheliel, O ; Ouakouak A.E.K. ; Youcef L. ; Achour, S (2015).** dénitrification des eaux souterraines par adsorption sur charbon actif et par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. Journal LARHYSS N° 21, pp 191-200
- **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, France.
- **Lagergren, S. (1898).** about the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24 (4): 1±39.
- **Le Cloirec, P et Guy, M (1985).** Une méthode d'étude de l'adsorption dans les milieux poreux utilisés en traitement et épuration des eaux. Journal of Environmental Technology Letters, Volume 6, 1985 - Issue 1-11
- **Li, F., Yuasa, A., Ebie, K., Azuma, Y. Hagishita, Tet 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.
- **Lian, g, Z. Minget M. Guy. (1993).** Comparison of different adsorption kinetic models on granular activated carbon in batch reactor Water treatment, 8, P 403-420.
- **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.
- **Missaoui, M.M (2018)** Influence de la présence des métaux lourds au cours de l'élimination des substances humiques sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable Thèse doctorat, université de Biskra, Algérie
- **Moreno-Castilla, C. (2004).** Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon, 42, 1, p. 83-94.
- **Namasivayam, C. and Kanchana, N (1992).** Waste banana pith as adsorbent for color removal from wastewaters, Chemosphere, 25: 1691±1705.
- **Nandi, B.K, Goswami, A, Purkait, M.K (2009).** Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. Journal of Hazardous Materials, No. 2161, pp.387-395
- **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
- **Ounoki, S. (2102).** Evolution d'acides aminés au cours de procédés physico-chimiques. Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie

- **Periasamy, K. and Namasivayam, C (1994).** Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low-cost adsorbent: adsorption rates and equilibrium studies, Industrial and Engineering Chemistry Research, 33: 317±320.
- **Robert, L. (1989),** Opérations unitaires, Adsorption. Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques, J 2730-2731.
- **Singh, B. K, and Rawat, N. S (1994).** Comparative sorption kinetic studies of phenolic compounds on y ash and impregnated y ash, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 61: 57±65.
- **Wasay, S. A, Haron, Md. J, and Tokunaga, S (1996).** Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on lanthanum-impregnated silicagel, Water Environment Research, 68: 295±300.
- **Weber, J.R et Morris, J.C. (1963).** Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of Sanitary Engineering Division, 89 (SA2), 31.
- **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.
- **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
- **Yamuna, R.T, and Namasivayam, C (1993).** Color removal from aqueous solution by biogas residual slurry, Toxicological and Environmental Chemistry, 38: 131±143.

## Chapitre 3 :

# Influence de la coagulation-floculation sur l'élimination des composés organiques azotés dans différents milieux de dilution

### 3.1 Introduction

L'objectif global de ce chapitre est d'expérimenter et d'observer l'effet du sulfate d'aluminium sur deux composés organiques azotés, à savoir l'histidine et la caféine. Nous allons donc, dans un premier temps observer le rendement d'élimination de l'histidine et de la caféine en fonction de différents paramètres réactionnels. En réalisant les essais de Jar-test, nous avons testé l'influence des différents paramètres réactionnels tels que la dose de coagulant, la concentration initiale du composé organique et le pH des solutions, ces essais sont réalisés en eau distillée et en eaux minéralisées. Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels produits.

### 3.2 Les conditions d'agitation sur le procédé de la coagulation floculation dans les différents milieux de dilution

Afin d'évaluer le pouvoir de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium sur l'élimination de la caféine et de l'histidine et de confirmer les conditions que nous allons adoptées en particulier dans l'étape de la floculation. Nous allons essayer de voir deux importants paramètres à savoir le temps et la vitesse d'agitations lents. Dans le but est de favoriser la mise en contact des particules contiguës et d'éviter de briser les floes formés. Dans ce cas, nos essais ont été réalisés sur un flocculateur numérique à 6 agitateurs ((Flocculateur Fisher 1198)), cet appareil permet de varier la vitesse et le temps d'agitation décidée. Dans ce contexte nous avons agiter simultanément les solutions synthétiques de l'histidine et de caféine en présence d'une dose fixe de coagulant contenu dans une série de béciers remplis chacun jusqu'à 500 ml.

#### 3.2.1 Influence de la vitesse d'agitation lente sur le procédé de la coagulation floculation

La vitesse d'agitation a une grande influence sur la coagulation-floculation, cette vitesse de floculation doit être adéquate pour augmenter la probabilité des contacts entre la matière organique dissoute, et ne doit pas être trop rapide pour ne pas briser les floes formés. Les expériences de Jar-Test ont été réalisées sur un flocculateur numérique pour une concentration en caféine ou en histidine de 10 mg/l et une dose de coagulant sous forme de sulfate d'aluminium de 40 mg/l. ense basant sur les travaux réalisés au laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS) par (*Achour et Guesbaya, 2005 ; Rezeg,*

(2004, Hecini et Achour, 2008, Khelili et Ahour, 2010, Hubert, 2011), sur l'élimination de divers composés organiques par coagulation-floculation. Nous avons fixé quelques conditions pour qu'en puisse étudier cet important paramètre. Il s'agit également :

- ❖ Phase d'agitation rapide de 200 tr / min pendant 3 minutes durant laquelle on introduit le coagulant.
- ❖ La vitesse d'agitation lente varie entre 10 à 60 tr/min pendant 30 minutes.

Après 30 min de décantation, le surnageant est soumis à une filtration sous vide sur membrane OSMONICS INC de porosité 0.45 µm, afin d'être analysé par spectrophotométrie UV/Visible et à une longueur d'onde de 274 nm pour la caféine, 280 nm pour l'histidine.

Les résultats obtenus sont présentés sur les courbes des figures 60 et 61.

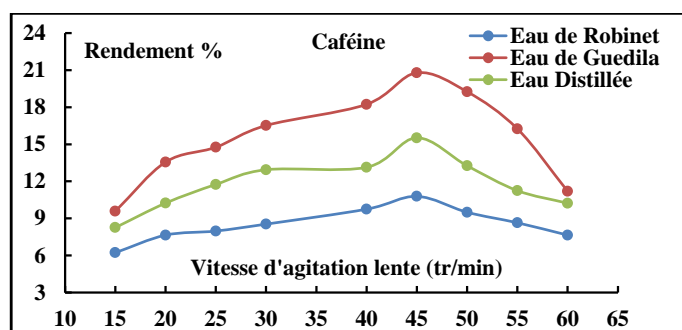


Figure 60 : Influence de la vitesse lente sur le rendement d'élimination de la caféine, [Caf]=10mg/l, [SA] = 40mg /l.

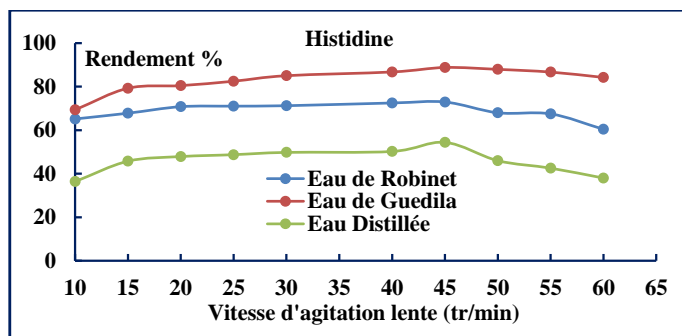


Figure 61 : Influence de la vitesse lente sur le rendement d'élimination de l'histidine, [His]=10mg/l, [SA] = 40mg /l.

Les résultats obtenus montrent que quel que soit l'eau testée le rendement optimal aussi bien pour la caféine que celle de l'histidine correspond à une vitesse d'agitation lente de 45 tr/min puis une baisse de rendement apparaît jusqu'à la fin de l'essai pour les différents milieux de dilution. De ce fait, c'est cette vitesse lente qu'on devra adopter dans l'ensemble de nos essais.

### 3.2.2 Influence du temps d'agitation lent sur le procédé de la coagulation-floculation

Sur les mêmes conditions on varie le temps d'agitation lente dans un intervalle allant de 5 à 30 minutes, tout en fixant la vitesse lente à 45 tr/min. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 62 et 63.

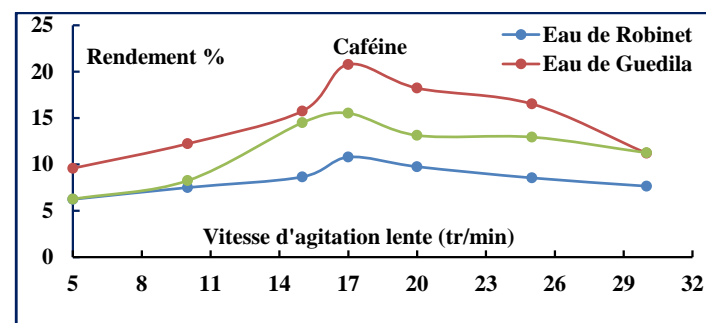


Figure 62 : Influence du temps d'agitation sur le rendement d'élimination de la caféine par coagulation-floculation [Caf]=10mg/l, [SA] = 40mg /l

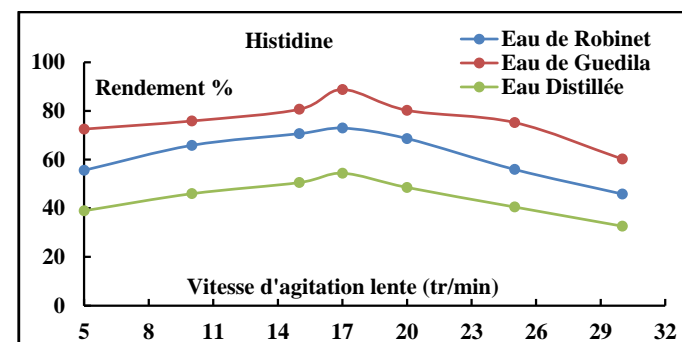


Figure 63 : Influence du temps d'agitation sur les rendements d'élimination de l'histidine [His]=10mg/l, [SA] = 40mg /l

L'exploitation de nos résultats, ont bien montré que les bons rendements aussi bien pour la caféine que celle de l'histidine est obtenu à 17 minutes. Puis une baisse de rendement apparait jusqu'à la fin de l'essai pour les différents milieux de dilution que nous avons testés.

Finalement on peut réaliser nos essais expérimentaux en fixant les conditions d'agitation suivant 200 tr/min un temps de 3min pour l'agitation rapide. Une vitesse d'agitation lente de 45tr/min et un temps de 17min

Tout ce résultat obtenu peut être comparés avec plusieurs travaux réalisés par plusieurs chercheurs.

Le résultat obtenu par *Semmens et Field (1980)* montre qu'aucune amélioration n'est observée lors de l'élimination de composés organiques dissous par floculation au sulfate ferrique, au-delà d'un temps d'agitation de 10 heures.

*Lefebvre et Legube (1990)* ont montré que l'étape d'agitation lente n'influe pas sur la floculation des substances humiques (SH) et cela pour un temps d'agitation allant de 10 à 30 minutes et une vitesse de 30 tr/min.

*Achour, (1997)* aboutisse à une conclusion que tous ces paramètres étant étroitement liés à la dimension des particules et 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.

Les travaux réalisés par *Achour et Guesbaya (2005) et Afoufou (2002)* sur l'élimination des substances humiques, les meilleurs rendements sont obtenus à une vitesse de 60tr/min pour un temps d'agitation lente de 30 min.

*Hubert (2011)* pour le traitement d'eau potable a pu réaliser des essais de jar-tests avec une agitation intense (100-150 tr/min) pendant 1 minute, puis réduction de l'agitation à 25-30 tr/min pendant 15-20minutes. Cette agitation favorise la formation de floc (floculation).

On combinaison avec le CAP, les travaux réalisés par *Ounoki (2012)* sur la phénylalanine avec des condition d'agitation lente qui dure 30 minutes permet d'atteindre des bons rendements pour des faibles doses en CAP et que la dose optimale de CAP est de 200 mg/l.

### 3.3 Essai de coagulation floculation de la caféine ou de l'histidine dans les différents milieux de dilution

#### 3.3.1 Influence de la dose de coagulant

Cette première phase d'étude a été réalisée sur des solutions synthétiques contenant une concentration constante de la caféine ou bien de l'histidine (10mg/l) dissoute en eau distillée et en eaux minéralisées (eau de Guedila) et l'eau de robinet de l'université de Biskra (El alia.) à pH non ajusté. Cette étape a pour but la détermination de la dose optimale du coagulant testé (sulfate d'aluminium). Rappelant que, la coagulation et la floculation sont effectuées dans des béchers de 500 ml en utilisant un Jar test à pales rectangulaires. Le coagulant est introduit sous forme de petits volumes allant de 2 à 60 mg/l. Ces béchers sont soumis sous agitation pendant une courte durée (3 min), avec une vitesse très rapide (200 tr/min), suivie par une agitation lente (45 tr/min) pendant 17 min. L'essai est réalisé sans ajustement du pH et à une température ambiante.

Après 30 min de décantation, le surnageant est soumis à une filtration sous vide sur membrane OSMONICS INC de porosité 0.45µm, afin d'être analysé par spectrophotométrie UV/Visible et à une longueur d'onde de 274nm pour la caféine, 280 nm pour l'histidine. Par la suite, nous avons déterminé les divers paramètres les plus influencés par cette étape à savoir.

- Le rendement d'élimination de la caféine et de l'histidine.
- L'alcalinité complète.
- Le pH final.

Les résultats obtenus en fonction de la variation de la dose du coagulant sont regroupés sur les courbes des figure 64 et 65.

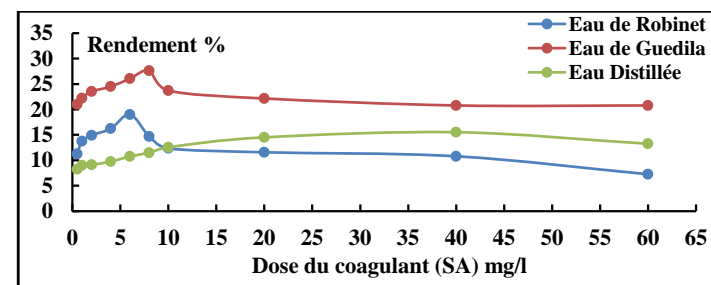
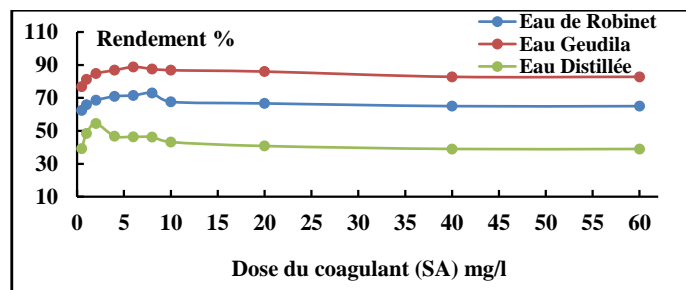


Figure 64: Evolution du pourcentage d'élimination de la caféine (Co=10mg/l) en fonction de la variation de la dose du coagulant dans les différents milieux de dilution





**Figure 65 :** Evolution du pourcentage d'élimination de l'histidine ( $Co=10\text{mg/l}$ ) en fonction de la variation de la dose du coagulant dans les différents milieux de dilution

D'après les résultats obtenus sur les courbes des figures 64 et 65 on observe d'une part, que les rendements d'élimination de la caféine et de l'histidine augmentent progressivement avec l'augmentation de la dose du coagulant mis en œuvre, jusqu'à un optimum puis une diminution plus ou moins remarquable est apparue aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

D'autre part, les rendements optimaux d'élimination de la caféine sont 15,52% ; 19,02% et 27,64% pour une dose de coagulant (sulfate d'aluminium) respectivement 40 mg/l (eau distillée), 6 mg/l (eau de Robinet) et 8 mg/l (eau de Guedila). Tandis que, pour l'histidine les rendements sont apparus comme suit : 54,4%, 72,94% et 88,8%, pour 2 mg/l (eau distillée), 8 mg/l (eau Guedila) et 6 mg/l (eau de Robinet) de coagulant.

Nous pouvons aussi remarquer que les rendements d'élimination de la caféine et de l'histidine sont plus importants en eaux minéralisées qu'en eau distillée. Ainsi que, les doses de coagulant nécessaires pour obtenir les meilleurs rendements sont plus importantes en eaux minéralisées qu'en eau distillée. De ce fait, nous pouvons peut-être dire que la minéralisation a une influence notable sur l'élimination de la caféine de l'histidine soit globalement soit par les éléments minéraux en présence.

Il est important de signaler, qu'ils nous ont apparue difficiles de faire une interprétation mécanistique à l'ensemble de nos résultats, mais néanmoins on essaiera de comparer et de se référer aux travaux qui ont été effectués sur les composés simples impliquant dans leurs structures le groupement amine.

- **Thébault (1978)** a testé l'élimination par coagulation (sulfate d'aluminium, chlorure ferrique) de composés de type phtalate, il a abouti à des rendements qui ne dépassent pas les 30%. **Yaacoubi et Ayele, (1998)**, ont pu conclure que la production de l'eau potable par les étapes de floculation décantation et filtration peuvent être non efficaces pour l'élimination des pesticides.
- Nos résultats sont en accord avec les travaux qui ont été réalisés par **Semmens, (1979)**, sur l'élimination des pesticides par coagulation-floculation ou il est marqué qui sont généralement faiblement éliminés par la coagulation-floculation : moins de 10 % vis à vis de l'aldrine, la dieldrine, le lindane (**Semmens, 1979**), entre 50% à 30% pour les herbicides de type phénylamide et ne dépassant pas les 30% pour les pesticides biodégradables de type malathion (**Whitehouse, 1967**).
- **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. Leurs résultats montrent que les molécules qui n'ont pas de groupement fonctionnel ou un seul groupement fonctionnel faiblement ionisé au pH des essais (5,4 pour le fer et 6,8 pour l'aluminium) ne sont pas éliminées par coagulation-floculation ni par adsorption sur floccs préformés d'hydroxyde métallique. Les molécules qui possèdent au moins deux groupements fonctionnels principalement en ortho sont plus ou moins éliminées par les deux techniques.
- Les travaux réalisés par **Ounoki (2012)** montrent que les rendements d'élimination de la phénylalanine par coagulation-floculation seule augmentent avec l'accroissement des doses du coagulant. Cependant, cette augmentation reste faible car elle ne peut dépasser 26%. Selon **Achour et Guesbaya, (2005)**, le nombre et la position des fonctions phénoliques et carboxyliques pourrait conditionner l'efficacité du procédé de floculation de ces substances.

Conformément à l'ensemble de ces travaux, nous pouvons peut-être dire que les faibles rendements obtenus par la caféine en comparaison avec l'histidine sont expliqués probablement d'une part, par la nature du composé, à savoir leur état dissous ainsi que leurs faibles masses moléculaires. D'autre part, nos résultats nous incitent à penser que les structures  $-NH_2$  sont peu affectés par la coagulation-floculation, tout au moins dans les conditions expérimentales que nous avons adoptées.

- L'augmentation de la dose du coagulant dans les deux eaux minéralisées testées est expliquée par, les ions OH<sup>-</sup> du milieu qui fixent le pH et qui peuvent aussi être considérés comme des ligands pouvant complexer l'aluminium. Une complexation compétitive des OH<sup>-</sup> du milieu avec l'aluminium peut se produire, ce qui expliquerait la demande plus importante en coagulant pour des pH plus élevés (Chow, 1992 ; Rezeg 2010 ; Ghachem et al., 2018).
- En eaux minéralisées, l'augmentation des rendements d'élimination de la caféine ou bien de l'histidine testée est étroitement lié aux paramètres de minéralisation et, plus particulièrement, à la proportion de la dureté par rapport à la minéralisation totale. Ainsi que la réactivité de ce composé organique vis-à-vis du coagulant pourrait donc être dépendante, non seulement de la structure chimique de composé testé, ou bien de l'importance des groupements fonctionnels dans leur structure, mais aussi de la composition minérale de l'eau et donc des interactions des sels minéraux avec les groupements fonctionnels du composé (Hecini 2016).

Dans ce contexte et on se référant aux travaux de certains auteurs sur l'élimination de la matière organique par coagulation floculation au sulfate d'aluminium (Guesbaya, 1998 ; Achour, 2001; Hecini, 2008 ; Rezeg 2010 et Hecini 2016), que l'efficacité d'élimination de la matière organique en eaux minéralisées serait étroitement liée à la présence de sels minéraux et leurs proportions relatives entre éléments promoteurs et inhibiteurs.

Les résultats obtenu par (Jekel, 1986 ; Achour, 2001, Rezeg, 2010, Hecini 2016) montre que la présence de quantités appréciables en calcium et en magnésium constitutifs de la dureté des eaux peut contribuer à l'amélioration de l'élimination de certains composés organiques.

De même, (Achour 2001 ; Rezeg 2010 ; Hecini 2016) confirment que dans les eaux minéralisées, et dans la gamme du pH optimal (6 à 8), il est probable que la présence de Ca<sup>2+</sup> ou de Mg<sup>2+</sup> aboutisse au phénomène de pontage entre les formes dissociées des composés aromatiques et les espèces chargées négativement du coagulant comme dans le cas de substances humiques. L'élimination de ces structures se ferait également par adsorption à la surface de Al(OH)<sub>3</sub> formé.

Dans le même contexte, (Christian et al., (2000), ont marquer que, la spéciation de l'aluminium dépendra du pH, de la concentration en aluminium, des conditions d'agitation et surtout des

anions minéraux ou organiques en présence. Ces anions sont en effet considérés comme des ligands pouvant complexer l'aluminium. Lors de la chélation du métal,

Il est important de signaler que lors de la coagulation, les bicarbonates représentent une quantité suffisante dans l'eau de robinet et l'eau de Guedila, formant des hydrates d'aluminium sous forme colloïdale avec les sels d'aluminium. Ce qui a été confirmé par (Chow, (1992), Rezeg (2010).

Cependant, les résultats que nous avons obtenus et présentés sur les histogrammes de figures 66 à 69 ont pu enregistrer que :

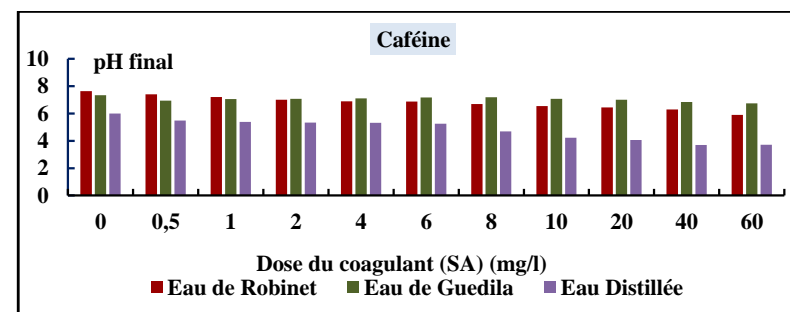


Figure 66: Evolution du pH en fonction de la variation du sulfate d'aluminium (SA) (cas de la caféine).

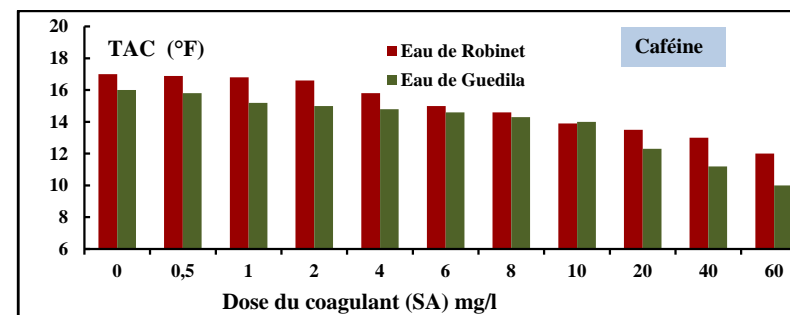


Figure 67: Evolution de l'alcalinité complète (TAC) en fonction de la variation du sulfate d'aluminium (SA) (cas de la caféine).

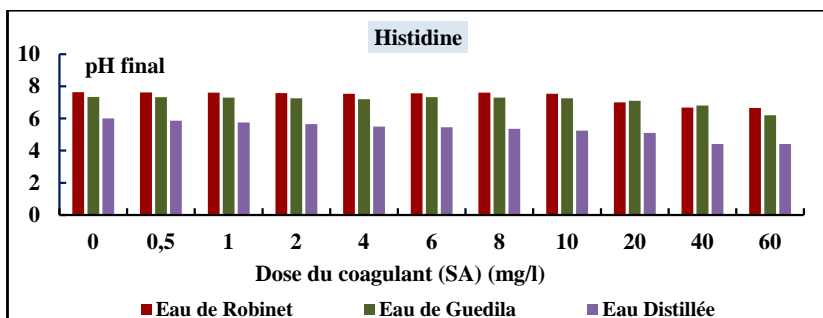


Figure 68 : Evolution du pH en fonction de la variation du sulfate d'aluminium (SA) (cas de l'histidine).

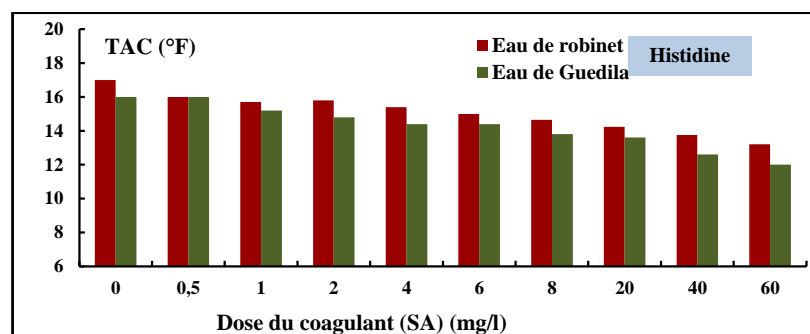
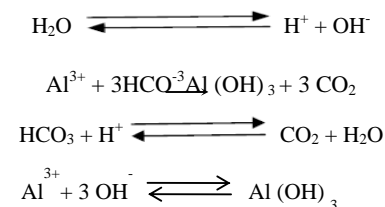


Figure 69: Evolution de l'alcalinité complète (TAC) en fonction de la variation du sulfate d'aluminium (SA) (cas de l'histidine).

Le pH et l'alcalinité (TAC) diminuent avec l'augmentation de la dose de sulfate d'aluminium.

Ceci est dû à la formation d'ions complexes mobilise un certain nombre d'ions d'hydroxydes OH<sup>-</sup> et fait entrer en jeu l'effet tampon des bicarbonates présents. L'hydrolyse conduit donc à un abaissement de l'alcalinité. L'effet tampon peut par nature même neutraliser entièrement le phénomène qui la déclenche, il y a également un abaissement du pH et une augmentation de la teneur en gaz carbonique dissous.

De ce fait la diminution du pH lorsque la dose de sulfate d'aluminium augmente à cause de la réaction d'hydrolyse du coagulant qui libère des ions H<sup>+</sup> dans l'eau selon les réactions suivantes :



Chaque Al<sup>3+</sup> réagit avec 3 OH<sup>-</sup> provenant de l'eau elle-même selon les réactions.

Cependant, l'ensemble de nos résultats sont comparables à ceux obtenus par certains chercheurs dans les plus récents sont (Lounnas, 2009; Harrat, 2013; Hecini 2016 ; Bacha, 2017).

### 3.3.2 Influence du pH sur l'élimination de la caféine ou de l'histidine par coagulation-floculation

La dissociation des groupements fonctionnels existant dans la structure des composés organiques dépend essentiellement du pH, ce paramètre influe directement sur le pKa du composé ainsi que la forme soluble ou insoluble du coagulant injecté. C'est ainsi que, cette phase d'étude a pour but d'apprécier l'influence du pH sur l'élimination de la caféine ou de l'histidine par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

Afin d'apprécier l'effet de la variation du pH sur l'élimination de la caféine ou de l'histidine, nous avons procédé à un essai de Jar-Test sur des solutions synthétiques de minéralisations variables dopées en caféine ou bien de l'histidine (10 mg/l) dans lequel nous avons varié les valeurs du pH de 2 à 10 pour une dose optimale de coagulant pour la caféine est de 40 mg/l, 6 mg/l, 8 mg/l et pour l'histidine est de 2 mg/l, 8 mg/l, 6 mg/l respectivement pour l'eau distillée, l'eau de robinet et l'eau Guedila. L'ajustement du pH est effectué à l'aide d'acide chlorhydrique ou de soude. Après les essais de Jar-Test et dosage du filtrat par spectrophotométrie, nous présentons sur les histogrammes des figures 70 et 71 l'évolution des rendements d'élimination de la caféine et de l'histidine en fonction du pH. Il est intéressant de noter que nous avons gardé le pH constant durant la période de l'ensemble de nos essais.

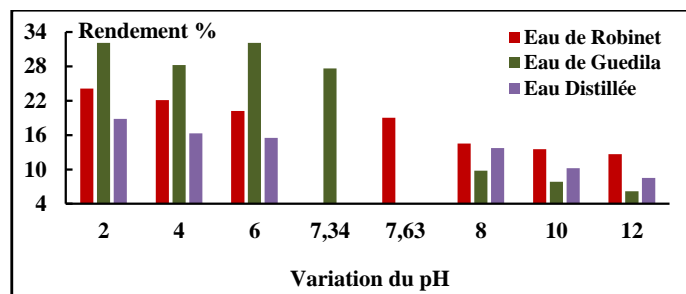


Figure 70 : Evolution des rendements d'élimination de la caféine en fonction de la variation du pH.

([Caf]=10 mg/l, [SA E distillée= 40 mg/l], [SA E Robinet= 6 mg/l], [SA E Guedila= 8mg/l])

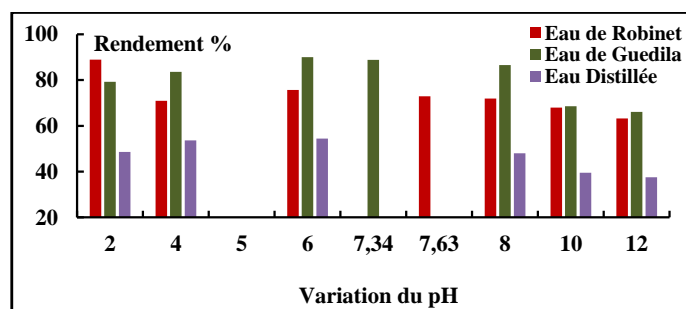


Figure 71: Evolution des rendements d'élimination de l'histidine en fonction de la variation du pH.

([Caf]=10 mg/l, [SA E distillée= 40 mg/l], [SA E Robinet= 6 mg/l], [SA E Guedila= 8mg/l])

D'après nos résultats (figures 70 et 71) nous distinguons que l'optimum de l'élimination de la caféine ainsi que de l'histidine est à pH très acide égale à 2. Puis une diminution qui a apparue. Nous pouvons marquer aussi que cet optimum (à pH =2) n'est pas assez important en comparaison avec le rendement maximal obtenu avec la variation de la dose du coagulant. Par contre au-delà du pH égal à 6 c'est-à-dire entre 8 et 12 la diminution des rendements pour la caféine et de l'histidine est importante aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Ceux-ci pourraient être s'expliquer par la dissociation des fonctions C=O portés par la caféine et l'histidine pour des pH acide. Car, elles sont caractérisées par un pKa faibles soient de -1,013 à 1,22 pour la caféine et de 1,70 ; 6,04 ; 9,09 pour l'histidine.

Cependant, les bons rendements obtenus à pH entre 2 et 6, montrent que, les espèces hydrolysées prépondérantes de l'aluminium seraient des complexes solubles cationiques qui pourraient conditionner les mécanismes de la coagulation-floculation. Les réactions possibles seraient la formation de complexes insolubles entre la matière organique (caféine et histidine) et les composés hydroxo-aluminiques solubles. Alors qu'à pH de 6 à 8, le degré d'hydrolyse devient important, il en résulte ainsi une série de complexes hydroxy-alumineux  $Al(OH)_4^-$ ;  $Al(OH)_5^{2-}$  (figure 72) Ce qui diminue d'une part, l'efficacité de la coagulation/floculation par le sulfate d'alumine. D'autre part, il se traduit automatiquement à une augmentation dans les concentrations de l'alcalinité complète. Donc, un mécanisme électrostatique de neutralisation de charges par les formes anioniques des composés organiques partiellement dissociés peut alors avoir lieu (Dégremont, 1990).

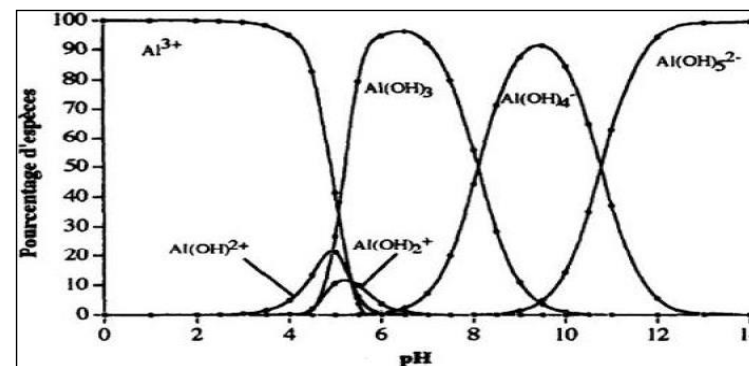


Figure 72: Diagramme de solubilité du sulfate d'aluminium en fonction du pH (Dégremont, 1990)

Cependant, l'ensemble de nos résultats pourraient être conformés par les travaux cités dans la littérature (Cathalifaud et al., 1995 ; Harrat 2013) qui ont indiqué que le rendement optimal d'élimination de la matière organique par coagulation est obtenu dans des conditions de pH acide.

Des auteurs (Rakotonaviro et al. 1989 ; Cathalifaud et al, 1995 ; Hecini et Achour, 2016) s'accordent sur le fait que les complexes organo-aluminiques formés présentent une stabilité dépendant fortement du pH. Les travaux réalisés par (Kim et al, 2001) expliquent aussi les mécanismes d'action du coagulant par précipitation des hydroxydes métalliques sur

lesquels se piègent les particules. C'est la coagulation par balayage (sweep-floculation) qui se réalise tout près du pH du point isoélectrique.

Au cours de cet essai nous avons suivi l'évolution de l'alcalinité totale (TAC) des eaux minéralisées dopées respectivement par l'histidine et la caféine, les résultats obtenus sont présentés sur les histogrammes de la figure 73.

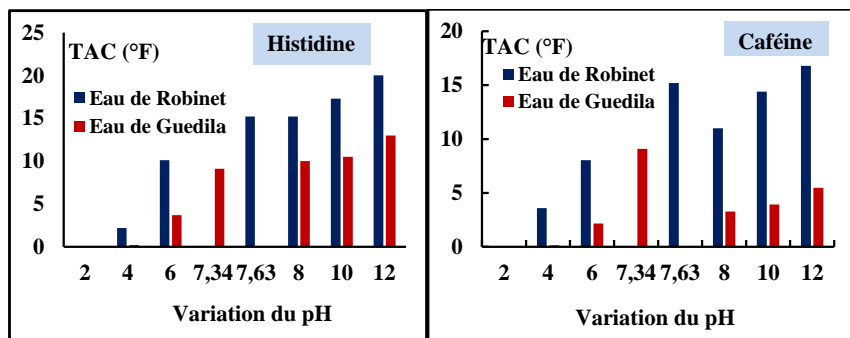


Figure 73 : Evolution de l'alcalinité totale (TAC) des eaux minéralisées dopées par la caféine et de l'histidine en fonction de la variation du pH.

Au regard de ces histogrammes on observe que le TAC diminue dans la gamme de pH entre 2 et 6. Par contre, elle subit une augmentation dans l'intervalle de 8 à 12 par rapport à l'initiale (eau minéralisée sans ajout du coagulant). L'augmentation du TAC est due sans doute à l'augmentation des concentrations des composés hydroxydes (OH<sup>-</sup>) grâce à l'ajout de l'hydroxyde de sodium (NaOH).

### 3.3.3 Influence de la concentration initiale de la caféine ou de l'histidine

Afin d'examiner l'influence de la teneur initiale en caféine ou d'histidine sur l'efficacité de la coagulation floculation, à pH non ajusté on a enrichi les différents milieux par des concentrations croissantes en caféine ou l'histidine allant de 2 jusqu'au 12 mg/l avec des doses optimales du coagulant respectivement est de 40mg/l, 6mg/l, 8mg/l pour la caféine, 2mg/l, 8mg/l, 6mg/l pour l'histidine en eau distillée, eau de robinet, eau de Guedila. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 74 et 75.

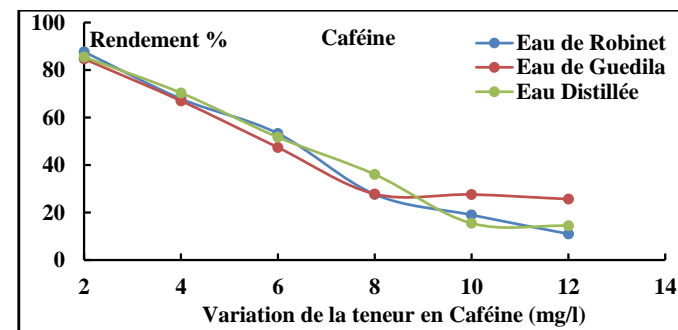


Figure 74: Influence de la teneur initiale de la caféine sur le rendement d'élimination par coagulation floculation, dose optimale du coagulant respectivement est de 40 mg/l, 6mg/l, 8mg/l en eau distillée, eau de robinet, eau de Guedila.

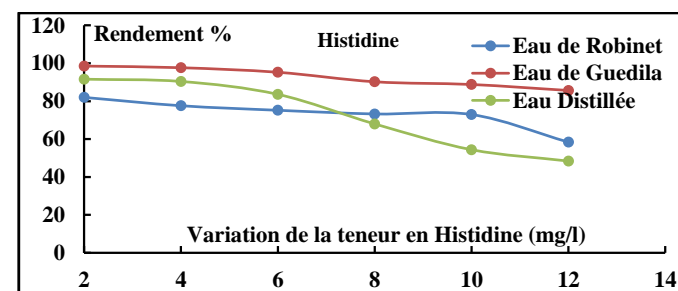


Figure 75: Influence de la concentration initiale de l'histidine sur le rendement d'élimination par coagulation floculation (dose optimale du coagulant respectivement, 2mg/l, 8mg/l, 6mg/l pour l'histidine en eau distillée, eau de robinet, eau de Guedila).

À partir de nos résultats (figures 74 et 75) nous pouvons faire les observations suivantes :

- L'allure de la courbe d'évolution du rendement décroît au fur et à mesure que la concentration de la caféine et de l'histidine augmente.
- Pour des concentrations plus faibles que la concentration choisie pour la caféine, il existe un rendement d'élimination qui dépasse les 50%

Au regard de nos résultats (figures 74 et 75) on remarque que l'augmentation de la dose de la caféine et de l'histidine provoque l'augmentation de la turbidité (matière en suspension dissoute). Cela revient à ce qu'une forte teneur en MES traduit une forte présence de particules qui sont en suspension et qui exercent entre elles des forces de répulsion causant ainsi une turbidité plus importante. Avec les faibles doses optimales obtenus, ce qui

traduit automatiquement à une diminution dans les rendements d'élimination des composés organiques testés.

En effet, Il est important de signaler que les études concernant certains composés aromatiques ont mis en évidence que les structures ayant deux fonctions acides (COOH et OH) en position ortho étaient bien éliminées. Ce serait le cas du catéchol, de l'acide salicylique ou de l'acide phthalique (Lefebvre et Legube, 1993 ; Rahni, 1994).

Cependant nos résultats montrent bien que plus les teneurs en caféine et histidine augmentent, plus l'effet de la coagulation diminue. Donc on peut conclure d'une part, que le processus de coagulation est plus difficile à des fortes concentrations en matière organique du fait que le taux de contact (coagulant) interarticulaire se trouve probablement faible, tout au moins dans nos conditions expérimentales. D'autre part, La diminution du rendement est peut-être due au pH du milieu. Car, on a remarqué globalement une légère diminution du pH final au fur et à mesure avec l'augmentation de la teneur initiale en caféine et en histidine (figure 76). La diminution du pH influe sur le taux de formation des hydroxydes d'aluminium.

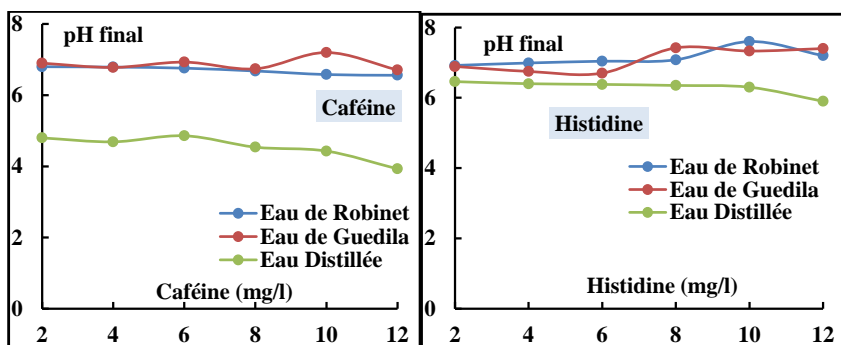


Figure 76 : Evolution du pH final en fonction de la variation de la teneur initiale en Caféine et Histidine

### 3.3.4 Influence de la variation du CAP sur l'élimination de l'histidine ou la caféine par coagulation floculation en eau minéralisés

Avant d'entamer l'effet de la dose du charbon actif en poudre (CAP), les solutions synthétiques de la caféine ou de l'histidine en eau distillée à une concentration de 10mg/l sont soumises à l'essai de coagulation seule dans les différents milieux de dilution pour obtenir la dose de sulfate d'aluminium nécessaire pour chaque eau. Une fois que la dose optimale du coagulant est déterminée, des quantités croissantes en CAP (2mg à 500 mg/l) sont combinées avec cette dose. Les teneurs en CAP sont introduites pendant l'agitation rapide sans ajustement du pH. Il est important de noter que les doses optimales du coagulant respectivement est de 40 mg/l, 6 mg/l, 8 mg/l pour la caféine, 2 mg/l, 8 mg/l, 6 mg/l pour l'histidine en eau distillé, eau de robinet, eau de Guedila. Les résultats obtenus sont présentés sur les courbes figure 77 et 78.

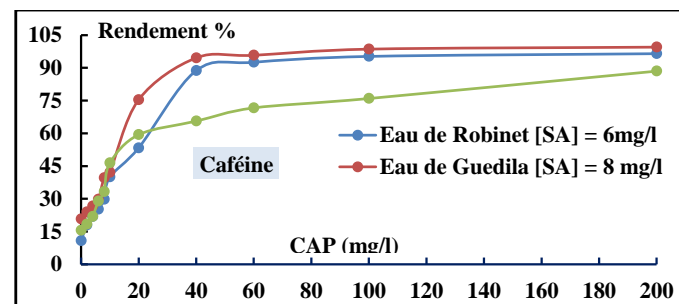


Figure 77: Evolution des rendements d'élimination de la caféine en fonction de la dose du CAP à l'étape de la coagulation-floculation dans les différents milieux de dilutions testés [Caf]=10 mg/l

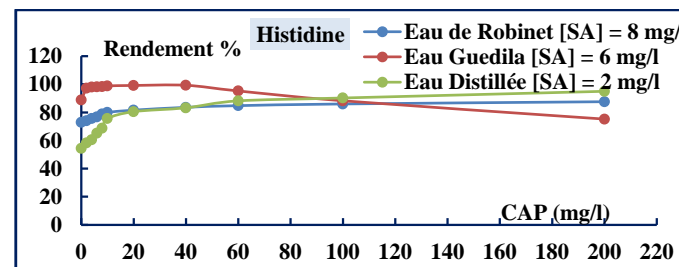


Figure 78: Evolution des rendements d'élimination de l'histidine en fonction de la dose du CAP à l'étape de la coagulation-floculation dans les différents milieux de dilutions testés, [His]=10 mg/l,

D'après les résultats obtenus (figures 77 et 78), nous avons pu constater que, l'utilisation du charbon actif en poudre (CAP) semble très efficace pour l'élimination de la caféine et de l'histidine dans les différents milieux de dilutions testés. D'autre part, ce n'est pas le même phénomène d'adsorption qui est apparu entre la caféine et l'histidine :

- ❖ Pour la caféine les rendements d'élimination augmentent au fur et à mesure qu'à l'augmente de la dose de l'adjuvant sous forme du charbon actif en poudre. Nous constatons aussi que, les floccs formés sont plus au moins importants (visibles) et décantent rapidement (décantation en piston), contrairement à l'utilisation du sulfate d'alumine seul (décantation diffuse).
- ❖ Pour l'histidine, deux phénomènes antagonistes ont été enregistrés :  
En eau de robinet fortement minéralisée et l'eau distillée faiblement minéralisée, les rendements d'élimination augmentent au fur et à mesure qu'à l'augmente de la dose de l'adjuvant sous forme du charbon actif en poudre. Ceux-ci pourraient être justifiés par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse du CAP.

Par contre, en eau de Guedila moyennement minéralisée les rendements d'élimination de l'histidine subissent une augmentation jusqu'à une concentration en charbon actif de 40 mg/l. Puis une diminution est apparue. Ceci pourrait être expliqué par le fait que, l'histidine s'absorbe à la surface du charbon actif déjà chargé négativement fait varier le potentiel Zéta vers des valeurs de plus en plus négatives augmentant ainsi les forces de répulsion entre l'histidine et le charbon actif et diminuent leur adsorption. D'autre part, les sites du CAP ne sont plus disponibles pour l'adsorption de l'histidine.

Au vu de nos résultats (figures 77 et 78) les rendements optimaux du charbon actif apparues en eau de robinet (fortement minéralisée) sont inférieurs à ceux en solution synthétique d'eau de Guedila, ceci peut être attribué à l'intervention d'effets synergiques entre les divers constituants des eaux naturelles.

Globalement, nos résultats peuvent être expliqués d'une part par le fait que le charbon actif possède une aptitude d'adsorption plus élevée pour les fractions de faible poids moléculaire que pour les fractions de poids moléculaire élevé (Yuasa *et al* (1997)). D'autre part, la littérature précise que contrairement aux molécules organiques aliphatiques, les molécules aromatiques sont bien éliminées par rétention sur le charbon actif (Le Cloirec, 1985 ; Gaid *et al*, 1991).

Selon Ounoki (2012), l'introduction du charbon actif en poudre (CAP) combiné à la dose optimale du coagulant semble améliorer notablement les rendements d'abattement de la tyrosine (96%). Il est à noter également que ces rendements augmentent avec l'accroissement des teneurs en CAP ajoutées.

En se référant aux travaux de Rezeg (2010) sur l'élimination des substances humiques (SH) par combinaison sulfate d'aluminium/ CAP, elle a remarqué que les rendements d'abattement sont plus appréciables entre pH 4 et 7. Au-delà d'un pH=7, le pourcentage d'abattement des SH diminue progressivement jusqu'à une valeur de 32,58% à pH=9. Dans le même contexte, les travaux qui ont été réalisés par Ounoki (2012) sur l'élimination de la tyrosine a bien enregistré qu'avec le sulfate d'aluminium les rendements d'élimination de ce composé est très faible, il est de l'ordre de 9%. Par contre, avec l'ajout du charbon actif comme adjuvant l'amélioration du rendement est devenue notable, elle est de l'ordre de 96%.

Selon Jaroniec *et al*, (1989) ils ont montré que la capacité d'adsorption des composés organiques sur le charbon actif est proportionnelle à la surface microporeuse de l'adsorbant. Cependant, si les surfaces microporeuses sont inaccessibles à l'adsorbant (pores bouchées, taille de la molécule trop importante), la capacité d'adsorption diminue (Domingo-Garcia *et al*, 1990). L'ensemble de ces travaux pourraient peut-être confirmer nos résultats.

### 3.4 Comparaison entre l'élimination de la caféine et de l'histidine par adsorption et par coagulation floculation

En s'appuyant sur les travaux qui ont fait une étude comparative entre le procédé de l'adsorption et de la coagulation des métaux lourds à savoir les travaux de Larakeb (2015), Dridi (2017) et Amimeur (2018). Nous avons pu faire une modeste étude comparative entre les résultats que nous avons obtenus sur l'élimination de la caféine (10 mg/l) et d'histidine (10 mg/l) par adsorption sur charbons actifs (en poudre et en grains) et le procédé de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium.

Cette comparaison a pu enregistrer que :

- ❖ D'après les histogrammes des figures 79 et 80, on observe d'une part que :
  - L'élimination de la caféine par 200 mg/l du charbon actif sous forme en poudre et en grains est appréciable en comparaison avec les rendements obtenus par 40, 6 et 8 mg/l de sulfate d'aluminium respectivement pour l'eau distillée, robinet et Guedila. Le phénomène est apparu contradictoire avec l'histidine. Une dose de coagulant (sulfate d'aluminium) égale à 2, 4 et 6 mg/l respectivement pour l'eau distillée, l'eau de

Robinet et l'eau de Guedila est capable d'aboutir à des rendements d'élimination de l'histidine globalement presque égaux à ceux obtenus par le procédé d'adsorption sur 200 mg/l du charbon actif aussi bien en poudre qu'en grains. De ce fait, nous pouvons peut-être dire qu'une quantité de 200 mg/l de charbon est perceptible, il pourra engendrer l'augmentation des boues dans la station.

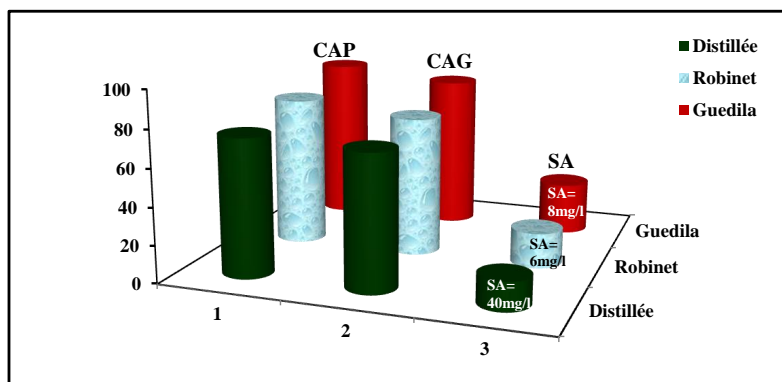


Figure 79 : Rendement optimal d'élimination de 10 mg/l de caféine par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains et par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium

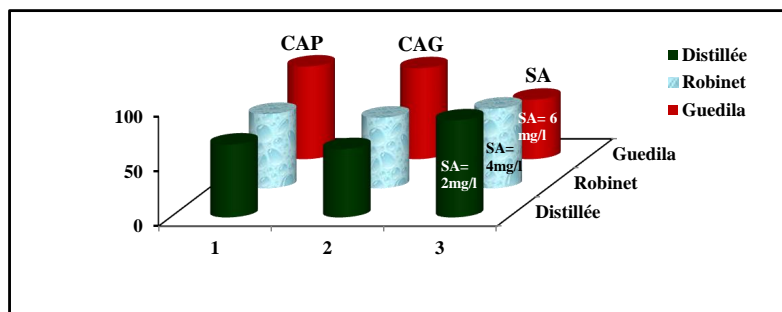


Figure 80 : Rendement optimal d'élimination de 10 mg/l de l'histidine par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains et par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium

- D'autre part, le procédé d'adsorption de la caféine et de l'histidine nécessite un temps d'équilibre assez long qui varie entre trois heures à quatre heures pour aboutir à une

bonne élimination. Par contre, le temps nécessaire pour le procédé de la coagulation-floculation est de 20 minutes (3 minutes agitation rapide et 17 minutes agitation lente).

- ❖ Dans le même contexte l'utilisation du charbon actif en poudre comme adjuvant de la coagulation floculation a donné de très bons rendements (figure 81 et 82). Mais cette élimination nécessite toujours une quantité plus au moins importante du charbon actif.
- ❖ D'après nos résultats comparatifs l'effet de la minéralisation et/ou la force ionique entre les différents milieux de dilution testés n'apparut pas.

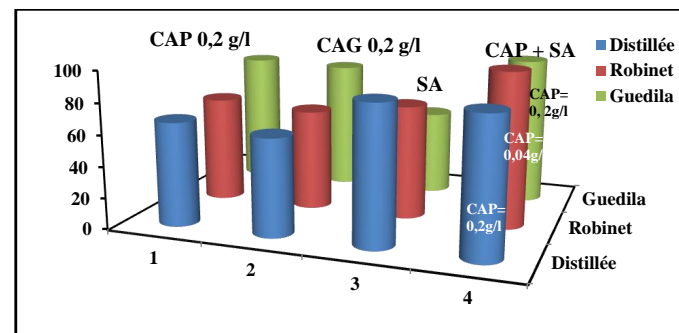


Figure 81 : Rendement optimal d'élimination de 10 mg/l de l'histidine par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains, par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium et par la combinaison coagulation-floculation/adsorption

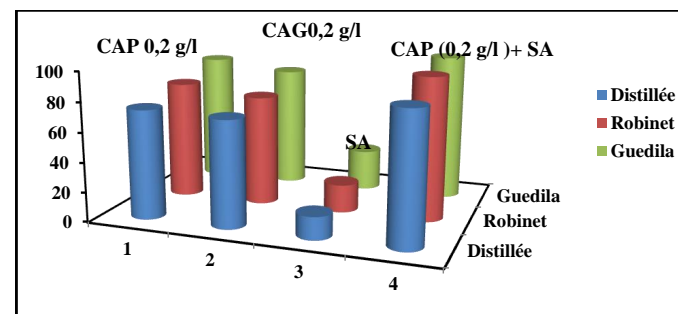
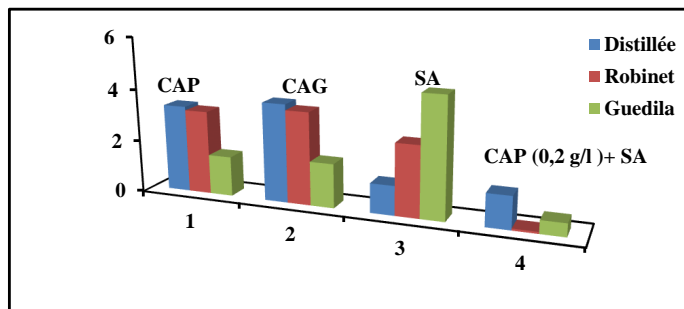


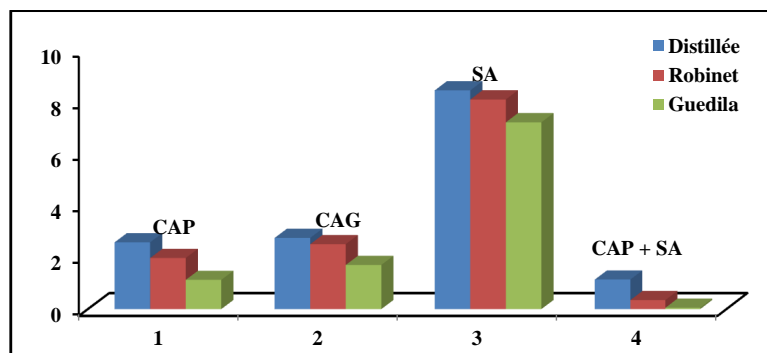
Figure 82 : Rendement optimal d'élimination de 10 mg/l de la caféine par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains, par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium et par la combinaison coagulation-floculation/adsorption



- ❖ Il est important de signaler que le suivi de la concentration résiduelle en caféine et en histidine selon ces trois étapes de traitement (adsorption, coagulation-floculation et combinaison) est illustré sur les histogrammes des figures 83 et 84.



**Figure 83 :** Suivi de la concentration résiduelle de 10 mg/l en histidine après adsorption sur charbon actif en poudre et en grains, par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium et après combinaison coagulation-floculation/adsorption



**Figure 84:** Suivi de la concentration résiduelle de 10 mg/l en histidine après adsorption sur charbon actif en poudre et en grains, par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium et après combinaison coagulation-floculation/adsorption

Nos résultats (figure 83 et 84) montrent qu'une combinaison de la coagulation-floculation avec le charbon actif en poudre est capable de minimiser la concentration des composés organiques azotés à savoir la caféine et l'histidine.

A ce stade de nos résultats, la diminution de la concentration de la matière organique avant désinfection par le chlore est indispensable. Parce que, la matière organique pose actuellement un problème aux stations de traitement des eaux potables. En effet, les principaux problèmes engendrés sont globalement la détérioration de la qualité organoleptique, un développement bactérien dans les conduites du réseau de distribution et par suite aggravation de la corrosion, et aussi une consommation importante du chlore lors de la désinfection. Ce dernier est capable de former avec la matière organique des composés organohalogénés ayant une toxicité chronique (effet mutagène et cancérigène) (Rook, 1974 ; Achour, et Guergazi, 2002 ; Achour et al, 2009).

- ❖ En ce qui concerne l'effet de la variation du pH sur le procédé de la coagulation-floculation et l'adsorption, pour les deux on a enregistré qu'à pH entre 2 et 6, il y'a une très bonne élimination de la caféine et de l'histidine. Au-delà de ces pH on a marqué une diminution dans la capacité d'adsorption. Ceci est justifié par le fait qu'aux alentours d'un pH plus élevé, la matière organique détient une charge négative significative qui peut affecter l'adsorption soit par une attraction électrostatique directe ou une attraction physique entre la surface du charbon et la matière organique (Newcomb, 1999 ; Treguer et al., 2005).

Pour la coagulation-floculation le degré d'hydrolyse devient important, il en résulte ainsi une série de complexes hydroxy-alumineux  $Al(OH)_4^-$  ;  $Al(OH)_5^{2-}$ .

### 3.5. Conclusion

Les essais expérimentaux que nous avons réalisés ont été consacrés à l'élimination des deux composés azotés à savoir la caféine et l'histidine en solutions synthétiques d'eau distillée et d'eaux minéralisées (Eau de Robinet et de Guedila) par coagulation-floculation en utilisant le sulfate d'aluminium comme coagulant.

Après avoir fixé les conditions opératoires, l'étude des différents paramètres réactionnels du procédé de coagulation-floculation a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- Pour le traitement des solutions contenant initialement 10 mg/l de Caféine ou de l'histidine, les bons rendements sont obtenus en eau de Guedila pour une dose optimale du sulfate d'aluminium est de 8 mg/l et 6 mg/l respectivement pour la caféine et l'histidine.

- Les pH du traitement optimaux sont ceux qui situés entre 2 et 6 dans cette gamme, les espèces hydrolysées prépondérantes de l'aluminium seraient des complexes solubles cationiques qui pourraient conditionner les mécanismes de la coagulation-floculation.
- L'étude de la variation de teneur initiale en Caféine ou en histidine dans l'intervalle de (1 à 12 mg/l) en présence d'une dose constante de coagulant (la dose optimale dans chaque milieu) a abouti à une diminution de l'efficacité du traitement quand la concentration en Caféine ou en histidine croit.
- L'utilisation du charbon actif en poudre comme adjuvant testé, améliore les rendements d'élimination de la caféine et de l'histidine aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. À l'exception pour l'histidine et en eau de Guedila, au-delà de 40 mg/l l'adsorption devient plus au moins difficile.
- L'étude comparative entre le procédé d'adsorption et de la coagulation floculation a bien marqué que la combinaison des deux procédés est plus efficace à l'élimination de la caféine et de l'histidine.

- **Achour . S. et Guergazi. S (2002).** Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore. *Rev. Sci. Eau*, 15,649 -668.
- **Achour . S, Guesbaya. N (2005).** Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques. *Larhyss Journal*, 04, 153-168, Université de Biskra, Algérie.
- **Achour. S. (1997),** Optimisation des étapes de clarification au cours du traitement des eaux de surface algériennes, *Tribune de l'eau*, Cebedeau, 587, 3, 35-39.
- **Achour. S, Guergazi .S, Harrat. N (2009).** Pollution organique des eaux de barrage de l'Est algérien et effet de la chloration. « L'état des ressources en eau au Maghreb en 2009 », *Partie IV, Chapitre 14*, Ed. UNESCO/ GEB Environnement, Rabat, 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'État, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, pp231.
- **Afoufou .F. (2002).** Incidence de la préoxydation au chlore et au permanganate de potassium sur l'élimination des substances humiques par floculation. Mémoire de Magister, École Nationale Supérieure d'Hydraulique, Blida, Algérie, 109 p.
- **Amimeur. D (2018).** Contribution à l'étude de l'élimination du plomb par coagulation floculation et par adsorption sur charbon actif. Effet de la minéralisation et des paramètres réactionnels. Thèse doctorat en hydraulique, université de Biskra, Algérie.
- **Bacha, N (2017).** Influence de paramètres réactionnels sur la stœchiométrie sulfate d'aluminium /substances aromatiques acides dans des eaux à minéralisation variable. Thèse doctorat en hydraulique, université de Biskra, Algérie.
- **Cathalifaud .G, Ayele. J, Mazet .M. (1995).** Optimisation of micropollutant removal onto powdered activated carbon during the coagulation-floculation step, *J Water SRT –Aqua* 44, 2, 55-59.
- **Chow. M. (1992).** Behavior of aluminum and its ecological significance in natural waters, *waters supply*, 10, 4, 1-10.
- **Christian V., Kimberly B., Eva I., Debbis, V. (2000).** Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and biodegradable fraction in drinking water, *Wat.*
- **Domingo-Garcia, M., Fernandez-Morales, L., Lopez-Garzon, J., Moreno-Castilla, C., Prados-Ramirez, M.J. (1990).** The dynamic adsorption of several hydrocarbons on active carbon, *J. Coll.Interf. Science*, 136: 160- 167.
- **Dridi, C. (2017).** Etude de la rétention du Pb sur les argiles et les oxydes métalliques. Thèse de Doctorat LMD en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie
- **Gaid K., Lemarchand D., Martin G., Laverber C. (1991).** Adsorption De Micropolluants Sur Charbon Actif (Essais D'Interprétation). *Rev. Sci. Eau*, 1, 1, 38-44
- **Ghecham. F.Z, Guergazi. S, Achour . S (2018).** Elimination de la caféine par coagulation floculation au sulfate d'aluminium et effets des sels métalliques *Larhyss Journal*, N°34, Juin 2018, pp. 115-126
- **Guesbaya .N. (1998).** Élimination des composés organiques par le procédé de coagulation-floculation. Mémoire de Magister en sciences hydrauliques, Université de Biskra, Algérie, 98 p.
- **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 aromatique en présence de sels calciques, sulfatés et phosphatés, thèse doctorat, université de Biskra

- **Hecini. L, Achour. S. (2008).** *Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Larhyss Journal, 07, 47-57.* Biskra, Algérie.
- **Hubert .Cabana (2011).** *GCI 720 - Conception : usine de traitement des eaux potables Automne 2011*
- **Jaroniec. M.M, Madey.R, Chome. J, McEnaney. B, Mays. T.J. (1989).** *Comparison of adsorption methods for characterising the microporosity of activated carbons, Caron, 27:77-83.*
- **Jeckel . M. (1986).** *Interactions of humic acids and aluminium salts in flocculation process, Wat. Res., 20, 1535-1542.*
- **Julien. F, Gueroux. B Et Mazet. M (1994).** *Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floccs d'hydroxyde métallique préformés. Water Res., 28, 2567-2574.*
- **Khelili .H, Achour .S (2010).** *Efficacité du sulfate d'aluminium et du charbon actif face a des polluants organiques aromatiques, Larhyss Journal, N° 9, 99-110.*
- **Kim. S.H, Moon. B.H, Lee. H.I (2001).** *Effects of pH and dosage on pollutant removal and floc structure during coagulation. Microchemical Journal., 68, 197-203.*
- **Le Cloirec . P. (1985.)** *Etude des interactions soluté-charbon actif. Modélisation de réacteurs biotiques et abiotiques, Thèse de Doctorat en sciences physiques, Rennes. France.*
- **Lefebvre . E, Legube . B (1993).** *Coagulation-floculation par le chlorure ferrique de quelques acides et phénols en solution aqueuse, Wat. Res., 27, 3, 433-447.*
- **Lefebvre. E, Legube .B (1990).** *Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : Effet du pH et de la concentration en substances humiques, Wat. Res., 24, 5, 591-606.*
- **Lounnas .A(2009).** *Amélioration Des Procédés De Clarification Des Eaux De La Station Hamadi-Kroma De Skikda, Mémoire de Magister, Présenté à l'université du 20 Août 1955 Skikda*
- **Newcombe. G. (1999).** *Charge Vs. Porosity – Some influence on the adsorption of natural organic matter (NOM) by activated carbon, Water Science and Technology, 40, 9, 191-198.*
- **Ounoki. S (2012).** *Evolution d'acides aminés au cours de procédés physico-chimiques de traitement. Thèse de Doctorat en sciences hydrauliques. Université de Biskra.*
- **Rahni. M. (1994).** *Coagulation-floculation de quelques composés organiques par le fer ferreux en milieu aqueux. Étude de mécanisme et comparaison avec l'adsorption. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 141 p.*
- **Rakotonaviro . E, Tondre .C, Bottero . J.Y, Mallevalle J. (1989).** *Complexation de l'aluminium (III) polymérisé et hydrolysé par les ions salicylates, Wat. Res., 23, 9,1137-1145.*
- *Res. 34, 12, 3247-3257.*
- **Rezeg. A. (2004).** *Elimination d'acides organiques hydroxylés et carboxylés par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. Mémoire de Magister en sciences hydraulique. Université de Biskra, Algérie..*
- **Rezeg. A. (2010).** *Etude des mécanismes d'élimination de la matière organique par un procédé combiné floculation-adsorption en présence de sels et d'oxydes métalliques. Thèse de Doctorat en science en hydraulique, Université de Biskra, Algérie.*
- **Rook .J.J. (1974).** *Formation of haloforme during chlorination of natural waters, J. Water. Treat-Exam, 23, 234-243.*

- **Semmens .M.J. (1979).** *Organics removal by coagulation: A review and Research needs, J. Am. Water. Wks. Ass., 71, 10,588-603.*
- **Semmens. M.J, Field. T.K (1980).** *Coagulation: Experiences in organics removal, J. Am. Water. Wks. Ass., 72, 8, 476-483.*
- **Thebault .P (1978)** *Elimination des matières organiques et des micropolluants contenus dans les eaux de surface: Rôle et efficacité des coagulants, Thèse de docteur – ingénieur. I.N.P.L., Nancy, France.*
- **Treguer .R, Couvert .A, Wolbert. D, Suty. H, Randon. G. (2005).** *Etude de la coagulation floculation pour l'élimination des matières organiques dissoutes, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 92, Paris, France*
- **Whitehouse . J.D. (1967).** *A study of the removal of pesticides from water-These, university of Kentucky, Lexington U.S.A.*
- **Yaacoubi .A Et Ayele. J (1998).** *Sorption de l'atrazine et de diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ions calcium et bichromate. Essai de modélisation. Rev. Sci. Eau., Vol 12, N°2, 389-406.*
- **Yuasa A.A., Li F F., Matsui Y., Ebie K. (1997).** *Characteristics of competitive adsorption of aquatic humic substances onto activated carbon. Water Science and Technology, 36, 12, 231-238.*

## Chapitre 4 :

# Effet des sels métalliques sur l'élimination de la caféine et de l'histidine par adsorption et coagulation floculation

### 4.1. Introduction

Ce chapitre présente l'exploitation et la discussion des résultats expérimentaux concernant l'étude de l'effet des sels métalliques (Fer, Manganèse et Zinc) sur l'élimination de la caféine et de l'histidine par adsorption et coagulation floculation dans les différents milieux de minéralisation variable à savoir, l'eau distillée, eau de Robinet et l'eau de Guedila.

Pour aboutir à notre objectif, différents paramètres réactionnels seront pris en considération pour les deux procédés précités tels que : l'effet de la variation du sel testés, l'effet de la variation du pH de traitement, ainsi que la variation de la dose du charbon actif. Dans cette étude nous nous sommes intéressées par la détermination des résiduels des sels métalliques à savoir le fer, le manganèse et le zinc.

Il est important de signaler que les conditions expérimentales considérés sont les résultats des optimums obtenus au cours de l'adsorption et la coagulation-floculation. Il s'agit également du temps d'équilibre et de la dose optimale du coagulant. Les sels métalliques testés sont sous forme de sulfate de fer ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), de chlorures de manganèse ( $\text{MnCl}_2$ ) et de sulfate de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ ).

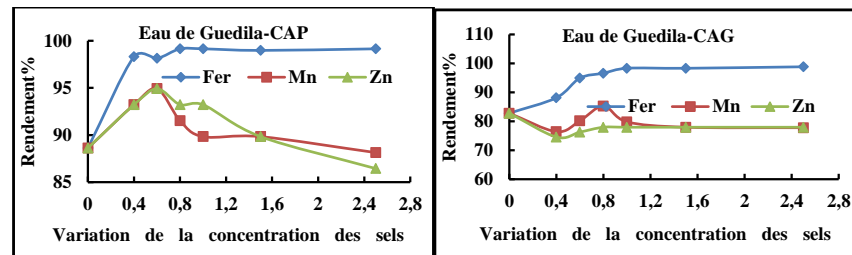
### 4.2. Effet des sels métalliques sur l'élimination de la caféine et de l'histidine par adsorption sur charbon actif

#### 4.2.1. Effet de la variation des sels métalliques (fer, manganèse et zinc) sur l'élimination de la caféine par adsorption sur charbon actif dans différents milieux de dilution

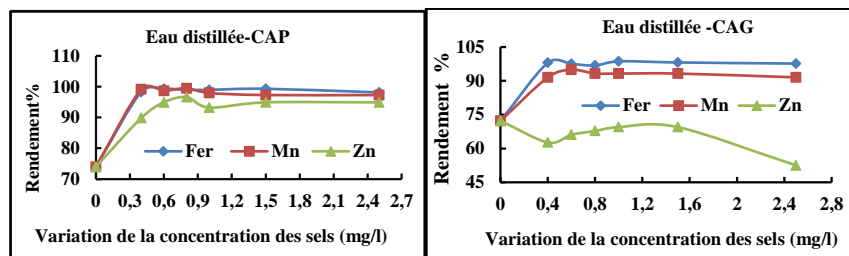
À pH non ajusté, nous avons suivi l'évolution du rendement d'élimination de la caféine (10 mg/l) et de l'histidine (10 mg/l) sur charbon actif en poudre et en grains en présence des sels métalliques (fer, manganèse et zinc). Pour une dose constante du charbon actif en poudre et en grains de 1 g/l, et un temps d'équilibre obtenus durant l'essai de l'adsorption de ces deux composés azotés (tableau 26). Les sels testés sont introduits à des teneurs variables allant de 0,2 mg/l à 2,5 mg/l. Les résultats obtenus sont présentés sur les courbes des figures 85 à 90.

**Tableau 26 :** Temps d'équilibre de l'histidine et la caféine dans les différents milieux de dilution après adsorption sur charbon actif en poudre et en grains [Caf]=[His] = 10 mg/l ; [CAP]=[CAG] = 1g.

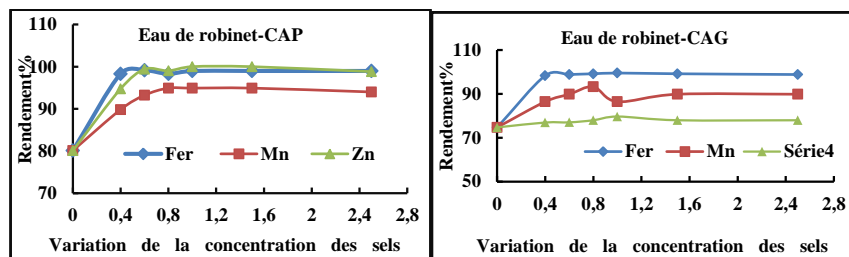
Milieux de dilution	Temps d'équilibre (min) de l'histidine		Temps d'équilibre (min) de la caféine	
	CAP	CAG	CAP	CAG
Eau distillé	120	120	240	240
Eau de robinet	240	240	180	180
Eau de Guedila	240	180	240	240



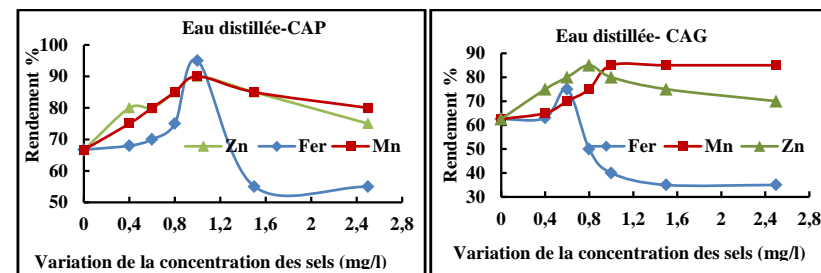
**Figure 87 :** Effet de la variation de la concentration en sels métalliques sur l'élimination de la caféine sur charbon actif en poudre et en grain dans l'eau de Guedila [CAP]=[CAG]=1g/l, [Caf]=10mg/l.



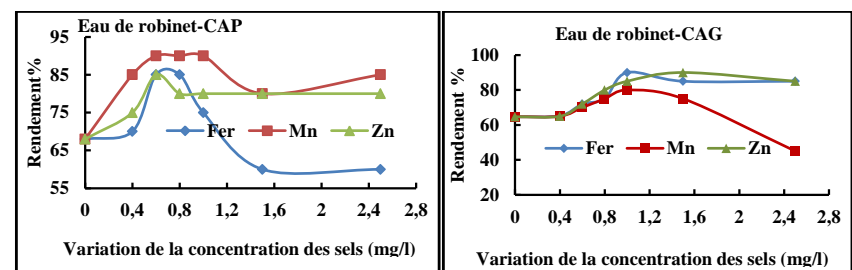
**Figure 85 :** Effet de la variation de la concentration en sels métalliques sur l'élimination de la caféine sur charbon actif en poudre et en grain dans l'eau distillée [CAP]=[CAG]=1g/l, [Caf]=10mg/l



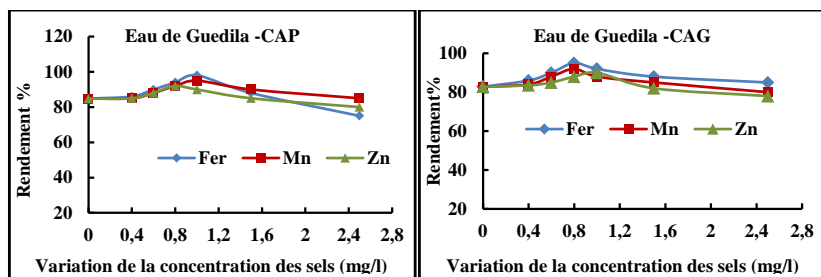
**Figure 86 :** Effet de la variation de la concentration en sels métalliques sur l'élimination de la caféine sur charbon actif en poudre et en grain dans l'eau de robinet [CAP]=[CAG]=1g/l, [Caf]=10mg/l



**Figure 88 :** Effet de la variation de la concentration en sels métalliques sur l'élimination de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grain dans l'eau distillée [CAP]=[CAG]=1g/l, [His]=10mg/l



**Figure 89 :** Effet de la variation de la concentration en sels métalliques sur l'élimination de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grain dans l'eau de robinet [CAP]=[CAG]=1g/l, [His]=10mg/l



**Figure 90 :** Effet de la variation de la concentration en sels métalliques sur l'élimination de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grain dans l'eau de Guedila [CAP]= [CAG]=1g/l, [His]=10mg/l

Au vu de nos résultats, on observe d'une part, qu'en présence des sels métalliques l'élimination de l'histidine et de la caféine est appréciable avec les faibles gammes de concentration en fer, manganèse et zinc. Puis, et en particulier à partir de 0,60 mg/l et/ou 0,8 mg/l de la concentration en sels introduits une stabilité et/ou une diminution est apparue aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains dans les différents milieux de dilution testés. Mais, cette diminution est globalement supérieure à 50%. Ceci, indique qu'en présence du fer, manganèse et zinc, il y'a toujours une amélioration dans l'élimination de la matière organique azoté.

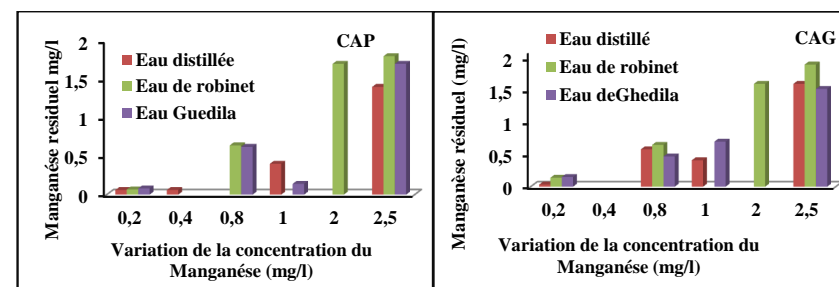
Au vu de nos résultats, nous pourrions peut-être dire qu'en présence de la caféine, de l'histidine et lorsque la concentration du Fe(II), du Mn (II) et du Zn(II) dans la solution est moins élevée, il y aura plus d'ions qui vont diffuser vers la surface des sites des particules des supports et par conséquent la rétention devient plus importante. Pour les concentrations élevées en sels métalliques, ils pourraient y avoir un encombrement stérique entre la matière organique et les sels métalliques, ce phénomène est une répulsion électrostatique.

D'autre part, le charbon actif en poudre présente toujours les meilleurs rendements. Ceux-ci pourraient être dû aux surfaces spécifiques développées pour chacun de ces charbons. Rappelant que le charbon actif en poudre est caractérisé par une surface spécifique de 658 m<sup>2</sup>/g supérieur à la surface spécifique du charbon actif en grains qui est de 550 m<sup>2</sup>/g. Ce qui peut expliquer que le charbon actif en poudre adsorbe mieux la caféine et l'histidine même en présence des sels métalliques dans des milieux de minéralisation variables.

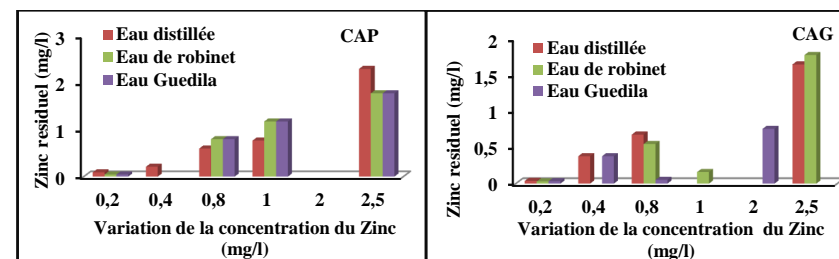
Les travaux réalisés par *Delhumeau (2000)* montrent que la présence de co-adsorbats organiques et ou inorganiques tels que les métaux lourds peuvent également modifier l'adsorption du composé cible suivant deux mécanismes :

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

Dans ce contexte et pour une meilleure compréhension du phénomène d'adsorption de l'histidine et la caféine en présence des sels métalliques (Fe, Mn, Zn) nous devons vérifier le résiduel de chacun de ces sels. Les résultats sont présentés sur les histogrammes des figures 91 à 96



**Figure 91:** Variation du Manganèse résiduel après adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains. [Caf]=10mg/l, [CAG]=[CAP] = 1g/l



**Figure 92:** Variation du zinc résiduel après adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains. [Caf]=10mg/l, [CAG]=[CAP] = 1g/l

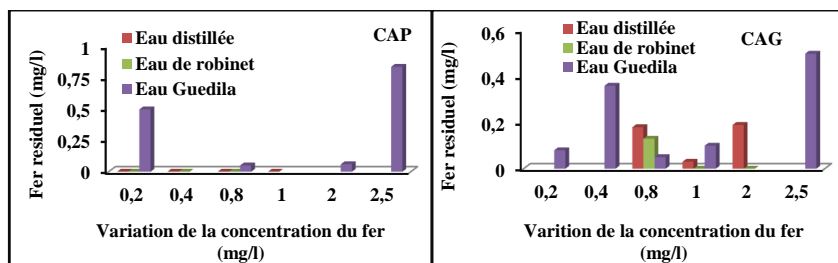


Figure 93: Variation du fer résiduel après adsorption de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains. [Caf]=10mg/l, [CAG]=[CAP] = 1g/l

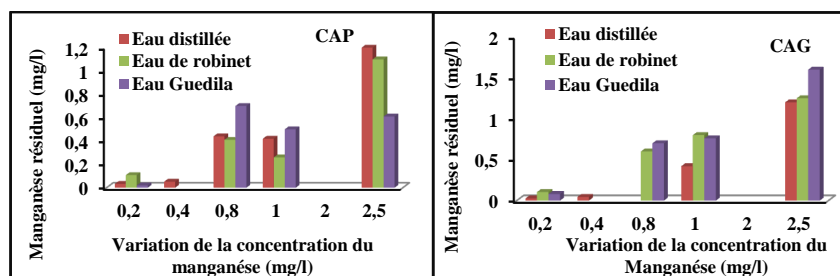


Figure 94: Variation du Manganèse résiduel après adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains. [His]=10mg/l, [CAG]=[CAP] = 1g/l

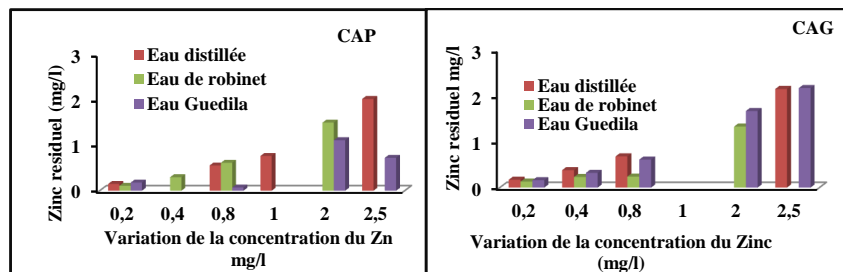


Figure 95: Variation du zinc résiduel après adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains. [His]=10mg/l, [CAG]=[CAP] = 1g/l

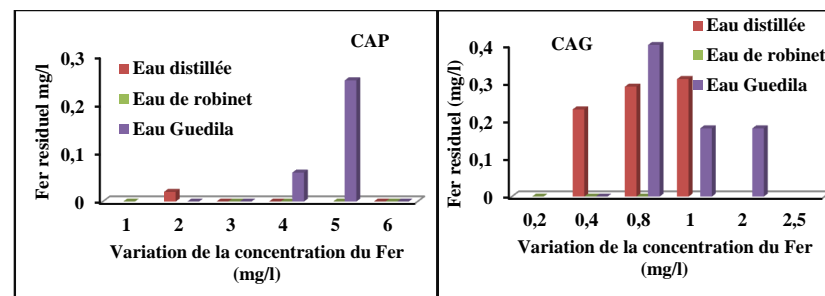


Figure 96: Variation du fer résiduel après adsorption de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains. [His]=10mg/l, [CAG]=[CAP] = 1g/l

Les résultats des concentrations résiduelles obtenus en présence des sels testés conformes aux normes de potabilité et en particulier pour les concentrations en sels métalliques inférieures à 1 mg/l. Indiquant qu'il y'a une élimination notable du fer, du manganèse et du zinc par adsorption en présence de la caféine et de l'histidine jusqu'à une disparition totale et en particulier pour le fer et le manganèse. Signalant que les normes de potabilité algériennes pour le Fer, Mn, Zinc sont respectivement 0,3mg/l, 50µg/l et 5mg/l.

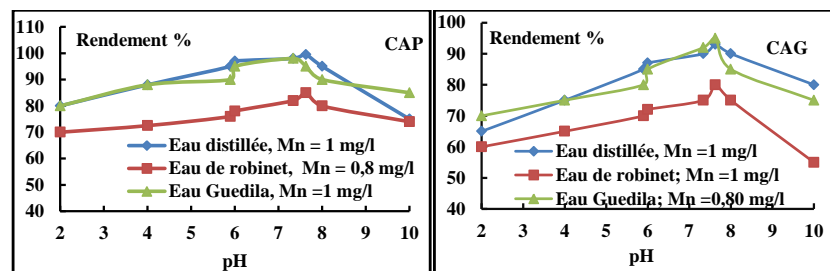
Cette élimination dans les sels métalliques confirme également qu'il y'a un phénomène compétitif d'adsorption sur le matériau adsorbant entre la matière organique azoté et les sels métalliques.

D'une manière générale, la biosorption des métaux est connue comme étant un processus assez complexe et influencé par plusieurs facteurs. Les mécanismes impliqués dans ce processus de biosorption pourraient bien être la complexation, échange d'ions, adsorption-complexation à la surface des pores, co-précipitation avec adsorption et formation de complexes avec les sites de surface du charbon (*Sancha et al., 2000*).

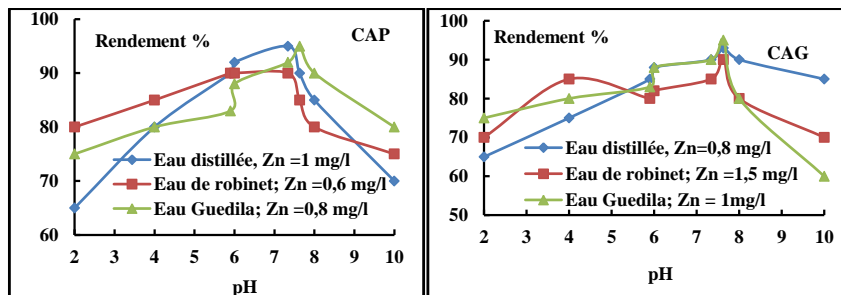
Cependant, nous pourrions dire peut-être que le fer, manganèse et zinc jouent un rôle promoteur au cours de l'élimination de la matière organique (caféine et histidine) et non pas un rôle inhibiteur tels que le cas pour les chlorures et les sulfates (*Yahiaoui, 2015 ; Hamzaoui, 2017*).

#### 4.2.2. Effet du pH de traitement sur l'élimination de l'histidine et la caféine en présence des sels métalliques sur charbon actif

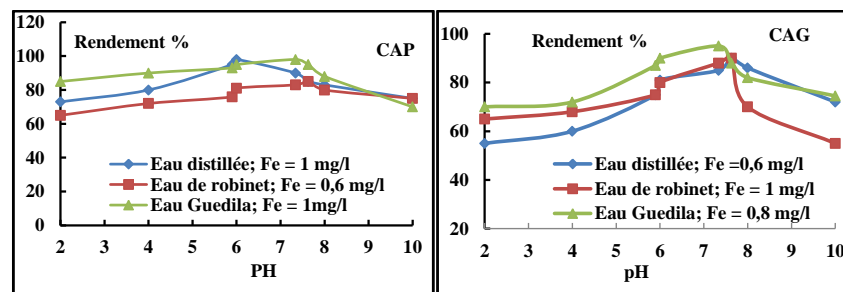
Les essais d'adsorption de la caféine et de l'histidine en présence d'une concentration fixe des différents sels testés (Fer, Mn, Zn) correspondre au rendement optimal ont été réalisés à une dose constante de l'adsorbant égale à 1g/l. Le pH suivi dans l'intervalle allant de 2 à 10 ajusté en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique à 0,10N, son évolution est contrôlée en fonction du temps d'agitation de chaque milieu de dilution. Le temps d'agitation est celui qui a été déterminé au cours des essais d'adsorption de la caféine et de l'histidine est présenté dans le tableau 26. Après agitation et filtration les rendements d'élimination de la caféine et de l'histidine en présence du fer, manganèse et zinc sont présentés sur les courbes des figures 97 à 102.



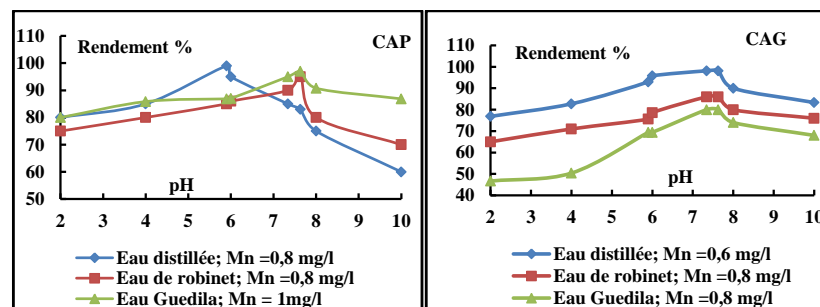
**Figure 97:** Effet de la variation du pH sur l'élimination de l'histidine par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains en présence du manganèse dans différents milieux de dilution [His]=10mg/l, [CAG] [CAP]=1g



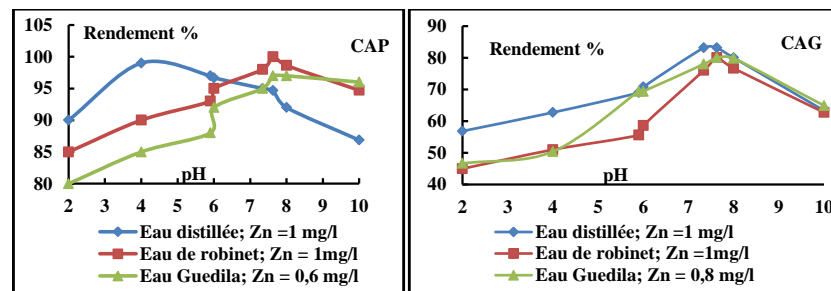
**Figure 98:** Effet de la variation du pH sur l'élimination de l'histidine par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains en présence du zinc dans différents milieux de dilution [His]=10mg/l, [CAG] [CAP]=1g



**Figure 99:** Effet de la variation du pH sur l'élimination de l'histidine par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains en présence du fer dans différents milieux de dilution [His]=10mg/l, [CAG] [CAP]=1g

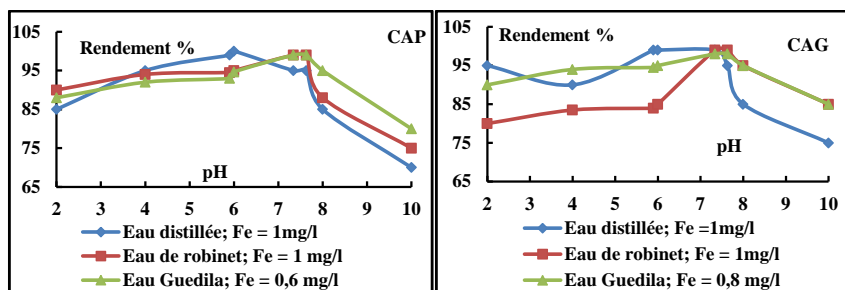


**Figure 100:** Effet de la variation du pH sur l'élimination de la caféine par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains en présence du manganèse dans différents milieux de dilution [Caf]=10mg/l, [CAG] [CAP]=1g



**Figure 101:** Effet de la variation du pH sur l'élimination de la caféine par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains en présence du Zinc dans différents milieux de dilution [Caf]=10mg/l, [CAG] [CAP]=1g





**Figure 102:** Effet de la variation du pH sur l'élimination de la caféine par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains en présence du fer dans différents milieux de dilution [Caf]=10mg/l, [CAG] [CAP]=1g

Les résultats présentés sur les courbes des figures 97 à 102 enregistrent l'influence du pH sur l'adsorption des deux composés organiques azotés, l'histidine et la caféine en présence du fer, manganèse et zinc sur charbon actif en poudre et en grains. Nous pouvons constater globalement que les meilleurs rendements d'élimination sont obtenus dans l'intervalle allant de pH 2 à 7,6 aussi bien pour l'histidine que pour la caféine dans les différents milieux de dilution pour les deux charbons actifs testés. Puis une diminution est apparue à partir du pH égal à 8. Cette diminution peut être due soit :

- À la réduction de la quantité de charges négatives à la surface du charbon actif.
- Au-delà du pH égal à 7,6, le fer, le manganèse et le zinc se précipitent rapidement sous forme d'hydroxyde de sel (David, 2009).
- Le titre d'alcalinité complet (TAC) de l'eau de robinet (17 °F) et l'eau de Guedila (16 °F) est plus au moins appréciable, l'ion  $Fe^{2+}$  et l'ion  $Mn^{2+}$  au pH basique peuvent se présenter essentiellement sous forme de bicarbonate de fer et du carbonate de manganèse ( $MnCO_3$ ). Ce qui permet peut-être de migrer dans les pores du matériau adsorbant et bloque le processus d'adsorption

L'ensemble de ces paramètres induisent une diminution dans l'amélioration de l'élimination de la caféine et de l'histidine.

Il est important de signaler, qu'au regard de nos résultats et en particulier dans la gamme du pH varie de 2 à 7,6 les rendements d'élimination de l'histidine et la caféine dans les différents milieux de dilution varie suivant le sel testé. Par ailleurs, l'élimination en présence du

manganèse, du fer et du zinc est importante. Ceci pourrait être expliqué par le fait que, l'oxydation du manganèse, du fer et du zinc par l'oxygène de l'air provoquer par l'agitation est possible car, la réaction est très lente de ces trois sels pour ce précipité (David, 2009). Donc leurs présences dans le milieu réactionnels améliorent l'adsorption.

L'ensemble de nos résultats pourraient être confirmés d'une part, par les travaux Godfrin et Van Blade (1990) qui ont bien marqué que, l'augmentation de l'adsorption avec le pH (varie de 4 à 7) s'explique par l'accroissement du nombre de sites d'adsorption dépendant du pH (groupements carboxyles de la matière organique, groupements hydroxyles des oxydes et des minéraux argileux) de même que, par la diminution de la compétition des ions  $H^+$  et l'adsorption préférentielle des espèces hydrolysées ( $CuOH^+$ ,  $ZnOH^+$ ). D'autre part, il a été aussi observé par Li et al., (2002), que la présence d'ion cationique augmente l'élimination de la matière organique et le calcium étant le plus efficace. Ainsi, la capacité de l'adsorption diminue aussi en fonction de la précipitation des ions calcium pour des valeurs élevées du pH. Dans cet état d'esprit, les travaux de Missaoui (2018), sur l'élimination des substances humiques en présence des métaux lourds à savoir le plomb, cuivre et zinc, il y'a une très bonne élimination des substances humiques dans la gamme du pH allant de 2 à 7 puis une diminution est établie à des pH variant entre 7 et 12.

Cependant, nos résultats prouvent une autre fois que le pH est un facteur significatif dans le processus d'adsorption du fait qu'il produit des changements électrostatiques dans les solutions

#### 4.2.3. Effet de la variation du charbon actif sur le rendement d'élimination de l'histidine et la caféine en présence des sels métalliques

Sans ajustement du pH, les essais d'adsorption de la caféine et de l'histidine en présence d'une concentration fixe des différents sels testés (Fe, Mn, Zn) ont été réalisés à des doses variables du charbon actif en poudre et en grains de 0,4 à 1,5 g/l. Après agitation dans le temps est déterminé préalablement par l'étude de la cinétique d'adsorption de la caféine et de l'histidine sur charbon actif et il est indiqué dans les titres des figures présentant nos résultats (figures 103 à 108).

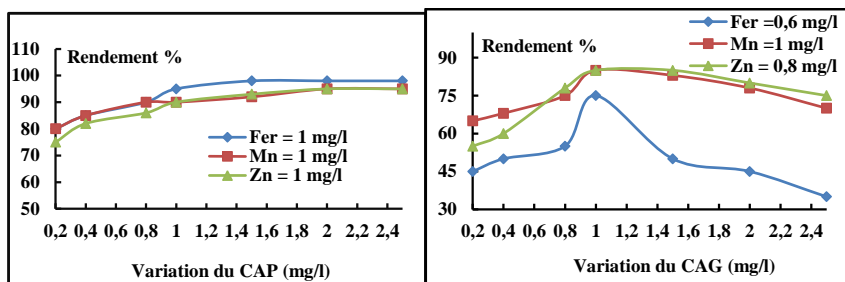


Figure 103: Effet de la variation du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination de l'histidine en présence des sels métalliques en eau distillée, [His]=10mg/l, Temps d'agitation = 120 min

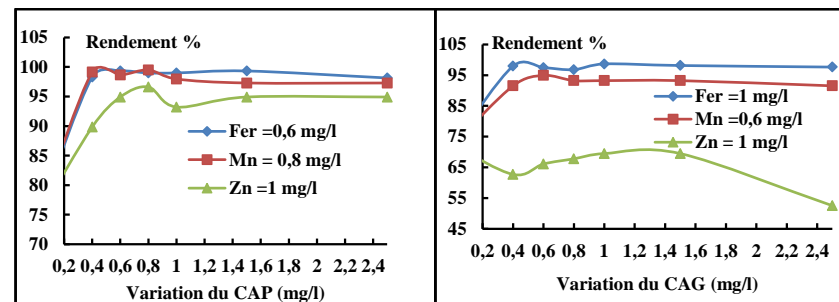


Figure 106: Effet de la variation du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination de la caféine en présence des sels métalliques en eau distillée, [Caf]=10mg/l, Temps d'agitation = 240 min

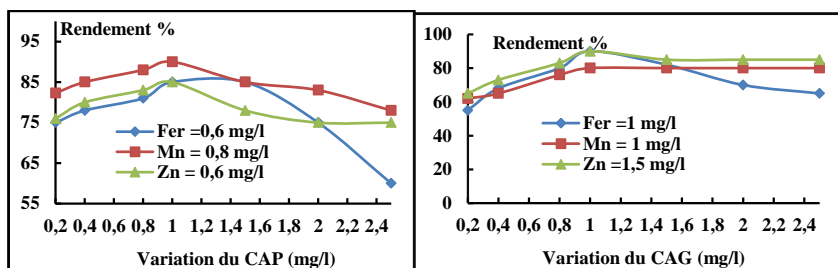


Figure 104: Effet de la variation du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination de l'histidine en présence des sels métalliques en eau de robinet, [His]=10mg/l, Temps d'agitation = 240 min

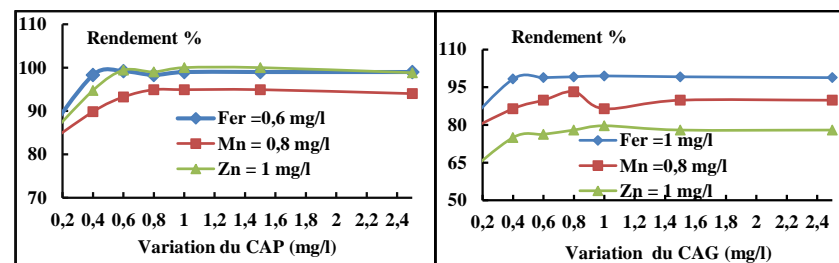


Figure 107: Effet de la variation du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination de la caféine en présence des sels métalliques en eau de robinet, [Caf]=10mg/l, Temps d'agitation = 240 min

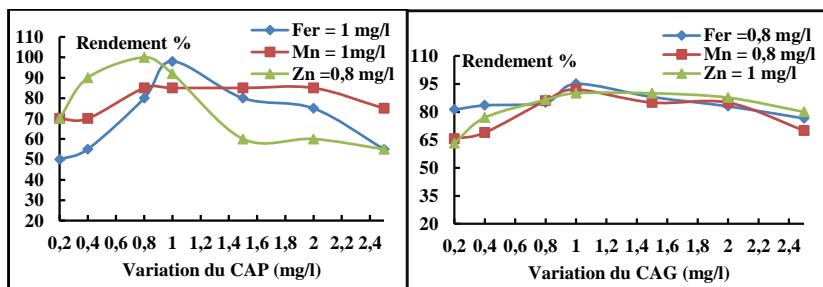


Figure 105: Effet de la variation du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination de l'histidine en présence des sels métalliques en eau de Guedila, [His]=10mg/l, Temps d'agitation = 240 min

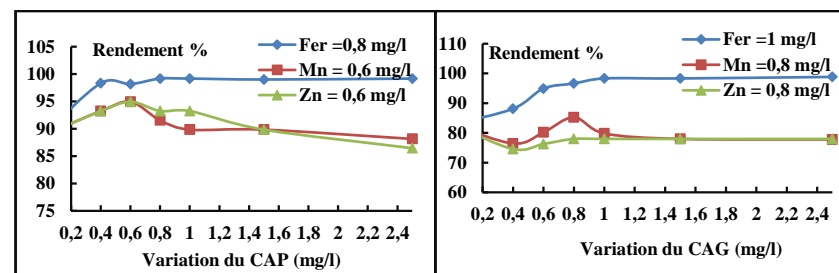


Figure 108: Effet de la variation du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination de la caféine en présence des sels métalliques en eau de Guedila, [Caf]=10mg/l, Temps d'agitation = 180 min

Les résultats que nous avons obtenus montrent que, c'est le même phénomène qui apparaît aussi bien pour l'histidine que pour la caféine au cours de notre présent travail, sur l'influence de la variation de la masse du charbon actif sur l'adsorption de l'histidine et la caféine dans les différents milieux de dilution

Premièrement une augmentation du rendement d'élimination que ce soit pour l'histidine ou la caféine en présence du Fer, Manganèse et Zinc avec l'augmentation de la concentration du charbon actif en poudre et en grain dans l'intervalle de 0,4 à 1g. Cette augmentation est remarquable et varie entre 75 à 99%. Ceci peut être justifié par la masse élevée du charbon actif qui augmente effectivement la surface adsorbante ainsi que le nombre des sites d'adsorption, d'où l'apparition d'une capacité de rétention importante.

La deuxième tranche de la courbe représente une stabilité et/ou une diminution du rendement d'élimination de l'histidine et la caféine avec l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans les différents milieux de dilution cela est justifié par la saturation de la capacité de rétention de l'adsorbant. Notant que malgré la saturation d'adsorption du charbon actif que ce soit en poudre ou en grains, en présence des sels métalliques (Fer, Manganèse et Zinc) le rendement d'élimination de l'histidine et la caféine restent importants et dépassent les 60% pour le charbon actif en poudre et les 30% pour le charbon actif en grains.

Par ailleurs, dans cette zone (1 à 2,5 g/l), on aurait pu s'attendre que 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.

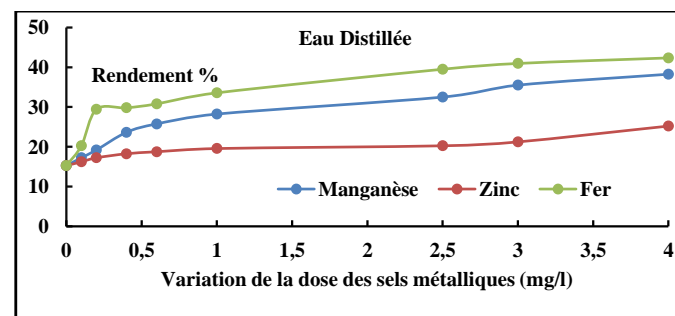
Il est important de signaler que c'est le même phénomène qui a été observé par certains récents travaux qui ont été réalisés par (Yahiaoui, 2015 ; Hamzaoui, 2017 et Missaoui, 2018) au cours de l'élimination de la matière organique de type humique (substances humiques) ou non humique (tyrosine, cytosine, guanine, ..., etc), en présence ou bien en absence d'un co-adsorbant organique et/ou métallique. De même pour l'adsorption des eaux de surface caractérisées par une matrice assez complexe de composés organiques et minéraux. Mais, ils n'ont pas abouti à des pourcentages d'élimination tels que nos résultats. De ce fait, nous pouvons peut-être suggérer que les sels métalliques testés à savoir le fer, le manganèse et le zinc joueront un effet promoteur vis-à-vis des bases azotées que nous avons testées.

Dans ce contexte, nous pouvons dire peut-être que, les différentes formes chimiques sous lesquelles peuvent être retrouvés les métaux dépendent plus globalement de la physico-chimie du milieu environnemental. Par exemple, les ions métalliques libres peuvent précipiter en cas de changement de conditions redox. Au contraire, à mesure qu'un cours d'eau grandit, la concentration en carbone organique dissous augmente, ce qui permet la formation de complexes stables entre les métaux et les espèces organiques présentes dans les rejets liquides. Les propriétés d'un métal sont donc conditionnées par sa charge et son électronégativité qui influent sur son association et sa réactivité avec les éléments en contact (Achelh, 2012).

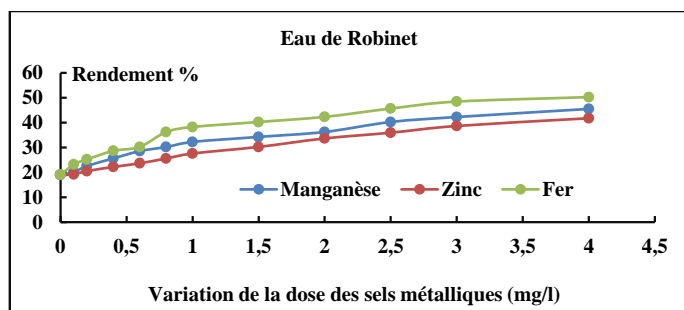
#### 4.3 Effet des sels métalliques sur l'élimination de la caféine et de l'histidine par coagulation-floculation

##### 4.3.1. Effet de la variation des sels métalliques (fer, manganèse et zinc) sur l'élimination de la caféine par coagulation floculation dans différents milieux de dilution

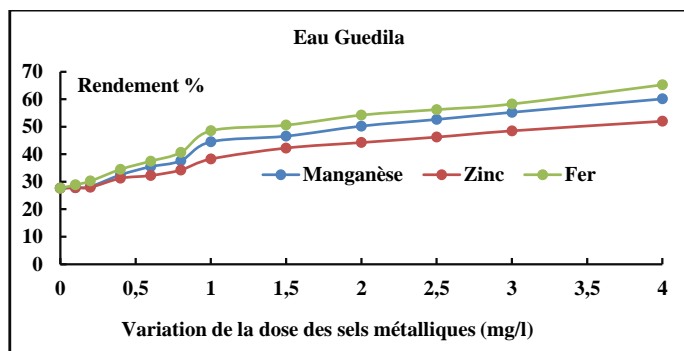
Sans ajustement du pH et pour une dose constante de coagulant correspondante à la dose optimale déterminée au préalable lors de la coagulation-floculation, on a pu réaliser des essais de jar-test sur différents échantillons d'eau de dilution dopées par 10 mg/l de caféine ou d'histidine et dans lesquels nous avons ajouté des quantités croissantes de sel ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) allant de 0,1 à 4 mg/l, tout en gardant un bécher sans ajout de sel comme essai témoin. Les doses de sulfate d'aluminium utilisées sont de 40 mg/l, 6 mg/l, 8 mg/l, pour la caféine et de 2 mg/l, 8 mg/l, 6 mg/l, pour l'histidine respectivement en eau distillée, eau de robinet et eau de Guedila. Les figures 109 à 114 permettent de visualiser l'effet de ces sels sur l'élimination de la caféine ou de l'histidine par coagulation floculation au sulfate d'aluminium.



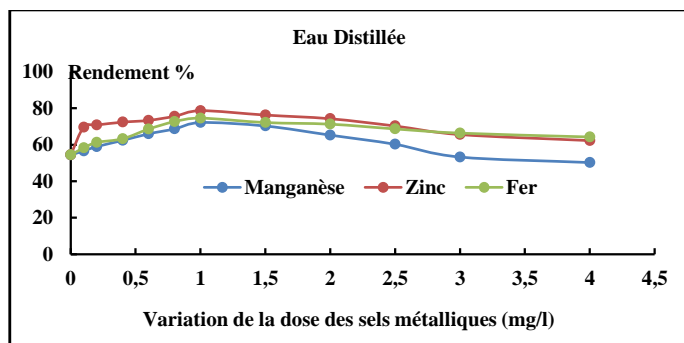
**Figure109 :** Effet de la variation des sels métalliques ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) sur l'élimination de la caféine dans l'eau distillé ([Caf]=10mg/l, dose optimale du coagulant=40mg/l).



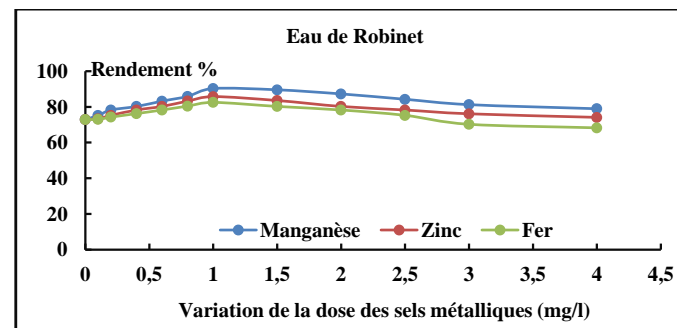
**Figure110:** Effet de la variation des sels métalliques ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) sur l'élimination de la caféine dans l'eau de robinet ([Caf]=10mg/l, dose optimale du coagulant = 6 mg/l).



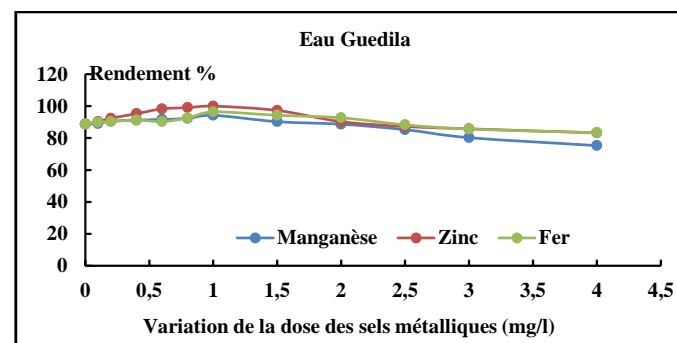
**Figure111:** Effet de la variation des sels métalliques ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) sur l'élimination de la caféine dans l'eau de Guedila ([Caf]=10mg/l, dose optimale du coagulant = 8 mg/l).



**Figure112:** Effet de la variation des sels métalliques ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) sur l'élimination de l'histidine dans l'eau distillée ([His]=10mg/l, dose optimale du coagulant = 2 mg/l).



**Figure113:** Effet de la variation des sels métalliques ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) sur l'élimination de l'histidine dans l'eau de robinet ([His]=10mg/l, dose optimale du coagulant = 8 mg/l).



**Figure114:** Effet de la variation des sels métalliques ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) sur l'élimination de l'histidine dans l'eau de Guedila ([His]=10mg/l, dose optimale du coagulant = 6 mg/l).

A travers les résultats obtenus (figures 109 à 114) nous pouvons observer que la coagulation floculation de la caféine et de l'histidine réalisée par le sulfate d'aluminium en eau distillé ainsi qu'en eaux minéralisés enrichies par des teneurs variables en sels métalliques améliorent l'élimination de la caféine et de l'histidine. Nos résultats ont abouti globalement à une augmentation plus au moins importante des rendements d'élimination de la caféine avec l'augmentation des concentrations en sels métalliques. Tandis que, pour l'histidine il y'a une augmentation dans les rendements jusqu'à un optimum puis une diminution est apparue.

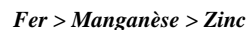
L'augmentation des rendements de la caféine est expliquée par sa structure qui induit une réactivité importante vis-à-vis du coagulant du fait de la présence de deux groupements C=O ainsi que les doubles liaisons délocalisées ou certains sites également réactifs en présence des sels métalliques testés (fer, manganèse et aluminium). Ces métaux pourraient être soit à l'état libre soit complexés à la caféine.

La réactivité de la caféine vis-à-vis du coagulant pourrait donc être dépendante non seulement de sa structure chimique, mais aussi à des interactions des sels métalliques avec les groupements fonctionnels de ce composé, plus précisément le sulfate ferrique qui réagit comme coagulant en augmentant le rendement d'élimination de ce composé testé, cela est confirmé par (Lefebvre et Legube, 1990) sur l'élimination de la matière organique à pH acide 4,5.

Les rendements d'élimination de la caféine dans les différents milieux minéralisés sont appréciables, mais ils ne dépassent pas les 70%.

Pour l'histidine l'augmentation dont les rendements s'expliquent par la structure hétérocyclique de l'histidine qui induit une réactivité importante vis-à-vis du coagulant du fait de la présence de groupements carboxylique COOH, et le groupement amine NH<sub>3</sub> ainsi que les doubles liaisons délocalisées ou certains sites également réactifs en présence des sels métalliques testés (fer, manganèse et Zn). Cette augmentation dans les rendements est apparue jusqu'à 1mg/l du métal, puis une diminution est apparue. Indiquant une déstabilisation du phénomène par suite de l'augmentation des doses des sels.

Pour l'ensemble de nos résultats on observe que le fer est prédominant dans le phénomène de la coagulation-floculation aussi bien pour la caféine que pour l'histidine dans les différents milieux de dilutions testés. De ce fait, le pourcentage d'élimination est globalement comme suit :



Cet ordre indique que le fer présente une grande affinité vis-à-vis du coagulant au cours de l'élimination de la matière organique. Par contre, le zinc a montré une indépendance vis-à-vis de la matière organique azotée testée. Notre résultat peut être lié aux résultats des travaux de certains chercheurs (Cavallaro et McBride, 1984) ont enregistré que le zinc ne se complexe

pas avec la matière organique et que le principal mode de rétention du zinc est l'échange ionique.

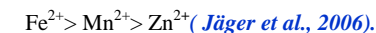
Par ailleurs, nos résultats peuvent être confirmés par les travaux de Le Goff et Bonnomet (2004) qui ont bien montré que les métaux peuvent être complexés par la matière organique et plus particulièrement par les sites carboxyliques (groupements contribuant à la majorité des sites de complexation), azotés et sulfurés qui s'y trouvent. La capacité totale de fixation des ions métalliques par la matière organique dans les eaux a été estimée entre 200 et 600 µmol.g<sup>-1</sup>. Ils ont conclu qu'une diminution de la toxicité des métaux a souvent été associée à la présence de matières organiques. En effet, ces ligands organiques réduisent les concentrations en ions métalliques libres (espèce majoritairement responsable de la toxicité des métaux) dans l'environnement aquatique.

Les travaux réalisés Sugiyama, et al., (2003) montrent que les métaux peuvent précipiter dans l'eau ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous formes d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates. Cela peut être expliqué par les ions métalliques qui peuvent se complexer par association avec les ligands organiques présents dans les eaux et/ou à la surface des phases solides naturelles, organiques ou inorganiques. Ces ligands peuvent être des amines (-NH<sub>2</sub>), carbonyles (C=O), des alcools (ROH) et des carboxyles (R-COOH) (Ringbom, 1967, Achelhi, 2012).

Cependant, les travaux de recherche de Jäger, et al., (2006) ont permis de mettre en évidence l'affinité des espèces organiques pour complexer les ions métalliques. A titre d'exemple, les ions Fe<sup>2+</sup> réagissent avec les acides carboxyliques selon l'équation de la réaction suivante :



La stabilité des complexes formés diffère selon les cations dans l'ordre suivant :



Le suivi des pH finaux de nos essais et qui apparaissent sur les figures 115 à 120 accuse un accroissement progressif au fur et à mesure que de la dose de sels augmente. Ce qui est prévisible du fait des réactions d'hydrolyse du sulfate d'aluminium. Sur les mêmes courbes des figures 115 à 120, le suivi de l'alcalinité est paru constante quel que soit la variation du

sel testé aussi bien pour la caféine que pour l'histidine. On peut remarquer que la variation des différents sels n'influe pas sur l'alcalinité alors une influence apparaît légèrement sur la variation du pH, cela revient à la présence des cations en sels testés  $Fe^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ .

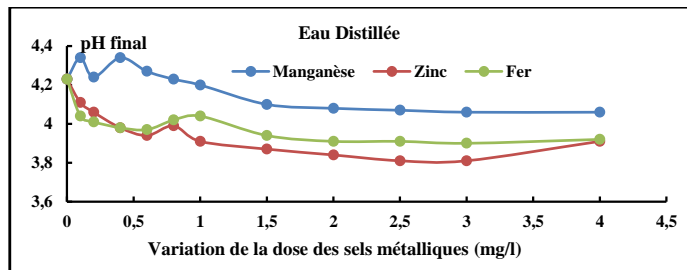


Figure 115: Effet de la variation des sels métalliques sur le pH, en présence de la caféine dans l'eau distillée

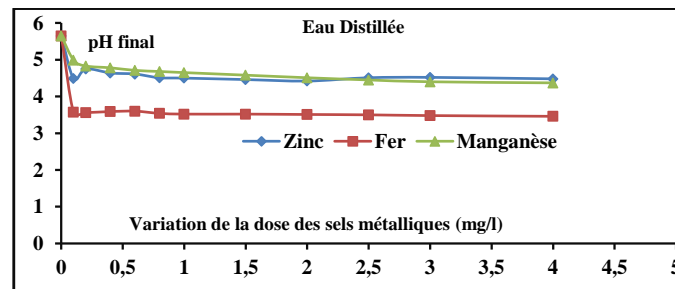


Figure 118 : Effet de la variation des sels métalliques sur le pH final en présence de l'histidine dans l'eau distillée

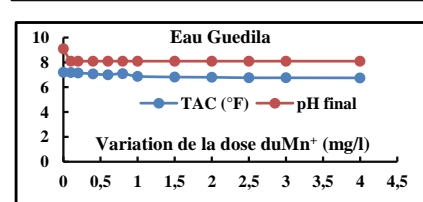
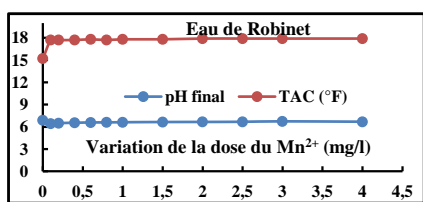
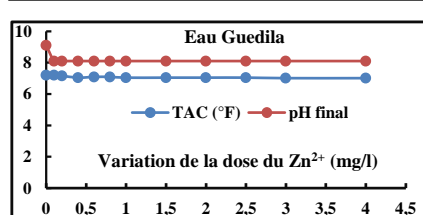
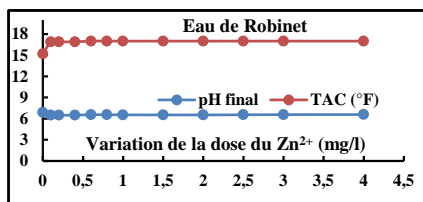
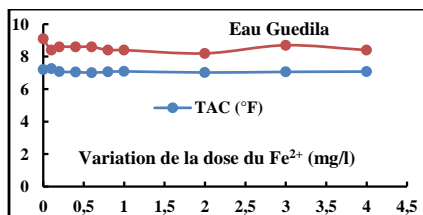
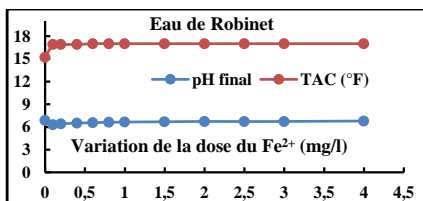


Figure 116: Effet de la variation des sels métalliques sur le pH, TAC en présence de la caféine dans l'eau de robinet

Figure 117 : Effet de la variation des sels métalliques sur le pH, TAC en présence de la caféine dans l'eau de Guedila

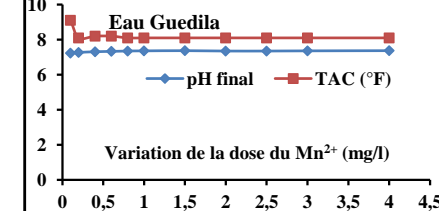
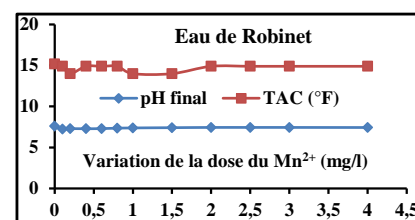
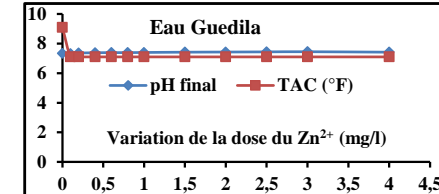
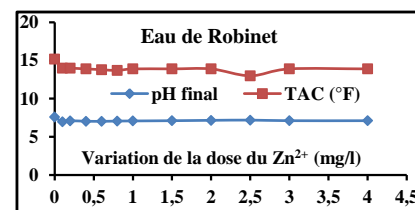
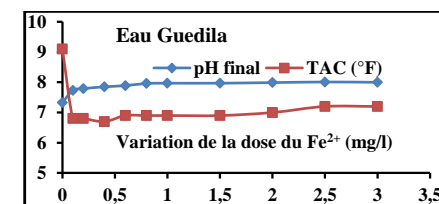
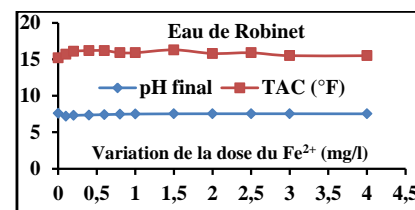
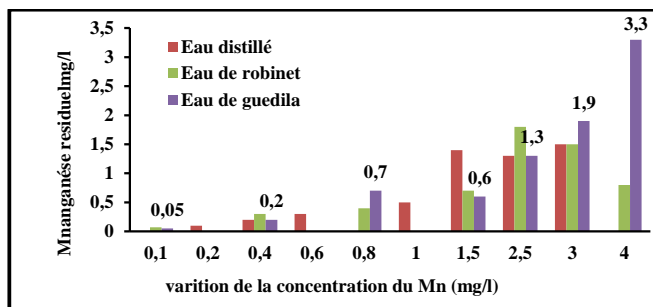


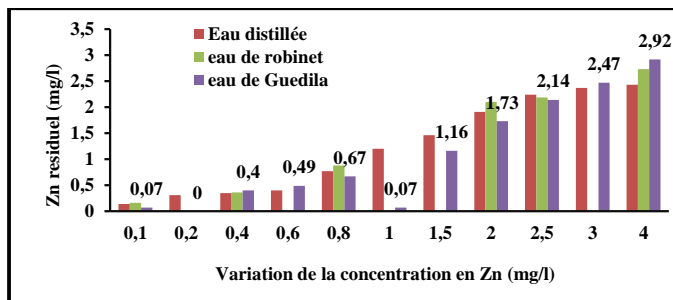
Figure 119 : Effet de la variation des sels métalliques sur le pH, TAC en présence de l'histidine dans l'eau de robinet

Figure 120 : Effet de la variation des sels métalliques sur le pH, TAC en présence de l'histidine dans l'eau de Guedila

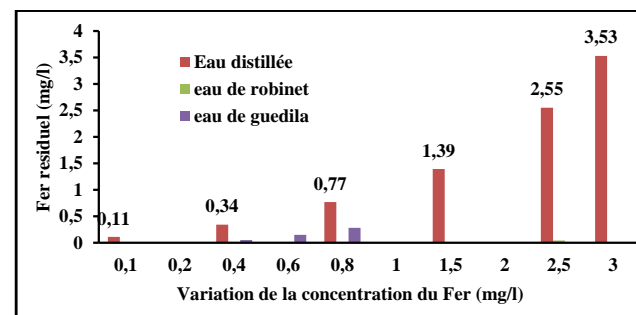
En ce qui concerne les concentrations résiduelles en solution, l'augmentation des sels métalliques induit une diminution notable de leurs concentrations jusqu'à disparition totale en particulier, le fer aussi bien pour la caféine que pour l'histidine et dans les différents milieux de dilution testés. Les histogrammes des figures 121 à 126 présentent les concentrations résiduelles des sels testés aussi bien pour la caféine que pour l'histidine dans les différents milieux de dilution testés.



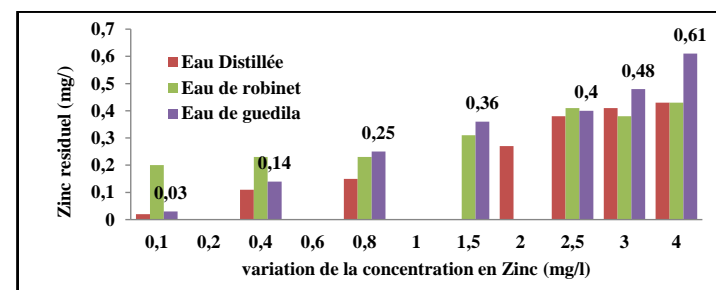
**Figure 121:** Concentration des teneurs résiduels du Manganèse dans les différents milieux de dilution en présence de la caféine après coagulation-floculation [Caf]=10mg/l, les doses du coagulant sont respectivement 40mg/l, 6mg/l, 8mg/l eau distillé, eau de robinet, eau de Guedila.



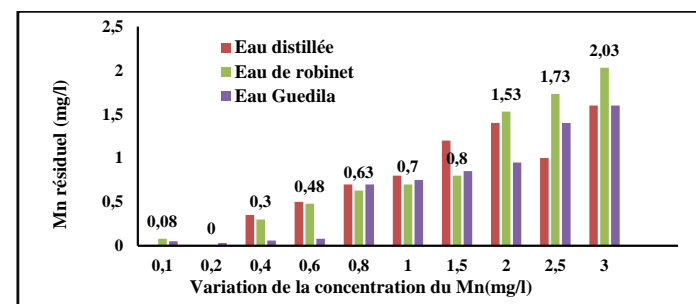
**Figure 122:** Concentration des teneurs résiduels du Zinc dans les différents milieux de dilution en présence de la caféine après coagulation-floculation [Caf]=10mg/l, les doses du coagulant sont respectivement 40mg/l, 6mg/l, 8mg/l eau distillé, eau de robinet, eau de Guedila.



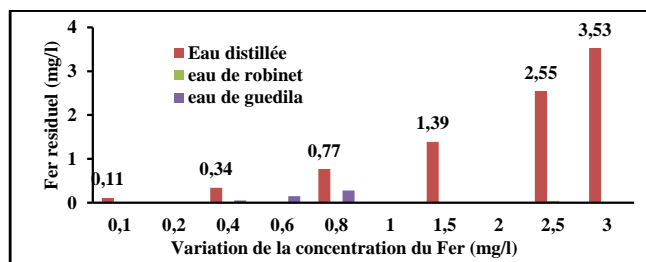
**Figure 123:** Concentration des teneurs résiduels du Fer dans les différents milieux de dilution en présence de la caféine après coagulation-floculation [Caf]=10mg/l, les doses du coagulant sont respectivement 40mg/l, 6mg/l, 8mg/l eau distillé, eau de robinet, eau de Guedila.



**Figure 124:** Concentration des teneurs résiduels du Zinc dans les différents milieux de dilution en présence de l'histidine après coagulation-floculation [His]=10mg/l, les doses du coagulant sont respectivement 2mg/l, 8 mg/l, 6mg/l eau distillé, eau de robinet, eau de Guedila.



**Figure 125:** Influence de la coagulation floculation de l'histidine sur les teneurs résiduels du Mn dans les différents milieux de dilution en présence de l'histidine après coagulation-floculation [His]=10mg/l, les doses du coagulant sont respectivement 2mg/l, 8 mg/l, 6mg/l eau distillé, eau de robinet et eau Guedila.



**Figure 126:** Influence de la coagulation floculation de l'histidine sur les teneurs résiduels du Fer dans les différents milieux de dilution en présence de l'histidine après coagulation-floculation [His]=10mg/l, les doses du coagulant sont respectivement 2mg/l, 8mg/l, 6mg/l eau distillé, eau de robinet et eau de Guedila

D'après les résultats que nous avons présentés sur les histogrammes, on remarque d'une part que, la concentration résiduelle des sels métalliques testés Fer, Manganèse et Zinc, dans les différents milieux de dilution diminue pendant la coagulation-floculation. Etant donné que le coagulant comporte des molécules chargées négativement, cela leur donne la possibilité de réagir comme ligands et de se complexer avec les métaux qui sont déjà présents dans l'eau à traiter (Christian et al., 2000). D'autre part, le résiduel des sels métalliques testés suit l'ordre suivant :

- ❖ Pour la caféine dans l'intervalle allant de 0,10 à 3 mg/l des sels métalliques :

*Résiduel du Zinc > résiduel de Fer > résiduel du Manganèse*

- ❖ Pour l'histidine est toujours dans l'intervalle allant de 0,10 à 3 mg/l des sels métalliques testés on aurait pu s'attendre à ce qu'avoir le même ordre de grandeur dans les concentrations résiduelles du fer, de manganèse et zinc, que celui de la caféine, mais nos résultats aboutissent à une inversion dans l'ordre et qui est le suivant :

*Résiduel de Fer > résiduel du Manganèse > Résiduel du Zinc*

Les concentrations résiduelles du zinc testées aussi bien pour la caféine que pour l'histidine et quel que soit le milieu de dilution testé sont conformes aux normes Algérienne de potabilité (JORA, 2011) et sont toutes inférieures à 5 mg/l. Par contre

pour le fer et le manganèse nous avons de concentrations qui sont inférieures aux normes, parfois le résiduel est nul et en particulier pour les faibles concentrations en fer et manganèse. Puis, elles subissent une augmentation qui dépasse les normes indiquées (pour les fortes gammes de concentration). Signalant que les normes de potabilité algériennes sont 0,30 mg/l, 50 µg/l, respectivement pour le fer et le manganèse.

La diminution de la concentration résiduelle des sels testés dans la coagulation de l'histidine n'est pas régulière pour les différents sels Fer, Manganèse et Zinc malgré que la quantité initiale soit la même pour les trois éléments, cela revient à la facilité de complexation du fer ou du Mn avec l'histidine. Elle est aussi liée à la différence de la taille du cation métallique qui est un critère majeur dans la complexation où plus un métal est grand et plus il a tendance à se coordonner avec des molécules neutres ou anioniques (Zongo et al., 2009; Nadjet al., 1998) ce qui favorise son élimination.

En fin, il est intéressant de noter que l'élimination de la caféine et de l'histidine en présence des sels métalliques sur charbon actif est très importante en comparaison avec les résultats que nous avons obtenus par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

#### 4.2.3 Effet de la variation du charbon actif en poudre sur l'élimination de la caféine ou de l'histidine par coagulation floculation en présence des sels métalliques dans les différents milieux de dilution

À travers la combinaison le réactif adsorbant, le charbon actif et le coagulant sulfate d'aluminium. Les essais de floculation-adsorption sont réalisés sur un flocculateur de laboratoire, les conditions d'agitation adoptées sont les mêmes que pour les essais de floculation par le sulfate d'aluminium seul.

On se basant sur les doses optimales d'atteints d'une part, des sels métalliques testés 1 mg/l et 4 mg/l, respectivement pour l'histidine et la caféine dans les différents milieux de dilution. D'autre part, de la coagulation-floculation, des quantités croissantes en CAP varient de 2mg à 500 mg/l sont combinées avec ces doses. Les teneurs en CAP sont introduites pendant l'agitation rapide sans ajustement du pH. Les résultats obtenus sont présentés sur les courbes des figures 127 à 132.



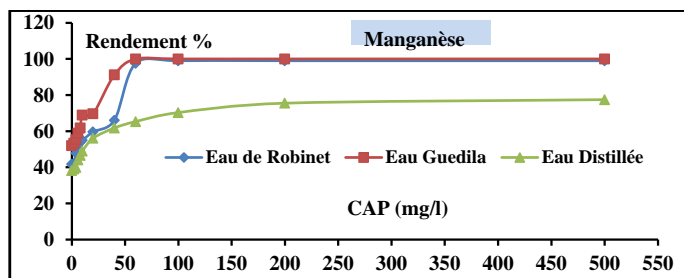


Figure 127: Effet de la variation CAP sur l'élimination de la caféine par coagulation floculation en présence du manganèse dans les différents milieux de dilution

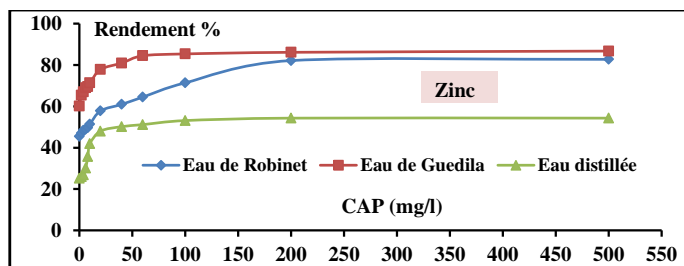


Figure 128: Effet de la variation CAP sur l'élimination de la caféine par coagulation floculation en présence du zinc dans les différents milieux de dilution

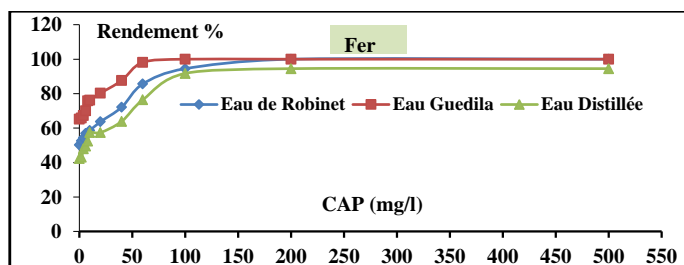


Figure 129: Effet de la variation CAP sur l'élimination de la caféine par coagulation floculation en présence du fer dans les différents milieux de dilution

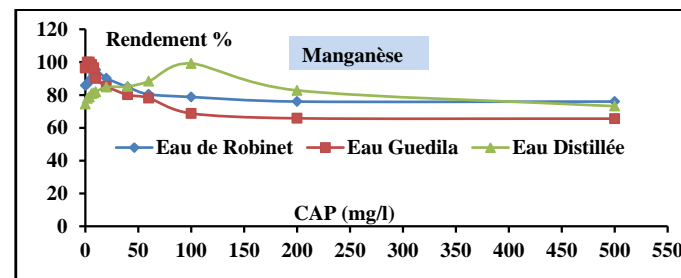


Figure 130: Effet de la variation CAP sur l'élimination de l'histidine par coagulation floculation en présence du manganèse dans les différents milieux de dilution

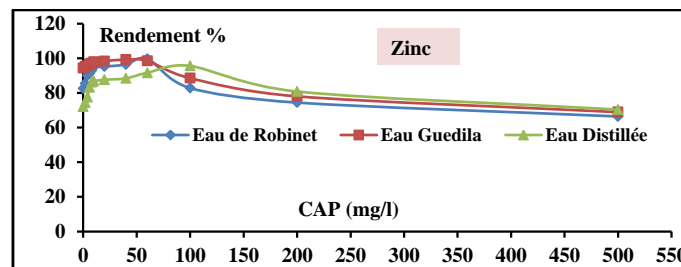


Figure 131: Effet de la variation CAP sur l'élimination de l'histidine par coagulation floculation en présence du zinc dans les différents milieux de dilution

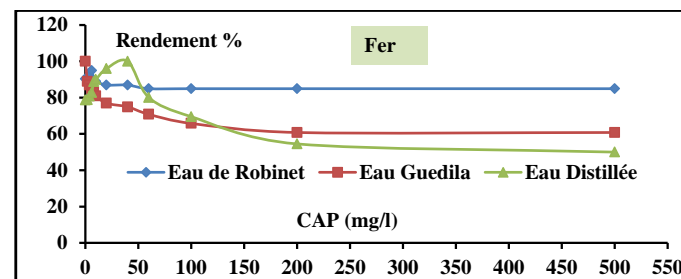


Figure 132: Effet de la variation CAP sur l'élimination de l'histidine par coagulation floculation en présence du fer dans les différents milieux de dilution

En examinant les courbes des figures 127 à 132 nous remarquons que les rendements d'abattement de la caféine ou de l'histidine présentent deux phénomènes distincts :

- Pour la caféine, il y'a une augmentation avec l'accroissement des teneurs en CAP ajoutées en présence du fer que le Mn, Zinc, dans les différents milieux de dilution testés. Cette augmentation est apparue quasiment égale en présence du zinc et en particulier pour les concentrations du CAP allant de 60 à 500 mg/l. Par contre, pour le manganèse et le fer et dans la même gamme de concentration en CAP on a une élimination totale de la caféine les rendements atteignent les 100%.

Dans ce contexte, nous pourrions dire peut-être que, l'utilisation du charbon actif combiné à ce coagulant et par le biais des sels métalliques améliore le rendement d'élimination, cette amélioration peut être justifiée par un phénomène d'adsorption supplémentaire sur les sites du charbon actif en plus de l'adsorption sur les floes d'hydroxyde d'aluminium.

- Pour l'histidine, il y'a toujours une augmentation pour les faibles concentrations en CAP jusqu'à un rendement optimal plus au moins égal à 100% puis une diminution dans les rendements est apparue. Cette diminution varie de 9,96% à 50% (pourcentage déterminé entre le rendement optimal et minimal). Parallèlement au procédé d'adsorption, ceci pourrait être dû soit à un effet inhibiteur corrélable à une interaction de nature compétitive directe entre Histidine/sels métalliques au niveau des sites de l'adsorbant. Ou bien à un Blocage physique qui empêche le composé cible de s'adsorber sur des sites situés en profondeur de la structure.
- Il est important de signaler qu'au cours de ces essais les milieux réactionnels sont devenus plus au moins troubles et en particuliers pour les fortes concentrations en charbon actif.

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 micropolluants organiques ou bien micropolluants inorganiques (Ayele et al, 1990 ; Blacke et al, 2002).

Nos résultats indiquent aussi, qu'après les rendements optimaux obtenus les concentrations résiduelles en caféine et en histidine testés dans les différents milieux de dilution diminuent d'une manière appréciable et pourraient même être nulle et/ou négligeable pendant l'utilisation du charbon en poudre comme adjuvant de la coagulation-floculation. Etant donné que le coagulant comporte des molécules chargées négativement, cela leur donne la possibilité de réagir comme des ligands et de se complexer avec le fer, manganèse et zinc qui sont déjà présents dans l'eau à traiter (Christian et al., 2000 ; Ikhdari 2011). Ces sels sont déjà complexés avec les particules colloïdales la déstabilisation de celles-ci par effet de coagulant et de floculant implique leur intégration dans les floes formés (Heidman et Calmano, 2008 ; Zongo, 2009).

Cela est confirmé par diverses études (Hassan et al., 1992 ; Weber et al, 1983) qui ont montré que le phénomène d'adsorption de la matière organique naturelle sur le charbon actif augmente avec l'accroissement de la force ionique notamment en présence des cations bivalents particulièrement  $Ca^{2+}$ . C'est ainsi que (Seghairi, 2007 ; Rezeg, 2010; Hecini, 2016) en étudiant l'adsorption de molécules organiques phénoliques sur différents adsorbants, ont trouvé que l'ajout des ions de calcium et magnésium sous forme de  $(CaCl_2, 2H_2O)$  et  $(MgCl_2, 6H_2O)$  améliore la rétention du phénol par le CAP. Cette amélioration est expliquée par le rôle de pontage de ces cations entre l'adsorbant et le charbon actif.

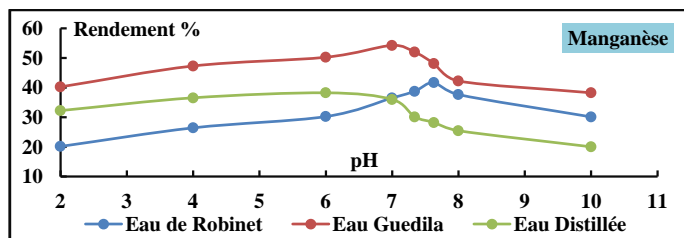
Les travaux réalisés par (Hecini, 2016) montrent que plus le potentiel est positif (ajout de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ou  $Na^+$ ,  $K^+$ ), plus il y'a élimination des composés organiques aromatiques simples. Par contre, l'addition des anions tels que les sulfates ou les phosphates se traduit par une baisse importante du potentiel zêta. Une compétition entre ces ions négatifs et les formes dissociées des composés organiques semble intervenir lors de l'agitation.

L'impact de la combinaison coagulation -adsorption peut être influencé par un paramètre important à savoir « la vitesse d'agitation » (Hunter et Robert, 2002), où un gradient de vitesse élevé peut produire le cisaillement des floes et risque de les détruire, et par suite on aura une augmentation à nouveau de la turbidité.

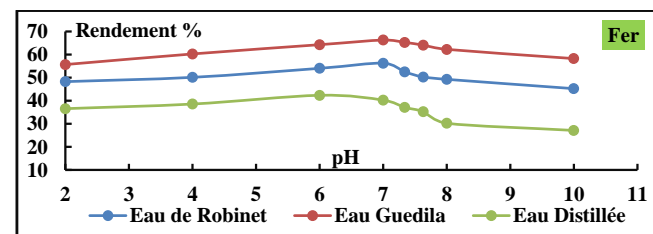
#### 4.2.4 Effet de la variation du pH sur l'élimination de la caféine ou de l'histidine par coagulation floculation en présence des sels métalliques dans les différents milieux de dilution

L'étude de ce paramètre s'avère importante du fait qu'il conditionne d'une part la dissociation des groupements fonctionnels existant dans la caféine et de l'histidine et d'autre part la spéciation du coagulant (formes solubles ou insolubles, chargées ou neutres)

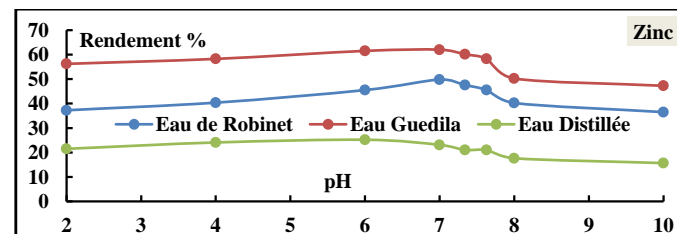
Rappelant que, l'ajustement du pH des solutions est effectué grâce à des solutions de HCl et de NaOH à 0,1N. Les doses du sulfate d'aluminium introduites sont les doses optimales obtenues par la coagulation-floculation de la caféine et de l'histidine sans présence des sels métalliques et qui sont respectivement de 40 mg/l, 1,8 mg/l pour l'eau distillée, eau de robinet, eau de Guedila en présence de la caféine et 2 mg/l, 8 mg/l, 6 mg/l, pour l'eau distillée, eau de robinet, eau de Guedila. Pour les sels métalliques (fer, manganèse et zinc) les concentrations introduites sont de 1 mg/l pour l'histidine et 4 mg/l pour la caféine, ces concentrations correspondent aux rendements optimaux obtenus au cours de l'effet de la variation des sels métalliques sur le procédé. La gamme de la variation du pH est comprise entre 2 et 10. L'évolution des rendements d'élimination de la caféine ou de l'histidine en fonction du pH sont présentés sur les figures 132 à 137.



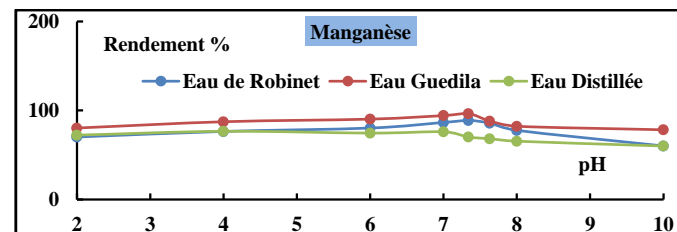
**Figure 132 :** Effet de la variation du pH sur l'élimination de la caféine par coagulation floculation en présence de 4 mg/l de manganèse dans différents milieux de dilution [Caf]=10 mg/l, les doses du coagulant sont respectivement 40 mg/l, 6 mg/l, 8 mg/l eau distillée, eau de robinet, eau de Guedila.



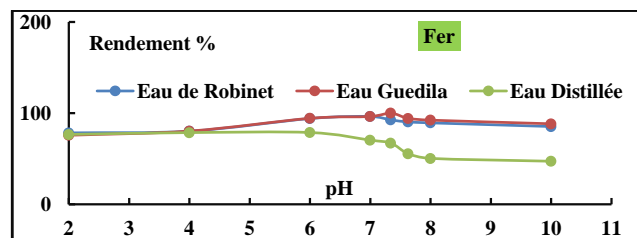
**Figure 133 :** Effet de la variation du pH sur l'élimination de la caféine par coagulation floculation en présence de 4 mg/l de fer dans différents milieux de dilution [Caf]=10 mg/l, les doses du coagulant sont respectivement 40 mg/l, 6 mg/l, 8 mg/l eau distillée, eau de robinet, eau de Guedila.



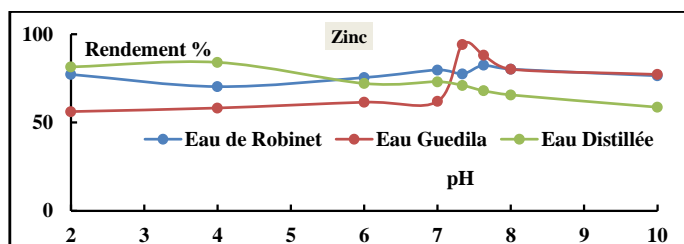
**Figure 134 :** Effet de la variation du pH sur l'élimination de la caféine par coagulation floculation en présence de 4 mg/l du zinc dans différents milieux de dilution [Caf]=10 mg/l, les doses du coagulant sont respectivement 40 mg/l, 6 mg/l, 8 mg/l eau distillée, eau de robinet, eau de Guedila.



**Figure 135 :** Effet de la variation du pH sur l'élimination de l'histidine par coagulation floculation en présence de 1 mg/l de Manganèse dans différents milieux de dilution [HIS]=10 mg/l, les doses du coagulant sont respectivement 2 mg/l, 8 mg/l, 6 mg/l eau distillée, eau de robinet, eau de Guedila.



**Figure 136 :** Effet de la variation du pH sur l'élimination de l'histidine par coagulation floculation en présence de 1mg/l de fer dans différents milieux de dilution [HIS]=10mg/l, les doses du coagulant sont respectivement 2 mg/l, 8 mg/l, 6 mg/l eau distillée, eau de robinet, eau de Guedila



**Figure 137:** Effet de la variation du pH sur l'élimination de l'histidine par coagulation floculation en présence de 1mg/l de zinc dans différents milieux de dilution [His]=10mg/l, les doses du coagulant sont respectivement 2 mg/l, 8 mg/l, 6 mg/l eau distillée, eau de robinet, eau de Guedila

D'une façon générale, les deux composés organiques azotés testés la caféine et l'histidine semblent mieux éliminés dans une gamme de pH acide avec un optimum entre pH=6 et 7, 63. Les résultats obtenus indiquent une amélioration concernant l'élimination de l'histidine et plus particulièrement dans une gamme de pH comprise entre 2 à 7,34. Nous avons pu ainsi observer qu'à des pH basiques, les rendements d'élimination des composés organiques décroissent pour l'histidine que pour la caféine. Ceci peut être d'une part, s'expliquer par une complexation compétitive des OH<sup>-</sup> du milieu avec l'aluminium. D'autre part, le même phénomène est apparu au cours de la coagulation seul que celle combinée avec les sels, c'est-à-dire avec l'augmentation du pH il y'a apparition d'un phénomène de déstabilisation du procédé de la coagulation floculation et même le fer, le manganèse et le zinc se précipite dans la zone des pH élevés.

Signalant, qu'une coloration marante a été observée à pH = 10 qui s'explique par l'augmentation de l'alcalinité des solutions, d'où l'apparition d'une diminution des charges

positives sur les précipités d'Al(OH)<sub>3</sub> et Fe(OH)<sub>3</sub>; ce qui induit à une inhibition des mécanismes de la coagulation-floculation.

#### 4.4 Conclusion

Les résultats expérimentaux que nous avons présentés dans ce chapitre, mènent à l'optimisation de l'élimination de l'histidine et la caféine par deux procédés de traitement, l'adsorption sur charbon actif en poudre et en grain et le procédé de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium en présence des sels métalliques à savoir le fer, le manganèse et le zinc sous forme FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O dans l'eau distillée et deux eaux minéralisées (eau de robinet et eau de Guedila).

L'ensemble des résultats que nous avons obtenu ont bien enregistré que le charbon actif que ce soit sous forme poudre ou en grain a une capacité de rétention importante qui se traduit par un bon rendement d'élimination de l'histidine et la caféine qui dépasse les 70% les différents milieux de dilution testés. Les bons rendements d'élimination de l'histidine et la caféine sont obtenus avec le charbon actif en poudre. Ce qui prouve que le fer, le manganèse et le zinc pourront jouer un rôle promoteur vis-à-vis du procédé d'adsorption.

Le pH du traitement optimal est obtenu dans la gamme du pH allant de 2 à 7,6.

La variation de la concentration du charbon actif a montré qu'il y'a une augmentation dans l'élimination de la caféine et de l'histidine en présence des sels métalliques pour un intervalle allant de 0,2 à 1 g/l du charbon actif aussi bien en poudre que celui en grains. Puis une diminution et/ou une stabilité est apparue.

En ce qui concerne le procédé de la coagulation-floculation, les résultats obtenus ont montré que l'histidine présente une meilleure élimination par rapport à celle obtenue avec la caféine.

La combinaison du coagulant sulfate d'aluminium avec le charbon actif en poudre qui joue le rôle d'un adjuvant a induit une augmentation appréciable dans les rendements d'élimination de l'histidine et de la caféine.

Le pH du traitement optimal dans le procédé de la coagulation floculation est compris entre 2 à 7,34

- **Achelhi. K (2012).** *Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux* Thèse de Doctorat, Ecoles doctorales : Physique et Chimie des Matériaux (France) –Valorisation des Ressources Naturelles et Protection de l'Environnement (Maroc).
- **Ayele, J. Fabre et B. Mazet, M. (1990).** *Obtention de substances humiques à partir de différentes sources. Extraction au tétrahydrofurane.* Environ. Techno., 11, p.555-564.
- **Blacke, G. U., Kulikova, N. A., Hesse, S., Kopinke, F. D., Perminova, I. V. et Frimmel, F.H. (2002).** *Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features,* Soil. Sci. Soc. Am. J. 66, 1805-1812 P.
- **Cavallaro. N et McBride. M. B (1984).** *Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: Effect of selective dissolutions.* Soil Sci. Soc. Am. J. 48:1050-105.
- **Christian. V, Kimberly. B, Eva. I, Debbis. V (2000).** *Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and biodegradable fraction in drinking BBV water,* Wat. 3247-3257.
- **David R. Lide, (2009).** *Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009, 90e éd., P 2804.*
- **Delhumeau .V. P. (2000).** *"Élimination de pesticides sur charbon actif en grain (CAG) adsorption compétitive et évaluation des tests de sélection des CAG" - Thèse de l'université de Poitiers*
- **Godfrin, J.M. & Van Bladel, R. (1990).** *Influence du pH sur l'adsorption du cuivre et du zinc par les sols.* Science du Sol - 1990 - Vol. 28, 1, 15-26 P.
- **Hamzaoui.S (2017)** *Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif, thèse doctorat, université de Biskra, Algérie*
- **Hassan A. Arafat, Marcus Franz, and Neville G. Pinto (1999).** *Effect of Salt on the Mechanism of Adsorption of.* Langmuir 15, 5997-6003
- **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
- **Heidmanu .I, Calmano.W(2008).** *removal of Zn, Cu, Ni, Ag, Cr, present in aqueous solution by aluminium electrocoagulation,* journal of hazardous materials 152 (2008) 934-941.
- **Hunter, Robert. J (2002)** *Zeta potential in colloid science, Principles and applications.* Ottewill R.H. and Rowell R.L. Academic Press.
- **Jäger. C, Welzel. T, Meyer-Zaika. W, Eppe. M. Magn (2006).** *A solid-state NMR investigation of the structure of nanocrystalline hydroxyapatite.* Chem. 44, 573- 580.
- **JORA (2011).** *Décret exécutif n° 11-219, fixant les objectifs de qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau des populations.*
- **Lakhdar . B (2011).** *Effet de la coagulation floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz* Mémoire Magister Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, Algérie
- **Le Goff . F et Bonnomet. V (2004).** *Devenir et comportement des métaux dans l'eau biodisponibilité et modèles BLM* Rapport technique , Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable.

- **Lefebvre. E, Legube . B (1990).** *Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : Effet du pH et de la concentration en substances humiques,* Wat. Res., 24, 5, 591-606.
- **Li, F., Yuasa, A., Ebie, K., Azuma, Y., Hagishita, T. et Matsui, Y. (2002).** *Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis,* Wat. Res., 36, 18, 4592-4604 P.
- **Missaoui .M.M (2018).** *Influence de la présence des métaux lourds au cours de l'élimination des substances humiques sur charbon actif dans des milieux de minéralisation variable* Thèse doctorat, université de Biskra, Algérie
- **Nadji .D, (1998).** *Colmatage d'un milieu modèle par une suspension d'argile: application au colmatage des chaussées poreuses',* Matériaux et structures Ecole nationale des Ponts et Chaussées, France.
- **Rezeg. A (2010).** *Etude des mécanismes d'élimination de la matière organique par un procédé combiné floculation-adsorption en présence de sels et d'oxydes métalliques.* Thèse de Doctorat en science en hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- **Ringbom.A (1967).** *Les complexes en chimie analytique, Paris.*
- **Sancha .A.M, O'Ryan. R, Perez. O (2000).** *The removal of arsenic from drinking water and associated costs: the Chilean case. Interdisciplinary perspectives on drinking water risk assessment and management. Proceedings of the Santiago Symposium, September 1998, IAHS Publ., 260: 17-25.*
- **Seghairi . N.(2007).** *Pouvoir adsorbant de bentonites brutes et activées vis à vis de polluants organiques aromatiques des eaux- comparaison avec différents adsorbants,* Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider –Biskra.
- **Sugiyama S, Ichii T, Fujisawa M, Kawashiro K, Tomida T, Shigemoto N, Hayashi H. (2003).** *Heavy metal immobilization in aqueous solution using calcium phosphate and calcium hydrogen phosphates.* J Colloid Interface Sci. 15;259(2):408-10
- **Weber. W.J, Voice. T.C , Jodellah .A (1983).** *Adsorption of humic substances : The effects of heterogeneity and system characteristics.* J. Am. Water Works Assoc.. 75 (12) : 612-619
- **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
- **Zongo .I P Lecherc. I , Maiga. H.A Wéthé. J Lapicque. F (2009).** *Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation : comparison of aluminium and iron electrodes, separation and purification technology* 66 pp 159-166.
- **Zongo. I (2009).** *étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie.* Thèse doctorat, l'institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement de Ouagadougou.

## Conclusion générale

La recherche des solutions aux enjeux soulevés par l'enlèvement des composés organiques azotés des effluents superficiels est une préoccupation constante pour les différents intervenants du domaine. La majeure partie de la clarification de l'eau se fait au niveau de l'étape de la coagulation- floculation, et l'adsorption ce qui sont constitués un traitement fondamental pour une eau destinée à la consommation.

Alors notre objectif consiste à observer l'incidence des deux procédés l'adsorption sur charbon actif et la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de l'histidine et de la caféine en solution synthétiques d'eau distillée et en eau minéralisés( eau de robinet, eau de Guedila ) Nous avons ensuite examiné l'impact des sels métalliques testé (fer,Mn,Zn) sur les deux procédés précités.

Pour aboutir à notre objectif, nous avons commencé par une description détaillée des réactifs utilisés ainsi que les protocoles expérimentaux suivis au cours des essais. Ces essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques des composés organiques azotés (caféine et histidine) dans différents milieux de dilution (eau distillée, eau de robinet, eau de Guedila).

Dans un premier temps, nous avons testé l'efficacité du charbon actif en poudre et en grain en étudiant l'influence de différents paramètres réactionnels d'une manière individuelle (cinétique de la réaction d'adsorption, l'effet du pH du milieu, effet de la variation de la masse du charbon actif introduite et la teneur initiale en composé organique azoté testé).

A travers nos résultats nous avons pu enregistrer :

- Qu'il y'a une bonne élimination aussi bien pour la caféine que celle de l'histidine dans les différents milieux de dilution testés. Mais la caféine a présenté une légère prépondérance par rapport à l'histidine, ainsi que le charbon actif en poudre en comparaison avec les grains. Cette élimination varie de 74% à 88,62% et de 66,70% à 84,80% sur charbon actif en poudre respectivement pour la caféine et l'histidine et de 72,27% à 82,80% et 62,5% à 83,2% sur charbon actif en grains dans les différents milieux de dilution. Ceux-ci ont été justifiés d'une part, par la présence des fonctions carboxyliques, fonction amine dans la structure de l'histidine qui réagisse avec les pores adsorbant par rapport à la fonction carbonyle de la caféine. D'autre part par, la surface spécifique de rétention du charbon actif en poudre qui est supérieur à celui du grain. Bien que, les bons rendements que nous avons obtenus, mais nous avons enregistré un temps d'équilibre assez long pour les deux composés testés, ce qui rend la réalisation des essais plus au moins pénible.

- En eaux minéralisées, on a pu observer que les faibles rendements ont été obtenus avec l'eau de robinet caractérisée par une minéralisation assez importante. Cette diminution a été liée à la présence d'une forte concentration en chlorures et en sulfates qui jouant un effet inhibiteur dans les procédés de traitement.
- L'étude de la cinétique par application du modèle du pseudo- second ordre indique une coïncidence avec les quantités expérimentales avec un très bon coefficient de corrélation  $R^2$  qui est globalement proche de 1. De même, la diffusion intra-particulaire a marqué la présence des deux étapes, une rapide suivie par une autre lente.
- On ce qui concerne l'influence du pH, plus le pH est acide, plus l'adsorption est élevée, globalement, pour une gamme de pH allant de 2 à 6 aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées (eaux de robinet et Guedila). Au-delà de ce pH les rendements subissent une faible diminution qui pourra aller jusqu'à 30%. Cela a été justifié par la solubilité de la forme anionique de l'adsorbant et par conséquent moins retenue par l'adsorbant.
- La capacité de rétention de l'adsorbant augmente au fur et mesure avec l'augmentation de la teneur initiale aussi bien pour la caféine que celle de l'histidine que ce soit le charbon actif en poudre ou en grains, jusqu'à 10 mg/l. Indiquant une affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbant. Puis une diminution plus au moins importante est établie. Cette diminution a été expliquée par l'existence des forces de répulsion électrostatiques.
- Le phénomène d'adsorption est rentable pour des concentrations allant de 0,4 à 1 g en adsorbant aussi bien charbon actif en poudre ou en grains. Dans cet essai, nous avons pu déterminer le type d'isotherme suit par le charbon actif. Les résultats que nous avons obtenus ont marqué que le type S est suivie pour la caféine et le type L pour l'histidine. Ces types ont la possibilité d'être mathématiquement décrites par l'équation de Langmuir ou de Freundlich. Dans cet état d'esprit, l'application des modèles de Langmuir et de Freundlich ont confirmé que la caféine et de l'histidine obéissent bien à un phénomène d'adsorption et que les valeurs de la capacité expérimentales suivent l'ordre suivant :

$$Q_m(\text{eau de Guedila}) > Q_m(\text{eau de Robinet}) > Q_m(\text{eau Distillée})$$

Parallèlement aux essais de l'adsorption, l'élimination de la caféine et de l'histidine par coagulation par le sulfate d'aluminium en eau distillée et en eaux minéralisée ont bien montré que :

- Les bons rendements d'élimination de ces deux composés organiques azotés sont obtenus en fixant les conditions d'agitation à 200 tr/min et un temps de 3min pour l'agitation rapide. Une vitesse d'agitation lente de 45tr/min et un temps de 17min.
- Après avoir déterminé et fixé ces conditions d'agitation, nous avons pu vérifier les différents paramètres réactionnels à savoir, la dose du coagulant, l'effet du pH, l'effet de la teneur initiale en histidine et en caféine ainsi que, l'effet du charbon actif en tant qu'adjuvant de la coagulation sur les performances du sulfate d'aluminium dont l'élimination de la caféine et de l'histidine.

Les résultats obtenus enregistrent que :

- Les rendements optimaux d'élimination de la caféine sont 15,52% ; 19,02% et 27,64% pour une dose de coagulant (sulfate d'aluminium) respectivement 40 mg/l, 6 mg/l et 8 mg/l. Tandis que, pour l'histidine les rendements sont apparus comme suit : 54,4%, 72,94% et 88,8%, pour 2 mg/l, 8 mg/l et 6 mg/l de coagulant respectivement en eau distillée, eau de robinet et eau de Guedila. Au regard de ces résultats, nous avons pu remarquer que, les rendements d'élimination de la caféine et de l'histidine sont plus importants en eaux minéralisées qu'en eau distillée. Cette élimination est accompagnée par une diminution dans le pH final et l'alcalinité complète (TAC), lorsque la dose de sulfate d'aluminium augmente à cause de la réaction d'hydrolyse du coagulant qui libère des ions  $H^+$  dans l'eau.
- L'étude de l'effet du pH a aussi montré une augmentation des rendements quand le pH devient très acide égale à 2 quel que soit le milieu de dilution. Par contre au-delà du pH égal à 6 c'est-à-dire entre 8 et 12 la diminution des rendements pour la caféine et de l'histidine est importante aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.
- La variation de teneur initiale en caféine ou en histidine a abouti à une diminution de l'efficacité du traitement quand la concentration en caféine ou en histidine croît. L'utilisation du charbon actif en poudre comme adjuvant testé, améliore les rendements

d'élimination de la caféine et de l'histidine aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées ainsi que, les concentrations résiduelles de la caféine et de l'histidine sont minimales.

- L'étude comparative entre le procédé d'adsorption et de la coagulation floculation a bien marqué que, l'adsorption élimine mieux la caféine et l'histidine aussi bien sur charbon actif en poudre que celui en grains dans les différents milieux de dilution testés, bien que le procédé soit caractérisé par un temps d'équilibre assez long. Mais, la combinaison des deux procédés est plus efficace à l'élimination de ces deux composés. Cette efficacité conduit à la diminution des teneurs résiduelles en caféine et en histidine ce qui traduira automatiquement à la réduction de la formation des composés organohalogénés dans le cas où il y'a pratique d'une étape d'oxydation par le chlore.
- Cependant, l'incidence des sels métalliques à savoir le fer, le manganèse et le zinc sur l'élimination de la caféine et de l'histidine par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains. Ainsi que, le procédé de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium a marqué d'une part, des très bons rendements d'élimination ce qui a prouvé que ces sels jouent un rôle promoteur pour l'élimination de la caféine et de l'histidine en eau distillée et en eaux minéralisées. Dans le même contexte, l'ensemble de nos résultats ont marqué que, quel que soit la variation du pH, du charbon actif et de la dose du coagulant, l'élimination de la caféine et de l'histidine est toujours remarquable.
- D'autre part, nos résultats ont enregistré que l'élimination de la caféine et de l'histidine en présence du fer, du manganèse et du zinc dans les différents milieux de dilution testés que le procédé d'adsorption a prouvé leur prépondérance par rapport au procédé de la coagulation floculation par le sulfate d'aluminium.

En fin, 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 dans une eau.