



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Civil et d'Hydraulique

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences et Technologies
Hydraulique
Hydraulique Urbaine

Réf. : HU42/2018

Présenté et soutenu par :
MOUCHMOUCHE Daoud

Le : mardi 26 juin 2018

Elimination des phosphates, nitrates et nitrites présents dans les eaux usées par coagulation-floculation en utilisant les sels de fer

Jury :

Mlle. Guergazi Saadia	Pr	Université de Biskra	Président
Mme. Rezag Assia	MCA	Université de Biskra	Examineur
Mme. SEGHAIRI Nora	MCA	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2017 - 2018

Remerciement

Tout d'abord je remercie mon dieu, notre créateur de m'avoir donnée les forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.

*J'adresse le grand remerciement à mon encadreur *Seghairi Nora* d'avoir accepté de m'encadrer, pour ses conseils et ses dirigés du début à la fin de ce travail.*

Je présente mes remerciements aux membres de jury de bien vouloir accepté dévaluer mon travail.

Finalement, je tien à exprimer mon profonde gratitude à ma famille qui m a toujours soutenue et à tous ce qui participe de réaliser ce mémoire, Ainsi qui l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation.

Dédicace

Ce modeste travail est dédié :

- ❖ *A mes parents qui ne cessent de s'inquiéter de moi et de m'encourager dans mes études ;*

- ❖ *A tous mes proche la famille Mouchmouche , et plus particulièrement ;*

- ❖ *Mes frères et sœurs tout à son nom ;*

- ❖ *A tous mes chères amies et mes collègues de l'université Biskra ;*

- ❖ *A tous mes amies de mon wilaya de Jijel ;*

- ❖ *Et a tous ce qui m'ont enseigné au long de mon parcours universitaire*

Résumé

Le traitement des eaux usées domestiques par coagulation est d'usage répandu à l'échelle internationale. Ce traitement permet de réduire la couleur et la turbidité, indicateurs de contaminants organiques et inorganiques, néanmoins à des niveaux acceptables pour les eaux traitées rejetées dans le milieu récepteur.

L'objectif de cette étude est d'optimiser le traitement des eaux usées par coagulation en utilisant les sels de fer (sulfate de fer et chlorure de fer) comme coagulants.

Pour résultat obtenus pour les composé étudiés (phosphate, nitrate, nitrite) à la dose 150 nous obtenons un rendement d'élimination phosphates de 97 %, des nitrates de 37% et un rendement d'élimination des nitrites de 69 %, les composés testés semblent mieux éliminés avec le chlorure ferrique dans une gamme de pH entre 7 et 8. A pH optimal, l'amélioration des rendements est appréciable, pour l'ensemble des composés (phosphates, nitrates et nitrites).

Mot clés : Eau usée, coagulation-floculation, les sels de fer, phosphates, nitrates, nitrites.

المخلص

معالجة مياه الصرف المنزلية عن طريق التخثر تستخدم على نطاق واسع على المستوى الدولي. يقلل هذا العلاج اللون والعكارة ، ومؤشرات الملوثات العضوية وغير العضوية ، ولكن بمستويات مقبولة للمياه المعالجة التي يتم تصريفها في بيئة الاستقبال.

الهدف من هذه الدراسة هو تحسين معالجة مياه الصرف عن طريق التخثر باستخدام أملاح الحديد (كبريت الحديد وكلوريد الحديد) كمخثرات.

نتيجة الحصول على المركبات التي تمت دراستها (الفوسفات ، ال نترات ، النترات) عند الجرعة 150 ، نحصل على كفاءة إزالة الفوسفات بنسبة 97% ، ونترات 37% وكفاءة إزالة النترات بنسبة 69% ، يبدو أن المركبات التي تم اختبارها تمت إزالتها بشكل أفضل مع كلوريد حديدي في نطاق الأس الهيدروجيني بين 7 و 8. عند درجة الحموضة المثلى ، يكون التحسن في الغلة ملموساً لجميع المركبات (الفوسفات والنترات والنترات).

الكلمات المفتاحية: مياه الصرف الصحي ، تخثر والتكتل ، أملاح الحديد ، الفوسفات ، النترات ، النترات

Liste des Figures

Figures	Titre	Page
Figure 1	Les étapes de la reminéralisation de l'azote organique en nitrate.	6
Figure 2	Cycle terrestre du phosphore.	11
Figure 3	Principe de la floculation	21
Figure 4	Mécanismes de la coagulation floculation	22
Figure 5	Modèle de Stern-Gouy-chapman, modèle de la double couche et l'évolution potentiel électrique de la surface de la particule vers la solution.	23
Figure 6	Courbe détalonnage des phosphates	37
Figure 7	Courbe détalonnage des nitrates (NO_3^-)	39
Figure 8	Courbe détalonnage des nitrites NO_2^-	40
Figure 9	Evolution des paramètres (phosphates, nitrates et nitrites) en fonction de la dose de chlorure ferrique	44
Figure 10	L'abattement des (phosphates, nitrates et nitrites) en présence du sulfate de fer	46
Figure 11	Taux d'abattement des phosphates avec les deux coagulants	47
Figure 12	Evolution du pourcentage (%) de réduction des (phosphates, nitrates et nitrites) en fonction du pH de coagulation par les coagulants (chlorure de fer et sulfate de fer)	49

Liste des photos

Photos	Titre	Page
Photos 1	Le rejet de la commune M'ziraa	32
Photos 2	Floculateur de type (GLT4 6 Postes)	33
Photos 3	La gamme du Phosphate	35
Photos 4	Spectrophotomètre UV – visible JENWAY 6305	36
Photos 5	La gamme de Nitrate	37
Photos 6	spectromètre UV-visible	38
Photos 7	La gamme de Nitrite	40
Photos 8	Multi paramètre consort C5010	41
Photos 9	Conductimètre	42

Liste des tableau

Tableau	Titre	Page
Tableau 1	Comparatif des avantages et des inconvénients entre les méthodes d'élimination du phosphore par voie biologique et par voie physico-chimique.	18
Tableau 2	Principaux coagulant et leurs caractéristiques	27
Tableau 3	Caractéristiques physico- chimiques des eaux usées du rejet de M'ziraa.	33
Tableau 4	Préparation des solutions étalons de phosphate.	35
Tableau 5	Etablissement de la courbe d'étalonnage des phosphates.	36
Tableau 6	Préparation des solutions étalons de Nitrates	37
Tableau 7	Etablissement de la courbe d'étalonnage de Nitrate	38
Tableau 8	Préparation des solutions étalons de Nitrite	39
Tableau 9	Etablissement de la courbe d'étalonnage de Nitrite	40
Tableau 10	Essai de coagulation floculation au laboratoire (Jar-test)	43
Tableau 11	Taux d'abattement des (phosphates, nitrates et nitrites) en présence de sulfate de fer	45

Introduction Générale

Première Partie : Etude Bibliographique

Chapitre I : Les composés azotés et phosphaté : origine et propriétés

I.1 Introduction.....	1
I.2. L'azote, origines, propriétés et impacts	1
I.2.1. Origines de l'azote	1
I.2.3. Les principales transformations de l'azote réactions naturelles.....	4
I.2.3.1. Les réactions d'assimilation de l'azote	4
I.2.3.2. Les réactions de reminéralisation de l'azote.....	6
I.2.4. Les applications des composés azotés	8
I.2.5. Impact de l'azote sur l'environnement et sur la santé.....	8
I. 2.6. Les procédés de traitements des composés azotés.....	9
I.3. Les Phosphates.....	10
I.3.1. Les formes des phosphates	10
I.3.2. Transferts du phosphore dans l'environnement.....	11
I.3.2.1. Les apportes naturels	11
I.3.2.2. La décomposition du phosphore organique.....	12
I.3.3 Les domaines d'applications des phosphates.....	13
I.3.4. Impacts des phosphates sur l'environnement et sur la santé	15
I.3.5 Les procédés de traitement des phosphates	17
I.3.5.1. La déphosphoration physico-chimique	17
I.3.5.2. La déphosphoration biologique	17
I.4. Conclusion.....	19

Chapitre II : Généralité sur le procédé de coagulation -floculation

II.1 Introduction	20
II.2 La coagulation-floculation.....	20
II.2.1 Définition	20
II.2.2. Théorie de la coagulation-floculation.....	21
II.2.5. Facteur influençant la coagulation-floculation	24
II.2.5.1 Effets de la température	24

II.2.5.2 Effets du pH :	24
II.3 principaux de coagulations	26
II.3.1.Sels de fer :.....	26
II.3.2. Sels d'aluminium :	27
II.4. Effets du procédé coagulation- floculation sur les eaux usées	28
II.5 Synthèse des travaux réalisés sur la coagulation –floculation de la matière organique	29
II.5.1. Elimination des composés organiques présents dans les eaux usées par le procédé de coagulation- floculation	29
II.5.2. Synthèse des travaux de l'élimination de la matière organique en eau distillée	29
II.6. Conclusion	30

Deuxième partie : Etude expérimentale

Chapitre I : Méthode et matériels

I.1. Introduction.....	32
I.2. Aperçu général sur la zone d'étude.....	32
I.2.1. Situation géographique:.....	32
I.2.2. Caractéristiques physico- chimiques des eaux usées.....	33
I.3. Essais de coagulation - floculation	33
I.3.1. Préparation du coagulant.....	33
I.3.2. Essais de Jar-Test.....	33
I.4. Méthodes analytiques.....	34
I.4.1. Dosage des ortho-phosphates et les phosphates.....	34
I.4.1.1.Préparation des solutions.....	35
I.4.1.2. Préparation de la solution fille (2mg/l d'ions PO_4^{3-})	35
I.4.2. Dosage des nitrates NO_3^- –	37
I.4.2.1.Préparation des solutions étalons	37
I.4.3. Dosage des nitrites NO_2^- –	39
I.4.3.1. Principe :.....	39
I.5. Détermination des paramètres physico-chimique des eaux usées	41
I.5.1. Le pH.....	41
I.5.2. La conductivité	42
I.6. Conclusion	43

Chapitre II : Elimination des phosphates, nitrates et nitrites présents dans les eaux usées par coagulation – floculation en utilisant (Chlorure ferrique et sulfate de fer)

II.1. Introduction	43
II.2. Effet de la dose du coagulant.....	43
II.2.1. Application du chlorure de ferrique sur l'élimination des (phosphates, nitrates et nitrites).....	43
II.2.2. Application du sulfate de fer (optimisation de la dose du sulfate de fer).....	45
II.3. Etude comparative entre les deux coagulants (chlorure de fer et sulfate de fer).....	47
II.3.1. Cas des phosphates	47
II.4. Optimisation du pH avec la dose optimale	48
II.5. Conclusion	50
Conclusion générale.....	51
Référence bibliographique.....	52

Introduction générale

L'eau est une ressource indispensable à la vie, il est donc impératif de la préserver c'est à dire de la maintenir de bonne qualité et en quantité suffisante. La source d'eau la plus facile à utiliser pour la consommation humaine, l'irrigation ou encore l'industrie agro-alimentaire est l'eau de surface (cours d'eau, plans d'eau) puisque l'eau y est libre. Or, ces derniers, milieux récepteurs de nombreux rejets, sont de plus en plus pollués. L'une des conséquences de ces rejets dans le milieu naturel, est l'augmentation de la charge en azote et surtout en phosphore

Bien que l'eutrophisation soit un processus naturel observé lors d'apports en nutriments liés à l'érosion ou à la décomposition et minéralisation de la matière organique, les sources anthropogéniques augmentent considérablement les risques d'hyper-eutrophisation. Il est maintenant bien acquis que l'utilisation d'engrais en agriculture représente une importante source diffuse de nutriments dans les cours d'eau et les nappes phréatiques, participant ainsi au phénomène d'eutrophisation (**Ulén et al., 2007**).

Mais il existe aussi des sources ponctuelles de nutriments telles que les effluents de sortie de stations d'épuration des eaux usées. Ces derniers constituent le risque le plus important pour l'eutrophisation des rivières, notamment car ils sont chargés en phosphates solubles directement assimilables par les organismes (**Jarvie et al ,2006**).

Plusieurs systèmes d'épuration des eaux usées ont été testés, et les plus utilisés en matière de traitement des eaux usées aussi bien industrielles que domestiques est la coagulation - floculation. La coagulation-floculation est un processus physico-chimique, qui permet de transformer la suspension colloïdale ainsi que la matière organique dissoute en des particules plus importantes aptes à sédimenter.

Le traitement des eaux usées domestiques par coagulation, permet de réduire la couleur et la turbidité, indicateurs de contaminants organiques et inorganiques, néanmoins à des niveaux acceptables pour les eaux traitées rejetées dans le milieu récepteur. L'efficacité de cette étape de traitement est liée au pH, au type et au dosage du coagulant ainsi qu'à la nature des particules et des matrices minérales et organiques (**Lefeber, 1990 ; Vanbreeman et al, 1979**).

L'objectif de cette étude est d'étudier les possibilités d'élimination des composés inorganiques présents dans les eaux usées et surtout (les phosphates, nitrates et nitrites) par un procédé de coagulation-floculation en utilisant les sels de fer (chlorure de fer et sulfate de fer) comme coagulants pour traiter les eaux usées provenant d'un rejet domestique de la commune de Mzira wilaya de Biskra.

Notre étude se présente en deux parties :

La première partie de ce travail est relative à l'étude bibliographique :

- Nous avons jugé utile de rappeler dans un premier chapitre quelques généralités sur les propriétés et la pollution des eaux usées.
- Le deuxième chapitre donne une vue générale sur le phénomène de coagulation-floculation.

La seconde partie de l'étude est axée sur l'expérimentation et elle est présentée en deux chapitres.

- Nous décrivons dans le premier chapitre, les différents protocoles expérimentaux mis en œuvre au cours de cette étude.
- Le deuxième chapitre se propose de comparer l'efficacité entre deux coagulants communément utilisés dans le traitement des eaux usées, à savoir le sulfate de fer (FeSO_4) et le chlorure ferrique FeCl_3 . Une attention particulière sera portée sur l'élimination des (phosphates, nitrites et nitrates) par l'action de deux coagulants.

En fin, nous avons terminé le mémoire par une conclusion générale résumant les principaux résultats de cette étude.

I.1 Introduction

Paradoxalement, l'azote et le phosphore sont des nutriments indispensables pour le développement des êtres vivants et l'intensification des rendements agricoles d'une part, d'autre part leurs rejets excessifs et leurs présences dans les milieux aquatiques est indésirable et contribuent à l'eutrophisation de ces derniers, qui trouvent leurs équilibre bouleversés avec le constat d'une menace aussi bien sur la faune que sur la flore. D'une manière générale, les perturbations engendrées par de tels gestes peuvent être de nature diverses :

- physico-chimiques : modification des paramètres physico-chimiques du cours d'eau initial (pH, température, teneur en oxygène dissous, augmentation de la turbidité et des matières en suspension, enclenchement du processus d'eutrophisation, etc.).
- biologiques : stress de la biocénose pouvant conduire à sa disparition et l'eutrophisation du cours d'eau.

En outre une baisse de l'apport en phosphate réduirait donc la production végétale. Le phosphore apparaît, de ce point de vue, comme le facteur limitant idéal dans ces écosystèmes sur lequel il est possible d'agir efficacement pour freiner l'eutrophisation (**Barroin, 2004**). La protection de l'environnement aquatique vis-à-vis de l'eutrophisation est aujourd'hui une préoccupation majeure ; ce phénomène est lié au déversement d'eaux usées plus ou moins épurées dans les milieux récepteurs.

I.2. L'azote, origines, propriétés et impacts

I.2.1. Origines de l'azote

L'azote est un élément majeur de la planète Terre. Il est présent dans tous les compartiments: roche, sol, atmosphère, eau et dans les êtres vivants. Il est donc primordial de connaître son cycle pour mieux appréhender ses transferts dans les différents compartiments à l'échelle de l'écosystème et à celle de la Terre. Le cycle de l'azote intègre les diverses formes d'azote du sol et de l'atmosphère, et toutes les transformations entre ces différentes formes. Le passage du N₂ (gazeux) aux formes combinées se fait au moyen de la fixation biologique, et le passage des formes organiques a inorganiques se fait au travers de la minéralisation.

La majeure partie de l'azote atmosphérique que l'on retrouve dans les organismes supérieurs est due à la fixation biologique bactérienne. Elle représente environ 60 % de l'azote total. Le rayonnement ultraviolet et la foudre contribuent pour 15 %. Le reste provient de l'industrie des engrais (**Mengel et Kirby, 2000**).

I.2.2. Les formes de l'azote

Les différentes formes du cycle de l'azote correspondent à différents degrés d'oxydation, et sont retrouvées sous les trois formes physiques existantes : Solide, liquide et gaz.

a) Le diazote

Le diazote (N_2) est un gaz inerte et très stable de par sa triple liaison covalente. Il est le composant principal de l'atmosphère (78%).

b) Azote géologique

L'un des compartiments contenant une importante quantité d'azote sont les roches (nitronatrite, letovicite...). Cet azote provient de la matière organique fixée par sédimentation mais aussi du manteau d'origine et peut même avoir une source météorique. Cet azote naturellement exposé par érosion de la roche, phénomène largement amplifié par les activités humaines. Représenterait 20% de l'azote global. La concentration moyenne serait de 1.27 mg N/kg (**Allègre et al., 2001**) pouvant dans certaines couches, notamment sédimentaires, atteindre les 1000 mg N/kg. Dans certaines régions et lors d'épisodes orageux violents, ces roches peuvent devenir une source importante de nitrates pour les écosystèmes aquatiques par ruissellement (**Holloway et al., 1998. Holloway and Dahlgren, 2002**).

c) Azote organique

L'azote organique est l'azote incorporé dans les êtres vivants ainsi que dans la nécro-masse (cadavres). Il représente une part importante de l'azote puisque ce dernier rentre dans la composition des protéines qui en contiennent en moyenne 16 %. Ainsi que dans celle de molécules telles que la chlorophylle, le collagène et la chitine des arthropodes. Dans le sol, la quantité d'azote organique est faible car il peut être rapidement minéralisé (**Ohkouchi and Takano, 2014**). Cependant dans les sols inondés on observe

un ralentissement de la décomposition de la matière organique, et donc un stock plus important d'azote organique (**Reddy et al., 1984**).

d) Azote ammoniacal

L'azote ammoniacal (NH_4) est la forme la plus réduite de l'azote. Il existe une forme non dissociée appelée ammoniac (NH_3) majoritairement gazeuse mais qui peut être parfois solubilisée dans l'eau. L'ammoniac est en équilibre avec une forme dissociée appelée ammonium (NH_4^+), soluble dans l'eau ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$) (**Lemaire and Nicolardot, 1997**).

Dans le sol, l'ammonium est une forme prédominante (**Reddy et al., 1984**) et provient notamment de la dégradation de la matière organique, des eaux usées (bien que les politiques d'assainissement menées depuis quelques décennies aient permis la réduction de ces apports notamment dans les pays développés) et des fertilisants agricoles. L'ammonium, de par sa charge cationique, peut être retenu sur le complexe argilo-humique du sol.

e) Azote nitreux

L'azote nitreux (NO_2^-) est un oxyde d'azote soluble dans l'eau. C'est une forme oxydée intermédiaire produite lors de l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrate et lors des réactions de réduction des nitrates. Étant un produit intermédiaire peu stable, l'azote nitreux n'est présent qu'en petite quantité dans l'environnement, même s'il peut, sous certaines conditions, s'accumuler (**Lemaire and Nicolardot, 1997**).

f) Azote nitrique

L'azote nitrique (NO_3^-) est un oxyde d'azote soluble dans l'eau. Il représente la forme de l'azote la plus oxydée ce qui le rend très mobile dans les sols et donc peu retenu. Dans les écosystèmes aquatiques, l'azote nitrique est très répandu, et, de par sa solubilité, est assimilable par les plantes sous certaines conditions de par les plantes. Il a aussi un rôle d'agent oxydant (**Lemaire and Nicolardot, 1997**).

g) L oxyde nitreux

L'oxyde nitreux (N₂O) est un gaz, produit intermédiaire du processus de dénitrification. Il est utilisé en anesthésie sous le nom de protoxyde d'azote (gaz hilarant) et participe à l'effet de serre.

I.2.3. Les principales transformations de l'azote réactions naturelles**I.2.3.1. Les réactions d'assimilation de l'azote**

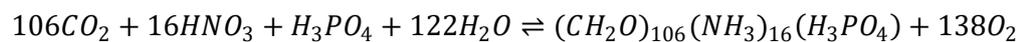
L'assimilation du nitrate ou de l'ammonium permet l'incorporation de l'azote dans la matière organique. NH_4^+ est classiquement considérée comme la source « préférée » d'azote fixé pour le phytoplancton parce que son assimilation ne nécessite pas de réaction de réduction et demande donc peu d'énergie à la cellule. Au contraire, l'assimilation de NO_3^- nécessite la réduction de l'azote du d.o. +V au d.o. -III, soit le transfert de 8 électrons ce qui nécessite une fourniture substantielle d'énergie.

Collier et al. (2012) considèrent que cette explication de la préférence de l'ammonium, connue comme l'hypothèse du coût métabolique, est loin d'être évidente. En effet, selon cette hypothèse, le phytoplancton devrait être en mesure de croître plus rapidement en présence d'ammonium comme seule source d'azote, par rapport au nitrate, et cette différence devrait s'accroître à mesure que la lumière (la source ultime du pouvoir réducteur) devient de plus en plus limitant. Hors ce n'est pas ce qu'on observe expérimentalement car relativement peu d'espèces phytoplanctoniques examinées jusqu'ici ont montré une croissance plus rapide sur ammonium que sur nitrate. La plupart du temps, les taux de croissance sont égaux entre les deux sources azotées et la croissance peut même être plus rapide sur le nitrate. En outre, l'avantage de la croissance sur ammonium est rarement plus important en lumière limitant par rapport à la lumière saturante (**Collier et al., 2012**) Par ailleurs, comme le nitrate est généralement plus abondant que l'ammonium, au moins au début de la période productive, la majorité des organismes phytoplanctoniques est considérée comme ayant les enzymes nécessaires à cette réduction (nitrate réductase).

Pourtant force est de reconnaître que la majorité des études écophysiological menées jusqu'ici l'ont été sur un tout petit nombre d'espèces « cultivables » et que rien n'interdit de penser que, dans les conditions naturelles, les communautés phytoplanctoniques soient

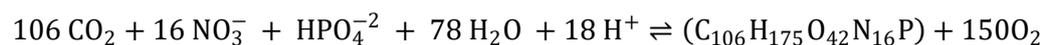
composées d'un mélange d'espèces assimilant et d'espèces n'assimilant pas le nitrate. Ainsi, certains organismes importants, comme *Prochlorococcus* et certaines souches de *Synechococcus*, se révèlent incapables d'utiliser le nitrate (**Moore et al., 2002**).

L'assimilation de l'azote par le phytoplancton est étroitement couplée à celle des autres éléments, notamment le carbone, et le phosphate. En moyenne, la synthèse et la reminéralisation de la matière organique devraient donc suivre l'équation traditionnelle de **Redfield–Ketchum–Richards Redfield et al., 1963**:



Ou encore : $106CO_2 + 16 HNO_3 + H_3PO_4 + 122 H_2O \rightleftharpoons (C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P + 138O_2$

Anderson (1995) a fait remarquer que cette équation n'était pas satisfaisante pour plusieurs raisons et notamment le fait que, implicitement, elle pose pour hypothèse forte que l'ensemble de la matière organique se trouve sous forme d'hydrates de carbone et même de monosaccharides (formule générale $(CH_2O)_n$). Anderson (1995) aboutit, en considérant les parts respectives d'hydrates de carbone (essentiellement sous forme de polysaccharides de formule générale $(C_6H_{10}O_5)_n$), de lipides $(C_{40}H_{74}O_5)_n$, de protéines $(C_{3,83}H_{6,05}O_{1,25}N)_n$ et d'acides nucléiques $(C_{9,625}H_{12}O_{6,5}N_{3,75}P)_n$, à une nouvelle formulation de l'équation d'équilibre de la matière organique :



L'absorption de nitrate ou d'ammonium exerce ainsi théoriquement un impact important sur le quotient photosynthétique (PQ, rapport stœchiométrique de l'absorption de CO_2 sur l'émission d' O_2) qui passe de 1,4 à 1,1 lorsque le nitrate ou l'ammonium sont respectivement utilisés (**Laws, 1991**). Enfin, Hedges et al. (2002) ont étudié la composition biochimique de 5 échantillons marins contrastés au moyen de la technique de RMN du ^{13}C . Leurs résultats aboutissent à une composition moyenne de 65% de protéines, 19% de lipides et 16% d'hydrates de carbone. Quelle que soit l'approche utilisée pour définir les rapports dans la matière organique, il ne faut pas perdre de vue que ces rapports stœchiométriques sont des rapports moyens et que, selon la composition de la communauté planctonique (rapports autotrophes/hétérotrophes, eucaryotes/procaryotes ou encore variabilité des PFTs –Plankton Functional Types, ...), les rapports mesurés peuvent s'en écarter de façon substantielle.

I.2.3.2. Les réactions de reminéralisation de l'azote

La majeure partie de l'azote organique fixé dans l'océan est restituée sous forme de nitrate par le processus de reminéralisations. Cette régénération de l'azote minéral se produit en trois étapes : l'ammonification, l'oxydation de l'ammonium et l'oxydation du nitrite; les deux dernières étapes sont combinées dans ce qu'on appelle la nitrification

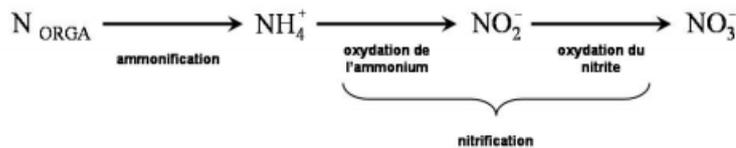
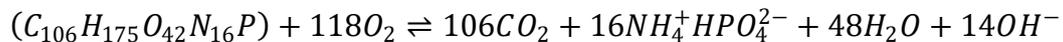


Figure n°1 : Les étapes de la reminéralisation de l'azote organique en nitrate.

En se basant sur la stœchiométrie d'Anderson (1995), les trois réactions séquentielles de reminéralisation du nitrate peuvent s'écrire de la façon suivante :

Ammonification :



Nitritation :



Nitratation :



a) L'ammonification et la nitrification

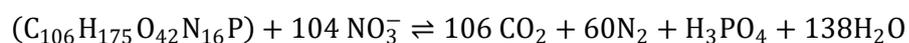
L'ammonification est le processus inverse de la réaction d'assimilation de l'ammonium, soit la transformation d'azote organique en NH_4^+ . Cette réaction est essentiellement assurée par les bactéries hétérotrophes qui utilisent l'oxydation du carbone organique en CO_2 comme source d'énergie et relarguent l'azote sous forme NH_4^+ . Les deux réactions séquentielles de la nitrification sont assurées par des groupes spécialisés de bactéries et d'archées chimioautotrophes qui utilisent l'oxydation de en (oxydation de l'ammonium ou nitritation) ou celle de en (oxydation du nitrite ou nitratation) comme source d'énergie. Ces deux réactions sont généralement assurées par deux groupes de

microorganismes distincts. La première étape de la nitrification (oxydation de l'ammonium) est catalysée par un groupe phylogénétiquement restreint de β - et de γ -protéobactéries ainsi que certaines archées du phylum des Thaumarchaeota, notamment *Nitrosopumilus maritimus*.

La seconde étape (oxydation du nitrite) est réalisée par des eubactéries appartenant à cinq genres : *Nitrobacter*, *Nitrospira*, *Nitrococcus*, *Nitrospina* et *Nitrotoga* (**Bouskill et al., 2012**). La nitrification nécessite la présence d'O₂ et est inhibée par la lumière, ce qui aura des implications importantes dans le cycle de l'azote de l'océan de surface. **Lomas & Lipschultz (2006)** indiquent que l'oxydation de l'ammonium est inhibée à des niveaux photométriques correspondant à 1 à 5% de l'éclairement de surface

b) La dénitrification hétérotrophe

L'ammonification est la principale réaction d'oxydation de la matière organique ; cette réaction utilise l'oxygène comme accepteur terminal d'électrons, ce qui implique que les organismes soient aérobies strictes (ce qui est le cas de la plupart des eucaryotes). Par contre, la plupart des bactéries s'avèrent très flexibles et sont capables d'utiliser une vaste gamme d'accepteurs d'électrons comme le sulfate, le manganèse ou le fer. Pourtant, le premier accepteur d'électrons généralement utilisé par les bactéries marines est le nitrate dans un processus appelé la dénitrification dont le rendement énergétique est largement supérieur à ceux des réactions utilisant d'autres oxydants. En se basant à nouveau sur la stœchiométrie d'Anderson (1995) la réaction de dénitrification hétérotrophe peut être supérieure à ceux des réactions utilisant d'autres oxydants. En se basant à nouveau sur la stœchiométrie d'Anderson (1995) la réaction de dénitrification hétérotrophe peut s'écrire :



La dénitrification est le processus majeur de perte d'azote par voie gazeuse dans les sédiments et, d'une manière générale, dans les environnements anoxiques. Ce processus représente donc le puits principal dans le cycle biogéochimique de l'azote à l'échelle globale, même si son importance exacte demande à être mieux cernée.

I.2.4. Les applications des composés azotés

a) Alimentaire

Azote liquide: N_2 est le fluide cryogénique le plus utilisé pour refroidir, congeler ou stocker des produits alimentaires. Azote gazeux: N_2 est très couramment utilisé en contact avec les denrées alimentaires pour éviter l'oxydation ou la croissance des micro-organismes. Des atmosphères modifiées préservent et protègent les aliments (azote pur ou mélangé avec le CO_2)

b) Industrie chimique

L'azote peut être utilisé pour inertes, ainsi que pour :

- Le stockage, afin de protéger les matières premières ou produits finis liquides de la formation de peroxydes et/ou de gomme, ou de la contamination par des composés oxygénés.
- La régénération des lits d'épuration (alumine et tamis moléculaire).
- Le contrôle de la température dans des réacteurs.
- La préparation de catalyseurs et le transport des poudres de polymère.

c) Industrie pharmaceutique

L'azote est utilisé pour l'inertage, le cryo-broyage, la lyophilisation, le séchage, le transfert en phase liquide des produits ou des intermédiaires de synthèse; la cryo-condensation des effluents gazeux et le stockage à basse température.

I.2.5. Impact de l'azote sur l'environnement et sur la santé

a) Sur l'environnement

Les hommes ont radicalement modifié les concentrations en nitrates et nitrites dans la nature. La cause principale est l'utilisation intensive de fertilisant. Les processus de combustion peuvent aussi augmenter les concentrations en nitrates et nitrites, en émettant des oxydes d'azote qui peuvent être transformés en nitrites ou en nitrates dans l'environnement. On trouve aussi des nitrates et des nitrites dans la production chimique et ils sont aussi utilisés comme agents de conservation alimentaire. Ce qui entraîne une augmentation de la concentration en

azote dans les eaux souterraines et les eaux de surface ainsi que dans la nourriture. Cet apport d'azote dans l'environnement a plusieurs effets (**Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer, 2015**)

Tout d'abord cela peut changer la composition de certaines espèces sensibles aux composés azotés. D'autre part, la plupart des nitrites peuvent avoir des effets sur la santé des hommes et des animaux.

La nourriture riche en composés azotés peut provoquer une diminution du transport de l'oxygène dans le sang, ce qui peut avoir de sérieuses conséquences pour le bétail, chez les animaux, la consommation de concentrations importantes d'azote peut poser des problèmes au niveau de la glande thyroïde, entraîner des carences en vitamine A.

b) Sur la santé

L'azote a principalement des effets sur la santé sous la forme de nitrates et de nitrites. Ces derniers peuvent réagir avec l'hémoglobine sanguine et atténuer l'efficacité du transport d'oxygène. Les nitrates peuvent provoquer une baisse du fonctionnement de la thyroïde, ainsi qu'un déficit en vitamine A. Nitrates comme nitrites peuvent être à l'origine de nitrosamides dont la plupart sont cancérigènes sur de nombreux organes. On trouve aussi l'azote dans les ions cyanure (CN⁻). Les composés qui en contiennent sont hautement toxiques.

I. 2.6. Les procédés de traitements des composés azotés

L'azote peut être séparé des eaux par différents mécanismes : physique (par décantation lorsqu'il est lié aux matières en suspension), physico-chimique (stripping sous forme de gaz ammoniac lorsque le pH est basique, oxydations et réductions chimiques) et biologique (incorporation aux bactéries productrices, transformation en nitrates puis en azote gazeux lors des processus de nitrification-dénitrification).

À l'heure actuelle les voies physico-chimiques d'élimination de l'azote des eaux résiduaires urbaines n'ont pas donné lieu, pour des raisons économiques, à des applications industrielles du fait de la nature essentiellement soluble de l'azote de ces eaux et de leur faible concentration. Dans les stations d'épuration biologique, les rendements liés aux mécanismes physico-chimiques sont très faibles compte-tenu de la composition des eaux résiduaires urbaines et des conditions du milieu. (**Bensabcr. Khcira., 2005 ; Chcki Farida., 2006**).

L'essentiel du traitement est lié à des processus physiques (décantation, séquestration) et surtout biologiques (assimilation, nitrification, dénitrification)

I.3. Les Phosphates

I.3.1. Les formes des phosphates

Le phosphore est un élément majeur des écosystèmes terrestres et marins. Il est un composé structural et fonctionnel des organismes vivants. Sa disponibilité, notamment de par son rôle de nutriment limitant des plantes, peut impacter les taux de production primaire des plantes, la distribution des espèces ainsi que la structure des écosystèmes. Le phosphore n'a pas de forme gazeuse, on le trouve donc sous forme liquide (orthophosphate) ou solide, organique ou inorganique (figure I.2). Le phosphore est présent dans de nombreuses molécules organiques telles que le squelette ester-phosphate de l'ADN et ARN, dans l'ATP, dans les phosphoprotéines, les phospholipides, les dents ou encore les os (**Paytan and McLaughlin, 2007**). Les formes organiques dissoutes proviennent de l'excrétion et de la lyse des cellules mortes.

La forme dissoute minérale majeure est l'orthophosphate, forme ionisée de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4). Sa distribution à pH 8 est 87% HPO_4^{2-} , 12% en PO_4^{3-} et 1% en $H_2PO_4^-$ $H_2PO_4^+$.

Les formes solides organiques du phosphore sont représentées par du matériel inerte tel que des débris végétaux et animaux ainsi que les excréments animaux mais aussi du matériel vivant. Dans les sédiments aquatiques, les formes organiques seraient majoritairement du phytate (inositol hexa phosphate) (**Groot and Golterman, 1993**). Les formes adsorbées sont les formes retenues à la surface des particules par des forces chimiques et physiques de faible intensité.

Les formes solides minérales sont les plus présentes et sont très nombreuses. Les formes les plus répandues sont la fluorapatite ($Ca_5(PO_4)_3F$) et l'hydroxyapatite ($Ca_5(PO_4)_3OH$) de calcium et les phosphates de fer. Ces formes peuvent être précipitées à la surface d'une matrice ou encore occluses.

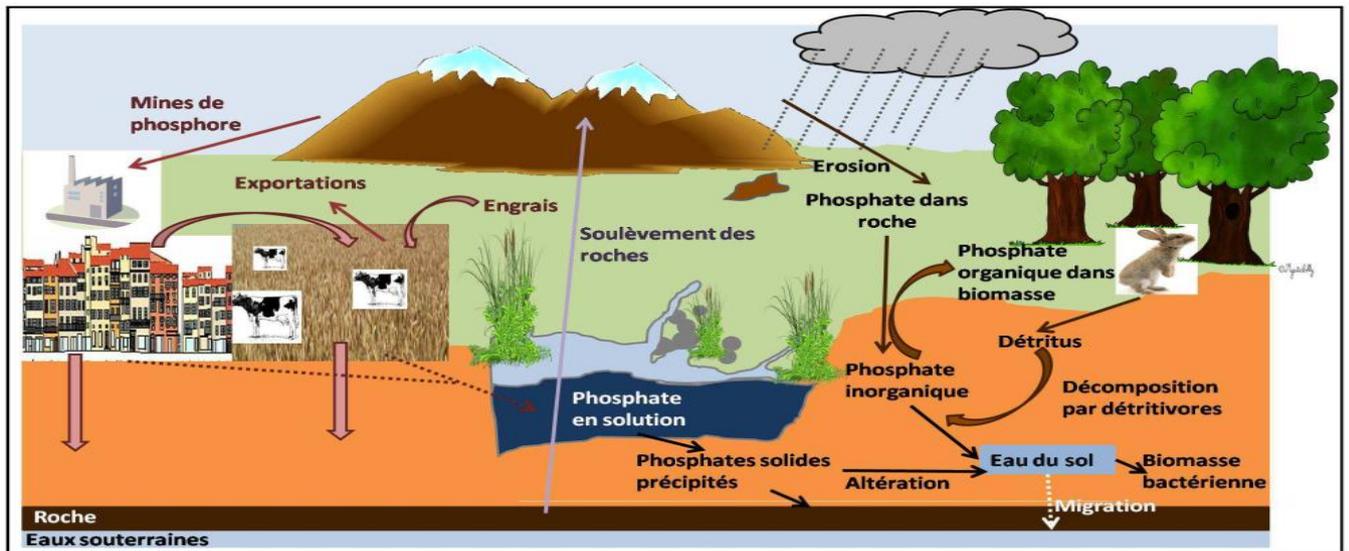


Figure.n⁰2 : Cycle terrestre du phosphore. (Modifié du site SOTT (signes of the time) et site seillero) (Andrieux- Loyer, 1997)

I.3.2. Transferts du phosphore dans l'environnement

I.3.2.1. Les apports naturels

L'apport naturel majeur en phosphore provient de l'érosion de la roche mère. Ce phénomène est physique mais aussi chimique. Le processus physique consiste en une rupture de la roche mère en petits éléments, grains de sable et fragments encore plus fins, induit par le gel, les cristaux de sels, le gonflement des racines de plantes et les attaques chimiques (Newman, 1995). Cet apport est difficile à quantifier, cependant Bennett et al., (2001) l'estime à 15 à 20 Teragramme Tg/an (10^9 kg). Cette érosion induit une augmentation de la quantité de phosphore dans les sols mais aussi dans l'eau par lessivage ainsi que par la voie atmosphérique. En effet, les apports par l'atmosphère de phosphore particulaire dans la mer Méditerranée seraient en grande partie dus aux étendues de sable du Sahara (Migon and Sandroni, 1999).

Une partie du phosphore érodé peut être soit adsorbée dans le sédiment des fleuves et des rivières ou floculée au niveau des estuaires (Hedges, 1992). Une partie de ce phosphore adsorbée sur les particules d'oxyhydroxydes de fer et manganèse peut être résorbée lors d'une augmentation de la salinité. Une autre source de phosphore en milieu terrestre, est le volcanisme, qui augmente les apports en phosphore par érosion et émissions atmosphériques.

I.3.2.2. La décomposition du phosphore organique

La décomposition du phosphore organique est réalisée par des phosphatases qui sont libérées par les organismes vivants lors de la lyse cellulaire. La vitesse de décomposition n'est pas la même selon la forme de phosphore organique. Le phosphore organique labile est la forme ayant le taux de décomposition la plus rapide et est moins sensible au potentiel redox que les autres formes (**Anderson et al., 2001**). La forme la moins dégradée est le phosphonate de formule $C-PO(OH)_2$ ou $C-PO(OR)_2$ (phosphore organique peu soluble) qui représente 25% du phosphore organique total dans les océans alors qu'il est présent à moins de 1% dans les organismes vivants et moins de 3% dans la matière particulaire stockée (**Paytan and McLaughlin, 2007**). Le taux de minéralisation est régulé par le pourcentage de phosphore labile, le ratio C/P et le type d'accepteur d'électron. Les bactéries sont la majeure source de phosphatases (**Gould et al., 1979**). La minéralisation du phosphore est facilitée sous conditions aérobies et diminue avec la profondeur du sol.

I.3.2.3. Assimilation du phosphore

Dans les milieux naturels, non soumis aux pressions anthropogéniques, l'assimilation du phosphore par les organismes vivants est un cycle autogéré puisque le phosphore assimilé provient des organismes assimilateurs eux-mêmes à travers la nécromasse et les déjections. Le phosphore a un rôle important dans la photosynthèse marine et dans la séquestration du carbone. Le phytoplancton a un ratio C/N/P appelé ratio de Redfield de 106/16/1 stable selon les mers et océans considérés et avec le temps (**Redfield, 1958; Falkowski, 2000**). Ce phytoplancton est ensuite intégré dans les chaînes trophiques : ingéré par le zooplancton lui-même ingéré par les autres organismes aquatiques ainsi que les oiseaux. Ces organismes vivants rendent ensuite le phosphore au milieu terrestre (exemple du guano). Le phosphore dissous inorganique (ortho-phosphates) est très vite assimilé par rapport au phosphore organique et inorganique particulaire qui doit être hydrolysé par les phosphatases.

Dans les zones humides, l'assimilation du phosphore par les plantes dépend du type végétatif et des caractéristiques de croissance. Les espèces hydrophytes immergées flottantes ont un potentiel limité dans le stockage du phosphore dans les rivières de par un rapide turnover (sénescence rapide), et de l'absence d'ancrage profond dans le sol (**Mitsch et al., 1995**). Les héliophytes ont un réseau racinaire important qui leur permet un meilleur stockage du phosphore. Ces espèces ont un fort contenu en phosphore dans les parties souterraines. Le phos-

phore est capté à partir de la solution du sol. On note une importance du périphyton dans l'assimilation du phosphore que ce soit dans le sol ou dans l'eau, et dans la régulation du phosphore, en étant une source de phosphore pour les plantes dans les conditions oligotrophes et comme stock de phosphore dans les conditions eutrophes (**Wetzel. 1990; Carlton and Wetzel. 1988**).

I.3.3 Les domaines d'applications des phosphates

Les phosphates se révèlent être indispensables à la vie comme denrées. Ils ont aussi des domaines d'applications multiples : en agriculture comme engrais, dans l'agroalimentaire comme additifs et dans l'industrie comme détergents. Ils sont donc de très grand intérêt dont plus de 80% de la production mondiale est utilisée par l'agriculture. Le reste est réservé pour l'industrie alimentaire, chimique et pétrochimique. Les phosphates interviennent dans la biologie, l'écologie, l'alimentation, le secteur industriel et bien évidemment en catalyse (**Kechiched, 2011**)

a) Dans la biologie

Les phosphates sont fondamentaux pour le métabolisme et la photosynthèse. P_2O_5 constitue 28% de l'acide désoxyribonucléique (ADN). Ils sont indispensables à la prolifération de certaines bactéries dans les aliments, nous pouvons ainsi contrôler la qualité de ces dernières, par exemple les salmonelles dans la volaille. Des tests sur les lave-vaisselles ont prouvés que les détergents phosphatés détruisent mieux la flore microbienne que ceux qui en sont dépourvus (**Boukerma, 2011**)

b) Dans l'écologie et l'hydraulique

Les phosphates contribuent de façon significative à l'eutrophisation des lacs. Dans les eaux superficielles plus de 45% des phosphates proviennent des engrais, le reste provient des déchets humain et animal. Les phosphates sont une source de nutrition pour les organismes vivants, tels que les algues, qui servent à leur tour à alimenter les poissons. Ainsi nous pouvons les considérer comme un maillon de chaîne primaire et fondamental dans l'écosystème.

Le processus biologique de la croissance des algues, contribue de façon très importante à la diminution de l'effet de serre et à l'absorption de certains polluants.

Le plomb s'accumule dans l'organisme, d'où sa toxicité. Les phosphates fixent le plomb en formant des sels de plomb et permettent son élimination de l'eau potable. Il existe actuellement des stations d'épuration d'eaux résiduaires qui récupèrent les phosphates pour les utiliser comme engrais (**Boukerma,2011**)

c) Dans l'industrie

Sur le plan industriel, nous retrouvons les phosphates essentiellement dans la fabrication des détergents tensioactifs. Ils ont une fonction détersive et adoucissante, ils réagissent avec le calcium et le magnésium contenus dans l'eau. Les études sur le thème des phosphates les cinquante dernières années permettent d'observer la récurrence de ce sujet émergent dans l'industrie (**Vanwazer,1958 ;phosphate in solide state chemistry,1991**).

La chimie des phosphates métalliques a attiré l'attention de plusieurs chercheurs à travers le monde ces dernières années suite à leur intense application comme catalyseurs hétérogènes sorbants et échangeurs d'ions. Dans cette branche de phosphates métalliques existent plusieurs systèmes différents tels que : V-P-O, Zn-P-O, Fe-P-O, Co-P-O, Mo-P-O M-Co-P-O (avec M= Na, K, Rb, Cs et NH^{+4}) et d'autres. Les phosphates des métaux de transition ont reçu un grand intérêt ces dernières années. La grande habilité du groupement phosphate à stabiliser les différents états d'oxydation est due à la charge relativement grande du tétraèdre $P_XO_Y^{N-}$ qui favorise la formation des squelettes anioniques avec un degré élevé de stabilités mécanique, chimique et thermique (**Centi, 1993 ; Haushalter and Mundi, 1992**).

d) Dans l'alimentation

Les phosphates maintiennent les protéines des viandes, de volailles, et les fruits de mer; ils améliorent également la couleur, la texture et la saveur dans certains aliments. L'acide phosphorique donne aux boissons carbonatées de la saveur et de la stabilité pour le stockage (**Boukerma, 2011**) Les phosphates sont présents dans les produits alimentaires, ils contribuent ainsi à la croissance humaine.

e) Dans la catalyse

Les différentes applications des phosphates en catalyse, dans les principales réactions étudiées, aux années 70, dans la revue de Moffatt (**Moffat,1998**) étaient : la

déshydratation ou la déshydrogénation des alcools, les réactions d'hydrolyse, les réactions d'oxydation et d'aromatisation, l'isomérisation et l'alkylation. Dans le cas de la déshydratation, les phosphates d'aluminium, de bore et les hydroxyapatites étaient les principaux catalyseurs étudiés. Les différentes études mentionnées par Moffatt indiquent toutes que l'activité déshydratante est corrélée à la concentration des sites acides (Blanco,2014).

f) Dans la photocatalyse et absorption des ultraviolet

Les phosphates présenteraient une capacité d'adsorption par dégradation photocatalytique des molécules organiques. En revanche, dans le cas de polluants métalliques, radioactifs et ioniques à bases de terres rares, les phosphates se sont avérés comme adsorbants intéressants (Masui and Adachi, 2006 ;Djaidja,2001) L'abondance naturelle de ce matériau et les faibles coûts des investissements pourrait offrir une bonne alternative aux autres adsorbants et photocatalyseurs plus coûteux.

I.3.4. Impacts des phosphates sur l'environnement et sur la santé

a) Sur l'environnement

Les phosphates ont beaucoup d'effets sur les organismes. Ces effets sont principalement les conséquences des émissions de grandes quantités de phosphates dans l'environnement par l'exploitation minière et la culture des champs. Lors du traitement de l'eau, les phosphates ne sont en général pas éliminés convenablement, ils peuvent donc se répandre sur de longue distance lorsqu'ils se trouvent dans les eaux de surface.

Du fait du rejet constant de phosphates dans l'environnement par l'homme et donc des concentrations excessives de phosphore dans la nature le cycle du phosphore est fortement perturbé.

L'augmentation des concentrations de phosphore dans les eaux de surface augmente la croissance des organismes dépendant du phosphate, comme par exemple les algues et les lentilles d'eau. Ces organismes utilisent de grandes quantités d'oxygène et empêchent la lumière de pénétrer dans l'eau. L'eau devient donc plutôt invivable pour les autres organismes. Ce phénomène est appelé eutrophication (**Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer, 2015**)

Le phosphore blanc s'introduit dans l'environnement lorsque les industries l'utilisent pour fabriquer d'autres produits chimiques et lorsque l'armée l'utilise comme munitions. Lors des déversements d'eaux usées le phosphore blanc finit dans les eaux de surface près des usines les utilisant. Le phosphore blanc n'a pas tendance à se répandre car il réagit assez vite avec l'oxygène de l'air. Quand du phosphore se retrouve dans l'air par l'intermédiaire de tuyau d'échappement, il réagit en général tout de suite avec l'oxygène pour être transformé en produit moins nocifs. Cependant quand les particules de phosphore sont dans l'air, elles peuvent avoir une couche protectrice qui empêche les réactions chimiques.

Dans l'eau, le phosphore blanc ne réagit pas avec d'autres particules aussi vite et, par conséquent, il s'accumule dans le corps des organismes aquatiques. Dans le sol, le phosphore reste pendant plusieurs années avant d'être transformé en substance moins dangereuse. Et dans les sols profonds et au fond des rivières et des lacs, le phosphore peut rester pendant mille ans ou plus.

b) Sur la santé

On peut trouver le phosphore dans l'environnement en général sous forme de phosphate. Les phosphates sont des substances importantes pour le corps humain car ils sont un composant de l'ADN et ils participent à la distribution de l'énergie. On trouve aussi fréquemment des phosphates dans les plantes. L'homme a modifié radicalement les réserves naturelles de phosphate par l'addition d'engrais riche en phosphate dans le sol et en utilisant des détergents contenant des phosphates. On ajoute aussi des phosphates à certains aliments tels que le fromage, les saucisses et le jambon.

Trop de phosphates peut provoquer des problèmes de santé, tels que de l'ostéoporose ou des problèmes aux reins. On peut aussi avoir des carences en phosphates qui sont dues à une utilisation intensive de médicaments, provoquant des problèmes de santé.

Le phosphore solide à l'état pur peut se présenter sous trois formes allotropiques: phosphore blanc, phosphore rouge et phosphore noir. Le phosphore blanc est la forme la plus dangereuse du phosphore que l'on connaît. Il est extrêmement toxique et, dans beaucoup de cas, l'exposition est fatale. Dans la plupart des cas les personnes qui meurent d'une exposition au phosphore blanc ont accidentellement avalé de la mort-aux-rats. Avant de mourir, on souffre généralement de nausées, de crampes d'estomac, et de somnolence. Le phosphore blanc peut

provoquer des brûlures de la peau. En brûlant, le phosphore blanc peut endommager le foie, le cœur ou les reins.

I.3.5 Les procédés de traitement des phosphates

I.3.5.1. La déphosphoration physico-chimique

Son principe consiste à précipiter les phosphates dissous contenus dans les effluents par ajout de réactifs puis à séparer la phase solide de la phase liquide (**Agences de l'Eau, 1994**). Les réactifs utilisés sont généralement des sels d'aluminium, de fer ou de calcium. Les sels de métaux (fer et aluminium) sont utilisés pour des effluents à caractère acide tandis que la chaux est préférée pour des effluents à caractère basique. Les réactifs doivent être ajoutés en excès par rapport aux phosphates pour en assurer une précipitation complète. En effet, ces produits sont susceptibles de réagir avec d'autres composés chimiques contenus dans l'effluent à traiter.

Une déphosphatation physicochimique réalisée en amont d'un traitement biologique (pré-précipitation) nécessite l'usage de quantités importantes de réactifs et produit de gros volume de boues tandis qu'une déphosphatation en aval (post-précipitation) consomme moins de réactifs et produit moins de boues. La pré- précipitation possède toutefois l'avantage de soulager l'étage biologique.

I.3.5.2. La déphosphoration biologique

Le principe de la déphosphatation biologique repose sur la capacité de quelques micro-organismes à stocker, sous certaines conditions, du phosphore dans leur cellule. Le processus nécessite l'alternance de phases d'anaérobiose et d'aérobiose (**Delgenès et al., 1999**): En milieu anaérobie (figure 1), la fraction facilement fermentescible de la Matière Organique (MO) de l'effluent est transformée en Acides Gras Volatils (AGV). Les bactéries déphosphatantes, qui sont aérobies facultatives et hétérotrophes, ont la capacité d'absorber et de stocker ces AGV dans leurs cellules sous forme de PolyHydroxyAlcanoates (PHA). Lorsque ces bactéries déphosphatantes se retrouvent en milieu aérobie (figure 1), elles utilisent leurs stocks de PHA comme substrat carboné. Ceci leur évite de rentrer en compétition avec le reste de la biomasse hétérotrophe pour l'obtention du substrat carboné nécessaire à leur métabolisme (apport énergétique et synthèse cellulaire).

Tableau. n°1: Comparatif des avantages et des inconvénients entre les méthodes d'élimination du phosphore par voie biologique et par voie physico-chimique.

	Voie biologique	voie physico-chimique
Elimination du phosphore	Rendement instable : 50-70%	Potentiellement très poussé
Equipement nécessaire	Bassin d'anaérobiose équipé	Système d'injection et de stockage des réactifs
Coût de fonctionnement	Faible	Plus élevé
Production supplémentaire de boues	Négligeable	20% environ
Qualité de la boue	Inchangée	Meilleure décantabilité
Impact sur le traitement des boues	Epaississement par voie mécanique obligatoire	Aucun
Impact de la composition de l'eau sur le rendement	Fort	Faible

Les performances de la déphosphoration biologique dépendent de plusieurs paramètres opératoires. Ainsi, l'effluent doit contenir de la matière organique (MO) facilement fermentescible pour permettre la production d'acide gras volatils (AGV) en anaérobiose, les rapports DBO5/P et DCO/P de l'effluent à traiter doivent respectivement être de l'ordre de 20 (**Cooper, 199**) et 30 (**Ademe, 1996**). La présence de nitrites ou de nitrates dans la zone d'anaérobiose où s'effectue le relargage des phosphates est défavorable au processus de déphosphatation.

I.4.Conclusion

Il est admis que les rejets en phosphates et en azote issues des eaux usées domestiques dans le milieu naturel entraînent la dégradation des écosystèmes et conduisent notamment aux problèmes d'eutrophisation des cours d'eaux. La protection de l'environnement aquatique vis-à-vis de l'eutrophisation est aujourd'hui une réoccupation majeure ; ce phénomène est lié au

déversement d'eaux usées plus ou moins épurées dans les milieux récepteurs. A l'heure actuelle, les techniques extensives couramment employées ne sont plus suffisantes pour répondre à ces problèmes. Plusieurs techniques intensives sont déjà employées pour traiter la pollution azotée et phosphorée.

II.1 Introduction

L'intérêt principal du traitement des eaux usées réside dans la réutilisation des sous produits comme les effluents traités, ou par contre dans leur rejet sans on séquences néfastes dans la nature (**Chieck Tidiane, 2007**). Plusieurs systèmes d'épuration des eaux usées ont été testés, et les plus utilisés en matières de traitement des eaux usées aussi bien industrielles que domestiques est la coagulation -floculation. La coagulation-floculation est un processus physico-chimique, qui permet de transformer la suspension colloïdale ainsi que la matière organique dissoute en des particules plus importantes aptes à sédimenter. L'efficacité de cette étape de traitement est liée au pH, au type et au dosage du coagulant ainsi qu'à la nature des particules et des matrices minérales et organiques (**Lefeber, 1990 ; Vanbreeman et al, 1979**).

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter d'une part des généralités sur le procédé de coagulation floculation et d'autre part les principaux travaux réalisés sur l'élimination des matières organiques par coagulation-floculation.

II.2 La coagulation-floculation

II.2.1 Définition

Le mot coagulation vient du latin coagulare qui signifie « agglomérer » (**Ruthven, 1984**). La couleur et la turbidité d'une eau de surface sont dues à la présence de particules de très faible diamètre : les colloïdes. Leur élimination ne peut se baser sur la simple décantation. En effet, leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible. La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent l'élimination des colloïdes. La coagulation consiste à les déstabiliser. Il s'agit de neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre par addition d'un réactif chimique, le coagulant.

La floculation est l'agglomération de ces particules déchargées en micro-floc, puis en flocons volumineux et décantables. Cette floculation peut être améliorée par l'ajout d'un autre réactif : le floculant ou adjuvant de floculation. Deux phénomènes de transport régissent la floculation (figure. n^o3). (**Bazer, 1990 ; Lind, 1994**) :

- La floculation péricinétique liée à la diffusion brownienne (agitation thermique).

- La floculation orthocinétique est liée à l'énergie dissipée. L'efficacité de cette floculation qui permet d'obtenir le floc volumineux séparable est donné dans la pratique par le gradient de vitesse G correspondant au régime turbulent.

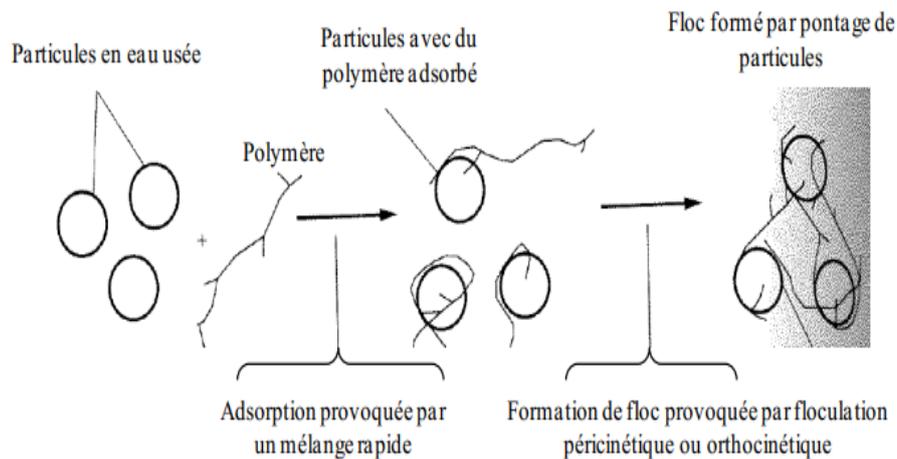


Figure. n^o3 : Principe de la floculation (adapté de M&E, 2003)

II.2.2. Théorie de la coagulation-floculation

La coagulation-floculation est une technique employée pour réduire la turbidité de l'eau en éliminant les matières en suspensions dont la séparation s'effectue par décantation. (Larakeb Manel ,2015 ; Beaudry ,1984).

- La coagulation consiste à la déstabilisation des particules en suspension par la neutralisation de leurs charges négatives, par l'utilisation des réactifs chimiques nommés coagulants, le procédé nécessite une agitation importante.
- La floculation est le phénomène de formation de flocons de taille plus importante (agglomération des colloïdes), on utilise pour se faire, des flocculants ou adjuvants de floculation. Ce phénomène nécessite une agitation lente.

Deux phénomènes de transport régissent la floculation (Bazer, 1990 ; Linda, 1994) :

- La floculation péricinétique liée à la diffusion brownienne (agitation thermique)
- La floculation orthocinétique est liée à l'énergie dissipée.

II.2.3 Mécanismes de la coagulation-floculation

On peut considérer qu'il existe quatre grands mécanismes qui agissent individuellement ou ensemble dans la coagulation floculation (figure. n^o4) (Edeline ,1992 ; Bettero et Lartiges , 1992):

- 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.

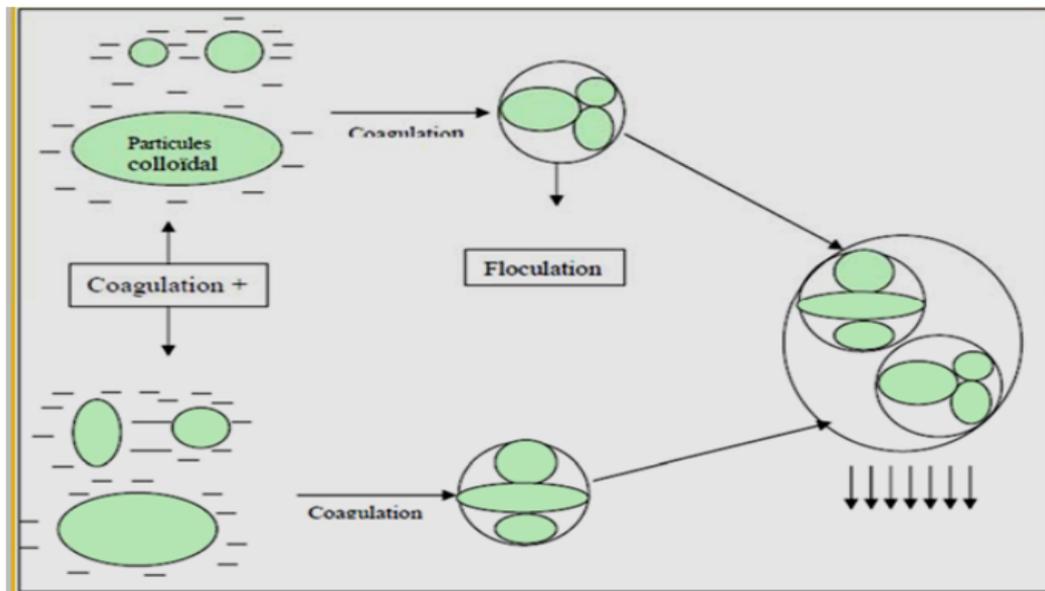


Figure. n^o4: Mécanismes de la coagulation floculation (Hernandez De Leon ,2006)

II.2.4. Principe de la coagulation-floculation

Les colloïdes possèdent une charge de surface généralement négative, afin de neutraliser cette charge négative, des ions positifs présents dans l'eau brute ou ajoutés sont attirés et forment une couche autour du colloïde (Buffle et al , 1998).

a) Le modèle de la double couche :

- Le colloïde s'entoure d'une double couche.
- Une couche fixe ou couche de Stern à la surface immédiate de la particule au cœur de laquelle seuls les ions spécifiquement adsorbés peuvent pénétrer.
- Une couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman, déformable et mobile, influencée par la force ionique de la solution. Cette diffusion tend à rétablir l'équilibre ionique entre la couche diffuse et la solution. Le plan séparant la couche fixe de la couche diffuse est appelé plan de Stern. Cette distribution ionique entraîne une variation du potentiel électrique en fonction de la distance de la surface.

Les particules colloïdales sont soumises à deux types de force qui conditionnent la stabilité de la suspension:

- les forces de répulsion liées aux charges superficielles des colloïdes.
- les forces d'attraction de type Van der Waals liées à la surface spécifique et à la masse des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu. La résultante de ces forces favorise ou non la rencontre des particules.

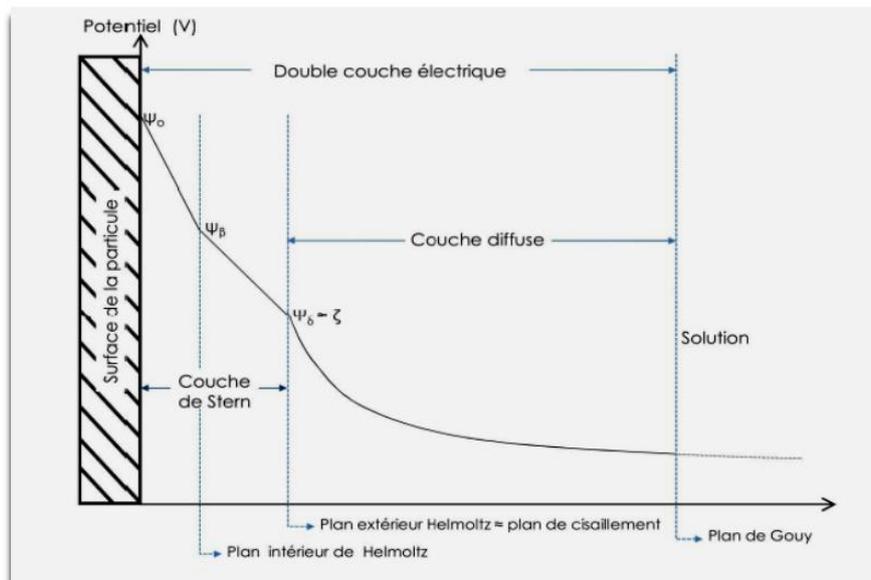


Figure. n°5: Modèle de Stern-Gouy-chapman, modèle de la double couche et l'évolution du potentiel électrique de la surface de la particule vers la solution.

Le potentiel subit une première chute significative dans la couche fixée, puis diminue plus lentement à mesure que la distance augmente jusqu'à son annulation (point isoélectrique). La (figure. n°5) montre les différentes couches et le potentiel électrique des particules colloïdales.

Dans la théorie de la double couche, une coagulation optimale est définie comme étant l'ajout de réactif permettant l'annulation du potentiel Zéta de la particule colloïdale (**Semmens et Field, 1980**).

II.2.5. Facteur influençant la coagulation-floculation

Pour optimiser le procédé de coagulation-floculation, il faut tenir compte de plusieurs variables en relation, comme le pH, la dose de coagulant, les conditions de mélange et la température.

II.2.5.1 Effets de la température

Comme toute réaction chimique, la floculation est accélérée par l'élévation de température. La floculation des eaux froides est donc plus lente et moins complète que celle des eaux chaudes. D'autre part, la rapide augmentation de la viscosité de l'eau lorsque la température s'abaisse (la valeur de la viscosité passe de 1 à 2 entre 25 et 0°), joue contre la fréquence des rencontres des particules dans la phase de floculation ortho cinétique et diminue le nombre de chocs efficaces. Enfin, cette viscosité entrave le phénomène de décantation. Nous savons qu'une baisse de la température ralentit la cinétique des réactions chimiques. L'équation d'Arrhenius décrit bien l'effet de la température sur les constantes cinétiques.

La diminution de la température augmente la viscosité de l'eau et rend la décantation du floc difficile. Le bris de floc est favorisé et la plage de pH optimale est rétrécie (**Desjardins, 1997**).

II.2.5.2 Effets du pH :

Le pH est un des paramètres qui affecte beaucoup plus la coagulation-floculation. Son contrôle est donc conseillé. Selon les caractéristiques d'une eau, il existe un pH optimal permettant la meilleure coagulation. Ce pH se situe souvent dans la plage où la solubilité du

coagulant utilisé est minimale, ce qui donne une meilleure précipitation. Le contrôle du pH permet aussi d'améliorer la coagulation lorsque la température de l'eau est faible.

Il existe un pH de floculation optimum pour un type d'eau et un flocculant donné : ce pH résultera de celui de l'eau brute, de l'action du coagulant qui consomme des ions OH⁻ et de l'éventuelle introduction d'un réactif correcteur. Le pH doit être compris dans une zone optimale de 4 à 6 pour les sels de fer et entre 5 et 7 pour les sels d'aluminium (**Prévost, 2010**).

II.2.5.3 Potentiel Zeta :

Par suite de l'existence de la charge primaire, un potentiel électrostatique existe entre la surface de la particule et la charge de la solution.

- Ce potentiel a une valeur maximale à la surface de la particule et décroît avec la distance à partir de la surface, cette décroissance est affectée par les caractéristiques de la couche diffuse, ainsi que par le nombre et le type des ions dans la solution chargée.
- A une force ionique élevée, le potentiel électrique décroît vers zéro dans courte distance.
- Quand deux particules similaires s'approchent l'une de l'autre il y a interaction entre leurs couches diffuses, cette interaction électrostatique produit toujours une force répulsive, une énergie potentielle répulsive, E_r apparaît et croît avec la diminution de la distance séparant les particules.

II.2.5.4. Vitesses et temps d'agitation :

Lors de l'introduction du coagulant dans l'eau, on procède à une agitation rapide pour la dispersion et l'homogénéisation de la solution. Mais une agitation intense empêche l'agrégation des particules, tandis qu'une agitation prolongée, permet l'effraction des liaisons entre coagulant et la surface des particules, et le rabattement ultérieur des segments étendus sur la surface des particules. La coagulation floculation nécessite un mélange vigoureux et de courte durée (maximum 120s) afin de disperser de façon uniforme le coagulant, tandis que la floculation nécessiterait un mélange lent d'une durée moyenne de 5 à 60 min (**Prévost, 2010**).

II.2.5.5. Type et concentration du coagulant :

Le choix du coagulant ainsi que de sa dose se fait à l'aide de jar-tests. Généralement les sels de fer sont utilisés pour traiter les eaux riches en matières organiques (**Prévost, 2010**). La présence de sels dissous modifiera le temps de floculation, la plage de pH optimal et la dose de coagulant requis.

La détermination de la concentration du coagulant est un paramètre essentiel pour la déstabilisation des colloïdes. Une surdose du polymère produit inévitablement une rentabilisation des particules colloïdales qui sont susceptibles de la charge de surface.

Aussi les sites d'adsorption des particules colloïdales ne seraient plus disponibles pour la formation des ponts inter particulaires. Un traitement de coagulation mal ajusté peut donc conduire à une dégradation rapide de la qualité de l'eau et à des dépenses d'exploitation non justifiées. Bien souvent, la dose de coagulant conditionne de fonctionnement des ouvrages de séparation et il se trouve tout simplement impossible de réaliser la clarification si cette dose est mal ajustée.

II.3 principaux de coagulations

Le sulfate d'aluminium, le chlorure ferrique, le sulfate ferrique et le polychlorure d'aluminium sont les principaux produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau potable. Ces produits agissent en neutralisant la charge négative des composés dissous et des particules en suspension dans l'eau au moyen de la charge positive de l'aluminium ou du fer. Cette action entraîne la formation de particules plus grosses qui se déposent rapidement au fond de l'eau (**Desjardins, 1997**).

II.3.1.Sels de fer :

En Europe, les sels de fer sont généralement plus coûteux que le sulfate d'aluminium, ce qui explique leur emploi plus restreint. Par ailleurs, il se révèlent plus efficaces comme coagulants quant à l'abattement des substances humiques (**Lefebvre,1990 ; Legube ,1996**). On peut citer le chlorure ferrique ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et le chlorosulfate ferrique (FeSO_4Cl). Pour une meilleure efficacité du procédé de coagulation –floculation, on utilise parfois des adjuvants de floculation. Les plus utilisés sont la bentonite, la silice activée, les polyélectrolytes (**Degrémont, 2005 ; Edeline,1992**).

Tableau. n°2: Principaux coagulant et leurs caractéristiques (Dégrémont, 2005).

Coagulant	PH	ASPECT	Colleur	Densité de la solution	Avantage
Poly Aluminium Chloride $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$	1	liquide	Jaunâtre	1380	-Tous types de traitement d'eau -Meilleure qualité de l'eau -Meilleure efficacité de coagulation -Quantités requises plus faibles -Floculation et sédimentation plus rapides -Nombre réduit d'étapes de nettoyage en aval
Sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3, 18H_2O$	2.7 - 3.7	Cristaux Ou poudre	blanchâtres	1330	-Acidité faible -Turbidité finale de l'eau faible -Simple d'utilisation
Chlorure de fer $FeCl_3, 6H_2O$	1.8	liquide	Gris foncé A marron	1430	-Très efficace pour éliminer la matière organique -Pas d'aluminium résiduel -Détection simple des résidus de fer -Grand domaine de Ph
Sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3, 9H_2O$	< 1	liquide	Rouge Marron	1550	-Tris efficace pour éliminer la matière organique -Pas d'aluminium résiduel -Détection simple des résidus de fer -Grand domaine de Ph
Sulfate ferreux $Fe(SO_4), 7H_2O$	1.5- 2.2	Cristal	Verdâtre Ou jaune	1200	-Pas d'aluminium résiduel - Peu sensible au pH
Alulinate de sodium	>14	liquide	Visqueux Incolore Ou ambre	1500	-Très efficace pour les eaux acides -Quantités requises faibles -Très performant

II.3.2. Sels d'aluminium :

On peut citer :

- Le sulfate d'aluminium dont la formule chimique est $Al_2(SO_4)_3, 18H_2O$ et qui est sans doute le coagulant le plus utilisé, vue son efficacité et son prix relativement modique (Dentel, 1991).
- Les polychlorures basiques d'aluminium de formule générale $Al_n(OH)_m(SO_4)_kCl_{3n-m-2k}$, qui représentent une famille de coagulants obtenus en neutralisant partiellement

à l'aide d'une base (soude, chaux) une solution de chlorure d'aluminium .Suivant le degré de neutralisation, on aboutit à des formes monomères, dimères ou polymères d'hydroxyde d'aluminium (**Bottero et Lartiges,1992 ; Poirier et Fiessinger ,1980**).

L'avantage primordial de cette génération de coagulants est qu'ils ne nécessitent pas des adjuvants de floculation (**Legube, 1996**).On cite dans cette catégorie le WAC ainsi que le PCBA qui diffère du premier par l'absence des sulfates.

II.4. Effets du procédé coagulation- floculation sur les eaux usées

Dans le phénomène de coagulation, il existe, pour chaque eau, une plage déterminée attribuée à la variable pH pour laquelle se déroule plus rapidement la clarification (**Desjardins, 1997**). Une meilleure élimination de la matière organique est souvent atteinte pour un pH acide, plus acide pour le fer que pour l'aluminium. La coagulation par le sulfate de fer de plusieurs eaux américaines a prouvé que le pH optimal qui se situe entre 3.45 et 3.8 est fonction de la couleur de l'eau brute (**Black et al, 1963**).

A travers la coagulation sur des eaux du Canal Contra Costa (USA), **Kavanaugh (1978)** a montré que le pH optimal pour la réduction du COT, s'étend de 4 à 5 pour le fer et de 5 à 6 pour l'aluminium. Notons également que le pH opérationnel devra être choisi en fonction des avantages comparés d'élimination de la turbidité ou de la matière organique du fait que les colloïdes organiques sont généralement mieux éliminés pour un pH plus faible que celui nécessaire aux colloïdes minéraux (**Semmens et Field, 1980 ; Bazer- Bachi, 1990**).

Packham et Ratnayaka (1992) précisent que le pH optimum de coagulation par le sulfate d'aluminium est habituellement de 6.5 à 7.5 pour les eaux de la région du Lowlands (Grande Bretagne) alors qu'une gamme de pH de 5.3 à 6.5 est nécessaire pour traiter les eaux plus colorées de Moorland.

Concernant l'influence de la dose du coagulant, quelques auteurs ont réussi à établir des corrélations entre la teneur initiale en matière organique (ou le pourcentage éliminé) et la dose de coagulant à appliquer au meilleur pH de coagulation (**Black et al, 1963; Lefebvre, 1990**). Ces relations stœchiométriques ont été observées par ces auteurs au cours d'expériences conduites à pH constant. Dans le cas de l'aluminium et de fer ferrique, la stœchiométrie observée est d'environ 1 mg Al/mg COTi et 2 mg Fe/mg COTi (**Aguiar, 1989 ; Lefebvre, 1990**).

II.5 Synthèse des travaux réalisés sur la coagulation –floculation de la matière organique

II.5.1. Elimination des composés organiques présents dans les eaux usées par le procédé de coagulation- floculation

- a) Les essais de traitement des eaux usées de la laiterie "EDOUGH" par un traitement physico-chimique en procédant à une coagulation-floculation douce ; à l'aide de deux coagulants communément utilisés dans le traitement des eaux. Dans ce cas ; le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ et la chaux $Ca(OH)_2$. Les résultats obtenus par (AYECHE. R et BALASKA.A, 2010) ont montré que les deux coagulants utilisés permettraient de réduire : les matières en suspension (MES), la charge organique, les éléments azotés et phosphorés. Le meilleur résultat a été enregistré par la chaux avec un abattement de 92 % des MES et 83 % de Pt (phosphate totale), ce qui garantit le respect des normes algérienne en vigueur pour ces deux paramètres.
- b) L'optimisation de traitement par coagulation-floculation des effluents industriels. L'objectif de cette étude est d'optimiser le traitement par coagulation en utilisant le Polalumine comme coagulant utilisé dans la Step de la Société Salam Gaz tout en comparant son efficacité par rapport à trois autres coagulants communément utilisés dans le traitement des eaux, à savoir le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$, le chlorure ferrique $FeCl_3$ et la chaux $Ca(OH)_2$. Les essais de traitement ont montré que les quatre coagulants utilisés permettraient de réduire la turbidité et la DCO. Le meilleur résultat de traitement par coagulation-floculation est obtenu par l'application du sulfate d'aluminium à une dose de 150 mg/l avec un abattement de 65 % de la turbidité et 83 % de DCOI (CHAOUKI, A et al ., 2012).

II.5.2. Synthèse des travaux de l'élimination de la matière organique en eau distillée

Les recherches conduites sur des solutions synthétiques utilisant des substances humiques commerciales ou naturelles, ont montré que :

- Le pH optimal pour l'élimination des substances humiques est acide, plus acide pour le fer que pour l'aluminium. (Van Breemen et al ,1979) soulignent que le meilleur abattement des substances humiques est obtenu pour un pH de 4 à 5 avec le fer tandis qu'avec l'aluminium, il se situe à un pH de 5 à 6.

- La structure chimique des substances humiques joue un rôle important dans la coagulation-floculation.
(**Babcock et Singer ,1979**) ont rapporté que les acides fulviques sont plus difficilement éliminés que les acides humiques lesquels se caractérisent par des masses moléculaires plus élevées rendant plus rapide leur précipitation.
- (**Hall et Pakham, 1965**) ont réalisé que les substances humiques réagissent par leur groupements carboxyliques et OH-phénoliques avec les espèces hydrolysées d'aluminium chargées positivement pour former des complexes d'humates ou de fulvates de sodium insolubles.
- **Van Breemen et al (1979)** ont constaté que les acides fulviques comportant beaucoup de groupements carboxyliques sont préférentiellement éliminés par la coagulation.
- Il y'a souvent une relation entre la concentration initiale en substances humiques et la dose optimale en coagulant. La valeur de cette stœchiométrie dépend du pH, du type du coagulant et de l'origine de la matière organique. (**Randtke et Jespen ,1981**) suite à des essais réalisés sur différents substances humiques avec deux coagulants $Fe_2(SO_4)_3$ et $Al_2(SO_4)_3$ à pH=6, ont confirmé que les acides humiques requièrent moins de coagulant que les acides fulviques.
- (**Jeckel ,1985**) a mis en évidence que les fractions de hautes masses moléculaires sont mieux éliminées que les petites. (**Kim et al 1989**) ont réalisé que l'abattement de l'acide fulvique nécessite plus de coagulant que l'acide humique.
- **Lefebvre et Legube(1990)** ont établi à partir des essais de coagulation des substances humiques que l'élimination des fractions de hautes masses moléculaires (acides humiques) est préférentielle et que l'efficacité des rendements dépend du nombre des fonctions acides (carboxyles et hydroxyles) des substances humiques.

II.6. Conclusion

La protection de l'environnement aquatique vis-à-vis de l'eutrophisation est aujourd'hui une préoccupation majeure ; ce phénomène est lié au déversement d'eaux usées plus ou moins épurées dans les milieux récepteurs. La coagulation-floculation est une étape de clarification très importante qui permet d'éliminer les matières colloïdales présentes sous forme minérale ou organique, et qui sont caractérisées par leur grande stabilité et leur faible taille.

Le processus de coagulation-floculation, malgré son apparente simplicité, fait intervenir divers mécanismes souvent complexes et suivant les conditions du pH. Ce paramètre influe en effet largement sur la forme chimique du coagulant utilisée on peut obtenir, en plus des ions métalliques simples des produits d'hydrolyse hautement chargés et de masse moléculaire très élevée. Cependant, il s'avère nécessaire de s'intéresser également aux étapes de traitement en amont et en aval de la coagulation- floculation car celles- ci peuvent conditionner l'efficacité de la clarification et donc l'optimisation du traitement des eaux usées.

I.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents réactifs utilisés, de l'appareillage et de la méthodologie expérimentale adoptée. En premier lieu, nous définissons les réactif de coagulants utilisés et devront permettre de juger de l'efficacité du procédé de traitement étudié. Nous dériverons ensuite la méthode de coagulation-floculation basée sur les essais de jar-test. Enfin nous présenterons les méthodes de dosages de différents éléments (phosphate, nitrate, nitrite) présents dans une eau usée provenant d'un rejet domestique de la commune de M'ziraa wilaya de Biskra.

I.2. Aperçu général sur la zone d'étude**I.2.1. Situation géographique:**

Les eaux usées utilisées pour le remplissage des bacs sont prélevées d'un rejet situé dans la commune de M'ziraa, située à l'Est de chef lieu de la wilaya de Biskra.

- ✓ Les coordonnées de M'ziraa sont: N: 34° 43' 18'', E:6° 17' 34".
- ✓ L'altitude (ou l'élévation) par rapport au niveau moyen de la mer est: 115.



Photo n⁰1 : Le rejet de la commune M'ziraa

I.2.2. Caractéristiques physico- chimiques des eaux usées

L'eau usée conçue pour les essais de coagulation floculation a été prélevée d'un rejet d'origine domestique provenant de la commune de M'ziraa. Les analyses physico-chimiques des eaux

usées (pH, conductivité, nitrite, phosphate et nitrates) ont été réalisées au niveau du laboratoire de recherche (LARGHYDE) et le laboratoire pédagogique de l'hydraulique. Les caractéristiques physico-chimiques de ces eaux sont regroupées dans le tableau (n⁰3).

Tableau n⁰3: Caractéristiques physico- chimiques des eaux usées du rejet de M'ziraa.

Les paramètres	pH	T °C	Cond us /cm	PO_4^{-3} (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	NO_2^- (mg/l)
Eau usée brute	7.76	23.6	2.78	4.95	7.43	0.38

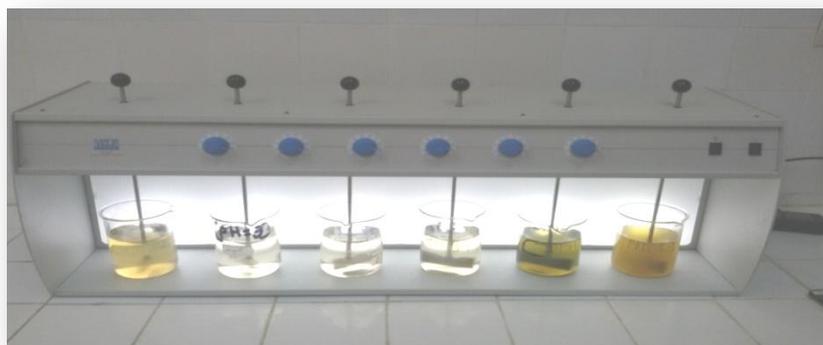
I.3. Essais de coagulation - floculation

I.3.1. Préparation du coagulant

Nous avons utilisé les réactifs les sels de fer (chlorure ferrique ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) et sulfate de fer ($FeSO_4$) comme coagulants pour tous les essais de coagulation-floculation. Une solution mère est périodiquement préparée par dissolution de 10 g/l de chaque réactif dans de l'eau distillée.

I.3.2. Essais de Jar-Test

Les essais de Jar-test ont été réalisés sur un flocculateur à 6 agitateurs (flocculateur GLT4 6 POSTES) (Photo I.1) avec une vitesse de rotation individuelle entre 0 et 200 tr/min. Cet appareil permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans une série de bécards remplis chacun de 500 ml d'eau.



Photon⁰2. Flocculateur de type (GLT4 6 Postes)

Au cours de notre étude, l'eau brute et le coagulant sont soumis :

- pendant 3min à une agitation rapide de 150 tr/min, la vitesse est par la suite réduite à 45tr/min (vitesse de formation des flocons et leur taux de grossissement) pour une durée de 30 min.

- Après une décantation de 30 min (une phase durant laquelle le floc déstabilisé est entraîné vers le fond des béchers),
- Siphonner l'eau surnageant (le surnageant est siphonné à l'aide d'une pipette pour éviter toute perturbation du floc formé).
- Pour déterminer les paramètres physico-chimiques et ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre.
- Les doses de sulfate de fer (FeSO_4) utilisées varient de 0 à 500 mg/l, de chlorure ferrique ($\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$) allant de 0 à 500 mg/l.

Pour évaluer l'efficacité des coagulant sur le traitement des eaux usées de Mziraa (wilaya de Biskra) les paramètres suivants sont déterminés (conductivité, pH, phosphates, nitrate, nitrite).

Le calcul du taux d'abattement d'un paramètre X, exprimé en pourcentage, est basé sur la formule suivante :

$$\% \text{ abattement (x)} = [(C_i(x) - C_f(x)) / C_i(x)] * 100$$

C_i : concentration initiale de X dans les eaux usées.

C_f : concentration finale dans les eaux traitées.

I.4. Méthodes analytiques

I.4.1. Dosage des ortho-phosphates et les phosphates

Le phosphore est l'un des composants essentiels de la matière vivante. Les composés phosphorés ont deux origines, le métabolisme humain et les détergents. Dans les eaux usées, le phosphore se trouve soit sous forme d'ions orthophosphates isolés, soit sous forme d'ions phosphates condensés avec des molécules organiques. On utilise un réactif donnant un dérivé coloré avec les phosphates (couleur bleu).

L'intensité de la coloration, mesurée par spectrophotométrie, est proportionnelle à la concentration en phosphates dans certaines conditions. La concentration du dérivé coloré est déterminée graphiquement à partir d'une droite d'étalonnage établie au préalable avec des concentrations connues en phosphates.

I.4.1.1. Préparation des solutions

➤ Réactif mixte

- a) 6.5g hyptamolybdate d'ammonium dans 100 ml d'eau distillée
- b) 0.175g de tartrate d'antimoine dans 50ml d'eau distillée
- c) 75 ml d'acide sulfurique concentré dans 75 ml d'eau distillée

Mélanger A+B+C=250 ml. Ce réactif est stable pendant 2 mois.

➤ **Solution d'acide ascorbique**

Dissoudre 10g d'acide ascorbique dans 100 ml d'eau distillée.

Ce réactif est stable pendant une semaine.

➤ **Solution mère de 50 mg/l de PO_4^{3-} à 4 C°**

Dissoudre 0,2197 g de $KH_2 PO_4^{3-}$ séché pendant 2 h à 105 C° dans 80ml d'eau distillée plus ml d'acide sulfurique 20% et complété à 100 ml d'eau distillée Cette solution est stable pendant une semaine.

I.4.1.2. Préparation de la solution fille (2mg/l d'ions PO_4^{3-})

Diluer la solution mère 50 mg/l d'ions PO_4^{3-} au 4/100 ml préparer cette solution au moment de l'emploi (tableau⁰⁴).

Tableau n⁰⁴ : Préparation des solutions étalons de phosphate.

Solutions filles (1mg/l)	0	2	4	6	8	10
Eau distillée (ml)	40	38	36	34	32	30
Acide ascorbique (ml)	1	1	1	1	1	1
Réactif mixte (ml)	2	2	2	2	2	2
Attendre 10 minutes						



Photo n⁰³ : La gamme du Phosphate

Le dosage se fait sur un Spectrophotomètre UV-VISIBLE de type JENWAY selon le protocole expérimental suivant :

- dans une fiole prendre 40 ml d'eau à analyser ;
- ajouter 1 ml du acide ascorbique ;
- 2ml du réactif mixte ;
- attendre 10min ;
- Effectuer la lecture à 880nm, l'apparition de la coloration bleu indique la présence de PO_4^{3-} .

I.4.1.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage des phosphates

Pour les composés testés, des solutions filles ont été préparées à partir des solutions mères et ce pour pouvoir tracer les courbes d'étalonnage nécessaires pour l'exploitation des résultats expérimentaux.

Le dosage de phosphates a été réalisé sur un spectrophotomètre UV – visible JENWAY 6305UV/Vis (photo n⁰4), le trajet optique étant de 1 cm avec des cuves en Verre. La longueur d'onde utilisée est de 880 nm.



Photo n⁰4 : Spectrophotomètre UV – visible JENWAY 6305

L'étalonnage est refait avant chaque série d'essais. Le tableau (n⁰5) et la figure (n⁰6) représentent l'étalonnage des phosphates.

Tableau n⁰5: Etablissement de la courbe d'étalonnage des phosphates.

Concentration (mg/l)	Absorbance
0	0.002
0.1	0.054
0.2	0.118
0.3	0.158
0.4	0.235
0.5	0.296

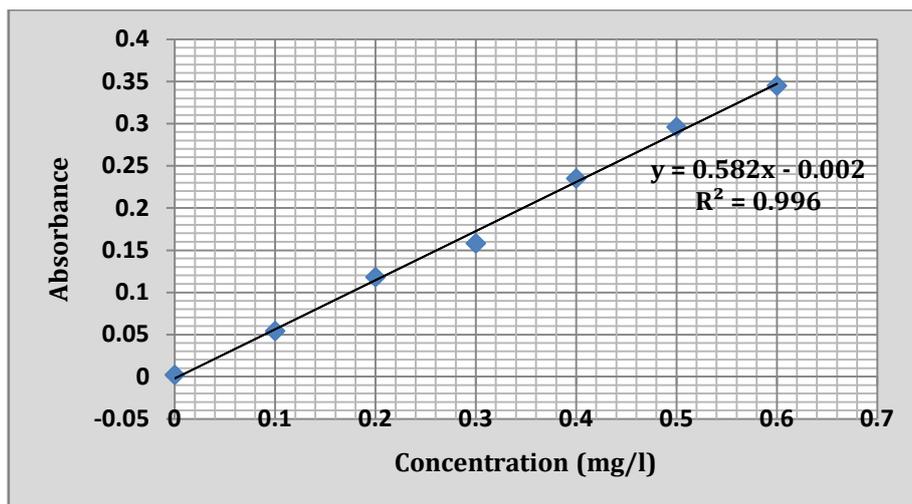


Figure n°6 : Courbe d'étalonnage des phosphates

I.4.2. Dosage des nitrates NO_3^-

Le dosage de nitrates est fait à l'aide de spectromètre UV-visible. La lecture est effectuée à la longueur d'onde $\lambda = 220$ nm.

I.4.2.1. Préparation des solutions étalons

a) Solution mère 100mg/l de $N-NO_3^-$

Dissoudre 0,7218g de nitrate de Potassium préalablement séché à 105°C pendant 24h dans 1000ml d'eau distillée.

b) Solution fille 10mg/l de $N-NO_3^-$

Préparer une solution à partir de la précédente avec un rapport de dilution de 1/10

c) Solutions étalons

A partir d'une solution fille à 10mg/l de $N-NO_3^-$, préparer une gamme étalon dans des fioles jaugées de 50 ml comme indiqué sur le tableau n°6 et la photo n°5 suivants :

Tableau n°6 : Préparation des solutions étalons de Nitrates

Concentration fille (mg/l)	0,2	0,4	0,8	1,4	2	4	5	7
Volume solution fille (ml)	1	2	4	7	10	20	25	35
Volume (ml)	49	48	46	43	40	30	25	15



Photo n°5: La gamme de Nitrate

d) Mode opératoire

- a) Utiliser l'eau distillée pour régler le zéro d'absorbance ;
- b) Préparer un témoin : 50ml d'eau distillée + 1ml d'HCl à 1mol/l
- c) Préparer l'échantillon à analyser en prélevant une prise d'essai de 50ml de l'échantillon (filtrer si nécessaire pour éliminer le trouble du aux matières en suspension) puis en ajoutant 1ml de HCl à 1mol/l et mélanger fortement.

d) Etablissement de la courbe d'étalonnage des nitrates

Le dosage a été effectué sur un Spectrophotomètre UV-VISIBLE (photo n⁰6). La figure (n⁰7) et le tableau (n⁰7) représentent un exemple l'étalonnage des nitrates.



Photo n⁰6: spectromètre UV-visible

Tableau n⁰7: Etablissement de la courbe d'étalonnage de Nitrate

Concentration (mg/l)	Absorbance
0.2	0.034
0.4	0.084
0.8	0.204
1.4	0.309
2	0.503
4	0.934
5	1.195
7	1.649

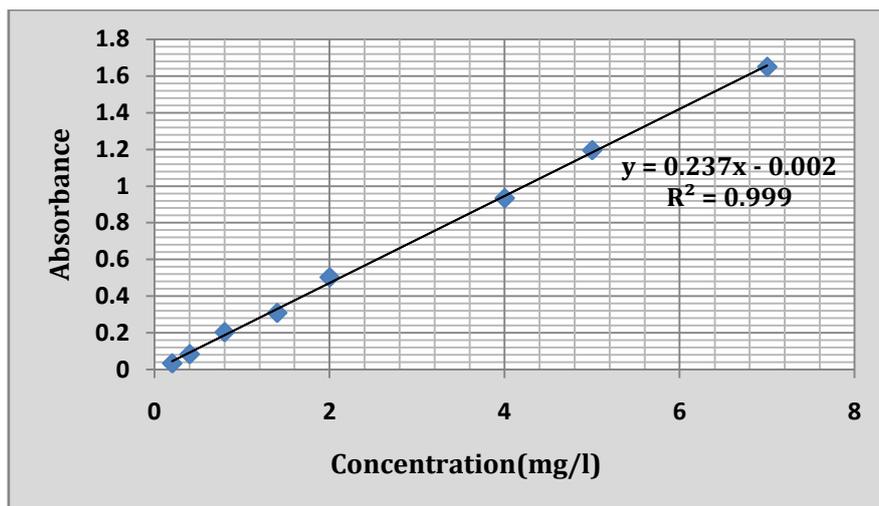


Figure n⁰7 : Courbe d'étalonnage des nitrates (NO_3^-)

I.4.3. Dosage des nitrites NO_2^-

I.4.3.1. Principe :

Les nitrites réagissent avec la sulfanilamide pour former un composé diazoïque qui après copulation avec le (N-1) naphtyéthylénediamine dichloride donne naissance à une coloration rose.

a) réactif mixte :

20g de sulfanilamide ($C_6H_8N_2O_2S$) a dissoudre dans 50ml acide phosphorique H_3PO_4 (d=1.7g/ml 85%) et 250ml d'eau distillait dans cette solution dissoudre 1g de N-1 naphtyéthylénediamine ($C_{12}H_{16}N_2Cl_2$) compléter avec d'eau distillait dans une fiole à un volume 500ml cette solution est stable pendant 1mois si elle est gardée dans verre brun bien fermée et 4°C

b) Préparation de la solution mère 0.1g/ d'ions NO_2^- :

Dissoudre 0.492g de nitrites de sodium dans 1000ml d'eau distillait cette solution est stable pendant 1mois si elle est gardée dans verre brun bien fermée et 4°C

c) Préparation de la solution fille 0.001g/l d'ions NO_2^- :

Diluer la solution mère 0.1g/l d'ions NO_2^- au 1/100ml préparer cette solution au moment de l'emploi (tableau n⁰8 et photo n⁰7).

Tableau n⁰8 : Préparation des solutions étalons de Nitrite

Vol solution fille (mg/l)	0	1	2	5	20	40
Vol E.D. (ml)	50	49	48	45	30	20
Réactif mixte (ml)	1	1	1	1	1	1
Attendre 10 minutes						
$[NO_2^-]$ (mg/l)	0	0,02	0,04	0,1	0,4	0,8



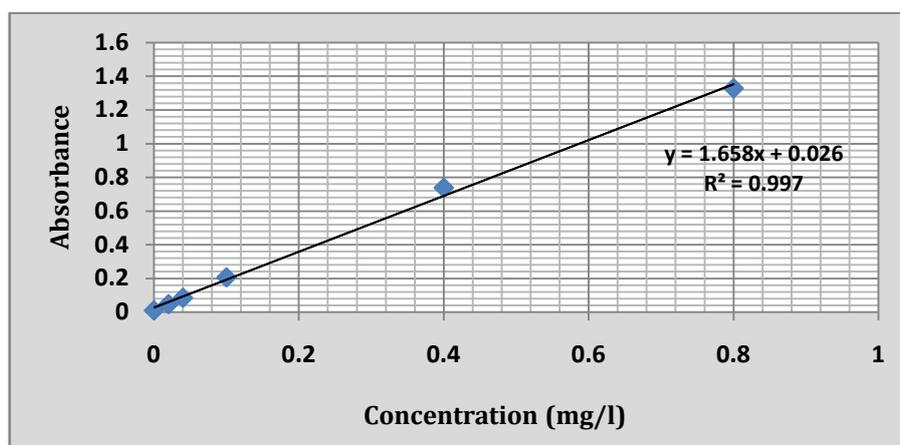
Photo n°7 : La gamme de Nitrite

Le dosage se fait sur Spectrophotomètre UV-VISIBLE de type JENWAY selon le protocole expérimental suivant :

- dans une fiole prendre 50ml d'eau à analyser ;
- ajouter 1ml du réactif mixte ;
- attendre 10min. Effectuer la lecture à 543nm L'apparition de la coloration rose indique la présence des NO_2^- . Le tableau (n°9) et la figure (n°8) présentent l'établissement de la courbe d'étalonnage des nitites.

Tableau n°9 : Etablissement de la courbe d'étalonnage de Nitrite

Concentration (mg/l)	Absorbance
0	0.01
0.02	0.047
0.04	0.085
0.1	0.206
0.4	0.738
0.8	1.328

Figure n°8 : Courbe détalonnage des nitrites NO_2^-

I.5. Détermination des paramètres physico-chimique des eaux usées

Les méthodes de dosages utilisées sont décrites par (Resjeck, F, 2002 et Rodier, J, 1996) ou par les catalogues de l'appareillage utilisé : Les analyses de tous les paramètres ont été effectuées au niveau de deux laboratoires (laboratoire de l'hydraulique et le laboratoire de recherche (LARGHYDE).

I.5.1. Le pH

Le pH (potentiel hydrogène) mesure la concentration en ion H^+ de l'eau, il traduit ainsi la balance entre acide et base sur une échelle de 0 à 14 ; 7 étant le pH neutralité. Ce paramètre caractérise un grand nombre d'équilibre physico-chimique et dépend de facteurs multiples, dont l'origine de l'eau.

On a mesuré le pH à l'aide d'un multi-paramètre (photon⁰⁸), Avant chaque essai, nous procédons à l'étalonnage de cet appareil à l'aide des solutions tampons, on introduit l'électrode dans l'échantillon jusqu'à ce que la valeur du pH relevée se stabilise.



Photo n⁰⁸ : Multi paramètre consort C5010

I.5.2. La conductivité

La conductivité mesure la capacité de l'eau à conduire le courant entre deux électrodes. la plupart des matières dissoutes dans l'eau se trouvent sous formes d'ions chargés

électriquement. La mesure de la conductivité permet donc d'apprécier la quantité de sels dissous dans l'eau elle mesurée par Conductimètre (photos n⁰9).



Photo n⁰9 : Conductimètre

I.5.3. La température

La température de l'eau est un paramètre de confort pour les usagers. Elle permet également de corriger les paramètres d'analyses dont les valeurs sont liées à la température (conductivité notamment). De plus, en mettant en évidence des contrastes de température de l'eau sur un milieu, il est possible d'obtenir des indications sur l'origine et l'écoulement de l'eau on mesuré par multi paramètre (photosn⁰8).

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principales méthodes expérimentales et les étapes suivies au cours de l'étude en laboratoire. Nous avons décrit ainsi la préparation des réactifs et les différents procédés analytiques nécessaires à nos essais. Nous avons également défini les conditions expérimentales pour la technique de jar-test par laquelle nous avons réalisé, au cours des différentes étapes, nos manipulations de coagulation-floculation.

Chapitre II : Elimination des phosphates, nitrates et nitrites présents dans les eaux usées par coagulation – floculation en utilisant (Chlorure ferrique et sulfate de fer)

II.1. Introduction

La coagulation floculation est largement utilisée pour le traitement des eaux usées, car elle est efficace et simple à utiliser. Le principe de la technique est basé sur la déstabilisation des particules en suspension par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques afin de favoriser leur agglomération et de permettre leur décantation.

Les coagulants les plus couramment employés sont les sels d'aluminium et de fer. Leur utilisation fait partie des procédés de purification des eaux depuis quelques décennies. Le présent chapitre se propose de comparer l'efficacité entre deux coagulants communément utilisés dans le traitement des eaux usées, à savoir le sulfate de fer (FeSO_4) et le chlorure ferrique FeCl_3 . Une attention particulière sera portée sur l'élimination des (phosphates, nitrites et nitrates) par l'action de deux coagulants.

II.2. Effet de la dose du coagulant

L'essai de Jar-Test a été effectué sur une eau brute provenant d'un rejet domestique, que nous avons floculées par le chlorure de fer et le sulfate de fer séparément (essai de Jar-Test. Après décantation, nous avons prélevé une certaine quantité d'eau tout en évitant une éventuelle remise en suspension du floc, et nous avons déterminé les divers paramètres les plus influencés par cette étape.

II.2.1. Application du chlorure de ferrique sur l'élimination des (phosphates, nitrates et nitrites)

Tableau n^o 10 : Essai de coagulation floculation au laboratoire (Jar-test)

Paramètres	Dose du coagulant (mg/l)	0	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
Phosphates	Concentration résiduelle (mg/l)	3.918	2.706	0.296	0.105	0.091	0.055	0.045	0.039	0.039	0.039	0.039
	Rendements (%)	0	30	92	97	97	98	98	99	99	99	99
Nitrates	Concentrations résiduelles (mg/l)	6.62	6.4	5.59	4.16	4.61	4.66	4.77	5.09	5.46	5.71	5.93
	Rendements (%)	0	3	15	37	30	29	27	23	17	13	10
Nitrites	Concentrations résiduelles (mg/l)	0.191	0.093	0.067	0.058	0.043	0.032	0.029	0.027	0.022	0.014	0.072
	Rendements (%)	0	51	64	69	77	83	84	85	88	92	62

Chapitre II : Elimination des phosphates, nitrates et nitrites présents dans les eaux usées par coagulation – floculation en utilisant (Chlorure ferrique et sulfate de fer)

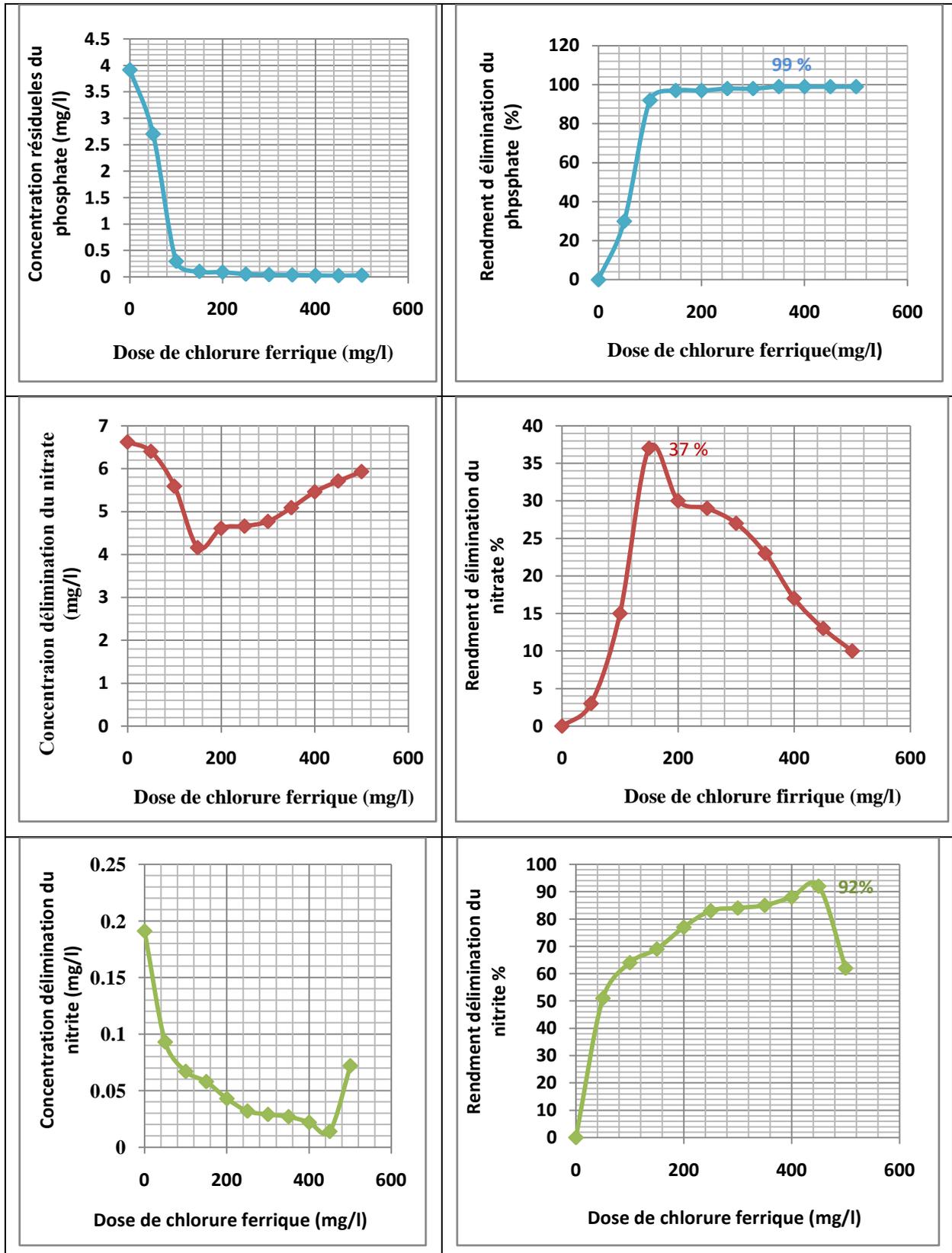


Figure n°9 : Evolution des paramètres (phosphates, nitrates et nitrites) en fonction de la dose de chlorure ferrique

Chapitre II : Elimination des phosphates, nitrates et nitrites présents dans les eaux usées par coagulation – floculation en utilisant (Chlorure ferrique et sulfate de fer)

Le traitement de coagulation – floculation effectué sur les eaux usées en utilisant le chlorure ferrique comme coagulant pour l'élimination des éléments (phosphates, nitrates et nitrites) présents dans ces eaux et avec les mêmes conditions a donné les résultats présentés dans le tableau (n⁰10) et la figure(n⁰9) :

D'après les courbes on constate que les phosphates, nitrates et les nitrites diminuent avec l'augmentation du de la dose du chlorure ferrique jusqu'à la dose optimale. Après cette dose il se produit l'effet inverse de coagulant (décoagulation).

- Pour une dose de 350 mg/l chlorure ferrique, nous obtenons un rendement d'élimination des phosphates de 99 %.
- Pour une dose de 150 mg/l chlorure ferrique, nous obtenons un rendement d'élimination des nitrates de 37 %.
- Pour une dose de 450 mg/l chlorure ferrique, nous obtenons un rendement d'élimination des nitrites de 92 %.
- Pour une dose de 150 mg/l de chlorure ferrique, nous obtenons un rendement d'élimination phosphates de 97 %, des nitrates de 37% et un rendement d'élimination des nitrites de 69 %.

II.2.2.Application du sulfate de fer (optimisation de la dose du sulfate de fer)

Le suivi de la variation des paramètres (phosphates, nitrates et nitrites) durant l'ajout des volumes croissants du sulfate de fer à une série de béchers de 1 litre contenant les rejets à traiter est présenté dans le tableau (n⁰11) et illustré sur la figure(n⁰10).

Tableau n⁰11 : Taux d'abattement des (phosphates, nitrates et nitrites) en présence de sulfate de fer

Paramètres	Dose du coagulant (mg/l)	0	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
		Phosphates	Concentration résiduelle (mg/l)	4.86	3.2	2.22	1.13	1.01	0.59	1.95	2.87	3.44
	Rendements (%)	0	34	54	76	79	87	59	40	29	25	21
Nitrates	Concentrations résiduelles (mg/l)	7.27	5.02	4.13	4.88	4.94	5.22	5.73	5.81	6.11	6.18	6.27
	Rendements (%)	0	30	43	32	32	28	21	20	15	14	13
Nitrites	Concentrations résiduelles (mg/l)	0.372	0.049	0.015	0.002	0.005	0.039	0.19	0.241	0.303	0.313	0.346
	Rendements (%)	0	86	95	99	98	89	48	35	18	15	7

Chapitre II : Elimination des phosphates, nitrates et nitrites présents dans les eaux usées par coagulation – floculation en utilisant (Chlorure ferrique et sulfate de fer)

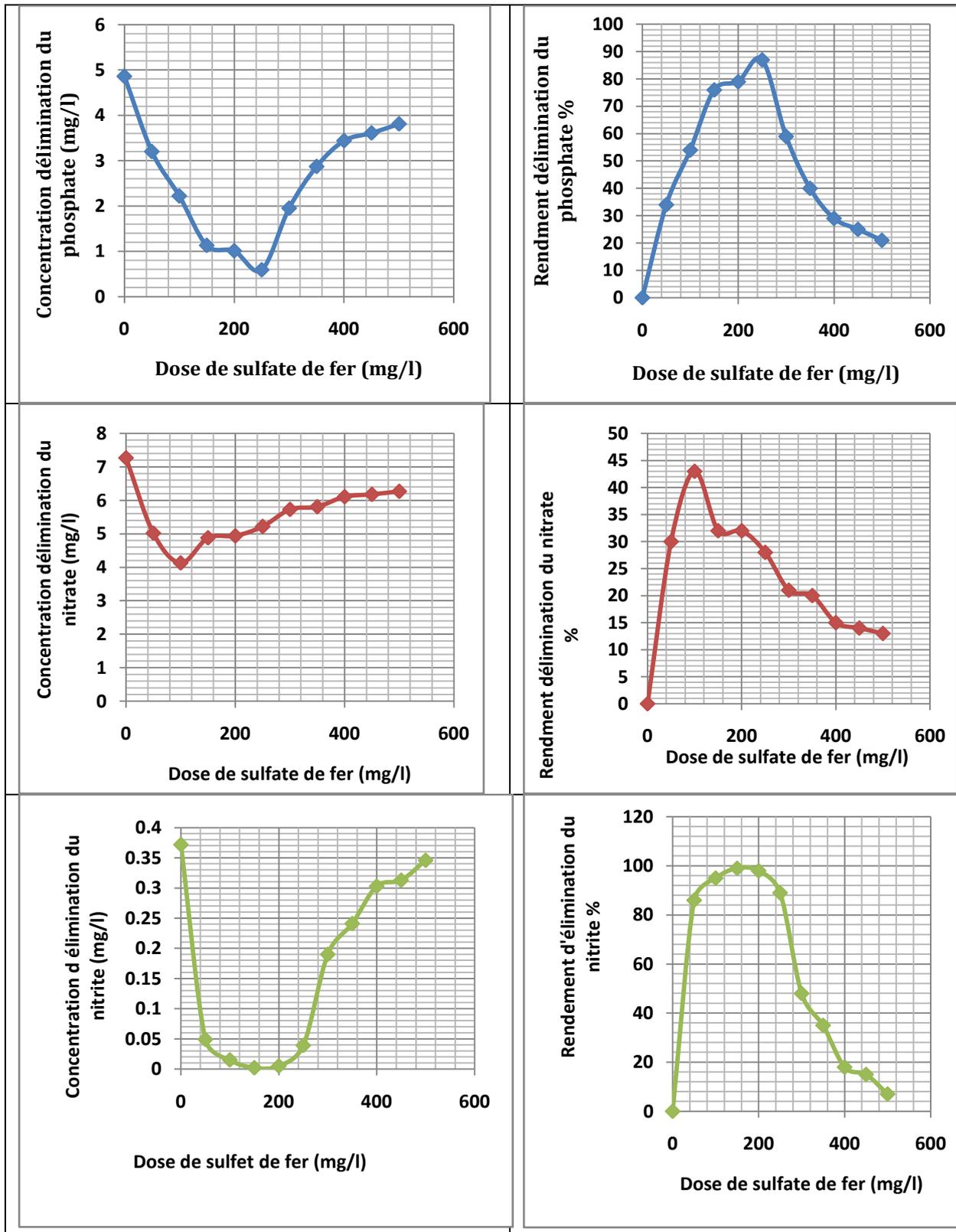


Figure n°10 : L'abattement des (phosphates, nitrates et nitrites) en présence du sulfate de fer

Chapitre II : Elimination des phosphates, nitrates et nitrites présents dans les eaux usées par coagulation – floculation en utilisant (Chlorure ferrique et sulfate de fer)

Les résultats obtenus montrent que l'addition progressive de sulfate de fer aux eaux usées en a provoqué une augmentation du taux d'abattement de ces paramètres.

- Nous constatons que l'utilisation du sulfate de fer améliore nettement le rendement d'élimination des nitrites avec un rendement de 99% pour une dose de 150 mg/l. Par contre les nitrates sont faiblement éliminés et le rendement se situe à 32% avec la même dose optimale.
- Alors que le pourcentage d'élimination des phosphates est de 87% avec une dose optimale de 250mg/l.

II.3. Etude comparative entre les deux coagulants (chlorure de fer et sulfate de fer)

II.3.1. Cas des phosphates

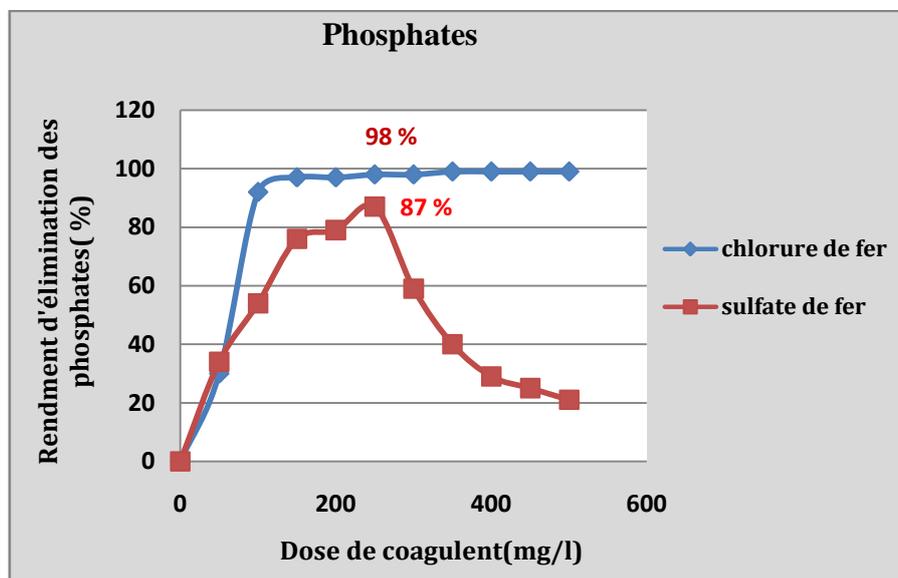


Figure n^o11 : Taux d'abattement des phosphates avec les deux coagulants

Les figures n^o11 et n^o12 montrent deux phases de variation :

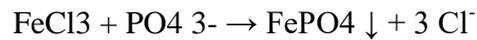
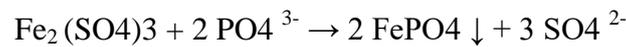
- une phase d'augmentation du taux d'abattement des phosphates suivie d'une phase constante de ce taux en présence du chlorure ferrique.
- Tandis que la diminution du taux d'abattement dans le cas du sulfate de fer pourrait être due à l'inversion de la charge des colloïdes qui devient positive lorsqu'on augmente la dose du coagulant, les particules seraient ainsi restabilisées.

L'obtention d'un précipité avec les orthophosphates s'effectue grâce à un changement de phase au contact d'éléments cationiques, tels que les ions calciums, magnésiums ou ferriques qui sont présents soit dans les eaux usées causant une précipitation naturelle, soit par l'ajout de réactifs à base d'aluminium (alun, chlorure d'aluminium prépolymérisé et l'alun

Chapitre II : Elimination des phosphates, nitrates et nitrites présents dans les eaux usées par coagulation – floculation en utilisant (Chlorure ferrique et sulfate de fer)

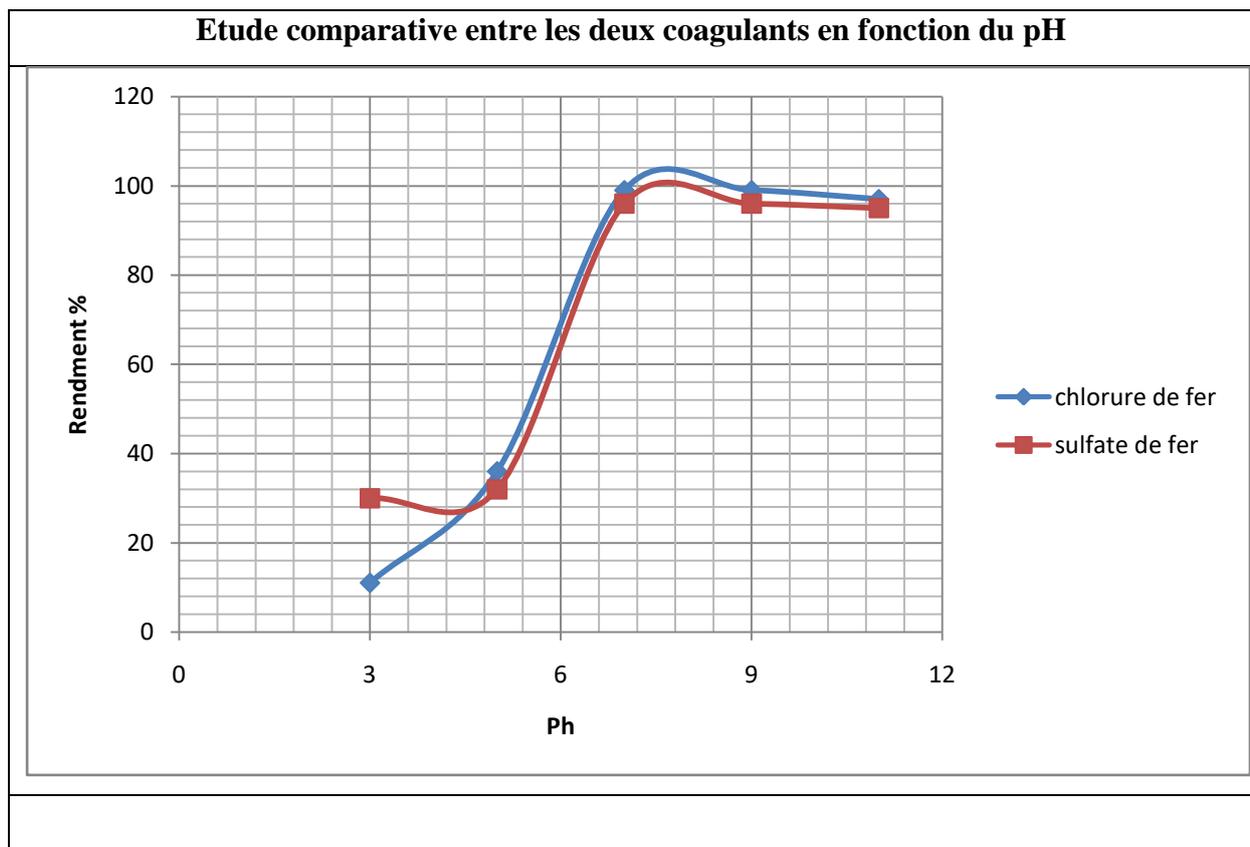
prépolymérisé), de fer (chlorure ferrique, chlorure ferreux et le sulfate ferreux) ou de chaux permettant une précipitation forcée (Smith et al., 2007).

Les équations présentent les réactions chimiques dominantes entre le cation « Fe^{3+} » du sulfate ferrique ou du chlorure ferrique et les anions « PO_4^{3-} » d'orthophosphates pour la formation de phosphate de fer « FePO_4 »



II.4. Optimisation du pH avec la dose optimale

Pour chaque type d'eau usée, il existe une plage de pH pour laquelle la coagulation a lieu rapidement. Ceci est fonction du coagulant utilisé, de sa concentration et de la composition de l'eau à traiter. La figure (n°12) représente l'évolution des rendements d'élimination des composés (phosphates, nitrates et nitrites) en fonction du pH initial des solutions.



Chapitre II : Elimination des phosphates, nitrates et nitrites présents dans les eaux usées par coagulation – floculation en utilisant (Chlorure ferrique et sulfate de fer)

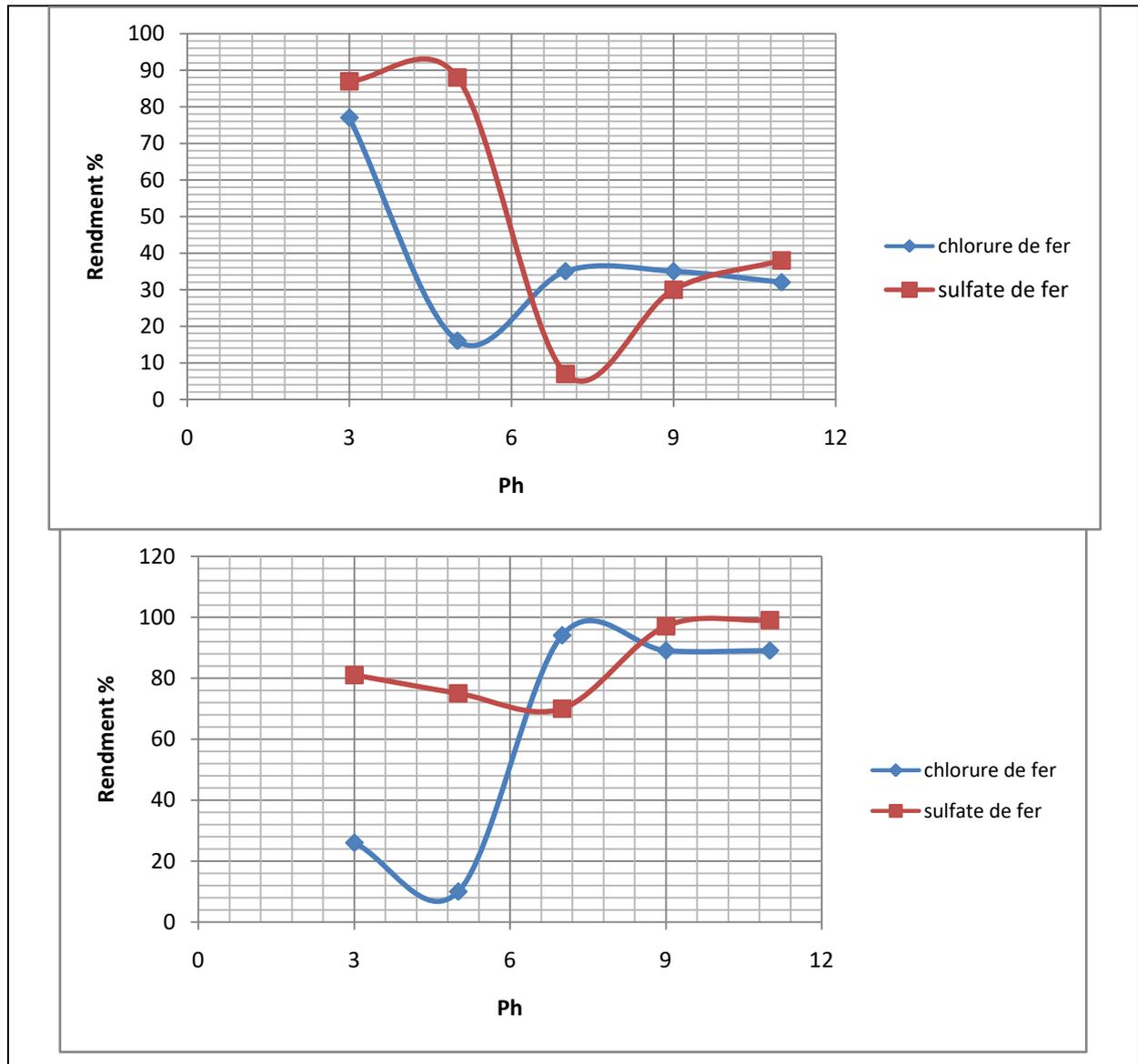


Figure n°12 : Evolution du pourcentage (%) de réduction des (phosphates, nitrates et nitrites) en fonction du pH de coagulation par les coagulants (chlorure de fer et sulfate de fer)

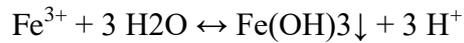
Les résultats obtenus sur les deux coagulants, montrent que pour un pH variant entre 6,5 et 7.

- On obtient des rendements d'élimination de 96% obtenus pour les deux composés phosphates et nitrates.
- Tandis que les nitrites sont bien éliminés on obtient des rendements d'élimination de 94% et 74% respectivement pour le chlorure ferrique et le sulfate de fer.

D'après la bibliographie (E. Marañón et al., 2008, AD Eaton et al., 1995), cela est dû à ce que les particules du coagulant déstabilisent les colloïdes négativement chargés présents dans

Chapitre II : Elimination des phosphates, nitrates et nitrites présents dans les eaux usées par coagulation – floculation en utilisant (Chlorure ferrique et sulfate de fer)

l'eau à traiter, en neutralisant les charges qui génèrent les forces de répulsion entre colloïdes. L'équation générale de l'hydrolyse est :



Les résultats obtenus confirment les données bibliographiques (**Robert J.S., Sheldon., 1996, Desjardin R et al., 1996**) concernant l'élimination de composés organiques colloïdaux pour des pH se situant globalement entre 6 et 8 selon la nature du coagulant.

II.5. Conclusion :

Les essais de traitement par coagulation-floculation ont montré que les coagulants utilisés (chlorure de fer et sulfate de fer) permettraient de diminuer la charge polluantes présentée par les composés inorganiques (phosphates, nitrates et nitrites) présents dans les eaux usées domestiques provenant de M'ziraa. Les résultats montrent que l'application de chlorure de fer permet d'avoir qu'un excellent taux d'abattement des éléments testés. Pour une dose de 150 mg/l de chlorure ferrique, nous obtenons un rendement d'élimination phosphates de 97 %, des nitrates de 37% et un rendement d'élimination des nitrites de 69 %. D'une façon générale, les composés testés semblent mieux éliminés avec le chlorure ferrique dans une gamme de pH entre 7 et 8. A pH optimal, l'amélioration des rendements est appréciable, pour l'ensemble des composés (phosphates , nitrates et nitrites).

Conclusion générale

Il est admis que les rejets en phosphates et en azote issues des eaux usées domestiques dans le milieu naturel entraînent la dégradation des écosystèmes et conduisent notamment aux problèmes d'eutrophisation des cours d'eaux. La protection de l'environnement aquatique vis-à-vis de l'eutrophisation est aujourd'hui une réoccupation majeure ; ce phénomène est lié au déversement d'eaux usées plus ou moins épurées dans les milieux récepteurs. Plusieurs systèmes d'épuration des eaux usées ont été testés, et les plus utilisés en matière de traitement des eaux usées aussi bien industrielles que domestiques est la coagulation-floculation.

La coagulation-floculation est un processus physico-chimique, qui permet de transformer la suspension colloïdale ainsi que la matière organique dissoute en des particules plus importantes aptes à sédimenter. L'efficacité de cette étape de traitement est liée au pH, au type et au dosage du coagulant ainsi qu'à la nature des particules et des matrices minérales et organiques.

L'objectif de cette étude est d'optimiser le traitement par coagulation en utilisant le sulfate de fer et le chlorure de fer

en comparant leur efficacité par rapport à trois éléments inorganiques présents dans les eaux usées domestiques. Les résultats montrent que l'application de chlorure de fer permet d'avoir qu'un excellent taux d'abattement des éléments testés.

Pour une dose de 150 mg/l de chlorure ferrique, nous obtenons un rendement d'élimination phosphates de 97 %, des nitrates de 37% et un rendement d'élimination des nitrites de 69 %. D'une façon générale, les composés testés semblent mieux éliminés avec le chlorure ferrique dans une gamme de pH entre 7 et 8. A pH optimal, l'amélioration des rendements est appréciable, pour l'ensemble des composés (phosphates, nitrates et nitrites).

A

Allègre, C., Manhès, G., and Lewin, É. (2001). Chemical composition of the Earth and the volatility control on planetary genetics. *Earth Planet. Sci. Lett.* *185*, 49-69.

Andrieux-Loyer, F. (1997). Les formes de phosphore particulaire et sédimentaire en environnement côtier. Méthodes d'analyse, biodisponibilité, échange. Université de Bretagne Occidentale.

Anderson, L.D., Delaney, M.L., and Faul, K.L. (2001). Carbon to phosphorus ratios in sédiments: Implications for nutrient cycling. *Glob. Biogeochem. Cycles* *15*, 65-79.

Agences de l'Eau (1994) La lutte contre la pollution des eaux usées domestiques par le phosphore, In L'assainissement des agglomérations : techniques d'épuration actuelles et évolutions, 170 pages.

ADEME (1996) La valeur phosphatée des boues résiduaires des stations d'épuration urbaines, 172 pages.

Aguiar A. (1989), Elimination de la matière organique avec du fer : cas des eaux faiblement minéralisées, DEA de chimie et microbiologie de l'eau, Université de Poitiers.

AYECHE. R et BALASKA.A, 2010, Caractérisation et traitement par coagulation-floculation d'un effluent de laiterie, *J. Soc. Alger. Chim.*, 2010, 20(2), 83-93.

AD Eaton, LS Clescen, AE Greenberg editors, Standard methods for the examination of water and wastewater, APHA, 19th ed. Washington: APM, **1995.** setts. Report No 331.

B

Barroin G. 2004. Phosphore, azote, carbone...du facteur limitant au facteur de maîtrise. *Le Courrier de l'environnement de l'INRA* *52*: 1-25.

Bouskill N., Tang J., Riley W.J., Brodie E.L. (2012) Trait-based representation of biological nitrification: Model development, testing, and predicted community composition. *Frontiers in Microbiology* *3*:364/361-364/317.

Boukerma. H , "Synthèse et caractérisation structurale de phosphates métalliques à charpente organique," Université mentouri constantine, **2011.**

Blanco . E , "Catalyseurs phosphates pour la d'eshydratation de l'acide lactique en acide acrylique Elodie," L'université Claude bernard – Lyon 1, **2014.**

BAZER-BACHI A. Modélisation mathématique du taux de coagulant dans une station de traitement d'eau, *Revue des sciences de l'eau*, **1990**, 3, 4,377-397.

Beaudry J. P. , « Traitement des eaux, Ed. Le Griff on d'argile INC, Canada. P27-41, 1984.

Bettero Et Lartiges., Séparation liquide-solide par coagulation floculation : Les coagulants/floculant, mécanismes d'agrégation, structure et densité Des floccs, mines et carrières-Industrie minérale- Les Techniques, 10, 37-43. 1992.

Buffle, J. et al., Elimination des matières organiques et des micropolluants contenus dans les eaux de surface : Role et efficacité des coagulants, thèse de Docteur-ingénieur, I.N.P.L, Nancy, France. 1998.

BOTTERO J.Y, LARTIGES B. Séparation liquide-solide par coagulation floculation : les coagulants/floculant, mécanismes d'agrégation, structure et densité des floccs, Mines et carrières Industrie minérales Les Techniques, 1992, 37-44.

BLACK A. (1963): Stoichimetry of the coagulation of color-causing organic compounds with ferric sulfate. J, AWWA. 55, 1347-1366.

Babcock, D.B., singer, P.C. (1979), Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids, J. Am. Water. Wks. Ass., 71, 3, 149-152.

C

Collier J.L., Lovindeer R., Xi Y., Radway J.C., Armstrong R.A. (2012) Differences in growth and physiology of marine *Synechococcus* (cyanobacteria) on nitrate versus ammonium are not determined solely by nitrogen source redox state. *Journal of Phycology*, 48, 106-116.

Carlton, R.G., and Wetzel, R.G. (1988). Phosphorus flux from lake sédiments: Effect of epi- pelic algal oxygen production. *Limnol. Oceanogr.* 33, 562-570.

Centi. G , “Ecole Franco-Maghrebine sur les phosphates et les composés du phosphore,” *Catal. Today*, no. 19, p. 1, 1993.

Cooper P, Day M, Thomas V (1994) Process option for phosphorus and nitrogen removal from wastewater, *J.IWEM*, 8, 84-92.

Cheick Tidiane TANDIA, guide de contrôle et suivi de la qualité des eaux usées, protocole de détermination des paramètres physico chimiques et bactériologiques, CREPA Janvier 2007.

CHAOUKI, A. DKHIS, L. MOUHIR, M. FEKHAOUI, S. SOÛABI & M. EI MORHIT, 2012, Optimisation de traitement par coagulation-floculation des effluents industriels. Cas du centre emplisseur de la société SALAM GAZ - SKHIRAT Maroc. science Lib Editions Mersenne : Volume 6, N ° 140107.

D

Djaidja . A , “production d’hydrogène par reformage du méthane en présence desystèmes catalytiques à base de nickel, magnésium et Aluminium,” université houari Boumediene Alger,2001.

Delgenès JP, Bernet N, Dabert P, Moletta R (1999) Phosphorus removal from waste waters, Biodépol’99 - Les biotechnologies au secours de l’environnement, 26 et 27 octobre, Rennes.

Desjardins, R. 1997. Le Traitement des eaux. 2e éd. Montréal; Presses internationales Polytechnique.

DentelS.K. (1991), Coagulant control in water treatment, Crit. Rev. Environ. Contrat.. 21. 1. 41-135.

Degremont (2005), Mémento technique de l’eau, 10eme édition, Ed. Lavoisier. Paris, Tome1, 131-145.

Desjardin R., Lengo K., Ndong S., Étude comparative de la performance de divers coagulants préhydrolysés sur l’enlèvement de la matière organique dissoute, *Vecteur Environnement (29)*, 1996, 37–45.

E

Edeline,; Epuration physico-chimique des eaux, 2ème édition, Ed. Cebedoc, France. 1992.

E. Marañón, L. Castrillón, Y. Fernández-Nava, A. Fernández-Méndez, A. Fernández-Sánchez, Coagulation-flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrificationdenitrification plant, *J. Hazardous Mater.*, Vol 156, no 1-3, 2008, 538-544.

F

Falkowski, P.G. (2000). Rationalizing elemental ratios in unicellular algae. *J. Phycol.* 36, 3-6.

G

Groot, C.J.D., and Golterman, H.L. (1993). On the presence of organic phosphate in some Camargue sédiments: evidence for the importance of phytate. *ResearchGate* 252, 117-126.

Gould, W.D., Anderson, R.V., McCLELLAN, J.F., Coleman, D.C., and Gumsey, J.L. (1979). Characterization of A Paleosol: Its Biological Properties and Effect on Overlying Soil Horizons. *ResearchGate* 128.

H

Holloway, J.M., Dahlgren, R.A., Hansen, B., and Casey, W.H. (1998). Contribution of bedrock nitrogen to high nitrate concentrations in stream water. *Nature* 395, 785-788.

Holloway, J.M., and Dahlgren, R.A. (2002). Nitrogen in rock: Occurrences and biogeochemical implications. *Glob. Biogeochem. Cycles* 16, 1118.

Hedges, J.I. (1992). Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Mar. Chem.* 39, 67-93.

Haushalter, R.C , and L.A.Mundi, *Chem. Mater*, no. 4. **1992**, pp. 31–35.

Hernandez De Leon, Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable,

Hall E.S., Packham R.F. (1965), Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants, *j. am. Water. Wks. ass.*, 57, 9, 1149-1166.

J

Jeckel M. (1985), Removal of humic substances in ground water treatment. *Wat. Supply* 3,61-66.

Jarvie, H.P., Neal, C., and Withers, P.J.A. (2006). Sewage-effluent phosphorus: A greater risk to river eutrophication than agricultural phosphorus? *Sci. Total Environ.* 360, 246-253.

K

Kechiched. R ,“ypologie géochimique et géostatistique des minerais de phosphates du gisement de Bled El Hadba – Djebel Onk (Algérie Orientale),” Université Badji Mokhtar-Annaba, **2011**.

Kim, J.S. Chian, E.S.K., Saunders F.M., Perdue, E.M., Giabbai, M.F. (1989), Characteristics of humic substances and their removal behavior in treatment in - “ Aquatic humic substances: Influence on fate and treatment of pollutants”, Ed. by Suffet I.H. and Mac Carthy P., *Advances in Chemistry Series 219*, American Chemical Society, Washington, chap. 29, 472-497.

L

Lemaire, G.; Nicolardot, B. (1997). Maitrise de l'azote dans les agrosystèmes. *In: INRA.* ISBN: 978-2-7380-0764-3.

Laws E.A. (1991) Photosynthetic quotients, new production and net community production in the open ocean. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, **38**, 143–167.

LIND C., Coagulation Control and Optimization: Part 1, Public Works, Oct. **1994**.

Larakeb Manal, « Elimination du Zinc par adsorption et par coagulation-floculation », thèse de doctorat LMD en hydraulique, université de Biskra, **2015**.

Linda C, Coagulation Control and Optimization: Part 1, Public Works, Oct. **1994**.

Legube B . (1996), Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable ,Guide technique ,Agence Loire-Bretagne ,France.

Lefebvre, Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux. Effet de la Préoxydation, Thèse de Doctorat, université de Poitiers. **1990**.

M

Mengel, K.; E.A. Kirkby. 2000. Nitrogeno. Dans : "Principios de nutricion vegetal. Chapitre 7 :305-338. I.P.I. Editeur. Bern, Suisse.

Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer ; 2015.
<http://www.developpement-durable.gouv.fr/Impacts-sante-et-environnement,41865.html>

Moore L.R., Post A.F., Rocap G., Chisholm S.W. (2002) Utilization of different nitrogen sources by the marine cyanobacteria *Prochlorococcus* and *Synechococcus*, *Limnology & Oceanography*, **47** (4), 989–996.

Mémoire de DEUA (BENSABER KHEIRA) « étude des performances épuratoire d'une station d'épuration à boues activées (cas de la S TEP de MAGHNIA) 2005 » Université de Tlemcen.

Mémoire de DEUA (CHEKI FARIDA) « étude de L'abattement de la charge polluante azotée en station d'épuration à boues activées (cas de la STEP de MAGHNIA juin 2006) ».

Migon, C., and Sandroni, V. (1999). Phosphorus in rainwater: Partitioning inputs and impact on the surface Coastal océan. *Limnol. Oceanogr.* **44**, 1160-1165.

Mitsch, W.J., Cronk, J.K., Wu, X., Nairn, R.W., and Hey, D.L. (1995). Phosphorus Rétention in Constructed Freshwater Riparian Marshes. *Ecol. Appl.* **5**, 830-845.

Moffat. J. B, Catalysis Reviews, vol. 18. **1998**, p. 199.

Masui . T, H. Hirai, N. Imanaka, and G. Adachi, "New sunscreen materials based on amorphous cerium and titanium phosphate," *Alloy. Compd.*, vol. 412, pp. 1141–1144, **2006**.

N

Newman, E.I. (1995). Phosphorus Inputs to Terrestrial Ecosystems. *J. Ecol.* **83**, 713-726.

O

Ohkouchi, N., and Takano, Y. (2014). Organic nitrogen: sources, fates, and chemistry. *Treatise Geochem.* **2**, 251-289.

P

Paytan, A., and McLaughlin, K. (2007). The Oceanic Phosphorus Cycle. *Chem. Rev.* 107, 563-576.

Phosphates in solid state chemistry (edit. G. Le Flem),” *Eur. J.Solid State Inorg.Chem.*, vol. 28, no. 1, 1991.

Prévost, M. 2010. Traitements physico-chimiques. Notes du cours CIV8210. École Polytechnique de Montréal.

R

Reddy, K.R., Patrick, W.H., and Broadbent, F.E. (1984). Nitrogen transformations and loss in flooded soils and sédiments. *CRC Crit. Rev. Environ. Control* 13, 273-309.

Redfield, A.C. (1958). The biological control of Chemical factors in the environment. *Am. Sci.* 64, 205-221.

Ruthven. D.M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley and Sons. 1984

Randtke S. J , Jespen C.P.(1981) , Chemical pre-treatment for activated carbon adsorption . *J. am. Water. Wks. ass.*, 73,8,411-419.

Robert J.S., Sheldon J.B.D., Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent. I. Removal of carbon, colour and turbidity, *Wat. Res.* 30 (1996) 1169–1178.

S

Semmens et Field, Coagulation: Experiences in organics removal, *J. am. Water. Wks. Ass.* , 72, 8, 476-483. 1980.

SMITH, S., A. SZABÓ, I. TAKÁCS, S. MURTHY, I. LIESKÓ et G. DAIGGER, 2007. “The Significance of Chemical Phosphorus Removal Theory for Engineering Practice”, *Nutrient Removal 2007*, Water Environment Federation, p. 1436-1459

U

Ulén, B., Bechmann, M., Følster, J., Jarvie, H.P., and Tunney, H. (2007). Agriculture as a phosphorus source for eutrophication in the north-west European countries, Norway, Sweden, United Kingdom and Ireland: a review. *Soil Use Manag.* 23, 5-15.

V

Référence bibliographiques

Vanbreemen et al, The fate of Fulvic acids during water treatment, *Wat. Res.*, 13, 8, 771-780. **1979**.

Van Wazer J. R. , "Phosphorus and its Compounds," Interscience, New York, p. 93, **1958**.

W

Wetzel, R.G. (1990). Land-water interfaces: metabolic and limnological regulators. *Int. Ver. Fuer Theor. Angew. Limnol. Verhandlungen IVTLAP* 24.