



Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Génie Civil et d'Hydraulique  
Ref :.....

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

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

**Spécialité (Option) : Hydraulique Urbaine et Aménagement**

**Thème**

**Incidence de la présence simultanée de la minéralisation et de la matière organique azotée sur la combinaison chloration /adsorption des substances humiques sur charbon actif. Application à des eaux de surface**

Présentée par :

**YAHIAOUI Khemissi**

Soutenue publiquement le 01/10/2015

**Devant le jury composé de :**

Dr. YUCEF Leila	Professeur	Président	Université de Biskra
Dr. GUERGAZI Saâdia	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Dr. BOUDOUKHA Abderrahmane	Professeur	Examineur	Université de Batna
Dr. CHAFFAI Hicham	Professeur	Examineur	Université d'Annaba
Dr. LAKEHAL Moussa	Maitre de Conférences 'A'	Examineur	Université d'Annaba

## *Remerciements*

Les travaux de recherche de cette thèse ont été réalisés dans le laboratoire de recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface *LARHYSS* à l'Université Mohamed Khider Biskra, sous la direction du professeur *ACHOUR Samia*. Je tiens à remercier tout d'abord professeur *ACHOUR Bachir* ainsi que professeur *ACHOUR Samia*, de m'avoir permis de mener mes recherches dans ce laboratoire

Ce travail a été réalisé sous la direction de *Mademoiselle GUERGAZI Saâdia*, Professeur au Département de Génie Civil et d'Hydraulique à l'Université de Biskra. Qu'elle veuille accepter l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qui ma accorder à mes travaux, pour tout aide, pour sa patience, ses avis, ses conversations, son soutien et sa confiance qu'elle m'a apporté pour son encadrement scientifique très formateur et de qualité ainsi que pour les conseils, orientations qui ont permis de faciliter le travail. Merci pour sa gentillesse et sa disponibilité durant la réalisation de cette thèse. Merci pour tous.

Je suis très reconnaissant à Madame *Youcef Leila*, Professeur à l'Université de Biskra, pour l'honneur qu'elle me fait en présidant mon jury de thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur *BOUDOUKHA Abderrahmane*, professeur à l'Université de Batna, en acceptant de juger ce travail en qualité d'examineur.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur *CHAFFAI Hicham*, professeur à l'Université d'Annaba, pour m'avoir fait le plaisir de participer au jury de soutenance.

Mes vifs remerciements s'adressent également à Monsieur *LAKEHAL Moussa* Maître de Conférence A à l'université d'Annaba, pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail et pour sa présence en tant qu'examineur.

Je ne saurais oublier tous les chercheurs du laboratoire *LARHYSS* qui m'ont toujours témoigné leur aide et leur amitié.

A l'issu de ce travail, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à ma famille et à toutes les personnes qui m'ont aidé, pour m'avoir permis de mener cette thèse à bien.

## **Résumé**

L'objectif principal de notre étude est d'apporter une contribution à la connaissance de l'effet de la présence séparément de deux acides aminés (histidine et tyrosine) et de deux bases azotées (caféine et cytosine) sur la chloration des substances humiques et de tester la performance du charbon actif sur l'élimination et/ou la rétention des substances humiques en présence individuelle des composés organiques azotés précités dans des milieux de minéralisation variables par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains. Différents paramètres réactionnels ont été étudiés. Un procédé hybride a été testé, couplant l'adsorption et la chloration dans le but de réduire les composés précurseurs des trihalométhanes.

En fin, une application du procédé de la chloration et d'adsorption sur charbon actif en poudre et en grains sur cinq types d'eaux de surface algériennes a été effectuée.

Les résultats des essais expérimentaux ont montré que la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence de l'histidine, la tyrosine, la caféine et de la cytosine est très importante et varie d'une eau à une autre quel que soit la variation des différents paramètres. Cette consommation est corrélable aux caractéristiques physico-chimiques des eaux et surtout aux teneurs et à la nature des constituants organiques et minéraux en présence. De même, nos résultats n'ont pas enregistré l'apparition du break-point pour l'eau distillée et les eaux minéralisées. Par contre, dans les eaux de surface testées, les résultats obtenus ont montré une courbe connue dans le domaine de traitement des eaux sous la dénomination de la courbe de break-point ou point critique.

L'adsorption des substances humiques en présence séparément de deux bases azotées et de deux acides aminés précités sur charbon actif en poudre et en grains a présenté des très bons rendements quel que soit la nature des eaux testées, (distillée, souterraines et de surface).

Les rendements d'élimination des substances humiques dépendent fortement des masses du charbon actif en poudre et celui en grains et subissent des variations significatives lorsque ces masses augmentent aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées (eaux souterraines et de surface).

la variation de la teneur initial des substances humiques d'une part, et du charbon actif que ce soit en poudre ou en grains d'autre part, en présence individuellement de la caféine, de la cytosine, de l'histidine et de la tyrosine dans les eaux testées a induit des phénomènes antagonistes aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Tandis que, l'effet de la variation de la masse des composés organiques azotés précités a enregistré un effet inhibiteur sur le phénomène d'adsorption des substances humiques. Des résultats similaires ont été également obtenu avec les eaux de surface, en particulier pour la variation de la teneur initiale en substances humiques et le charbon actif.

La chloration des solutions synthétiques des substances humiques en présence individuelle de l'histidine, de la tyrosine, de la cytosine et de la caféine, ou bien la chloration des eaux de surface après adsorption a induit une réduction plus au moins remarquable dans les potentiels de consommation en chlore. Donc, réduction des composés organohalogénés en particulier les trihalométhanes ayant des effets toxiques vis-à-vis de la santé humaine (effet mutagène et cancérigène).

## **Abstract**

The objective of our study is to contribute to the knowledge of the impact of the presence of two individually amino acids (tyrosine, histidine), and two nitrogenous bases (caffeine, cytosine), on the chlorination of humic substances, and record the performance of activated carbon in retention and removal the humic substances by adsorption in the presence individually of these aforementioned organic nitrogenous compounds in the variables media

of mineralization. Various reaction parameters were controlled. A hybrid process tested, coupling adsorption and chlorination in order to reduce trihalomethane precursor compounds. In the end, an application of the process of chlorination and adsorption on activated carbon powder and types grains of five Algerian surface water conducted.

The experimental results the chlorine reactivity of humic substances in the presence of caffeine, cytosine, tyrosine and histidine testing is very important both in distilled or mineralized water and regardless the variation of the different parameters. This consumption correlated to the physicochemical characteristics of the water and especially the nature of organic and inorganic constituents of water content. Similarly, in our results the appearance of the break point did not successfully register. By against, in surface waters tested, the results showed a known curve in the water treatment field under the name of the break-point or point-critical curve. The adsorption of humic substances in the presence of two individually nitrogen bases and two amino acids aforementioned on activated carbon powder and grains presented very good yields regardless of the nature of the tested water (distilled, groundwater and surface).

The variation of the initial content of humic substance on the one hand, and activated carbon either in powder or in grains other hand, in the separately presence of caffeine, cytosine, histidine and tyrosine in the tested waters induced antagonistic phenomena both in distilled water in mineralized waters. While, the effect of the change in mass of the aforementioned organic nitrogenous compounds recorded an inhibitory effect on the adsorption of humic substances. Similar results were also obtained with the surface water, in particular for the variation of the initial content of humic substance and activated carbon.

The chlorination of synthetic solutions in the presence of humic substances separately of histidine, tyrosine, cytosine and caffeine, or the chlorination of surface water after adsorption induced a reduction of the chlorine consumption potentials. Therefore, reducing the formation of organohalogen compounds in particular trihalomethanes, which have toxic effects to human health (mutagenic and carcinogenic).

## ملخص

الهدف من دراستنا هو المساهمة في معرفة تأثير وجود السيروزين والكافيين وكذلك وجود التيروزين و الهيستدين بشكل منفصل على كلورة المواد الدبالية و إختبار قدرة الفحم النشط في إزالة أو حجز مواد الدبال عن طريق الإمتزاز مع وجود المركبات العضوية المذكورة سابقا في بيئات متغيرات التمعدن (ماء مقطر و مياه جوفية). كما أجري تطبيق عملية الكلورة والامتزاز على خمسة أنواع من المياه السطحية الجزائرية. تم رصد العديد من معلمات التفاعل وقد تم اختبار طريقة الهجين، واقتران امتصاص والكلورة من أجل التقليل من مركبات سلائف مركبات ثلاثي هالو الميثان.

اثناء الكلورة اظهرت النتائج المتحصل عليها بان الإستهلاكات القصى للكلور لمواد الدبال عالية جدا وتختلف من وسط إلى آخر. هذا الاستهلاك يعود إلى الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمياه وخصوصا مضمون وطبيعة المكونات العضوية وغير العضوية الموجودة في المياه.

إن إمتزاز مواد الدبال على الفحم النشط على شكل بودرة أو حبيبات بينت بأن الفحم النشط مهما كان شكله يزيل بفعالية مواد الدبال في وجود السيروزين والكافيين وكذلك وجود التيروزين بشكل منفصل. في حين أظهر التغير في كتلة مواد الدبال وكل من السيروزين، الكافيين، الهيستدين و التيروزين أن لها تأثير كايح بشكل خاص على ظاهرة الامتزاز. لوحظ ايضا ان مردود إزالة مواد الدبال ترتبط بقوة مع التغير في كتلة الفحم النشط. وقد تم الحصول على نتائج مشابهة أيضا مع المياه السطحية.

فيما يخص التزاوج بين الامتزاز و الكلورة أدى إلى نقص كبير و حتى بارز في الإستهلاكات القصى للكلور. وبالتالي، الحد من المركبات الهالوجينية وبخاصة مركبات ثلاثي هالو الميثان التي لها آثار سامة على صحة الإنسان (تأثير متحول وسرطاني).

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Partie Bibliographique**

### **Chapitre I: Généralités sur la chloration des composés organiques azotes**

I. Introduction.....	7
I.2 Généralités sur le chlore.....	7
I.2.1. Propriétés physico-chimiques du chlore.....	7
I.2.1.1 Propriétés physiques.....	7
I.2.1.2 Propriétés chimiques du chlore.....	8
I.2.1.3. Effet désinfectant .....	10
I.3. Méthodes de dosage du chlore.....	11
I.4. Action du chlore sur les constituants azotés des eaux naturelles.....	12
I.4.1. Action du chlore sur la matière minérale azotée des eaux naturelles .....	12
I.4.2 Action du chlore sur la matière organique azotée des eaux naturelles.....	14
I.4.2.1.Réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques.....	14
I.4.2.2.Réactivité du chlore vis-à-vis des acides amines.....	16
I.4.2.3. Réactivité du chlore vis-à-vis des bases puriques et pyrimidiques.....	20
I.5. Effet toxique de la chloration des composés organiques azotes.....	23
I.6. Conclusion .....	27

### **Chapitre II : Adsorption de la matière organique azotée**

II.1. Introduction .....	28
II.2. Aspects théoriques du procédé d'adsorption.....	28
II.2.1. Définition de l'adsorption.....	28
II.2.2.Types d'adsorption .....	29
II.2.2.1. Adsorption chimique.....	29
II.2.2.2. Adsorption physique.....	30
II.3. Concept d'isotherme d'adsorption.....	30
II.3.1.Modèles d'isothermes.....	31
II.4.Cinétique d'adsorption.....	35
II.4.1.Modèles basés sur la composition des milieu.....	36
II.4.1.1. Modèle de la cinétique du premier ordre de Lagergren.....	36

II.4.1.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre de Lagergren.....	37
II.4.2.Modèle basé sur la diffusion moléculaire (intra particule).....	37
II.5. Généralités sur les charbons actifs.....	38
II.5.1. Définition du charbon actif.....	38
II.5.2. Fabrication du charbon actif.....	38
II.5.3. Diamètres des pores et forme du charbon actif.....	39
II.6. Domaines d'application des charbons actifs.....	40
II.7. Adsorption de la matière organique azotée sur charbon actif.....	41
II.7.1.Adsorption des substances humiques sur charbon actif .....	41
II.7.2. Adsorption de pesticides sur charbon actif.....	42
II.7.3. Adsorption des acides aminée.....	44
II.7.4. Adsorption des bases azotées.....	45
II.7.5. Adsorption des substances humiques en présence de la matière organique azoté .....	46
II.7.6. Combinaison des procédés d'oxydation et d'adsorption de la matière organique azotée sur charbon actif .....	49
I.8. Conclusion .....	50

## **Partie Expérimentale**

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

I.1. Introduction.....	52
I.2. Milieux de dilution.....	52
I.2.1 Dosage des paramètres physico-chimiques.....	53
I.3.Caractéristiques des réactifs et des matériaux adsorbants utilisés.....	55
I.3.1. Composés organiques étudiés.....	55
I.3.1.1. Caractéristiques des substances humiques.....	55
I.3.1.2. Caractéristiques des deux acides aminés utilisés.....	56
I.3.1.3. Caractéristiques des deux bases azotées étudiées.....	57
I.3. 2. Caractéristiques des matériaux adsorbants utilisés.....	58
I.4. Préparations des solutions.....	58
I.5. Procédés testé.....	59
I.5.1.Procédé de la chloration.....	59
I.5.1.1. Solutions de chlore.....	59
I.5.1.2. Dosage du chlore résiduel.....	59

I.5.1.3. Description des essais de la chloration.....	60
I.5.2.Procédé d'adsorption.....	61
I.5.2.1 Description des essais d'adsorption.....	61
I.5.2.2. Dosage des substances humiques.....	62
I.5.3. Couplage des deux procédés Adsorption /Chloration .....	62
I.6. Application des deux procédés à des eaux de surface algériennes.....	63
I.7. Conclusion.....	64.

## **Chapitre II: Effet de la minéralisation et la présence séparément des composés organiques azotés sur la chloration des substances humiques**

II.1. Introduction.....	65
II.2 Résultats et discussions.....	65
II.2.1. Effet de la minéralisation et la présence séparément des composés organiques azotés sur la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques.....	65
II.2.1.1. Potentiel de consommation en chlore .....	65
II.2.2. Influence de la variation du taux de chloration (Break point) sur la chloration des substances humiques en présence séparément des composés organiques azotés.....	71
II.2.3. Effet de la variation du pH et du temps de contact sur les consommations en chlore des substances humiques en présence séparément des composés organiques azotes.....	74
II.2.3.1. Influence du pH sur les potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence séparément des composés organiques azotés.....	75
II.2.3.2. Evolution de la consommation en chlore substances humiques en présence des composés organiques azotés en fonction de la variation du pH et du temps de contact dans les différents milieux de dilutions.....	77
II.2.4. Effet de la variation de la présence séparément de la teneur initiale de la matière organique azotée sur les potentiels de consommation en chlore des substances humiques.....	83
II.3. Conclusion.....	85

## **Chapitre III: Adsorption des substances humiques sur charbon actif en présence individuellement des acides aminés et des bases azotées. Effet sur le procédé de la chloration**

III.1. Introduction.....	87
III.2. Résultats et discussion.....	87
III.2.1.Cinétique d'adsorption des substances humiques en présence séparément	

des composés organiques azotes.....	87
III.2.2. Modèles basés sur la composition du milieu.....	96
III.2.2.1. Modèle du cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption des substances humiques en présence séparément des composés organiques azotés.....	96
III.2.2.2. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre d'adsorption des substances humiques en présence séparément des composés organiques azotés.....	100
III.2.2.3. Modèle basé sur la diffusion moléculaire.....	103
III.2.3. Effet de la variation des paramètres réactionnels sur l'élimination des substances humiques sur charbon actif en présence individuellement des acides aminés et des bases azotées dans différents milieux .....	108
III.2.3.1. Effet de la variation de la masse des charbons actifs sur les rendements d'élimination des substances humiques en milieux de dilution différents en présence séparément de l'histidine tyrosine, caféine et cytosine .....	108
III. 2.3.2. Effet de la variation individuellement des acides aminés et des bases azotées en présence des substances humiques sur les rendements d'élimination des substances humiques dans milieux de minéralisation variable.....	114
III.2.3.3.Effet de la variation de la teneur initiale en substances humiques en présence séparément de la cytosine et de la caféine sur les rendements d'élimination des substances humiques .....	118
III.3. Couplage Adsorption/Chloration des substances humiques en présence séparément des composés organiques azotés.....	123
III. 4. Conclusion.....	126

## **Chapitre IV: Application des procédés de la chloration et de l'adsorption à des eaux de surface**

IV.1. Introduction.....	129
IV.2. Evaluation de la qualité des eaux de surface testées.....	129
IV.2.1. Echantillonnage.....	129
IV.2.2. Principaux paramètres physico chimiques des eaux de surface testées.....	130
IV.2.2.1. Paramètres physiques.....	130
IV.2.2.2.Paramètres Chimiques.....	132
IV.2.2.2. 1. Paramètres minéraux.....	132
IV.2.2.2. 2 Paramètres organiques.....	135
IV.3. Chloration des eaux de surface.....	136



IV .3.1. Potentiels de consommation en chlore des eaux de surface.....	136
IV.3.2. Influence de la variation du taux de chlore sur l'évolution du chlore résiduel des eaux de surface testées.....	138
IV.3.3. Cinétique de chloration des eaux de surface testées.....	141
IV.4. Adsorption des eaux de surface testées sur charbon actif.....	143
IV.4.1. Cinétique d'adsorption des substances humiques des eaux de surface testées.....	144
IV.4.1.1. Modèle du cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption des substances humiques des eaux de surface testées.....	147
IV.4.1.2. Modèle du cinétique pseudo-second ordre d'adsorption des substances humiques des eaux de surface testées.....	150
IV.4.2. Effet de la variation de la masse d'adsorbant sur l'élimination des substances humiques des eaux de surface testées.....	153
IV.4.3. Effet de la variation de la teneur initiale en substance humique sur l'élimination des substances humiques des eaux de surface testées par adsorption sur charbon actif .....	155
IV.4.4. Détermination des isothermes d'adsorption.....	158
IV.5 Combinaison des deux procédés adsorption /chloration des eaux de surface testées.....	163
IV. 6. Conclusion.....	165
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>167</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>174</b>
<b>Annexe.....</b>	<b>189</b>

## Liste des Figures

Figure	Titre	Page
1	Les proportions de HOCl et l'ion ClO <sup>-</sup> en fonction de la variation du pH	9
2	Pourcentage de l'acide hypochloreux (HOCl) en fonction de la température et le pH	10
3	Efficacité comparée de HClO et ClO <sup>-</sup> pour l'inactivation de 99% de la bactérie E.Coli en fonction de la variation du temps de contact.	11
4	Courbe du break point (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> = 1 mg/l)	14
5	Les hétérocycles aromatiques dérivent du noyau pyrimidine et purine	21
6	Spectre d'absorbance des bases puriques et pyrimidiques	21
7	Classification des isothermes	32
8	Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide	35
9	Les formes principales du charbon actif	39
10	Courbe d'étalonnage de sodium	55
11	Structure chimique de la tyrosine	56
12	Structure chimique de l'histidine	56
13	Structure chimique de la cytosine	57
14	Structure de la caféine (Abdul Mumin et al, 2006).	57
15	Courbe d'étalonnage de substances humiques en eau distillée	62
16	Courbed'étalonnage de substances humiques en eau de Fontaine des Gazelles	64
17	Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel dans les différents milieux de dilution (SH + Caf)	71
18	Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel dans les différents milieux de dilution (SH + Cyt)	72
19	Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel dans les différents milieux de dilution (SH + Tyr)	72
20	Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel dans les différents milieux de dilution (SH + His)	72
21	Evolution de la consommation en chlore par les substances humiques en présence de la caféine en fonction de la variation du temps de contact et des pH dans les différents milieux de dilution	78
22	Evolution de la consommation en chlore par les substances humiques en présence de la cytosine en fonction de la variation du temps de contact et des pH dans les différents milieux de dilution	79
23	Evolution de la consommation en chlore par les substances humiques en présence de la tyrosine en fonction de la variation du temps de contact et des pH dans les différents milieux de dilution	79
24	Evolution de la consommation en chlore par les substances humiques en présence de la histidine en fonction de la variation du temps de contact et des pH dans les différents milieux de dilution	80
25	Influence de la variation du pH et du temps de contact sur la consommation en chlore par les substances humiques dans différents milieux de dilution	82
26	Evolution des potentiels de consommation en chlore (P.C.C) des substances humiques en fonction de la variation de la caféine et de la cytosine dans différents milieux de dilution.	83
27	Evolution des potentiels de consommation en chlore (P.C.C) des substances humiques en fonction de la variation de l'histidine et la tyrosine dans différents milieux de dilution.	84
28	Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de l'histidine sur charbon actif en poudre	88
29	Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de l'histidine sur charbon actif en grain	88

30	Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la tyrosine sur charbon actif en poudre	89
31	Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence la tyrosine sur charbon actif en grain	89
32	Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la caféine sur charbon actif en poudre	89
33	Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la caféine sur charbon actif en grain	90
34	Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la cytosine sur charbon actif en poudre	90
35	Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la cytosine sur charbon actif en grain	90
36	Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre (a) Substances humiques en présence de la Caféine	97
37	Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre (b) Substances humiques en présence de la Cytosine	97
38	Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre (c) Substances humiques en présence de la Tyrosine	98
39	Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre (d) Substances humiques en présence de la l'Histidine	98
40	Modèle de la cinétique selon le pseudo-deuxième ordre(a) Substances humiques en présence de la Caféine	101
41	Modèle de la cinétique selon le pseudo-deuxième ordre (b)Substances humiques en présence de la cytosine.	101
42	Modèle de la cinétique selon le pseudo-deuxième ordre (c) Substances humiques présence de la Tyrosine.	102
43	Modèle de la cinétique selon le pseudo-deuxième ordre (d) Substances humiques en présence de l' histidine	102
44	Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de l'histidine sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG) dans différents milieux de dilution.	104
45	Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la tyrosine sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG) dans différents milieux de dilution.	105
46	Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la caféine sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG) dans différents milieux de dilution.	105
47	Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la cytosine sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG) dans différents milieux de dilution.	105
48	Effets de la variation de la masse du charbon actif en poudre (CAP) et en grain (CAG) sur l'adsorption des substances humiques en présence de l'histidine dans différents milieux de dilution.	109
49	Figure 49: Effets de la variation de la masse du charbon actif en poudre (CAP) et en grain (CAG) sur l'adsorption des substances humiques en présence de tyrosine dans différents milieux de dilution.	109
50	Effets de la variation de la masse du charbon actif en poudre (CAP) et en grain (CAG) sur l'adsorption des substances humiques en présence de la caféine dans différents milieux de dilution.	110
51	Figure 51: Effets de la variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains sur l'adsorption des substances humiques en présence de la cytosine dans différents milieux de dilution.	110

52	Effets de la masse du charbon actif en poudre (CAP) et charbon actif en grains (CAG) sur l'adsorption des substances humiques seules en eaux minéralisées	112
53	Effets de la masse du charbon actif en poudre (CAP) et charbon actif en grains (CAG) sur l'adsorption des substances humiques seules en eaux distillée	113
54	Effets de la variation de la masse de la tyrosine sur le rendement d'élimination des SH sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution	116
55	Effets de la variation de la masse de l'histidine sur le rendement d'élimination des SH sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution	116
56	Effets de la variation de la masse de la caféine sur le rendement d'élimination des SH sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de dilutions différentes.	116
57	Effets de la variation de la masse de la cytosine sur le rendement d'élimination des SH sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de dilutions différentes	117
58	Effets de la variation de la concentration initiale en SH sur le rendement d'élimination des SH en présence de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de dilutions différentes.	119
59	Effets de la variation de la concentration initiale en SH sur le rendement d'élimination des SH en présence de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de dilutions différentes.	119
60	Effets de la variation de la concentration initiale en SH sur le rendement d'élimination des SH en présence de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de dilutions différentes	119
61	Effets de la variation de la concentration initiale en SH sur le rendement d'élimination des SH en présence de la cytosine sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de dilutions différentes	120
62	Effet de la variation de la teneur initiale des substances humiques en présence séparément de l'histidine et la tyrosine sur les potentiels de consommation en chlore en eau distillée après d'adsorption sur charbon actif.	124
63	Effet de la variation de la masse de l'histidine et de la tyrosine en présence séparément de la substance humique sur les potentiels de consommation en chlore en eau distillée après d'adsorption sur charbon actif.	124
64	Effet de la variation de la masse du charbon actif sur le potentiel de consommation en chlore des substances humiques en présence séparément de l'histidine et de la tyrosine en eau distillée.	125
65	pH des eaux de surface testées.	131
66	Conductivités des eaux de surface testées.	131
67	Dureté (TH) et alcalinité (TAC) des eaux de surface testées.	132
68	Concentration des chlorures et des sulfates dans les eaux de surface testées.	133
69	Concentration en Azote ammoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) et de nitrates ( $\text{NO}_3^{-2}$ ) des eaux de surface testées.	134
70	Teneur globale de la matière organique (substances humique, oxydabilité au $\text{KMnO}_4$ et Turbidité) des eaux de surface testées.	135
71	Corrélation entre les potentiels de consommation en chlore (P.C.C) et la teneur en matière organique.	137
72	Evolution du chlore résiduel en fonction de la variation doses du chlore introduit pour les eaux de barrage testées après 1 heure du temps de contact.	139
73	Evolution de la consommation en chlore des eaux des barrages testées en fonction de la variation du temps de contact.	141
74	Cinétique d'adsorption des substances humiques des eaux de surface testées	145

75	Modèle de la cinétique d'adsorption sur charbon actif en poudre selon le pseudo-premier ordre	148
76	Modèle de la cinétique d'adsorption sur charbon actif en grains selon le pseudo-premier ordre	149
77	Modèle de la cinétique d'adsorption sur charbon actif en poudre selon le pseudo-deuxième ordre	151
78	Modèle de la cinétique d'adsorption sur charbon actif en grains selon le pseudo-deuxième ordre	152
79	Evolution des rendements d'élimination des substances humiques des eaux de surface testées en fonction de la variation de la masse du charbon actif.	154
80	Effet de la variation de la teneur initiale en substance humique sur l'élimination des substances humiques des eaux de surface testées par adsorption sur charbon actif	156
81	Isothermes de Langmuir et de Freundlich des eaux de surface testées sur charbon actif en poudre.	160
82	Isothermes de Langmuir et de Freundlich des eaux de surface testées sur charbon actif en grains	161

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
01	Composés organochlorés identifiés	26
02	Distinctions entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique	30
03	Différents équations des isothermes employées dans des études	33
04	Quelques domaines utilisant le charbon actif	40
05	Caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution	53
06	Caractéristiques des substances humiques étudiées	55
07	Résultat de l'étalonnage des substances humiques (SH) en eau distillée	62
08	Etalonnage de substance humique en eau de Fontaine des Gazelles	64
09	Potentiel de consommation en chlore(P.C.C) des substances humiques en présence des composés organiques azotés dans les différents milieux de dilution.	66
10	Comparaison des potentiels de consommation en chlore par les substances humiques.	67
11	Les potentiels de consommation en chlore (P.C.C) des substances humiques exemptes des composés organiques azotés dans les différents milieux de dilution testés.	69
12	Écarts (E) entre les potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence des composés organiques azotés et les SH seules dans les différents milieux de dilution.	70
13	Potentiel de consommation en chlore (P.C.C) des substances humiques en présence des composés organiques azotés en fonction de la variation du pH dans les différents milieux de dilution.	75
14	Influence du pH sur les potentiels de consommation en chlore des substances humiques seuls dans des milieux de minéralisation variable.	77
15	Rendements maxima d'élimination de substance humique en présences séparément des acides aminés dans différents milieux de dilution et temps d'équilibre	91
16	Rendements maxima d'élimination de substance humique en présences séparément des bases azotées dans différents milieux de dilution et temps d'équilibre	91
17	Rendements maxima d'élimination de substance humique seules en eau distillée et en eaux minéralisées et temps d'équilibre.	93
18	Les constantes de la cinétique selon le premier ordre.	99
19	Les constantes de la cinétique selon le second ordre.	103
20	Constantes de vitesse K' et coefficients de corrélation R% au cours de l'adsorption des substances humiques en présence de la matière organique azoté en eau distillée.	106
21	Constantes de vitesse K' et coefficients de corrélation R% au cours de l'adsorption des substances humiques en présence de la matière organique azoté en eau de Youkous.	107
22	Constantes de vitesse K' et coefficients de corrélation R% au cours de l'adsorption des substances humiques en présence de la matière organique azoté en eau de Forage.	107
23	Potentiels de consommation en chlore des eaux testées après une étape d'adsorption sur charbon actif.	126
24	Concentrations de fer et manganèse dans les eaux de surface testées.	133
25	Potentiel de consommation en chlore en eaux de surface.	136
26	Pourcentage de la consommation en chlore par les eaux de surface testées pendant la phase rapide	142
27	Pourcentage de la consommation en chlore par les eaux de surfaces testées pendant la phase lente (après 180 minutes de réaction).	142
28	Rendements maxima (R%) d'élimination des substances humiques et temps	146

	d'équilibre de différentes eaux de surface testées et de l'eau distillée	
29	Paramètre cinétiques selon le modèle pseudo-premier ordre pour l'eau de Foum El Gherza.	150
30	Les constantes de la cinétique selon le modèle pseudo deuxième ordre	153
31	Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir des eaux de surface testées. Cas adsorption sur charbon actif en poudre.	162
32	Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir des eaux de surface testées. Cas adsorption sur charbon actif en grains.	162
31	Potentiels de consommation en chlore des eaux testées après étape d'adsorption sur charbon actif.	164

## Liste des acronymes scientifiques

Abs	Absorbance en UltraViolet
ADN	Acide désoxyribonucléique
AH	Acides Humiques
AHA	Acides haloacétiques
ARN	Acide ribonucléique
AF	Acides Fulviques
CA	Charbon actif
CaClO <sub>2</sub>	Hypochlorite de calcium
CAG	Charbon actif en grain
Caf	Caféine
CAP	Charbon actif en poudre
Ce	concentration restante en solution après adsorption
CHBr <sub>3</sub>	Bromoforme
CHClBr <sub>2</sub>	Chlorodibromométhane
CHCl <sub>3</sub>	Chloroforme
CHBrCl <sub>2</sub>	Bromodichlorométhane
Cl <sup>-</sup>	Ion chlorure
Cl <sub>2</sub>	chlore gazeux
Cl <sub>2</sub> int	Chlore introduit
Cl <sub>2</sub> cons	Chlore consommé
Cl <sub>2</sub> résid	Chlore résiduel
COD	Carbone organique dissous
CODB	Carbone organique dissous biodégradable
COIM	complexe organo-inorgano-montmorillonite
COT	Carbone organique total
Cyt	Cytosine
DSS	Dodecylsulfate de Sodium
E %	Ecart entre les potentiels de consommation en chlore
E.Coli	Escherichia coli
EDTA	Acide Ethylène Diamine Tétra Acétique
HCl	Acide chlorhydrique
His	Histidine
HOCl	Acide hypochloreux
LARHYSS	Laboratoire de recherche en hydraulique de surface et souterraine.
MON	Matière organique naturelle



MOZ	Masse du Composé organique azoté
MSH	Masse du substance humique
NaClO	Hypochlorite de sodium
NaOH	Soude (hydroxyde de sodium)
N.T.U	Néphélométrie turbidity unites
OCl <sup>-</sup>	Ion hypochlorite
OMS	Organisation Mondiale de la Santé (OMS),
P.C.C	Potentiel de consommation en chlore
PCP	pentachlorophénol
PFTHM	potentiel de formation des trihalométhanes
PFTOX	potentiel de formation des organohalogénés totale
pHi	pH isoélectrique
R%	Rendement en pourcent
SH	Substances Humiques
SPD	sous-produits de désinfection
TA	Titre hydrotimétrique
TAC	Titre alcalimétrique complet
TCE	Trichloréthylène
THMT	Trihalométhane totale
TOX	organohalogénés totale
Tyr	Tyrosine
USEPA	Environmental Protection Agency aux États-Unis
U.V	Ultra-violet

# **Introduction générale**

Afin de faire face à l'augmentation des besoins en eau potable, les eaux de surface sont de plus en plus utilisées pour la production d'eau de boisson. Ces eaux de surface sont naturellement constituées de composés minéraux et organiques ainsi que d'éléments vivants (micro-organismes, animaux et végétaux). Outre ces constituants, viennent s'ajouter des pollutions urbaines (rejets de stations d'épuration), industrielles (polluants organiques ou inorganiques) ou agricoles (engrais, produits phytosanitaires). De ce fait, la charge organique des eaux de surface est constituée en majorité par des macromolécules naturelles telles que, les substances humiques et des composés simples et identifiables comme les sucres, les acides gras, les acides aminés et des bases azotées.

Les substances humiques (SH) proviennent de l'accumulation et de la réaction chimique naturelle des sous-produits résultant de la décomposition des matières organiques. Elles sont les constituants majeurs de la matière organique. Elles sont présentes dans tous les écosystèmes, sous forme de macromolécules carbonées complexes provenant de la dégradation et de la transformation de la matière organique. Elles possèdent un grand nombre de groupements fonctionnels hydrophiles, carboxyles (COOH), phénoliques et/ou alcooliques (OH), carbonyles (C=O) ainsi que des groupements amines (NH<sub>2</sub>). Les substances humiques sont divisées illégalement en deux entités : Les acides humiques qui précipitent en milieu acide (pH = 1 à une concentration de 500 mg L<sup>-1</sup> C<sup>-1</sup>) et les acides fulviques solubles à pH acide (Thurman et Malcolm, 1981). Les acides fulviques représentent toujours la fraction la plus importante (Thurman, 1985).

Il est important de signaler que les substances humiques présentent de nombreux effets sur l'environnement au niveau du sol, des plantes ou des microorganismes. Elles sont décrites comme des molécules stimulantes. Elles ont une influence favorable sur la structure du sol, sur la croissance et sur le développement des plantes. À très fortes concentrations, les substances humiques peuvent procurer à l'eau une couleur jaunâtre ou brunâtre, ainsi qu'un goût amer ou une odeur désagréable. Cette odeur ne vient pas des substances humiques en elles-mêmes, mais l'acide humique peut favoriser la croissance de micro-organismes aquatiques pouvant dégager une odeur particulière (Edwards et Amirtharajah, 1985). De même, elles possèdent des propriétés d'échangeurs d'ions et des propriétés de complexation. Elles peuvent être un véhicule pour la plupart des substances toxiques (métaux lourds, acides aminés, bases azotées pesticides...), participent également à la corrosion du système de distribution et au colmatage des résines et des membranes (Mantoura et al, 1978).

En Algérie, le matériel humique représente souvent une part non négligeable de la charge organique totale des eaux superficielles, notamment dans le cas des eaux de barrage, soit 60 à 90% du carbone organique total (Achour et Moussaoui, 1993 ; Achour, 2001).

Toutefois, les résultats de diverses études (Achour, 2001; Guergazi, 2006; Achour et al., 2009, Amimeur, 2012 et Harrat, 2013) réalisées au Laboratoire en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS), de la Faculté des Sciences et la Technologie de l'Université de Biskra (Algérie) ont pu donner un aperçu sur les concentrations en substances humiques dans différents types d'eaux de surface algériennes, comme le montrent les valeurs présentées ci-dessous.

Eaux de surfaces	Substances humiques (mg/L)
Barrage Ain Zada	4,95 à 8,50
Hammam Ghrouz	4,80
Barrage de Beni Zid	3,94
Barrage de Zit Emba	5,11
Barrage d'Ain Dalia	3,80
Barrage de Hammam Debagh	4,64
Barrage de Cheffia	11,25
Barrage de Mexa	27,41
Barrage de Fontaine des Gazelles	1,57 à 3,32
Barrage de Foum El Gherza	7,10
Tichy Haf	5,25
Kherrata	8,50

Rappelant que dans les eaux de surface, on trouvera aussi l'azote organique qui constitue un nutriment essentiel pour de multiples organismes (microorganismes, végétaux). Habituellement les composés organiques azotés sont répertoriés en plusieurs groupes selon les caractéristiques chimiques de leurs monomères. Le premier groupe rassemble les protéines et les acides aminés, le second groupe correspond aux ADN, ARN, nucléotides et aux acides nucléiques (les bases puriques et pyrimidiques).

Dans ce contexte, la connaissance des acides aminés est importante, car ils sont à la base de la construction des protéines. Car les acides aminés, constituants essentiels des cellules vivantes et des bactéries peuvent se trouver soit à l'état libre, soit combinés aux substances humiques (Malleval et al, 1982). Plus de 95% des acides aminés totaux seraient associés à la fraction humique des eaux de surface (Malcolm, 1989). Ils sont des molécules d'une dizaine à une cinquantaine d'atomes qui ont la particularité de porter à la fois un groupement acide organique

(COOH) et un groupement amine (NH<sub>2</sub>) basique. Actuellement, on a isolé plus de 100 aminoacides à partir de sources naturelles dont vingt représentent les constituants essentiels des protéines. Ces composés organiques azotés sont principalement issues de la dégradation de plantes, d'algues, des rejets d'eaux usées urbaines ou industrielles (abattoirs, salaisonneries,...) (Doré, 1989). Ils sont présents dans les eaux naturelles à de très faibles concentrations, de quelques dizaines à quelques centaines de nmole.l<sup>-1</sup>, soit 1 à 10% du carbone organique dissous (COD) et sont fortement consommateurs de chlore (Thurman, 1985 ; Dossier et al, 1994a). Leur mesure dans les filières de traitement d'eau potables revêt un nouvel intérêt à cause de leur aptitude à la biodégradation. Leur présence à la sortie d'usine de traitement, notamment sous la forme d'acides aminés libres représente un potentiel de recroissance élevé même en faibles concentrations, qui pourrait affecter l'évolution de la qualité de l'eau dans le réseau (Hureiki et al, 1995).

De même, les bases azotées, tels que les bases puriques et pyrimidiques. Ces composés jouent un rôle fondamental dans la transmission des caractères génétiques. Comme ces composés contiennent des atomes d'azote impliqués dans le structure de la base, ils sont appelés bases hétérocycliques azotées, ayant une importance primordiale en biologie (Fisher et Arnold, 2001). Les bases puriques (Adénine et Guanine) et pyrimidiques (Cytosine et Thymine) sont des molécules cycliques qui entrent dans la composition des acides nucléiques l'ADN et l'ARN (vecteur de l'hérédité) (Kessous, 2002).

Dans les eaux naturelles, les bases puriques et pyrimidiques font partie de la matière organique non volatile qu'on peut trouver à des faibles concentrations dans les eaux naturelles. Bien que la plupart de ces composés soient présents à de faibles concentrations, beaucoup d'entre eux soulèvent de considérables préoccupations toxicologiques et écotoxicologiques, en particulier lorsqu'ils sont présents en tant que composants de mélanges complexes (Masmoudi, 2014).

Il est important de dire qu'à côté de la pollution organique on trouvera les maladies infectieuses causées par des bactéries, des virus ou des parasites hydriques et qui restent aujourd'hui une des principales causes de mortalité à l'échelle mondiale. Un des principaux objectifs du traitement de l'eau est de pouvoir fournir au consommateur une eau saine du point de vue microbiologique et conforme à des normes en vigueur.

Bien qu'il existe plusieurs désinfectants, les spécialistes en traitement de l'eau continuent de privilégier le chlore pour purifier les eaux de potabilisation en raison de ses propriétés

germicides, de sa persistance, de son faible coût, de sa facilité de mise en œuvre et de son pouvoir rémanent.

Cependant, la chloration de l'eau soulève aujourd'hui un nouveau problème. Si la désinfection chimique réduit le risque microbiologique, les interactions entre les composés organiques et en particulier de type humique (substances humiques, acides aminées, bases azotées...), présents dans l'eau brute avec cet oxydant entraînent la formation de sous-produits de chloration ou de désinfection en particulier les trihalométhanes (THM) ayant une toxicité chroniques. C'est la détection en 1974 de chloroforme dans l'eau traitée, puis de nombreux autres produits de chloration ont initié les questions aux risques sanitaires potentiels liés à ces sous-produits (Bellar et Lichtemberg, 1974).

Lors de traitement des eaux de consommation, toutes ces substances ainsi que les résidus provenant des réactifs utilisés pour le traitement doivent être éliminés (Ayele et al, 1990). C'est pourquoi, de nombreux travaux (Ma et Herbert, 2000 ; OMS, 2006 ; Achour et Guergazi, 2013 ; Guergazi et al, 2014) ont été consacrés ces dernières années à l'étude de, l'élimination des composés précurseurs des THM (substances humiques acides aminées, bases azotées...), par adsorption ou par coagulation – floculation, avant l'étape du pré chloration ou bien l'utilisation d'un autre oxydant à l'étape de la préoxydation tels que, l'ozone ou le permanganate de potassium (Achour et al, 2013). Dans le but est de réduire les effets néfastes des sous-produits chlorés formés.

Dans ce contexte, l'objectif fondamental de notre étude est d'enregistrer l'incidence de la présence indépendamment de deux bases azotées (la cytosine et la caféine) et de deux acides aminés (tyrosine et l'histidine) au cours de la chloration des substances humiques en eaux minéralisées et d'enregistrer les performances du charbon actif dans l'élimination des substances humiques par adsorption en présence séparément de la cytosine, de la caféine, de la tyrosine et de l'histidine. De même, un couplage des deux procédés adsorption/chloration des substances humiques en présence individuellement de ces mêmes composés organiques azotés précités sera également réalisé.

Dans notre étude, une application de ces deux procédés, chloration et adsorption ainsi que, les combinaisons à des eaux de surface algériennes seront effectuées.

Pour aboutir à notre objectif, Cette étude se présente en deux parties :

La première partie comporte deux chapitres sera consacrée à une synthèse bibliographique.

Seront présentées, dans un premier chapitre, des généralités sur les propriétés physico chimique, du chlore, son effet désinfectant et ses méthodes de dosage. Ainsi qu'un état de connaissance sur leur réactivité vis-à-vis des substances humiques, des acides aminés et les bases puriques et pyrimidiques. On donnera une idée sur l'effet toxique de la chloration des composés organiques azotés.

Le deuxième chapitre présentera les aspects théoriques de l'adsorption, les résultats des travaux sur l'adsorption des composés organiques à savoir les substances humiques et les composés azotés (acides aminés et les bases puriques et pyrimidiques) sur charbon actif. Les différentes lois d'adsorption seront présentées.

La seconde partie sera consacrée aux essais expérimentaux et elle sera présentée en quatre chapitres.

Nous décrivons dans le premier chapitre la méthodologie expérimentales, le matériel et le protocole suivi pour la réalisation des essais de la chloration et de l'adsorption.

Le deuxième chapitre sera dédié à la présentation des différents résultats des essais de la chloration des substances humiques en présence séparément de la tyrosine, cytosine, caféine et l'histidine en eau distillée et en eaux minéralisées. Différents paramètres réactionnels seront étudiés à savoir, le taux de chlore fixe et variable, le pH du milieu ainsi que l'effet de la variation de la teneur initial en substances humiques et la variation de la masse des composés organiques azotés précités.

Le troisième chapitre exposera les résultats des essais d'adsorption. Parallèlement aux essais de chloration différents paramètres seront étudiés après l'étape de la cinétique d'adsorption et fixation du temps d'équilibre. L'essai de la combinaison des deux procédés adsorption /chloration sera réalisé dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre sera une application de ces deux procédés, chloration et l'adsorption ainsi que, le procédé de la combinaison à cinq types d'eaux de surface algériennes. Dans ce chapitre, nous allons commencer par l'étude de la qualité physico chimique des eaux de surface que nous allons tester.

En ce qui concerne les essais de la chloration et de l'adsorption dans ce chapitre, nous allons étudier les paramètres réactionnels essentiels : tels que, l'effet du taux de chloration, cinétique

d'adsorption, l'effet de la variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains ainsi que l'effet de la variation de la teneur initiale en substances humiques.

Cependant, l'ensemble de nos résultats seront comparés aux travaux qui ont été obtenu par divers chercheurs.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale qui sera un rappel de l'objectif de notre thèse et qui rassemblera les différents résultats des essais réalisées.



## **Partie Bibliographique**

# **Chapitre I**

## **Généralités sur la chloration des composés organiques azotés**

## **I.1. Introduction**

Un des facteurs majeurs qui gouvernent le développement des sociétés humaines est la préoccupation d'obtenir et de maintenir une provision adéquate d'eau. Les insuffisances existantes dans la protection de ces eaux, face aux nombreuses pollutions peuvent contribuer à la dégradation de la qualité de ces eaux et à l'augmentation de certains micropolluants minéraux et surtout organiques indésirables dans les eaux destinées à la consommation (Legube, 1996).

Des études récentes ont montré que certaines classes de substances organiques tel que les substances humiques, les bases azotées et les acides aminés ont un rôle non négligeable dans l'évaluation de la qualité physico chimiques et bactériologique de l'eau en réseau de distribution, à cause de leur bonne aptitude à la biodégradation ou de leur forte demande en chlore (Dossier-Berne et al, 1996). Bien qu'il existe plusieurs oxydants, les spécialistes en traitement de l'eau continuent de privilégier le chlore pour purifier notre eau en raison de ses propriétés germicides, de sa persistance, de son faible coût, de sa facilité de mise en œuvre et de son pouvoir rémanent.

Dans ce contexte, le présent chapitre présentera des généralités sur le chlore et un état de connaissance sur leur réactivité vis-à-vis des substances humiques, des acides aminés ainsi que les bases puriques et pyrimidiques.

## **I.2. Généralités sur le chlore**

### **I.2.1. Propriétés physico-chimiques du chlore**

#### **I.2.1.1 Propriétés physiques**

Dans la nature, on trouve le chlore uniquement sous forme d'ion chlorure ( $\text{Cl}^-$ ), d'une valence de  $-1$  (White, 1999). L'ion chlorure est présent en grande quantité dans la nature et il est nécessaire à la majorité des formes de vie et en particulier la vie humaine. Le chlore se présente à la température ordinaire, sous forme d'un gaz vert jaune, suffocant, facilement liquéfiable. Son numéro atomique est 17, son poids atomique 35,457, son poids moléculaire 70,914. Il est 2,5 fois plus lourd que l'air, sa solubilité est de 14,6 g/l à 0°C (U.S. EPA, 1994).

Dans le traitement de l'eau, le chlore est principalement utilisé sous forme de gaz. On le trouve aussi en solution d'hypochlorite de sodium ( $\text{NaClO}$ ), ou en tant que solide sous forme d'hypochlorite de calcium ( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ) (Bonino, 2006). À l'état gazeux, cet oxydant n'est pas d'origine naturelle ; il peut être produit industriellement soit par électrolyse du chlorure de

sodium dissous dans l'eau, soit par l'oxydation du chlorure d'hydrogène (Connell, 1996 ; White, 1999). Une fois produit, il est extrait, purifié, comprimé et refroidi. Il est ensuite entreposé et expédié sous forme de gaz comprimé liquéfié.

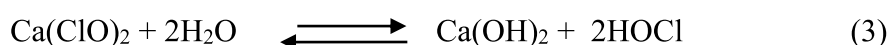
Le NaClO est également appelé agent de blanchiment au chlore ou eau de Javel, il est préparé commercialement par chloration de solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium à basse température (CIRC, 1991).

L'hypochlorite de calcium  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  est aussi appelé chlorure de chaux ou poudre de blanchiment. Il est facile à utiliser et à transporter.

Pour empêcher la détérioration de ces composés chlorés, il faut les entreposer avec soin : l'hypochlorite de calcium doit être mis à l'abri de la chaleur, des matières organiques et de l'humidité, tandis que le l'hypochlorite de sodium (NaClO) doit être protégé de la chaleur, de la lumière, des variations de pH et des cations de métaux lourds (Connell, 1996).

### I.2.1.2 Propriétés chimiques du chlore

L'introduction du chlore dans l'eau, que ce soit sous forme du chlore gazeux ( $\text{Cl}_2$ ), d'hypochlorite de sodium (NaClO) ou bien d'hypochlorite de calcium  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  conduit à la dissolution rapide du chlore, un équilibre s'établit avec l'acide hypochloreux (HOCl), selon les réactions chimiques suivantes 1, 2 et 3 (CIRC, 1991; Connell, 1996; White, 1999).



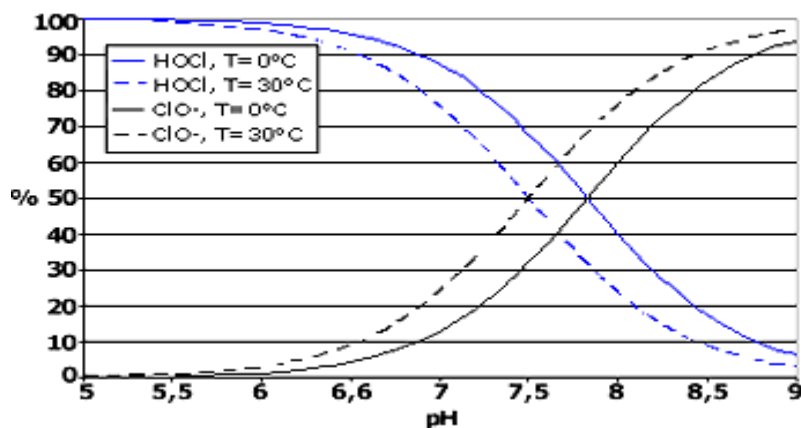
L'acide hypochloreux est un acide faible se dissocie facilement en ion hypochlorite ( $\text{OCl}^-$ ) et en protons  $\text{H}^+$ , selon la réaction suivante (4).



Les concentrations respectives de ces trois formes dépendent du pH et de la température.

**a) Influence du pH** (Implantation d'un réseau d'eau potable, <http://www.bondy.ird.fr>).

La proportion de HOCl et l'ion  $\text{ClO}^-$  dépend essentiellement de la valeur du pH de l'eau, comme l'indiquent les courbes ci-dessous (figure 1).

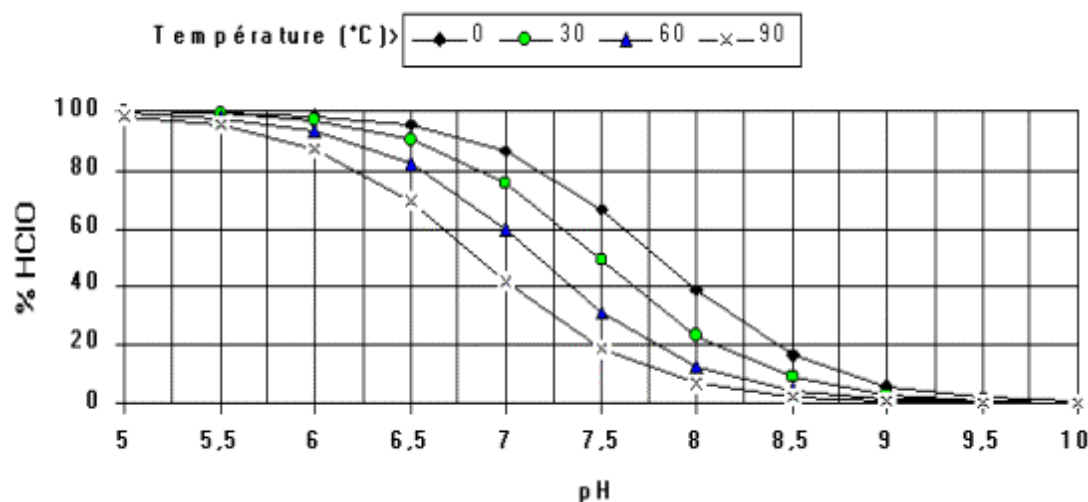


**Figure 1: Les proportions de HOCl et l'ion  $\text{ClO}^-$  en fonction de la variation du pH**

Pour un effet rapide du chlore et une économie en produits, il convient de traiter l'eau à des valeurs de pH proches de la neutralité. Ainsi on procèdera à la désinfection avant tout traitement de neutralisation et/ou de reminéralisation élevant le pH.

**b) Influence de la température**

La diminution de la température de l'eau entraîne une diminution de l'efficacité du désinfectant, bien qu'elle augmente légèrement la proportion d'HOCl par rapport à  $\text{ClO}^-$ , ce qui nécessite d'ajuster les dosages en fonction des variations de la température. La rapidité de l'effet bactéricide du chlore est proportionnelle à la température de l'eau ; par conséquent cette stérilisation est plus efficace dans des eaux de température élevée. En revanche, le chlore est plus stable dans l'eau froide, donc subsiste plus longtemps, ce qui compense dans une certaine mesure la lenteur de la réaction. La figure 2 présente le pourcentage de l'acide hypochloreux (HOCl) en fonction de la température et le pH.



**Figure 2: Pourcentage de l'acide hypochloreux (HOCl) en fonction de la température et le pH**

### I.2.1.3. Effet désinfectant

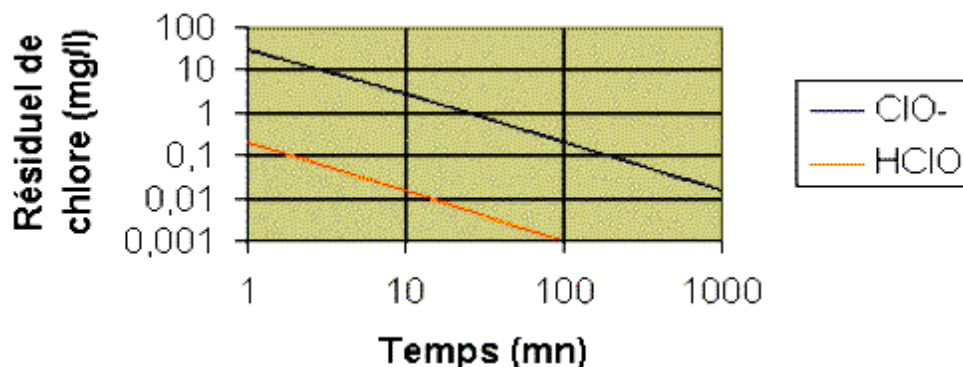
C'est essentiellement l'acide hypochloreux qui est le composé le plus actif dans les mécanismes de la désinfection, l'ion hypochlorite ( $\text{ClO}^-$ ) est peu oxydant et peu bactéricide, c'est pourquoi il est aussi appelé « chlore actif ». Il est majoritaire en milieu acide.

L'acide hypochloreux (HOCl) possède l'action biocide la plus efficace. En effet, il ne porte pas de charge électrique et sa forme ressemble à celle de l'eau. La membrane cytoplasmique le laisse donc passer en même temps que l'eau, contrairement au  $\text{ClO}^-$  qui ne pénètre pas du fait de sa charge négative. A l'intérieur de la cellule, l'HOCl bloque toute activité enzymatique, entraînant ainsi la mort de la cellule (Pisc, 2000 ; OMS, 2004,). Donc, le mode d'action du chlore sur les microorganismes est dû principalement à une réaction chimique d'oxydoréduction. Cependant, les sites d'action du chlore sont en fonction de la nature du microorganisme et de sa structure chimique (Boisdon, 1995).

Généralement, les différentes formes du chlore ont un pouvoir biocide inégal selon l'ordre d'efficacité :  $\text{Cl}_2 > \text{HOCl} > \text{ClO}^-$  (White, 1972).

Il est à noter que la quantité de chlore nécessaire dépendra de la nature des composés à détruire et de leur concentration. Suivant les formes qu'il adopte, le chlore est plus ou moins actif: une concentration de 1/10 de chlore actif (HOCl) permettra de détruire 99 % des bactéries témoins telles que *Escherichia coli* en moins de 2 minutes de temps de contact, alors qu'un temps de contact de 100 minutes sera nécessaire en présence de  $\text{ClO}^-$ . La figure 3

montre l'efficacité comparée de  $\text{HClO}$  et  $\text{ClO}^-$  pour l'inactivation de 99% de la bactérie *Escherichia coli* (E.Coli) en fonction de la variation du temps de contact (Implantation d'un réseau d'eau potable, <http://www.techniques-ingenieur.fr>).



**Figure 3: Efficacité comparée de  $\text{HClO}$  et  $\text{ClO}^-$  pour l'inactivation de 99% de la bactérie *E.Coli* en fonction de la variation du temps de contact.**

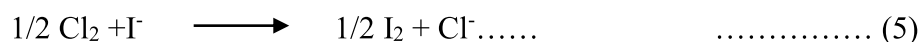
Cependant, le pouvoir virulicide du chlore libre est encore mal connu à cause de la diversité des virus et de la variation de leur résistance au chlore (<http://www.techniques-ingenieur.fr>).

### I.3. Méthodes de dosage du chlore

Il existe de nombreuses méthodes de dosage des teneurs en chlore résiduel, différentes dans leur sensibilité et leur spécificité. Il s'agit également de la méthode par absorptiométrie, l'ampérométrie, la potentiométrie, la chimiluminescence et la chromatographie. Ces méthodes sont mises en œuvre dans le cas où la concentration en chlore résiduel est assez faible. Il est à noter que l'inconvénient de ces méthodes réside dans les interférences qui sont liées à la nature de l'eau (turbidité, couleur, pH, matière organique, fer, manganèse...etc.) (Doré, 1989). Cependant, il existe une autre méthode appelée iodométrique ou volumétrique qui reste la méthode de base pour le dosage du chlore total des eaux traitées et du chlore actif d'une eau de javel. Cette dernière permet la détermination du chlore résiduel quelque soit sa teneur et ne présente aucune interférence. C'est pour cette raison que nous avons adopté cette méthode dans nos essais expérimentaux. De même, il est intéressant de signaler qu'il existe la méthode à la N-diéthyl-p-phénylènediamine (DPD), visant à déterminer les concentrations résiduelles de chlore et en particulier les chloramines.

### □ Méthode volumétrique (iodométrique)

C'est une méthode de base extraits de javel et qui implique un milieu très acide (pH compris entre 3 à 4). Elle est également convenable pour mesurer les teneurs en chlore total supérieures à 1 mg/l. Le chlore libre et celui combiné déplacent l'iode des iodures:



Cette méthode est basée sur l'oxydation non sélective des iodures en iode. L'iode ainsi formé est titré par une solution de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) jusqu'à décoloration de la solution. Parfois on utilise un indicateur d'oxydoréduction (amidon) en vue de mettre en évidence la fin de la réaction (Doré, 1989).

Le chlore résiduel peut être déterminé par cette méthode via la relation (6) suivante :

$$\text{Cl}_2 \text{ résiduel (mg/l)} = 35,5 \cdot 10^3 (\text{N}_1 \text{V}_1 / \text{V}_2) \quad (6)$$

$\text{N}_1$  : normalité de thiosulfate de sodium

$\text{V}_1$  : Volume de thiosulfate de sodium

$\text{V}_2$  : Volume de la prise d'essai

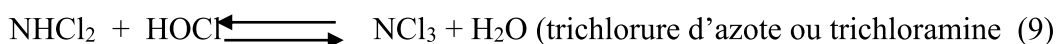
## I.4. Action du chlore sur les constituants azotés des eaux naturelles

### I.4.1. Action du chlore sur la matière minérale azotée des eaux naturelles

Les travaux existant actuellement sur la chloration des composés minéraux azotés ont été consacrés à l'étude de l'action du chlore sur l'azote ammoniacal.

Signalant que, l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , ou son ion  $\text{NH}_4^+$  se trouve régulièrement dans les eaux de surface et les eaux usées. Il résulte de la décomposition des protéines. Les réactions du chlore avec l'ammoniac sont complexes et rapides et dépendent du rapport des concentrations du chlore libre appliqué et de l'ammoniac, du pH, du temps de contact et de la température (Degremont, 1989).

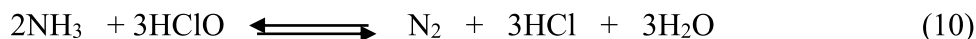
Le chlore réagit avec les dérivés minéraux de l'ammoniac, conduit à la formation de chloramines (mono et dichloramines) et éventuellement de trichlorure d'azote (trichloramines) selon les réactions chimiques suivantes (7, 8 et 9) (Rodier, 2009).





Les deux premières réactions sont réversibles, la monochloramine et la dichloramine présentent un certain pouvoir oxydant et désinfectant. Ces composés constituent ce que l'on appelle le chlore actif combiné (Desjardins, 1997).

Pour des taux de chloration suffisamment élevés, la réaction globale conduisant à la destruction totale de l'azote ammoniacal peut s'écrire (10) :



L'azote ( $\text{N}_2$ ) et le trichlorure d'azote ( $\text{NCl}_3$ ), ces deux éléments sont volatiles et se concentrent dans l'air ambiant. Ainsi la présence des chloramines dans l'eau potable est liée à une insuffisance de la chloration lors de la fabrication d'eau potable. La méthode utilisée pour éliminer les chloramines est la chloration dite au *Break-Point* (figure 4).

Signalant, pour ajuster la quantité de chlore nécessaire d'une eau et éviter la formation de chloramines, il faut déterminer le point d'inversion (point critique ou "break point"), marquant la fin de la formation de chloramines (odorantes et peu désinfectantes) et leur destruction ; à partir de ce point, le chlore que l'on ajoute se retrouve sous forme libre, on a alors une action désinfectante.

Ce break-point correspond théoriquement à un rapport molaire ( $\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ ) = 1,50 ou bien un rapport massique  $3\text{Cl}_2/2\text{NH}_3 = 7,60$  (Franck, 2002).

Pratiquement, la présence d'autres composés réactifs vis-à-vis du chlore (composés organiques et substances minérales réductrices) peut aussi modifier l'allure de la courbe de break-point en raison de la compétition entre les différents composés vis-à-vis de la consommation du chlore libre (De Laat et al, 2009). Donc, la dose de chlore nécessaire pour atteindre le break point en présence d'ammoniaque selon les auteurs est de 8 à 10 fois la dose d'azote présente dans l'eau à traiter (Franck, 2002 ; De Laat et al, 2009). Pour être sûr de chlorer au-delà du Break-point, il faudra avoir dans l'eau un chlore résiduel libre d'au moins 0,4 mg/l, et une différence entre chlore résiduel total et chlore libre aussi faible que possible.

Afin d'éviter de se trouver en deçà de ce point, il est indispensable de mesurer le pH, le chlore libre et le chlore combiné (Implantation d'un réseau d'eau potable (<http://www.bondy.ird.fr>)).

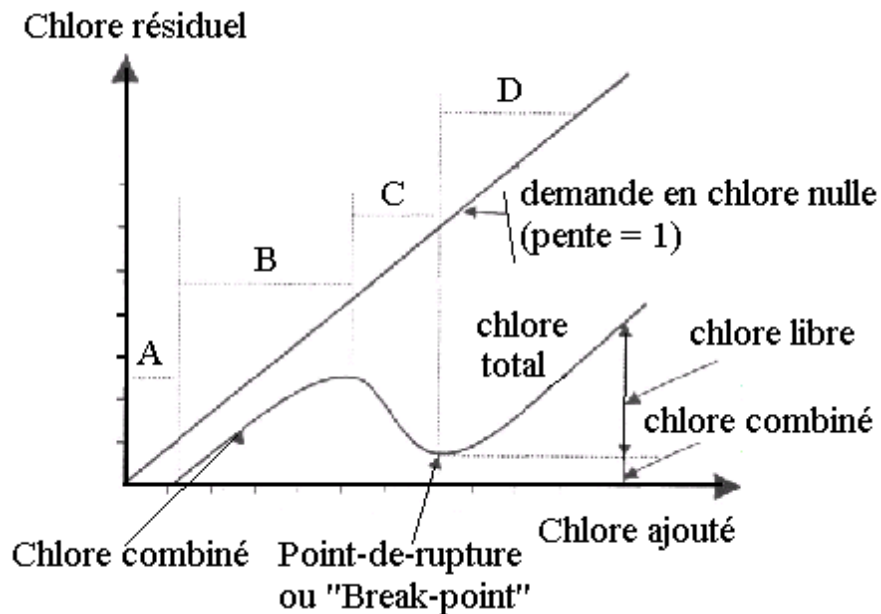


Figure 4 : Courbe du break point ( $\text{NH}_4^+ = 1 \text{ mg/l}$ ) (Desjardins, 1997).

**Avec :**

**A:** Destruction du chlore par les composés minéraux.

**B:** Formation de composés chlorés organiques et de chloramines, Réduction des monochloramines et des dichloramines.

**D:** Formation puis réduction des trichloramines ; Break-point, les monochloramines, dichloramines et trichloramines ont quasi disparues.

**C:** Destruction des chloramines par ajout de chlore supplémentaire.

**D:** Production de chlore actif. Tout le chlore ajouté sera sous forme d'acide hypochloreux mais il reste un résiduel de trichloramines.

## I.4.2 Action du chlore sur la matière organique azotée des eaux naturelles

### I.4.2.1. Réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques

Rappelons que, les substances humiques (SH) sont les constituants majeurs de la matière organique. Elles sont présentes dans tous les écosystèmes, sous forme de macromolécules carbonées complexes provenant de la dégradation et de la transformation de la matière organique. Elles présentent de nombreux effets sur l'environnement au niveau du sol, des plantes ou des microorganismes. Elles sont décrites comme des molécules stimulantes. Elles ont une influence favorable sur la structure du sol, sur la croissance et sur le développement des plantes (Eyheraguibel, 2004).

La littérature sur la réactivité des substances humiques avec le chlore est très abondante. Avec les composés aromatiques, il peut conduire à des réactions de substitution électrophiles, d'hydroxylation, de décarboxylation, de polycondensation, d'addition sur les doubles liaisons (DORE, 1989). Les données publiées par plusieurs scientifiques (De Laat et al, 1982; Norwood et al, 1985 ; Doré, 1989; Legube et Croué, 1990 ; Achour, 1992, Achour et Guergazi, 2002 ; Guergazi, 2006, Yahiaoui, 2010) et récités par Masmoudi (2014) ont montré que ces composés présentent des demandes en chlore très importantes qui varient entre 50 à 60 % du chlore introduit. Cette réactivité est due à la présence d'un grand nombre de noyaux phénoliques dans la structure même de ces composés ainsi que, la présence de nombreux sites de réactivités différentes qui sont soit présents initialement dans la structure du matériel humique, soit formée au cours de la réaction de la chloration.

L'effet des différents paramètres réactionnels tels que le pH, temps de contact et taux de chlore ont été également étudiés par Qualls et Johnson (1983) et par Achour (2001), Guergazi (2006) et Yahiaoui (2010), ces chercheurs ont indiqué que la demande en chlore au cours des premières minutes de réaction dépend peu du pH. Ce phénomène est expliqué par l'effet antagoniste de la réactivité du chlore ( $\text{HOCl}/\text{ClO}^-$ ) et celle des sites réactifs avec le chlore présents sur les substances humiques en fonction de la variation du pH. Noack et Doerr (1978), pour leur part ont pu montrer que la demande en chlore augmente sensiblement quand le pH varie de 6 à 9,5. Ceci rejoint les résultats obtenus par les recherches d'Achour (2001) et Guergazi (2006) qui ont permis de mettre en évidence que, la forte demande en chlore est obtenu à pH neutre mais elle subit néanmoins une certaine diminution lorsque le pH devient acide ou basique.

Tandis que, Reckhow (1984) avait constaté que après 72 heures de réaction, la demande en oxydant diminue nettement de pH égal 7 à pH égal 12.

Dans ce même contexte, l'effet de la variation de la consommation en chlore en fonction de la variation du temps de contact a été montré par les auteurs précités qu'elle s'effectue grossièrement en deux étapes :

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

Il est à noter que durant la période allant du 1999 à 2006, Achour et Guergazi ont donné d'une part, une contribution à la connaissance de la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques sous l'incidence de la minéralisation totale. Ils ont mis en évidence que la minéralisation a une influence notable sur la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques soit globalement, soit par le biais des éléments minéraux spécifiques tel que l'azote ammoniacal et les bromures chlorures et sulfates et que le devenir du chlore injecté dépend des paramètres chimiques de l'eau traitée. Ainsi, ils ont bien enregistré qu'il y'a deux effets antagonistes durant la chloration dans les milieux minéralisés qu'ils ont considérés.

❖ Une consommation du chlore par les minéraux présents tels que l'ammoniaque, le bromure ou le fer induit une augmentation du potentiel de consommation en chlore, ces éléments sont promoteurs de la réaction du chlore vis-à-vis de la substance humique.

❖ Un blocage de la réaction de la matière organique avec le chlore du fait de la compétition de cette réaction avec celles de certains éléments minéraux (chlorures, sulfates,...) dites inhibiteur de la réaction de chloration.

#### **I.4.2.2. Réactivité du chlore vis-à-vis des acides aminés**

Les acides aminés sont des composés dans lesquels on retrouve une fonction amine ( $\text{NH}_2$ ) et une fonction acide carboxylique ( $\text{COOH}$ ). La fonction amine peut être primaire secondaire ou tertiaire et la position relative des deux fonctions peut être  $\alpha$ ,  $\beta$  ... $\omega$  (les acides  $\omega$ -aminés, qui sont les monomères des polyamides) (Rodnina et al, 2007).

Tous  $\alpha$ -aminés, sont les constituants de la matière vivante. Ils proviennent de la dégradation de plantes, d'algues ainsi que des rejets urbains, agricoles et industriels (Thurman ,1985 ; Rodier, 2009). Ils ont une importance biologique et apparaissent donc comme un paramètre de choix, pour évaluer la qualité d'une eau traitée, tant sur le plan de sa stabilité biologique que sur le plan de sa réactivité aux oxydants. Il existe environ cinq cent acides aminés, mais à l'heure actuelle on a pu identifier plus de 100 aminoacides à partir des sources naturelles. Vingt d'entre eux sont employés dans la synthèse de protéines. Le corps humain peut en synthétiser douze mais les huit qui restent, doivent être fournis par l'alimentation et sont appelés acides aminés essentiels (Meierhenrich, 2008).

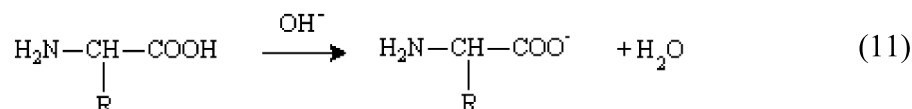
Les acides aminés sont souvent distingués d'après les propriétés de leur chaîne latérale :

- les acides aminés apolaires (ou aliphatiques, hydrophobes) tendent à occuper le cœur des protéines, ou offrent des points d'adhérence à leur surface.

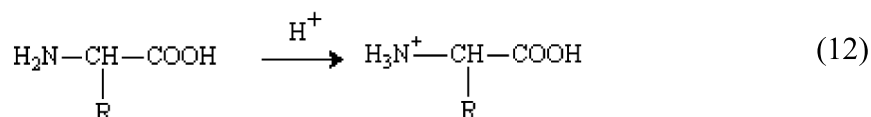
- les acides aminés polaires (hydrophiles) tendent à occuper la surface des protéines, et, parmi ceux-ci, certains sont acides, d'autres basiques, d'autres encore sont neutres.

Ils ont des propriétés acido-basiques particulières car ils possèdent à la fois un groupe acide et un groupe basique.

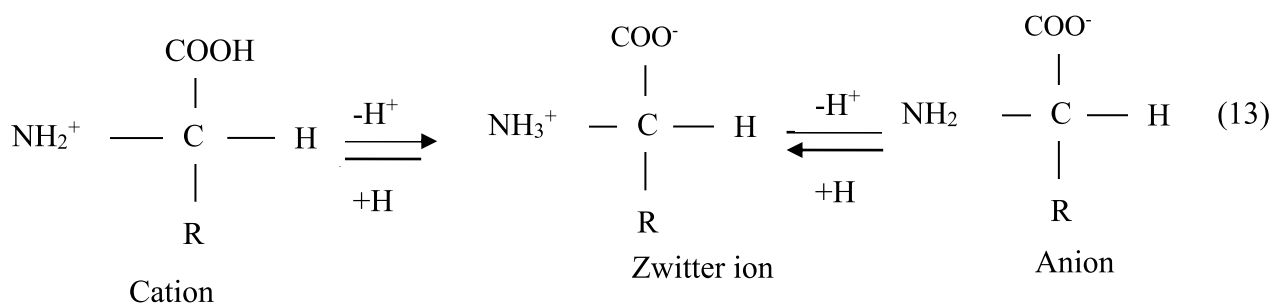
En milieu basique la fonction acide libère son proton (selon la réaction 11).



En milieu acide la fonction amine capte le proton (selon la réaction 12)



Le passage d'un milieu très acide à un milieu très basique, par augmentation progressive du pH provoque le passage de la forme cationique à la forme de Zwitter ion, puis à la forme anionique (selon la réaction 13). Mais l'équilibre en milieu neutre entre la forme ionique et la forme moléculaire ne dépend que de la structure de l'acide aminé. Donc, il existe pour chaque acide aminé une valeur de pH pour laquelle le Zwitter ion est majoritaire. Ce pH est appelé point isoélectrique, il se note pHi (Roberts et Hubert, 1977).



Cependant, dans les eaux de surface, les acides aminés (acides  $\alpha$  aminés) sont présents à des concentrations comprises entre 1  $\mu\text{g/l}$  et un  $\text{mg/l}$ , sous deux formes libres et combinées. Elles sont généralement associées aux substances humiques et participent aussi à la formation de peptides et de protéines (Thurman, 1985).

Selon Hureiki et al, 1994, les principaux acides aminés présents dans les eaux potables sont l'alanine, la glycine, la valine, la phénylalanine, la sérine, la thréonine, l'isoleucine, l'acide aspartique, la tyrosine, la proline, l'acide glutamine et la leucine.

De même les travaux cités par Hellal (2008) et par Ghachem (2011) ont souligné la prédominance dans les eaux de rivières de la glycine, de l'alanine de l'acide aspartique et les acides aminés totaux (libres et combinés aux substances humiques ou aux protéines). Leurs concentrations varient de 50 à 1000  $\mu\text{g/l}$  de carbone, et deviennent plus importantes durant les périodes d'hivers et de printemps dans les rivières et les lacs.

En ce qui concerne la réactivité du chlore vis-à-vis des acides aminés, les travaux qui ont été publiés jusqu'à présent ont bien montré d'une part, que la chloration des acides aminés libres ou combinés s'accompagne dans l'ensemble d'une forte consommation en chlore. Les groupements caractéristiques des chaînes latérales sont les principaux sites responsables des potentiels de réactivité élevés enregistrés (Doré, 1989 ; Jadas Hécart, 1989 ; Hureiki et al, 1994 ; Dossier berne et al, 1994 ; Achour, 2001 ; Guergazi, 2006 ; Hellal, 2008 et Ghachem 2011). D'autre part, ils ont signalé que la chloration des acides aminés conduit à la formation des chloroamino-acides, qui sont des composés relativement instables et qui mènent à la formation d'imines par décarboxylation puis d'aldéhydes ou de nitriles par hydrolyse.

Dans ce contexte, les travaux qui ont été réalisés par Hazen et al, (1996) ; Kettle, (2000) sur la chloration de tyrosine (acide aminé à structure aromatique) mettent en évidence la forte réactivité de ce composé aminé vis-à-vis du chlore. Sa demande en oxydant à pH neutre est de 11,40 moles/mole. La présence d'un groupement activant tel que l'hydroxyle OH sur le cycle aromatique de la tyrosine expliquerait sa forte demande en chlore. Ces auteurs ont aussi identifié la 3- chlorotyrosine et la 3,5- chlorotyrosine. De même, (Dossier et al. (1996) ; Hureiki et Croué, (1994) et ceux de Shang et al, (2000) ont enregistré que la présence du groupement soufré au sein de la structure des acides aminés comme la méthionine, la cystine et la phénylthiourée est responsable d'une part importante de la consommation en chlore.

En 2011 Ghachem a bien indiqué que les travaux qui ont été publiés par De laet et al., (2009) ont montré que l'histidine présente une forte demande en chlore (12 mol.mol<sup>-1</sup>), cette réactivité a été traduite par la formation des chloramines très stables, des aldéhydes et des nitriles. Ils ont mis aussi en évidence dans leurs travaux, que la chloration de l'histidine a conduit à une production significative de TOX (606  $\mu\text{g Cl}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}\text{ C}$ ). L'ensemble de ses résultats sont en accord avec les travaux de Hureiki et al (1994) qui ont souligné la forte réactivité du chlore vis-à-vis de quelques acides aminés libres en particulier l'histidine. Ils ont

montré que cette réactivité est accompagnée par la formation d'un potentiel non négligeable de trihalométhanes (PFTHM) et des composés organohalogénés totaux élevés (PFTOX).

Conjointement à ces auteurs, les travaux réalisés par Ghecham (2011), ont pu montrer que le potentiel de consommation en chlore de l'histidine est assez important aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Il varie entre 11,81 à 14,25 mol.mol<sup>-1</sup>. La variation de la dose de chlore introduit n'aboutit pas à une courbe de Break point dans les différents milieux de dilutions testées. Ces mêmes travaux ont montré que le pH a influé d'une manière notable sur la chloration de l'histidine quel que soit le milieu de dilution et le milieu acide favorise la réactivité de l'histidine vis-à-vis du chlore.

En eaux minéralisées les travaux de Guergazi et Achour (2013) ont montré une réactivité appréciable aussi bien pour l'alanine que pour la tyrosine et la phénylalanine. Une complexité des réactions chlore/acide aminé est apparue lorsque d'autres composés, promoteurs et/ou inhibiteur vis-à-vis de ces réactions, sont présents dans le milieu. Ces composés minéraux peuvent être l'azote ammoniacal, le fer, le manganèse, les chlorures et les sulfates. L'alanine est apparue plus réactive que la tyrosine et la phénylalanine en présence d'une minéralisation spécifique. La minéralisation du milieu de dilution semble engendrer des effets variables selon que la structure de l'acide aminé soit aliphatique ou aromatique et selon la composante minérale des eaux utilisées.

Ces chercheurs ont suggérer que, la réactivité du chlore vis-à-vis des acides aminés (alanine, tyrosine et phénylalanine) serait directement liée aux caractéristiques physico-chimiques des eaux qui ont testées et notamment à leur composante minérale. La minéralisation de l'eau joue ainsi un rôle important au cours de la chloration, soit globalement, soit par le biais d'éléments minéraux spécifiques. Le suivi de l'évolution du chlore résiduel total en fonction du chlore introduit, mis en exergue un break-point plus ou moins prononcé selon l'acide aminé testé. Il apparaît plus nettement pour l'alanine et la phénylalanine que pour la tyrosine.

Enfin, il est important de noter que les acides aminés étant présents dans les eaux essentiellement sous forme combinée et réagissent ainsi lentement vis à vis du chlore, contrairement aux acides aminés libres qui sont très réactifs. Hureiki (1994) avait montré que la consommation en oxydant sur 72 heures par ces composés azotés variait suivant leur nature de 2,5 à 16,5 mg Cl<sub>2</sub>/mg C (en moyenne 5 à 7 mg Cl<sub>2</sub>/mg C) dans le cas d'acides aminés libres, et de 2,5 à 4 mg Cl<sub>2</sub>/mg C, lorsqu'il s'agit des acides aminés combinés. Pour ces derniers, la consommation en chlore peut se dérouler centaines d'heures (El Morer, 1992). Durant l'année 1994, ce même auteur a souligné la forte réactivité du chlore vis-à-vis de

quelques acides aminés libre et en l'occurrence l'histidine. Des résultats similaires ont été observés au cours des travaux menés par certains travaux (De Laat et al, 2009 ; Ghecham, 2011).

### **I.4.2.3. Réactivité du chlore vis-à-vis des bases puriques et pyrimidiques**

La purine et la pyrimidine sont deux systèmes hétérocycliques qui contiennent des atomes d'azote entrant dans la composition des acides nucléiques l'ADN et l'ARN. Ils sont souvent appelés bases hétérocycliques azotées ou base azotées (aussi appelées bases nucléiques ou nucléo bases) (Fisher et al, 2001) ; ([fr.wikipedia.org/wiki/Base\\_azotée](http://fr.wikipedia.org/wiki/Base_azotée)). Ces deux systèmes hétérocycliques ayant une importance fondamentale en biologie, ils sont le support de l'information génétique.

Il existe cinq principales bases azotées présentes dans l'ADN et l'ARN: adénine, cytosine, guanine, thymine et uracile, à savoir.

**ADN** : (acide désoxyribonucléique) Macromolécule constituée de deux chaînes enroulées en double hélice. Ces deux brins sont assemblés à partir de nucléotides. Chaque nucléotide comprend un sucre, le désoxyribose, un phosphate et une des quatre bases azotées (adénine (A), guanine (G), cytosine (C) et thymine (T)). L'ADN est le support de l'information génétique des organismes vivants (Stryer et al, 2003).

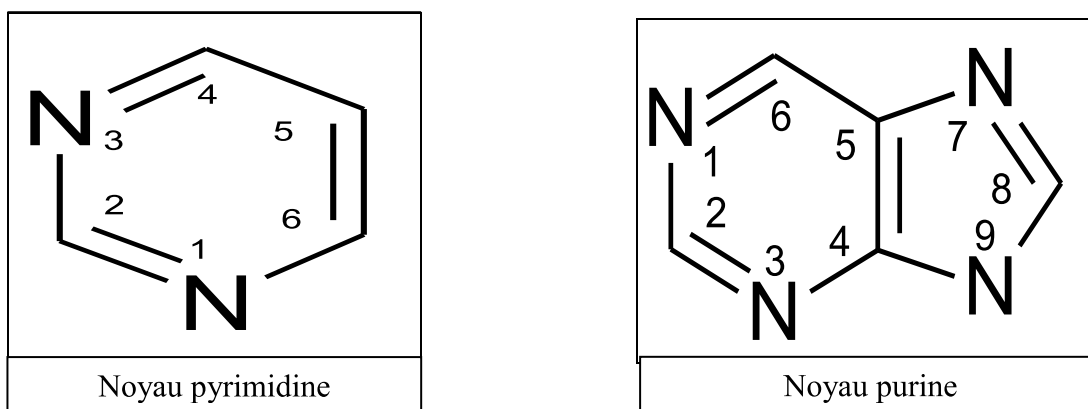
**ARN** : est L'acide nucléique qui permet la traduction en protéines de l'information contenue dans les gènes. Sa structure est similaire à l'ADN, sauf qu'il contient le sucre ribose à la place de désoxyribose et la base pyrimidique uracile à la place de la thymine.

Il est intéressant de noter que les bases puriques et les bases pyrimidiques présentent les caractéristiques suivantes :

- Les bases pyrimidiques sont formées d'un seul cycle et sont numérotées dans le sens horaire.
- Les bases puriques sont formées de deux cycles.

La figure 5 présente un schéma général de la base purique et pyrimidique.

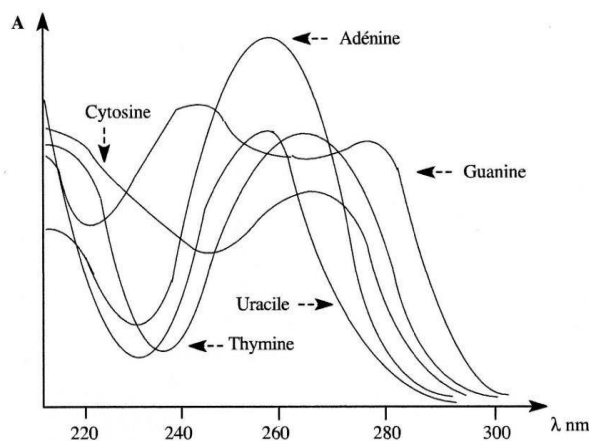




**Figure 5: Les hétérocycles aromatiques dérivent du noyau pyrimidine et purine.**

Ces deux bases purique et pyrimidique présentent des spectres d'absorption caractéristiques dans l'ultraviolet qui dépendent du pH. L'aire de ces spectres dans cette région est plus élevée pour les purines (à deux cycles). Leurs absorptions sont donc plus importantes. Ces propriétés optiques sont communément utilisées pour la détection, de dosage et le contrôle de pureté d'acides nucléiques (Prévost, 2009).

La fluorescence de ces bases est par contre inutilisable, l'émission se situe dans la région UV300-320 nm et elle est très faible (400 fois plus faible que celle du tryptophane pour les purines et 2500 fois pour les pyrimidines). La figure 6 présente le spectre d'absorbance des bases puriques et pyrimidiques.



**Figure 6: Spectre d'absorbance des bases puriques et pyrimidiques (Prévost, 2009).**

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

En ce qui concerne la réactivité du chlore vis-à-vis des bases azotés et en particulier les bases puriques et pyrimidiques, très peu d'études sont réalisées dans ce domaine. Les travaux qui existent à l'heure actuelle (Patton, et al, 1972 ; Gould et Hay, 1982 ; Gillian et al, 1988), cités par Shang et al, 2000 ; Massuda et al, 2001 ; Bacha 2006 ; Guergazi, 2006 et Masmoudi, 2014, ont souligné que l'action du chlore sur les bases puriques et pyrimidiques se manifeste par trois types de réactions :

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

Ces auteurs ont montré que l'oxydation des bases puriques et pyrimidiques, peut aller jusqu'à l'ouverture des cycles et le degré d'avancement de la réaction de chloration dépend du pH du milieu et du taux de chlore appliqué. De même, Shang et al, 2000 ont indiqué que cette oxydation par le chlore conduit également à la formation des composés N - chloro organiques de base d'acide nucléique et des chloramines. Pour des forts rapports de chlore (Cl/N) il y'a formation de mono et dichloramines. Tandis que pour les faibles rapports de chlore (Cl/N), il y'a formation de dichloramines. Quant aux travaux de Patton et al, (1972), Dennis et al, (1978), Gould et Hay (1982), ont montré que les bases pyrimidiques (l'adénine et la thymine) sont très réactives vis-à-vis du chlore, elles consomment facilement l'oxydant en solution diluée avec formation d'un mélange complexe de composés, selon des réactions de substitution ou de rupture de l'hétérocycle. Tandis que, les bases puriques telles que la guanine tendent à être résistantes à la chloration dans le milieu aqueux. La réaction de l'acide hypochloreux avec ces bases azotées conduit à la génération de plusieurs dérivés chlorés comme le chloro-8adénine et le chloro-5thymine ainsi qu'à des chloramines organiques azotés.

Les travaux qui ont été réalisés par Bacha (2006) et Guergazi (2006) sur la chloration des bases puriques et pyrimidiques à savoir l'uracile, la cytosine et la guanine dans des milieux de minéralisation variable ont mis en exergues que:

- Les potentiels de consommation en chlore sont plus importants en eaux minéralisées qu'en eau distillée. Ceci est mis en évidence par le calcul des écarts entre les potentiels de consommation en chlore en eau distillée et ceux en eaux minéralisées. Ils ont suggéré selon des travaux antérieurs que la forte réactivité de ces hétérocycles azotés semble également dépendre de leur structure aromatique stable ce qui leur donne une grande aptitude aux

réactions de substitution électrophile qui sont les plus caractéristiques de la chloration en série aromatique.

- La présence d'entités minérales dans les eaux de dilution testées contribue à l'augmentation de la consommation en chlore.
- En milieu minéralisé, le pouvoir d'oxydation du chlore vis-à-vis de ces bases azotées s'est exercé surtout à pH voisin de la neutralité alors qu'en eau distillée, la réactivité est généralement maximale à pH alcalin.
- L'application de la variation des taux de chloration a abouti à une consommation instantanée par les éléments réducteurs, les plus réactifs de l'eau puis à la formation de chloramines stables. Le break-point n'apparaît pas d'une manière évidente indiquant que les chloramines formées sont très stables et pourraient être essentiellement organiques. Toutefois, ils ont marqué que la minéralisation des eaux pourra avoir un impact important sur les voies des réactions et la nature des sous-produits formés.

Finalement, les travaux de Ghecham (2011) ont mis clairement en évidence d'une part, que le potentiel de consommation en chlore de la caféine est assez important aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. D'autre part la variation du taux de chlore introduit a abouti à une courbe connue en traitement des eaux sous la dénomination de courbe de Break point présentant seulement deux zones en eau distillée, par contre en eaux minéralisées le break-point n'apparut pas. Donc, les chloramines formées (organiques et minérales) sont très rigides et très stables et elles nécessitent un temps de contact assez long ou des doses de chlore assez importantes pour qu'elles se dégradent complètement. Ces mêmes travaux ont bien enregistré de fortes demandes en chlore pour des pH acides égal à 4, puis ces demandes en chlore ont subi une diminution en passant du pH égal à 7 à pH égal à 9.

### **1.5. Effet toxique de la chloration des composés organiques azotés**

La chloration est une méthode très populaire de désinfection de l'eau. Elle est efficace pour les bactéries, les virus et quelques types de germes pathogènes. Elle présente par contre certains inconvénients, dont le principal est relié à la formation de sous-produits chlorés, formés lors de l'association du chlore et des précurseurs à savoirs les algues, l'acide tannique, les composés organiques azotés et principalement les matières humiques (Scully et al, 1988). C'est en 1974 que Bellar et Lichtemberg ont pu détecter les composés organohalogénés formés dans l'eau chlorée, parmi lesquels on compte les THM totaux (THMt) incluent quatre composés le chloroforme, ( $\text{CHCl}_3$ ), le bromodichlorométhane ( $\text{CHBrCl}_2$ ), le

chlorodibromométhane ( $\text{CHClBr}_2$ ) et le bromoforme ( $\text{CHBr}_3$ ). Puis de nombreux autres sous-produits de chloration ont été également détectés tel que les acides haloacétiques (AHA). Cette famille (AHA) est constituée de neuf composés acides suivants (AHA9) : l'acide bromochloroacétique, l'acide chlorodibromoacétique, l'acide bromodichloroacétique, l'acide tribromoacétique, l'acide monochloroacétique, l'acide dichloroacétique, l'acide trichloroacétiques, l'acide monobromoacétique et l'acide dibromoacétique. Ces cinq derniers acides représentent les AHA5 visés par la réglementation sur l'eau potable (Mouly et al, 2008).

Les effets de ces composés organohalogénés sur la santé ont été identifiés par des études toxicologiques et épidémiologiques (Rook, 1974 ; Morris et al, 1992 ; Villanueva et al, 2000 et 2007 et Mouly et al, 2008). Ces études ont bien confirmé que l'exposition de la population aux trihalométhanés en particulier constitue un grand risque pour la santé publique. Puisqu'ils sont considérés comme étant potentiellement cancérigènes et peuvent également provoquer des effets mutagènes.

En effet, les spéciations de ces composés organohalogénés ainsi que, leurs concentrations dans l'eau chlorée peuvent varier de façon importante, en fonction de la matière organique totale (COT), mais également en fonction d'autres paramètres de la qualité de l'eau tels que les bromures, le pH, l'ammoniac, l'alcalinité et la température. Les procédés et les paramètres de traitement, la chloration avant coagulation ou l'inverse (enlèvement de la matière organique avant l'application du désinfectant), le type de désinfectant, dose de désinfectant, temps de contact et la saison influencent aussi sur les concentrations de trihalométhanés totaux (THMt) dans l'eau (Mouly et al, 2008).

De nombreuses études se sont intéressées aux effets potentiellement nocifs des sous-produits de désinfection (SPD) et/ ou de la chloration sur la santé humaine selon les diverses voies d'exposition (orale, dermique et par inhalation) (Boorman et al, 1999; Xu et al, 2002; Kim et al, 2002; WHO, 2006a). Connaissant les éventuels risques pouvant être associés aux SPD, des organismes tels que l'Environmental Protection Agency aux États-Unis (USEPA), l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et Santé Canada ont proposé des recommandations et des normes relatives à la présence de SPD dans l'eau potable.

Il est important de noter que la concentration maximale (limite) relative aux THMt a été fixée dans l'eau potable aux États-Unis à 80  $\mu\text{g/L}$  (norme), en Europe à 100  $\mu\text{g/L}$  (norme), au

Canada à 100 µg/L (recommandation) et dans la province de Québec à 80 µg/L (norme) (USEPA, 2006 et Santé Canada, 2008).

Ces normes ou recommandations ont été établies principalement en fonction des risques toxicologiques associés à la présence de chloroforme, principalement les trihalométhanés (THM) formés dans l'eau potable. Ceux-ci sont réglementés aux États-Unis à 60 µg/L, alors qu'au Canada une recommandation a récemment été proposée à 80 µg/L (Santé Canada, 2008).

Dans ce contexte plusieurs travaux ont été réalisés, dans le but est de déterminer les sous-produits de la chloration, aussi bien en eaux de surface contenant différentes catégories de la matière organique en particulier les substances humiques, qu'en solutions synthétiques de composés azotés à savoir les substances humiques et les acides aminés. Le tableau 8 présente quelques travaux récents (De laet et al, 2009 ; Achour et al, 2009). Pour les substances humiques et les eaux de surface, nous nous sommes également intéressés, par la présentation des travaux récents obtenus par les chercheurs du Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface de l'université de Biskra (Algérie).

Dans le cas d'effluents urbains épurés, traités de façon beaucoup moins sévère (2,5-6 mg/l de chlore), Jolley (1975, 1977) a pu identifier près d'une cinquantaine de composés à des concentrations de l'ordre du microgramme par litre. Parmi ceux-ci, il a trouvé des chlorophénols, des dérivés chlorés d'acides aromatiques, des bases puriques et pyrimidiques chlorées (tableau 1).

**Tableau: 1 Composés organochlorés identifiés**

Composés	PFTHM ( $\mu\text{g/l}$ )			Références
<b>Acides aminés</b>				Composés organochlorés lors de la chloration d'acides aminés ([acide aminé] = 2,5 et 100 $\text{mg.L}^{-1}$ , [Chlore]= 8 à 20 $\text{mol.mol}^{-1}$ , pH = 8,0) (Hureiki et al, 1994).
Acide aspartique	6,3 $\pm$ 0,7			
Acide glutamique	0,78 $\pm$ 0,09			
Histidine	11,3 $\pm$ 1,0			
Lysine	2,56 $\pm$ 0,36			
Tryptophane	186 $\pm$ 0,5			
<b>Eaux de surface</b>	<b>CHCl<sub>3</sub></b> ( $\mu\text{g/l}$ )	<b>CHCl<sub>2</sub>Br</b> ( $\mu\text{g/l}$ )	<b>CHClBr<sub>2</sub></b> ( $\mu\text{g/l}$ )	Formation des THM après chloration précédé d'une étape de préoxydation par le permanganate de potassium (Achour et al, 2009)
Mexa	117	15	12	
Ain Dalia	62	11	4	
Foum El Gherza	18	10	8	
Fontaine des Gazelles				
Fontaine des Gazelles	172	22	12	Formation de THM après chloration (Guergazi et al, 2015)
Foum El Gherza	124	50,85	38,5	
<b>Composés organochlorés</b>				Composés organochlorés identifiés dans un effluent urbain épuré, traité à 3,2 $\text{mg/l}$ (N-NH <sub>3</sub> = 11 $\text{mg/l}$ , temps de contact : 45 min), (Jolley 1975 et 1977).
<b>Nucléoside :</b>				
5-chlorouridine	1,7			
<b>Purine :</b>				
8-chlorocaféine	1,7			
6-chloro-2-aminopurine	0,9			
8-chloroxanthine	1,5			
<b>Pyrimidine :</b>				
5-chlorouracil	4			

Il convient de noter que Rodriguez et al, (2000) ; Umphres et al, (1981), montrent qu'il n'existe aucun traitement applicable dans les conditions du traitement de l'eau potable permettant d'éliminer les trihalométhanes une fois ceux-ci formés. Il est également difficile de contrôler tous les nombreux facteurs, qui influencent la formation des THM. Il existe quelques alternatives, qui permettent de mieux contrôler la production de THM : l'enlèvement des précurseurs avant la chloration, l'utilisation d'un désinfectant qui ne produit pas de THM, l'enlèvement des THM après leur formation, la diminution du dosage du chlore sans toutefois compromettre la désinfection et le changement du point de chloration. De plus, de récentes études suggèrent des changements opérés au niveau de la chaîne de traitement et l'optimisation de la conception, de l'entretien et du contrôle de qualité du réseau et de ses matériaux (Levi, 1992).

Actuellement certains chercheurs (Vidovich et al, 2010 ; Achour et Guergazi et al, 2013 et Guergazi et al, 2015) ont été également intéressés par l'utilisation des techniques admettant la réduction des composés organohalogénés en particulier les trihalométhanes des eaux de surface avant leurs formations. Ces techniques sont la combinaison de la préoxydation à la  $\text{KMnO}_4$ /post chloration sur la réactivité de substances humiques aquatiques et le procédé d'adsorption avant chloration. Ces deux techniques ont bien prouvé leurs efficacités dans la réduction des trihalométhanes à un pourcentage qui dépasse les 50%.

## **I.6. Conclusion**

Rappelant que l'objectif de ce chapitre est de présenter des généralités sur les chlore et un état de connaissance sur la leur réactivité vis-à-vis des substances humiques, des acides aminés ainsi que les bases puriques et pyrimidiques. Nous avons marqué que, le chlore est l'un des produits utilisés pour la désinfection de l'eau potable où il est employé essentiellement sous forme de chlore gazeux ou d'hypochlorite de sodium (eau de Javel). Doté d'un pouvoir oxydant très important, il est de plus rémanent. Sous sa forme gazeuse et/ou liquide, il sert couramment à inactiver les germes pathogènes présents dans les approvisionnements d'eau potable. Nous avons également indiqué pour ajuster la quantité de chlore nécessaire et éviter la formation de chloramines, il faut déterminer le point critique ou "break point", théoriquement ce point vaut 7,6. Marquant la fin de la formation des chloramines et leur destruction à partir de ce point, le chlore que l'on ajoute se retrouve sous forme libre, on a alors une action désinfectante.

Dans ce chapitre, nous avons bien montré que, les travaux cités dans la revue bibliographique montre la bonne réactivité des composés organiques azotés étudiés vis-à-vis du chlore à savoir les molécules humiques, les acides aminés ainsi que les bases puriques et pyrimidiques. Il agit sur ces substances organiques de différentes façons : réactions d'oxydation sur les fonctions réductrices, réactions d'addition sur les liaisons insaturées et réactions de substitution électrophile sur les sites nucléophiles.

Cependant, nous pourront dire que la chloration des eaux constitue donc un réel progrès, car elle a permis le passage de la phase des risques d'épidémies hydriques à celle de l'assurance sanitaire de l'eau. Néanmoins, la production de sous-produits de la chloration tels les THMt, oblige la remise en question de l'utilisation de ce désinfectant.

## **Chapitre II**

### **Adsorption de la matière organique azotée**



## II.1. Introduction

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. Compte tenu de la qualité variable des eaux naturelles et de la prise en compte à d'autres paramètres comme la concentration en matière organique d'origine naturelle (MON) ou celle issue de la pollution (pesticides, phénols, colorants, ...), la réduction de cette micropollution organique par adsorption sur charbon actif (CA) est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour la méthode la plus utilisée et la plus efficace. Le charbon actif offre beaucoup d'avantages que ce soit en termes d'efficacité, de facilité de mise en œuvre, du coût et de disponibilité. Ces avantages placent les charbons actifs au premier rang du marché mondial des adsorbants, malgré la présence d'autres qui sont couramment utilisés tels que les argiles, les alumines, les gels de silices, les zéolites, les résines et les polymères (Meljac, 2004).

Dans ce chapitre, nous allons présenter les aspects théoriques de l'adsorption, les résultats des travaux sur l'adsorption des composés organiques à savoir les substances humiques et les composés organiques azotés (acides aminés et les bases puriques et pyrimidiques) sur charbon actif.

## II.2. Aspects théoriques du procédé d'adsorption

### II.2.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide, le phénomène est générale pour les surface (Edeline, 1998). Selon Weber (1980), « tout solide est un adsorbant potentiel »

Selon plusieurs chercheurs cités dans la bibliographie de Boeglin (2002), le phénomène de base mis en jeu est un transfert de matière de la phase aqueuse vers la face solide à laquelle le composé organique ou minéral à tendance à se lier. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) (Desjardins, 1990 ; El Azzouzi, 1999). Donc, On appelle «adsorbat» la molécule qui s'adsorbe et «adsorbant» le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

Il est intéressant de signaler que, l'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée dans beaucoup de domaines comme (Naib, 2006).

- La séparation de composés chimiques.
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.
- Le traitement des eaux.
- La dessiccation de produits organiques industriels.
- La teinturerie...etc.

Dans les chaînes de traitement des eaux, le procédé d'adsorption intervient pour l'affinage au niveau tertiaire. Il constitue une technique de choix pour l'élimination des éléments dissous, le plus souvent à l'état de traces (Krutthof, 1994 ; Robert, 1989).

## **II.2.2.Types d'adsorption**

Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante, il y aura le phénomène d'adsorption. Donc, l'adsorption peut être chimique ou physique.

### **II.2.2.1. Adsorption chimique**

Appelée également chimisorption, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10 Kcal/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée (Mekaoui, 2001). Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la protonation et l'échange d'ions (Talidi, 2006). L'adsorption chimique est caractérisée par un temps de rétention assez long et elle est souvent mono-moléculaire, c'est-à-dire seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption (Sigg et al, 2000).

Selon Weber (1980), la chimisorption ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intra particulaire totale du charbon.

### II.2.2.2. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption se fait par des forces d'interactions physiques et se produit sans modification de la structure moléculaire (Ruthven, 1984 ; Chitour, 1992).

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées (Barkat, 2008).

Le tableau 2 illustre quelques caractéristiques comparatives entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique.

**Tableau 2: Distinctions entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique (Adamson et Bowden, 1978 ; Cité par Chitour, 2004 et Hamouche, 2013)**

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 Kcal/mole environ (faible)	10 Kcal/mole environ (élevée)
Température de processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température de l'adsorbât
Nature de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison Chimique
La désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
La cinétique	Très rapide, indépendante de la température	Très lente
Type des couches formées	Formation en Monocouches et/ou multicouches	Formation uniquement en monocouche

### II.3. Concept d'isotherme d'adsorption

A une température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative permettant de décrire la relation qui existe à l'équilibre, entre la concentration de l'adsorbât dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant.

L'isotherme renseigne sur la capacité de rétention des adsorbants vis à vis d'une molécule particulière (Lafrance, 1985; Moreno, 2004). Ils sont exprimés généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques. Lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique (Bellir, 2002 et Slejko). Elles permettent essentiellement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

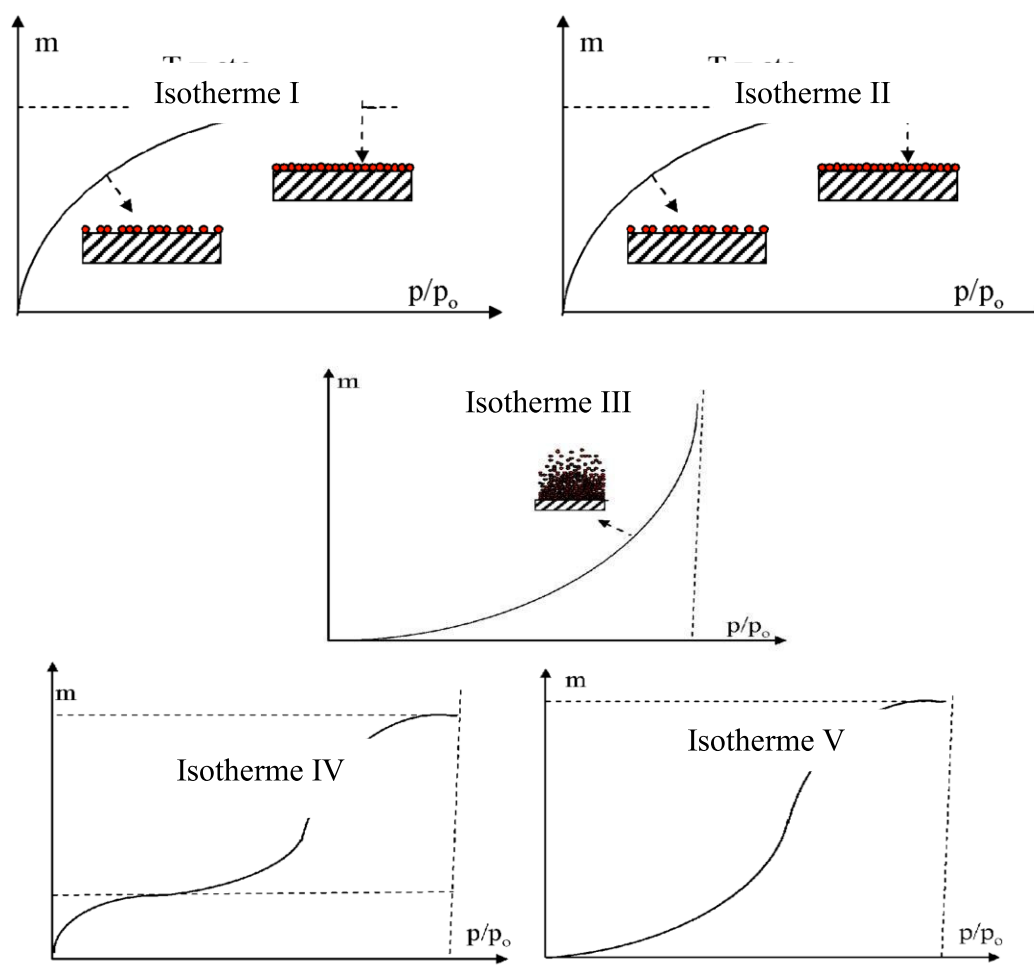
Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux (Bellir, 2002).

### **II.3.1. Modèles d'isothermes**

#### **a) Isothermes d'adsorption des corps purs**

En pratique, il est toujours recommandé de rechercher et d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques et de faciliter le traitement numérique. Le dernier aspect est particulièrement important pour les simulations des procédés d'adsorption. La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en cinq types qui sont présentés sur la figure 7 (Brunauer et al., 1940).

- Les isothermes de type I sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.
- Les isothermes de type II et III sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.
- Une isotherme de type IV peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.
- Enfin une isotherme de type V traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes. L'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible.



**Figure 7: Classification des isothermes selon (Brunauer et al., 1940)**

$$x = P / P_0.$$

P: pression à l'équilibre.

$P_0$ : pression de vapeur saturante.

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

### b) Les modèles des isothermes d'adsorption

Des modèles cités dernièrement dans les travaux d'Amimeur (2012) et réécités par Masmoudi (2014) sont avancées pour décrire les isothermes d'adsorption d'un gaz sur un solide, ont été transposés pour l'étude d'adsorption en phase liquide. Ce sont les équations de Temkin (1941), Fowler et Guggenheim (1965), Hill (1946), De Boer (1953), Kiselev (1958) et celle d'Elovich et Larinov (1962), cette équation est compatible avec la fixation de plusieurs couches de solutés sur la surface de l'adsorbant. Selon la bibliographie de plusieurs chercheurs dont les plus récents (Khirani, 2007; Yahiaoui, 2010 ; Amimeur, 2012 ; Marzouk Trifi, 2012 ; Masmoudi, 2014 et Djabare, 2014), ont bien enregistrés que la relation empirique

de Freundlich a été largement utilisée pour les systèmes hétérogènes et en particulier pour décrire le phénomène d'adsorption des composés organiques sur plusieurs matériaux adsorbants. Dans ce même concept, et pour les mêmes chercheurs, ils ont bien décrit que le model de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits, pour le cas des gaz.

L'ensemble de ces relations sont regroupées dans le tableau 3.

**Tableau 3: Différents équations des isothermes employées dans des études**

Nom	Equation et Application	Cités dans les études de
Temkin	$\frac{q}{q_m} = \theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(K_T C_e)$ Adsorption chimique	Cités également par Hinz, 2001 ; Hamdaoui et Naffrechoux, 2007
Hill et De Boer	$K_1 C_e = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{K_2 \theta}{RT}\right)$ Adsorption physique et chimique	Cités également par Hamdaoui et Naffrechoux, 2007
Fowler et Guggenheim	$K C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)} \exp\left(\frac{2\theta W}{RT}\right)$ Adsorption physique et chimique	
Kiselev	$K_1 C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)(1+K_n \theta)}$ Adsorption physique et chimique	
Elovich	$\frac{q}{q_m} = \theta = K_e \cdot C_e \exp\left(-\frac{q}{q_m}\right)$ Adsorption physique et chimique (multicouche)	
Freundlich	$q = x/m = K C_e^{1/n}$	Cités également par
Langmuir	$q = x/m = q_m \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e)$	Khirani, 2007; Yahiaoui, 2010 ; Amimeur, 2012 ; Marzouk Trifi, 2012 ; Masmoudi, 2014 et Djabbar, 2014

### **Nomenclature:**

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

m : Concentration de l'adsorbant (gL<sup>-1</sup> ou mol.L<sup>-1</sup>).

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

$\Delta Q$ : Variation de l'énergie d'adsorption  $\text{Kj.mol}^{-1}$ .

R = Constante des gaz parfait =  $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

T: température absolue (en K).

KT: constante de Temkin (en  $\text{L.mg}^{-1}$ ).

Ke: constante d'Elovich (en  $\text{L.mg}^{-1}$ ).

K: Constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption ( $\text{gL}^{-1}$  ou  $\text{mol.L}^{-1}$ ).

$K = K_1/K_2$ .

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

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

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

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

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

$C_e$ : concentration de la substance restée en solution à l'équilibre ( $\text{mg/l}$ ).

n: constante d'isotherme (qu'il faut évaluer pour chaque température et qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant).

$q_m$ : capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg/g}$ ).

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

### c) Isothermes d'adsorption de mélanges

La prédiction de l'adsorption simultanée de plusieurs constituants (adsorbats) ayant des interactions entre eux est l'un des problèmes les plus complexes et plus compliqués que dans le cas des corps purs (un seul composant), dans le domaine de l'adsorption. Pour ces systèmes, il est important de bien connaître non seulement les isothermes d'adsorption des corps purs mais aussi les isothermes d'adsorption du mélange pour avoir des notifications précises des performances des procédés (Marzouk Trifi, 2012 et Djabbar, 2014).

Cet effet rend particulièrement intéressant le développement des modèles d'adsorption capables de prédire les comportements de mélange à partir des connaissances sur les isothermes des corps purs. En pratique, le succès des modèles d'adsorption prédictifs reste souvent limité en raison des non-linéarités des systèmes d'adsorption causées par la non-linéarité de la solution adsorbée, d'une part, et par l'hétérogénéité de la surface d'adsorbant, d'autre part (Marzouk Trifi, 2012 et Djabbar, 2014).

## II.4. Cinétique d'adsorption

Il est nécessaire de bien connaître les cinétiques d'adsorption quand on cherche à avoir des prévisions quantitativement correctes des performances des procédés. La maîtrise des cinétiques d'adsorption devient de plus en plus importante avec l'utilisation de cycles de plus en plus rapides des procédés industriels d'adsorption (Harker, 2002 ; Boulkrah, 2005).

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide (Marzouk, 2012).

De point de vue cinétique, les adsorbants peuvent être divisés en deux catégories :

a) Les adsorbants de surface homogènes dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain.

b) Les adsorbants de surface hétérogènes à double porosité issus de l'agglomération des cristaux ou des microparticules.

Les gels de silice, les alumines activées et la plupart des charbons actifs font partie de la première catégorie.

D'une manière générale, le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait selon les étapes suivantes (Figure 8).

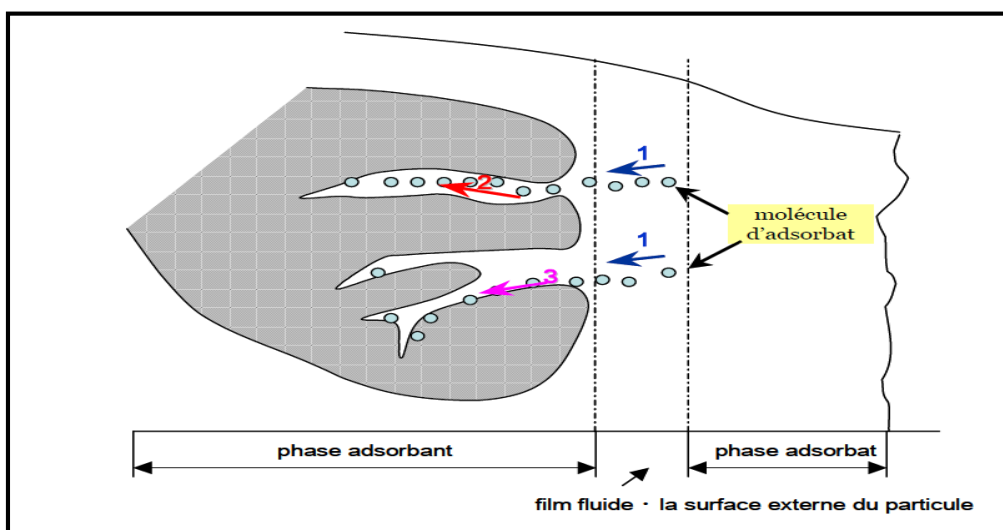


Figure 8 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide  
1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface



- Transfert de masse externe (résistances de surface) : les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers.
- Transfert de masse interne macroporeux : les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide.
- Transfert de masse internes microporeux: les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption);
- Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie.

Dans ce contexte, on peut supposer que la vitesse du processus cinétique est déterminée par la vitesse du processus le plus lent.

Il est important de noter que, parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y' a des modèles basés sur :

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

Nous présentons ci-dessous quelques modèles de cinétique.

#### II.4.1. Modèles basés sur la composition des milieux

##### II.4.1.1. Modèle de la cinétique du premier ordre de Lagergren

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_e$  et à la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. Selon ce modèle la cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation (14) suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (14)$$

L'intégration de l'équation (14) pour les conditions aux limites suivantes :

$$q_t = 0 \text{ à } t = 0 \text{ et } q_t = q_t \text{ à } t = t, \text{ devient (15).}$$

$$\log (q_e - q) = \log (q_e) - \frac{K_1 \cdot t}{2,303} \quad (15)$$

Avec :

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

$q_e$  : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), avec  $q_e = C_0 - C_e$ .

$q_t$  : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g). Avec  $q_t = C_0 - C$ .

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

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

$C$  : Concentration résiduelle au temps ti (mg/l).

$t$  : Temps (min).

#### II.4.1.2. Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre de Lagergren

Selon la bibliographie de Hamouche (2013), Ho et McKay, (1999) ont bien enregistré que la vitesse de réaction de pseudo-deuxième ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-deuxième ordre obéit à la relation (16) suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (16)$$

L'intégration de l'équation avec les conditions aux limites,  $q_t = 0$  à  $t = 0$  et  $q_t = q_t$  à  $t = t$ , l'équation devient (17):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (17)$$

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

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

#### II.4.2. Modèle basé sur la diffusion moléculaire (intra particule)

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} t^{1/2} \quad (18)$$

Où :

$K_{int}$ : la constante de la diffusion intra particule en ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ ).

La courbe de ce modèle présente une multilinéarité indiquant l'existence de plusieurs étapes. La première légèrement concave, attribuée au phénomène de diffusion à la surface externe du solide (adsorption instantanée). La deuxième linéaire, où l'adsorption est contrôlée par le phénomène de diffusion intraparticule (adsorption graduelle). La troisième un plateau qui correspond à l'équilibre.

La constante  $k_{int}$  est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

## II.5. Généralités sur les charbons actifs

### II.5.1. Définition du charbon actif (Rodriguez-reinoso, 1998)

Le charbon actif ou charbon activé est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse.

On appelle charbon actif tout charbon ayant subi une préparation particulière et qui, de ce fait, possède à un haut degré la propriété de fixer et de retenir les fluides amenés à son contact. Il s'agit d'une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone, généralement obtenue après une étape de carbonisation à haute température, présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant.

### II.5.2. Fabrication du charbon actif (Daines et al, 2008).

Le charbon actif peut être produit à partir de toute matière organique végétale riche en carbone, bois, écorce, pâte de bois, coques de noix de coco, coques de cacahuètes, noyaux d'olives, ou bien de houille, tourbe, lignite, résidus pétroliers.

La fabrication se décompose en deux étapes :

- une première étape de calcination ou carbonisation (ou pyrolyse), à forte température, des produits constituants. Une première porosité est créée par cette étape, en effet autres éléments que le carbone laisse des pores dans la matrice carbonée lorsqu'ils se volatilisent.
- une deuxième étape d'activation consiste à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et ce selon deux procédés distincts :

➤ l'activation physique, nouvelle combustion avec choc thermique (à 900 à 1 000 °C), effectuée dans un courant d'air et de vapeur d'eau, injectés sous pression (procédé d'oxydation contrôlée), va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption. Ce procédé donne un charbon à pores étroits (Dastgheib et al, 2004).

➤ l'activation chimique, surtout par l'acide phosphorique entre 400 °C et 500 °C. Ce procédé donne un charbon à pores plus larges.

Les charbons peuvent aussi être activés physiquement au gaz carbonique (CO<sub>2</sub>), ou chimiquement par des acides de Lewis (historiquement le chlorure de zinc était très utilisé) ou de l'hydroxyde de potassium. Lorsque les charbons sont activés chimiquement, l'agent d'activation est rincé et recyclé. Certains procédés permettent de combiner les deux étapes (Dastgheib et al, 2004).

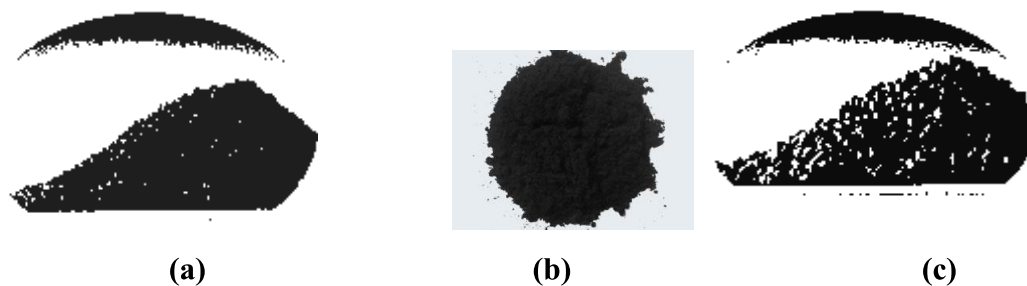
### II.5.3. Diamètres des pores et forme du charbon actif

Le diamètre des pores du charbon actif dépend également des pores existant dans la matière première utilisée. On distingue trois grandes catégories du charbon actif (Gelareh, 2006).

- Les micropores (parfois appelés nanopores, diamètre des pores est inférieur à 2 nm).
- Les mésopores (diamètre des pores est de l'ordre de 2 à 50 nm).
- Les macropores (diamètre des pores est supérieur à 50 nm).

Ajoutons que, le charbon actif est produit dans pratiquement tous les pays du monde où l'on trouve des ressources ligneuses (bois, coques de noix, écorces, brindilles, feuilles...).

Le charbon actif existe sous trois formes courantes, en grains, en poudre et extrudé (figure 9).



(a) Charbon actif en grain, (b) Charbon actif en poudre, (c) Charbon actif extrudé

**Figure 9: Les formes principales du charbon actif**

## II.6. Domaines d'application des charbons actifs

Les recherches et les développements ont permis à l'industrie de se servir du charbon actif dans plusieurs applications dans le traitement de l'eau. Ce matériel peut être utilisé pour traiter une gamme variée d'effluents domestiques et industriels contenant des polluants organiques et inorganiques (Rangel et Streat, 2002). Le tableau 4 présente différents domaines utilisant le charbon actif et leur mode d'application.

**Tableau 4: Quelques domaines utilisant le charbon actif**

(<http://www.chemvironcarbon.com/fr>, Le charbon actif dans la vie quotidienne)

Domaines	Objectif
Traitement de l'air	Abattement de substances potentiellement dangereuses ou nocives de l'air
La purification du biogaz	Elimination de H <sub>2</sub> S (hydrogène sulfuré), des siloxanes et des autres COV
Traitement de l'eau potable	Purification de l'eau pour la consommation humaine dans les applications domestiques ou municipales
Traitement des eaux résiduaires	Abattement de substances potentiellement dangereuses ou nocives des eaux industrielles, des lixiviats ou des eaux résiduaires urbaines.
Industrie alimentaire	Purification ou décoloration d'une grande variété d'aliments.
Industrie	Purification et catalyse pour une large gamme d'applications industrielles.
Médical	Traitement des intoxications et diverses pathologies par le charbon actif en poudre. Incorporation de tissus de charbon actif dans les pansements, les filtres à odeurs et les masques.
Protection personnelle et collective	Production d'équipements individuels et collectifs de protection dans les domaines civils et militaires.

Il est important de signaler que dans le cadre du traitement de l'eau potable deux formes sont employées, le charbon actif en poudre et le charbon actif en grain. Au cours des deux dernières décennies l'utilisation des filtres à charbon actif en grain dans les installations de production d'eau potable a été mise en œuvre, dans le but est de retenir par adsorption une partie de la pollution organique qui n'a pas pu être éliminée par les premières étapes de traitement de clarification.

En comparaison avec le charbon actif en grains, le charbon actif en poudre est souvent employé sous forme libre (mis en suspension) dans les procédés du traitement de l'eau (Najim et al, 1991, Huang et Yeh, 1999; Gérard et Barthélemy, 2003)

## **II.7. Adsorption de la matière organique azotée sur charbon actif**

### **II.7.1. Adsorption des substances humiques sur charbon actif**

Les travaux menés par Lee et al, (1981), Roberts et Summers, (1982), Hubert et Zimmer, (1989) ont mis en évidence que les caractéristiques physiques du charbon actif ont une incidence évidente sur l'adsorption de macromolécules telles que les substances humiques. Ayele et al, (1993) ont montré que les substances humiques étudiées se comportent différemment lors de leur adsorption sur charbon actif en poudre, selon leur origine et selon leur nature ou structure.

D'autres chercheurs (Karanfil, 1996 ; Moreno-Castilla, 2004), ont souligné que certains constituants de la matière organique naturelle rencontrent des difficultés à accéder aux volumes microporeux du fait de leurs tailles importantes et l'adsorption dans les mésopores est plus facile, en particulier pour les substances humiques. D'autres auteurs (Carter et Suffet, 1983 ; Chiou et al, 1986 ; Chiou et al, 1987) ont étudié la possibilité d'association de certains micropolluants hydrophobes avec les substances humiques naturelles. Cette association dépend fortement de l'origine de ces dernières. Dans ce contexte, Murin et Snoeyink (1979) ont constaté une diminution de la capacité d'adsorption de 30 à 60% du dichlorophénol et du trichlorophénol sur charbon actif en présence d'acides fulviques et humiques. Herzing et al. (1977) ont pu montrer que l'adsorption de substance comme la géosmine est diminuée de 10 % en présence d'acides humiques.

De même, Sorial et al, (1994) pour leur part ont mis en évidence que la présence des matières organiques de type humiques diminue la capacité maximale du charbon vis à vis du chloroforme, du chlorobenzène et du dibromochloropropane. Les études menées par Najim et al, (1990) ont indiqué que la cinétique d'adsorption des composés organiques en solutions synthétiques sur charbon actif en poudre est plus rapide que celle sur charbon actif en grain parce que les granules de charbon actif en poudre sont de plus petites tailles et la surface exposée est plus significative.

Des travaux récents réalisés par Khirani en 2007 portant sur l'adsorption des composés organiques naturels de type humique sur trois charbons actifs fournis par NORIT SA.UF, WB35 et SA. PLUS. Afin de comparer leurs cinétiques, leurs performances, ainsi que le temps de mise à l'équilibre. Les résultats obtenus ont souligné qu'un pseudo-équilibre est atteint au bout de 3 heures, quelle que soit la taille des particules des charbons actifs. La structure mésoporeuse (SA. UF) de l'adsorbant présente une meilleure efficacité d'adsorption

que les deux autres charbons (structure microporeuse). La raison de cette efficacité est due essentiellement à sa plus grande surface spécifique qui lui donne également un volume poreux largement plus important que les deux autres charbons testés.

De même, les travaux qui ont été effectués par Daifullah et al., (2004), Yahiaoui (2010) et Amimeur et al., (2012) semblent s'entendre sur le fait que le charbon actif en poudre (CAP) ou en grain (CAG) est efficace pour la rétention de la matière organique de type humique présente naturellement dans des eaux naturelles et même en solutions synthétiques, le rendement d'élimination peut atteindre les 90%.

Au sujet de l'influence de la concentration initiale en matière organique naturelle, Khirani (2007) a montré à travers les résultats obtenus que, plus la concentration initiale en composés organiques est importante plus la capacité de rétention par le charbon actif en poudre est faible. Les recherches de Cornel et al, (1986) et Dastgheib et al, (2004) ont mis en évidence qu'à un pH neutre, les macromolécules de la matière organique sont chargées négativement et seront donc préférentiellement attirées sur un charbon chargé positivement. Newcombe (1999) et Moreno-Castilla, (2004) avaient remarqué qu'une diminution du pH peut améliorer l'adsorption des matières organiques, suite d'une modification de la charge du charbon et une diminution de la protonation des groupements fonctionnels.

Dans le même concept, Khirani (2007) avait montré qu'une diminution du pH favorise l'augmentation de la capacité d'adsorption de composés organiques aromatiques testés sur charbon actif en poudre. Le taux de rétention peut être multiplié par 5 ou 6 pour de très faibles acidités. Les forces électrostatiques induites par les charges sont probablement à l'origine de ces phénomènes. Des conclusions similaires ont été notées dans quelques publications (Mc Creary et Snoeyink, 1980; Ayele et al., 1993 et Kilduff et al., 1996). Dans un même ordre d'idée Ayelle et al., (1990) ont bien enregistré que l'adsorption de 10 mg/l de substances humiques sur deux concentrations de charbon actif en poudre (0,5 et 1g/l) souligne que, la vitesse d'adsorption des acides humiques ainsi que la quantité adsorbée augmentent en milieu acide en raison de la diminution de la solubilité des macromolécules d'acides humiques en ce milieu.

### **II.7.2. Adsorption de pesticides sur charbon actif**

Différents types d'essais ont été réalisés en réacteurs agités ou en colonne, avec des charbons actifs de différentes natures : en grain, en poudre, sous forme de fibres (Gendrault, 2004).

L'étude d'adsorption de ces micropolluants organiques sur charbon actif réalisée par la société Chemviron, durant la période 1994-1995, il ressort que les composés les mieux retenus sont les éléments appartenant à la famille des urées substituées (diuron, isoproturon, linuron) et que le rendement d'adsorption de l'atrazine par le charbon actif en grain est sensiblement le même, aussi bien dans une eau de surface clarifiée que dans une eau souterraine. Car l'adsorption de ce composé sur charbon actif est peu influencée par la présence de la matière organique dissoute (COD) (Audrey, 2003). De même, cette étude met en évidence que le charbon actif en poudre utilisé présente une bonne affinité pour les deux herbicides (atrazine et diuron) dont la capacité d'adsorption déterminée par le modèle de Langmuir est respectivement 1,42 et 1,72.

Holiday et Hardin (1981) ont montré que 99,9% de l'atrazine présente dans une eau de rivière (concentrations initiales 0,5 à 430 mg/l) pouvait être éliminé par filtration sur charbon actif (pH de la solution circulante égale 9). Brunet et al, (1996) ont testés les performances de plusieurs types de charbon actif en filtrant des eaux de forage dopées en atrazine (concentration initiale = 104 µg/l). Pour une masse de 10 mg/L de charbon actif en poudre et un temps de contact de 72heures, ils ont trouvé des capacités d'adsorption de l'ordre de 10 µg/g de charbon actif en poudre. Lorsque la concentration initiale en herbicide est plus faible (46 µg/l), la capacité de rétention de l'atrazine passe à 30 µg/g. De même Randke et al, (1994) observent les meilleurs taux d'abattement lorsque la concentration en atrazine est faible, la quantité de charbon actif en poudre est comprise entre 10 et 20 mg/l et le temps de contact varie de 20 à 30 minutes.

Dans le même concept, des expériences en colonne sur charbon actif en grain menées par Croll et al, (1992), ont indiqué que pour des faibles concentrations en atrazine (<10 µg/l) et un temps de contact allant de 15 à 30 minutes la capacité du charbon à retenir l'atrazine est améliorée par rapport à un temps de contact de 8 minutes. Alors que l'étude réalisée par Campos et al, (2000) en réacteur agité de type décanteur montrent que, pour une dose de charbon actif en poudre de 4 mg/l et un temps de contact de 29heures, le taux d'abattement de l'atrazine présente initialement à une concentration de 1,34 µg/l s'élève à 80%.

Une étude comparative établie par Martin-Gullon et Font (2001) sur les différentes formes de charbon actif montre que l'utilisation de fibres de charbon actif dont la surface spécifique égal à 1700 m<sup>2</sup>/g est sept fois plus efficace qu'un charbon actif en grain dont la surface spécifique est de 1100 m<sup>2</sup>/g). Cependant, ce même adsorbant devient plus performant que le charbon actif sous forme de fibres faiblement activé (surface spécifique est de 1500 m<sup>2</sup>/g).



Les cinétiques d'adsorption sur charbon non broyé ont préalablement montré que l'adsorption du phénol et de l'atrazine est très rapide. Après seulement une heure de contact, la capacité maximale d'adsorption est pratiquement atteinte. Alors qu'une autre étude menée par Ayele et al, (1993) ont montré qu'après cinq heures du temps de contact entre l'atrazine et le charbon actif en poudre sont nécessaires pour atteindre l'équilibre de l'adsorption et le rendement d'élimination de cet herbicide est peu sensible à la variation de pH.

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

D'une manière générale, la plupart des auteurs précités sont d'accord pour dire que, la présence de la matière organique dissoute dans l'eau réduit l'efficacité d'adsorption de cet herbicide sur les filtres de charbon actif.

### **II.7.3. Adsorption des acides aminée**

Bien que présents en faibles teneurs dans les eaux superficielles, les acides aminés libres et combinés sont retrouvés à toutes les étapes de traitement de l'eau potable (Le Cloirec et Renaud, 1984 ; Scully et al, 1988). Les effets de différentes étapes de traitement sur la concentration en acides aminés ont été rapportés dans quelques études, mais l'évolution récente des techniques analytiques permet de mieux évaluer les teneurs réelles se trouvant dans les eaux potables. C'est dans ce contexte Jadas (1989) a montré une diminution de la teneur en acides libres au niveau de la filtration sur charbon actif biologique de l'usine de production d'eau potable de Choisy-le-Roi. Ceci est expliqué par une assimilation biologique. Berne en 1994 a pu montrer aussi une diminution des acides aminés totaux dans l'eau de l'usine de Méry-sur-Oise lors d'une étape de filtration biologique. De même, l'étude menée par Hureiki et al., (1996) portant sur l'adsorption des acides aminés totaux des eaux chaudes

et tièdes sur charbon actif biologique a confirmé les résultats cités ci-dessus. C'est-à-dire une diminution de l'ordre de 24 à 34%. Par contre une augmentation de 54% de la teneur en ces composés azotés a été observée dans le cas des eaux froides (1°C).

Dans ce même contexte, les résultats observés lors d'une étude réalisée par Bouchemel et Achour en 2007 sur l'adsorption de la tyrosine sur charbon actif ont permis de conclure que les rendements d'élimination sont importants, notamment lorsque il s'agit d'un milieu à pH voisin de la neutralité. Selon les mêmes chercheurs, l'élimination de la tyrosine sur charbon actif est maximale à des pH inférieurs ou égaux à 6. Les rendements ont subi une amélioration avec variation de la masse du charbon actif et ils sont excellents à des concentrations moyennes allant de 8 à 10 mg/l. Ces auteurs ont suggéré que ceci est expliqué par les forces de répulsions électrostatiques qui se mettent en place entre les molécules organiques. Non seulement entre celles retenues à la surface du charbon actif en poudre et les molécules adsorbées, mais aussi entre celles adsorbées en surface et celles en solutions.

#### **II.7.4. Adsorption des bases azotées**

Les travaux d'Ouakouak (2010) ont mis en évidence que, les molécules organiques azotés comme la cytosine et la caféine ont été bien retenues sur le charbon actif et que les pourcentages d'élimination dépasse 99% dans le cas du charbon actif en poudre et varient entre 67,11 à 98,9% en utilisant le charbon actif en grains. Le temps d'équilibre est atteint après une heure et deux heures de contact respectivement pour la cytosine et la caféine.

Les mêmes résultats obtenus indiquent également que les rendements d'élimination de la cytosine et la caféine évoluent avec la masse du charbon actif introduite. En outre, il a été montré que la teneur initiale en ces deux composés et la variation du pH influent considérablement sur leur rétention par le charbon actif en poudre.

Les travaux d'Ouakouak (2010) ont montré aussi que, les composés organiques azotés tels que la cytosine et la caféine ont été bien éliminés et que les rendements sont de l'ordre de 99,45% pour le charbon actif en poudre et varient entre 67,11 à 98,9% pour le charbon actif en grains. Le temps d'équilibre est atteint après 1 heure de contact pour la cytosine et 2 heures pour la caféine.

Les travaux de Yang et al, (2012) cité dans la bibliographie de Massmoudi (2014) sur l'adsorption de la nicotine sur charbon actif en solution aqueuse ont montré que:

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

Les résultats ont indiqué que le charbon actif qui contient une taille de pores appropriés, des groupes acides et la présence des atomes de Zinc et du Fer s'était favorable pour l'adsorption de la nicotine et aurait une bonne propriété d'adsorption.

#### **II.7.5. Adsorption des substances humiques en présence de la matière organique azoté**

Il est intéressant de signaler que les plus importants travaux qui ont été réalisés sur l'effet d'élimination des substances humiques en présences des composés organiques azotés à savoir deux acides aminés (la tyrosine et l'histidine) et également deux bases azotés (cytosine et caféine) sont ceux qui ont été effectués par Stumm et Morgan, (1981), 'Ayele et al., (1993), Kilduff et Karanfil, (2002), Guergazi et al., (2012) et Massmoudi (2014).

Les travaux de Kilduff et Karanfil (2002) cité par Massmoudi (2014), a portés sur l'effet de la présence des substances humique sur l'adsorption du trichloréthylène (TCE) sur charbon actif, ont mis en évidence que la réduction dans l'adsorption du trichloréthylène est liée fondamentalement à la quantité du matériau humique adsorbé indépendamment de la force ionique, ou à la concentration en calcium au cours du dopage. Ils ont constaté que l'ion calcium peut s'associer au substance humique adsorbée, il y a donc soit une possibilité d'une

forte liaison entre l'acide humique et de la surface de charbon, ou la facilité des changements de conformation des substances humiques, ce qui réduit par la suite l'adsorption du trichloréthylène.

Les recherches scientifiques de Massmoudi (2014) et Massmoudi et al, (2013) ont mis en exergue les résultats suivants :

- En présence d'une concentration fixe de 5 mg/L de la cytosine ou bien la caféine la rétention des substances humiques par le charbon actif en poudre et en grain est remarquable aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Les rendements augmentent avec le temps d'agitation des solutions aqueuses et atteignent des valeurs maximales de l'ordre de 61,83 à 97,02 % .Cependant, le temps d'équilibre allant de 10 minutes à 4 heures.

- La variation de la teneur initial de la substance humique en présence de la caféine ou de la cytosine dans l'eau distillée et une eau minéralisée (eau de forage) a provoqué une augmentation des pourcentages d'élimination des substances humiques quand la teneur initial en substances humiques augmente. Puis ils subissent une diminution. Par contre, en eau de Youkous les résultats obtenus ont enregistré deux phénomènes antagonistes entre les substances humiques en présence de la caféine et de la tyrosine.

- En présence de la caféine, il y'a une augmentation dans la capacité d'adsorption des substances humiques sur charbon actif en poudre avec l'augmentation de la teneur initiale en substances humiques. Tandis qu'en présence de la cytosine et du charbon actif en grains, il y a une diminution dans les rendements d'élimination des substances humiques avec l'augmentation de la teneur initial de cette dernière.

De même, les recherches publiées par Guergazi et al, (2012) ont montré également les résultats suivants :

- En présence d'une concentration constante des deux acides aminés étudiés (tyrosine et l'histidine), les rendements d'élimination des composés humiques sur charbon actif en poudre augmentent avec l'augmentation de la masse des substances humiques jusqu'à une teneur de 12 mg/ puis il subit une diminution.

- Au sujet de l'effet de la variation de la masse du charbon actif en poudre, les résultats obtenus ont mis en exergue la présence d'un phénomène antagoniste entre l'histidine et la tyrosine. Par contre lorsqu'il s'agit de la variation de la masse de la tyrosine et de l'histidine, ils ont observé une diminution appréciable dans les pourcentages d'élimination des substances

humiques avec l'augmentation de la concentration de ces deux acides aminés. Ces auteurs ont bien souligné que ceux-ci pourraient être dus à un effet inhibiteur ce qui traduit par la suite à une diminution dans la capacité de rétention des substances humiques. Ces travaux ont été également confirmés par les travaux d'Ayele et al, (1993).

De même, les recherches de Stumm et Morgan, (1981) portant sur l'étude de l'influence du dodécylsulfate de sodium sur l'adsorption des acides humiques sur charbon actif en poudre avaient montré que l'effet inhibiteur du dodécylsulfate de sodium (DSS) sur l'adsorption des substances humiques (acides humiques) augmente avec la concentration de ce composé. En présence des doses croissantes en dodécylsulfate de sodium, la diminution de l'adsorption des molécules humiques indique qu'il n'y a pas formation de complexe de l'acide humique - dodécylsulfate de sodium plus adsorbable. Donc, ces auteurs ont suggéré que l'effet inhibiteur du co-adsorbant pourrait donc attribuer à la fois d'une compétition d'adsorption, entre les molécules humiques et le dodécylsulfate de sodium pour des sites identiques à la surface du charbon actif et de l'encombrement moléculaire résultant de la présence de molécules du co-adsorbant.

D'autre part l'étude menée par Fabre (1990) met en évidence que la présence des substances humiques dissoutes gêne l'élimination de certains pesticides tels que l'atrazine et le lindane sur charbon actif en poudre. Dans ce contexte Ayele et al, (1993) ont montré lors de l'étude de l'influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre, que ces molécules humiques manifestent un comportement différent au cours de leur adsorption sur cet adsorbant, selon leur origine et selon leur nature ou structure. Selon Ayele et al (1990), la modification possible du matériau du charbon actif en poudre par les interactions survenues entre la concentration notable en substances humique introduite (5 mg/l) et quelques molécules organiques présentes initialement dans ce milieu a permis d'améliorer ses caractéristiques physico-chimiques, en l'occurrence la surface spécifique et le volume poreux. De ce fait le diamètre des pores devient plus grand ce qui permet l'établissement rapide de l'équilibre.

### **II.7.6. Combinaison des procédés d'oxydation et d'adsorption de la matière organique azotée sur charbon actif**

A propos de la combinaison des procédés d'oxydation et adsorption de la matière organique azotée, que ce soit simple ou complexe sur charbon actif. L'étude réalisée par Ben Amor et al, (1990) relative au rôle du charbon actif en poudre sur l'élimination de la matière organique et des chlorites résultant d'une oxydation par le bioxyde de chlore. Ils ont démontré que, l'oxydation de l'acide humique par le bioxyde de chlore améliore l'élimination du carbone organique dissous sur le charbon actif. Ils ont suggéré aussi, que l'amélioration de l'adsorbabilité du carbone organique dissous (COD) est plus importante pour des faibles taux de bioxyde de chlore en préoxydation (l'ordre de 0,9 mg/l ClO<sub>2</sub>/mg COD) et que l'élimination du COD par le charbon actif pourrait résulter de la superposition de processus d'adsorption et de réaction entre le bioxyde de chlore résiduel ou les ions chlorites et la matière organique en présence de charbon actif.

La préoxydation par le chlore des eaux à potabiliser dans une station de traitement engendre la formation des chlorophénols (surtout le pentachlorophénol (PCP) qui a été largement utilisé en tant qu'insecticides, herbicides et fongicides.

Audrey et Julie, (2003) ont pu montrer à travers ces recherches que l'utilisation du charbon actif en poudre (25 mm) après une étape d'oxydation par l'ozone diminue la turbidité de l'eau. Il élimine efficacement la matière organique en suspension, même lors de pic de pollution. Ces auteurs ont pu montrer que, le charbon actif en poudre possède une durée d'usage optimale en comparaison avec le charbon actif en grains. Ils ont confirmé aussi, que ce procédé présente l'avantage de fournir une technique d'affinage à large spectre d'action (micropolluants, matières organiques, ammoniacales, nitrites) et d'être fiable malgré les fortes fluctuations de la pollution des eaux. Ces travaux conseillent qu'il faut veiller à placer cette filière de traitement en fin de la filière de potabilisation.

Merlet et al., (1992), ont signalé lors d'une étude qui porte sur, le carbone organique dissous biodégradable (CODB) formé lors de l'ozonation, s'il n'est pas éliminé, peut être la cause de reviviscences bactériennes dans les réseaux de distribution. Et selon les mêmes auteurs, pour éviter ce problème, il faut soit, ajouter un traitement biologique (ozonation suivie d'une filtration sur charbon actif) dans la chaîne du traitement ou bien augmenter la concentration du désinfectant, habituellement du chlore à la sortie de l'usine.

Dans ce même état d'entendement des travaux récentes réalisés par Guergazi et al., (2013) ont porté sur l'élimination des précurseurs de trihalométhanes par adsorption dans quelques type d'eaux de surface algériennes, ils ont bien enregistré que l'élimination des substances humiques par adsorption sur charbon actif en poudre et en grains a participé de façon adéquate à la réduction de la demande en chlore donc, réduction des composés organohalogénés.

De même, les travaux de Masmoudi (2014) et Masmoudi et al, (2015), sur la combinaison des deux procédés Adsorption/Chloration des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine ont enregistré une diminution dans la réactivité du chlore non négligeable, mais il n'excède pas les potentiels avant adsorption. Cette consommation est corrélable à la concentration des substances humiques restantes en solution après adsorption ( $C_e$ ) et à la présence d'une matrice assez complexe de bases azotées (caféine et cytosine) et des sels minéraux non éliminés par adsorption, ayant une bonne réactivité vis-à-vis du chlore.

Ces mêmes auteurs ont suggéré qu'une étape préalable d'adsorption n'est pas capable de réduire d'une manière notable la réactivité du chlore vis-à-vis des composés précurseurs organohalogénés tels que, les trihalométhanes ayant une toxicité chronique (effets mutagène et cancérigène). Donc, une étape préliminaire (coagulation- floculation) complémentaire à ce procédé est indispensable, si le milieu contient des composés assez complexes (substances humiques, bases azotées,...etc) très réactif vis-à-vis au chlore.

## **II.8. Conclusion**

Dans le domaine de la production de l'eau potable, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination des matières organiques, souvent sous la forme dissoute. Après avoir défini les phénomènes d'adsorption ainsi que, ses principaux mécanismes en passant par les différents isothermes d'adsorption, qui nous renseignent sur la capacité de rétention des adsorbants vis à vis des polluants organiques et /ou minéraux.

Nous avons présenté dans ce chapitre les différentes recherches qui ont été consacré à l'étude de l'élimination des composés humiques précurseur des sous-produits de chloration et non humiques tels que les acides aminés, pesticides et les bases azotés par adsorption sur charbon actif en poudre et en grain. L'effet de quelques paramètres réactionnels tels que le pH, masse d'adsorbant, temps de contact et l'incidence de la teneur initiale ont été également décrits. Ces études ont montré clairement que ces composés et en l'occurrence les substances humiques sont bien retenus par le charbon actif et que ce procédé semble être la meilleure solution pour

limiter la production des composés organohalogénés en particulier les trihalométhanes. Parce qu'il s'appuie sur la diminution d'une quantité importante des substances organique.

Il est important de signaler que les prochains chapitres seront consacrés à nos études expérimentales, ayant pour contribution la connaissance de l'incidence de la présence simultanée de la minéralisation et de la matière organique azotée sur la combinaison chloration /adsorption des substances humiques sur charbon actif. Une application à des eaux de surface va être également réalisée.



# **Partie Expérimentale**

# **Chapitre I**

## **Procédure expérimentale**

## **I.1. Introduction**

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

Pour aboutir à notre objectif, nous présenterons tout d'abord une description générale sur les milieux de dilution que nous avons adoptée dans notre étude ainsi que, les composés organiques testés à savoir les substances humiques, l'histidine, la tyrosine, la caféine et la cytosine.

Dans ce chapitre on va décrire les différentes méthodes de dosage des paramètres physico-chimiques et en se terminera par une description des deux procédés utilisés : Le procédé de la chloration des substances humiques en présence séparément de la matière organique azotée précitée et le procédé de l'adsorption sur charbon actif en poudre.

Dans ce contexte, une application de ces deux procédés à des eaux de surface va être effectuée.

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

## **I.2. Milieux de dilution**

Afin d'apprécier l'incidence de la minéralisation totale sur les procédés de la chloration et de l'adsorption des substances humiques en présence individuellement des composés organiques azotés nom humiques précités, nous avons choisi de travailler sur trois types d'eaux de minéralisations variable. Ces eaux sont initialement exemptes de toute trace de la matière organique et du chlore résiduel. Il s'agit également de:

### **Eau distillée**

L'eau distillée utilisée dans notre étude a une conductivité qui varie entre 2 et 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et un pH compris entre 4,8 et 6,56.

### **Eaux minéralisées**

- Une eau commercialisée faiblement minéralisée provient de la région de Hammamet se trouve à la wilaya de Tébessa. C'est l'eau de Youkous, qui destinée à la consommation.

- Une eau destinée à l'irrigation provienne d'un forage situé à Zidi Okba de la wilaya de Biskra. Cette eau est fortement minéralisée.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de ces eaux sont rapportées dans le tableau 5. Ils sont déterminés par les méthodes standards d'analyse décrites par Rodier (2009), ou dans les catalogues de l'appareillage utilisé. Elles sont aussi bien volumétriques, colorimétriques et potentiométriques.

**Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution**

Paramètre	Eau Youkous	Eau de forage Sidi Okba
Température (°C)	18	18
pH	7,20	7,55
Conductivité (µs/cm)	620	7000
TH (°F)	34,60	210,60
TAC (°F)	9,0	10,50
Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	7,84	124,4
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	44,67	1826,40
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	87,0	1330,0
Na <sup>+</sup> (mg/l)	83,42	4576,75
Mn <sup>2+</sup> (mg/l)	0,40	14,10

### I.2.1 Dosage des paramètres physico-chimiques

#### a) Température

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

#### b) pH

On mesure le pH d'une eau à l'aide d'un pH mètre (CONSORT p 800). Avant chaque essai, on effectue son étalonnage avec des solutions tampons de pH 4 et 9.

#### c) Conductivité

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

**d) Dureté totale (TH)**

La dureté totale ou titre hydrométrique (TH) est la somme des concentrations en  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{Mg}^{+2}$ . Elle est dosée par complexométrie en présence de l'E.D.T.A et Noir Eriochrome (T) comme indicateur, et cela en milieu alcalin tamponné à  $\text{pH} = 10$ , car c'est à cette valeur que le complexe E.D.T.A est plus stable (Rodier, 2009).

**e) Dureté calcique**

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

**f) Dureté Magnésium**

La différence entre la dureté totale et la dureté calcique donne directement la dureté magnésienne (la teneur en magnésium), exprimé en degrés français (Rodier, 2009).

**g) Titre alcalimétrique complet (T.A.C)**

L'échantillon d'eau à analyser est additionné de quelques gouttes (2 à 3) de méthylorange puis, titré à l'aide d'acide sulfurique jusqu'au virage du jaune à l'orange. Le TAC est exprimé en milliéquivalents par litre ou en degrés français (Tardat-Herny et Beaudry, 1984).

**h) Dosage des chlorures**

Les chlorures sont dosés par volumétrie, par la méthode de Mohr (Rodier, 2009).

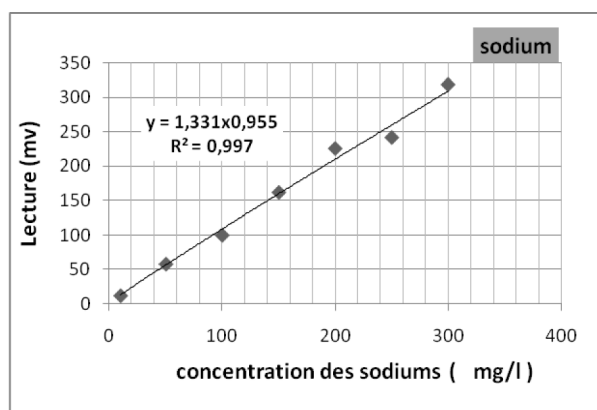
**k) Dosage des sulfates et manganèse**

Ils sont dosés par colorimétrie sur un photomètre Palintest pour le dosage du sulfate et un multi paramètre pour le dosage du manganèse.

**l) Dosage du sodium**

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

Afin d'effectuer le dosage du sodium nous avons procédé par l'étalonnage de l'appareil. Les solutions étalons sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de NaCl à 1000 mg de  $\text{Na}^+$ /l. Les résultats de la figure 10 présentent une courbe l'étalonnage pour le dosage du sodium.



**Figure 10 : Courbe d'étalonnage du sodium**

### I.3.Caractéristiques des réactifs et des matériaux adsorbants utilisés

#### I.3.1. Composés organiques étudiés

Pour les besoins de notre étude, nous avons utilisé des substances humiques de type Humate de sodium, deux acides aminés à savoir l'histidine et la tyrosine et une base pyrimidique (la cytosine), et une base purique (la caféine) qui dérive de la guanine. Nous avons utilisé des produits commercialisés par Aldrich.

##### I.3.1.1. Caractéristiques des substances humiques

Les substances humiques utilisées sont obtenues à partir des substances humiques commerciales de puretés élevée et de marque Aldrich. Les principales caractéristiques de ces composés sont présentées dans le tableau 6.

**Tableau 6: Caractéristiques des substances humiques étudiées (Ahour, 2001).**

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

### I.3.1.2. Caractéristiques des deux acides aminés utilisés

#### ➤ Tyrosine

##### a) Formule chimique

La formule chimique de la tyrosine que nous avons testée est (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>), de 99% de pureté (Produit Aldrich). Elle est caractérisée par :

pKa = 2,2 ; pKb = 9,1 ; pKr = 10,1 ; pHi = 5,65 ; λ = 275 nm

##### b) Structure

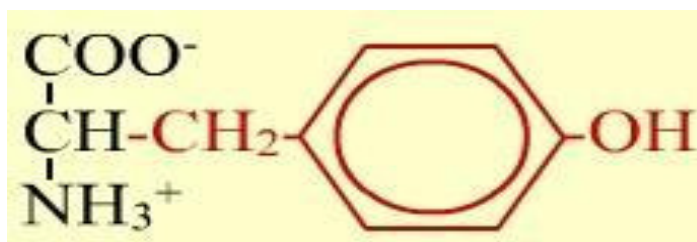


Figure 11 : Structure chimique de la tyrosine

#### ➤ Histidine

##### a) Formule chimique

La formule chimique de l'histidine que nous avons testée dans notre étude et nommée L-Histidine est C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O de 99% de pureté (Produit Aldrich). Elle est caractérisée par : pKa = 1 ; pKb = 9,2 ; pKr = 6,0 ; pHi = 7,6 ; λ = 280nm.

##### b) Structure

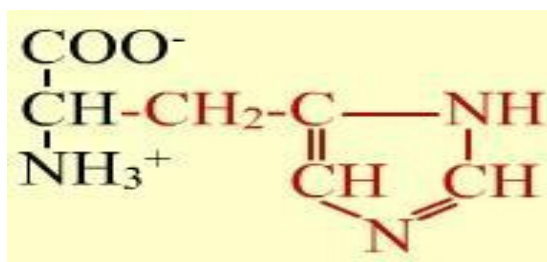


Figure 12: Structure chimique de l'histidine

### I.3.1.3. Caractéristiques des deux bases azotées étudiées

#### ➤ La cytosine

##### a) Formule chimique

La cytosine est une base azotée, et plus exactement une base pyrimidique. La formule chimique de la cytosine que nous avons utilisée au cours de notre étude est  $C_4H_5N_3O$  de pureté de 97% (Produit Aldrich). Elle a une structure hétérocyclique.

##### b) Structure

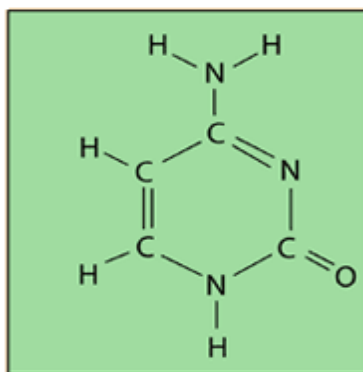


Figure 13: Structure chimique de la cytosine (Lailach et al, 1967).

#### 4) La caféine :

##### a) Formule chimique

La formule chimique de la caféine que nous avons utilisée lors de nos essais est  $C_8H_{10}N_4O_2$  de pureté de 99% (Produit Aldrich).

##### b) Structure

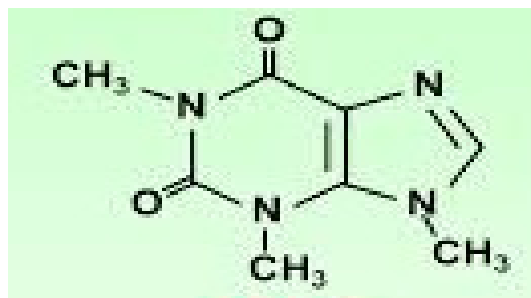


Figure 14: Structure de la caféine (Abdul Mumin et al, 2006).



### **I.3. 2. Caractéristiques des matériaux adsorbants utilisés**

Dans notre étude nous allons tester deux types de charbon actif : le charbon actif en grains et celui en poudre, dont les caractéristiques sont :

➤ **Charbon actif en grains**

- Produit utilisé : DARCO, produit aldrich
- pH : acide
- Granulométrie : 12- 20 mesh (0,3-0,5 mm)
- Surface spécifique : 550 m<sup>2</sup>/g

➤ **Charbon actif en poudre**

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

### **I.4. Préparations des solutions**

Les solutions mères des composés organiques étudiés pour notre étude à savoir les substances humiques, deux acides aminés (tyrosine et l'histidine) et deux bases azotées (cytosine et la caféine) sont préparées par dissolution d'une concentration de 100 mg/l de chaque composé testé dans des milieux de dilution de minéralisation variable. Ce sont l'eau distillée, une eau commercialisée (eau de Youkous), une eau souterraine (eau de forage Sidi Okba). À partir de celles-ci, des solutions filles de substances humiques et composés azotés sont ensuite préparées à des concentrations de 10 mg/l pour les substances humiques et de 5 mg/l pour la caféine et la cytosine.

## I.5. Procédés testés

### I.5.1. Procédé de la chloration

#### I.5.1.1. Solutions de chlore

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

Le chlore actif est présent sous forme d'un mélange d'acide hypochloreux  $\text{HClO}$  et d'ions hypochlorites  $\text{ClO}^-$ . Avant chaque essai son titre est vérifié par la méthode iodométrique à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) N/10 ou N/100, (Rodier, 2009). Durant nos essais, la solution concentrée d'eau de javel est conservée à l'obscurité et à température ambiante afin d'éviter la décomposition du chlore.

#### I.5.1.2. Dosage du chlore résiduel

Le chlore résiduel a été déterminé par la méthode volumétrique (décrite dans le premier chapitre de la partie bibliographique) qui implique à un milieu très acide en introduisant des ions iodure, puis en dosant l'iode libéré par le thiosulfate de sodium. Ce qui permet le dosage du chlore sous forme  $\text{Cl}_2$ . Les résultats correspondent donc à des équivalents oxydants ( $\text{HOCl}$ ,  $\text{ClO}^-$ ) que l'on exprime en  $\text{mgCl}_2/\text{l}$  (Rodier, 1996).

Le chlore résiduel s'exprime par:

$$Cl_2 \text{ résiduel (mg/L)} = \frac{33,510^3(N_1V_1)}{V_2}$$

$N_1$  : normalité de thiosulfate de sodium (0,1 à 0,01 N)

$V_1$  : Volume de thiosulfate de sodium (ml).

$V_2$  : Volume de la prise d'essai =10 ml.

### I.5.1.3. Description des essais de la chloration

La chloration des substances humiques en présence séparément de la cytosine, de l'histidine, de la tyrosine et de la caféine se fait par ajout de microquantités d'eau de javel diluée au 1/10. Après un temps de contact allant de 2 minutes à 24 heures, les solutions sont dosées par une solution de thiosulfate de sodium à une normalité qui varie entre 0,1 et 0,01N. Le chlore consommé est déterminé par la différence entre le chlore introduit et le chlore résiduel mesuré par iodométrie.

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

Les essais de la chloration des substances humiques en présence indépendamment de la cytosine, de l'histidine, de la tyrosine et de la caféine sont réalisés d'abord sur des solutions aqueuses diluées de concentration en substances humiques égale à 10 mg/l et de 5 mg/l pour la caféine, de la cytosine, de l'histidine et de la caféine dans de l'eau distillée en milieu tamponné à pH égal à 7, puis dans les eaux minéralisées.

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

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

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

## I.5.2. Procédé d'adsorption

### I.5.2.1 Description des essais d'adsorption

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

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

Si l'adsorbant est en grains (CAG) les échantillons prélevés sont centrifugés dans d'une centrifugeuse de marque « Hettich Zentrifugen Universal » à une vitesse de 3000 tr/min pendant 60 minutes. Par contre, si l'adsorption est effectuée par le charbon actif en poudre (CAP), les échantillons des solutions prélevés sont filtrés par une pompe sous vide à l'aide d'une membrane d'acétate de cellulose à 0,45 µm de porosité.

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

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

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

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

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

### I.5.2.2. Dosage des substances humiques

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

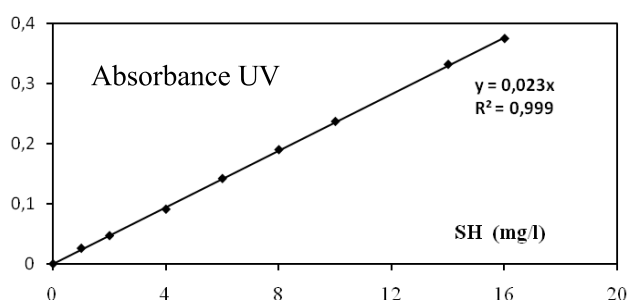
Les teneurs résiduelles en substances humiques sont évaluées grâce à des courbes d'étalonnage de l'absorbance en fonction des concentrations en mg/l de substances humiques pour chaque milieu.

Les composés organiques azotés testés à savoir la cytosine, la tyrosine, l'histidine et la caféine absorbent en UV à la longueur d'onde à laquelle on dose les substances humiques (254 nm). Lorsque les substances humiques se trouvent en solution avec l'une de ces composés, on réalise un témoin correspondant à la concentration de la substance non dosée et on élimine l'absorbance correspondant ( $\lambda = 260$  nm, pour la cytosine,  $\lambda = 272$  nm, pour la caféine,  $\lambda = 275$  nm, pour la tyrosine et  $\lambda = 280$  nm, pour la caféine). Une telle méthode de dosage est également utilisée par Fabre et al (1990) et par Ayele et al (1993).

L'étalonnage de l'appareil est répété avant chaque série de mesure, le tableau 7 et la figure 15 présentent un exemple de la courbe d'étalonnage pour les substances humiques.

**Tableau 7: Résultat de l'étalonnage des substances humiques (SH) en eau distillée.**

SH (mg/l)	0	1	2	4	6	8	10	16
Absorbance	0	0,014	0,018	0,082	0,123	0,182	0,221	0,329



**Figure 15: Courbe d'étalonnage des substances humiques en eau distillée**

### I.5.3. Couplage des deux procédés Adsorption /Chloration

Une combinaison va être réalisée entre le procédé d'adsorption et le procédé de la chloration. Cette étape a été pratiquée après avoir déterminé la dose optimale du charbon actif en poudre et en grains. Elle a pour objectif de tester les performances de l'adsorption dans la réduction

des potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence individuellement de la tyrosine, histidine, cytosine et la caféine. Donc, les précurseurs de trihalométhanes qui sont formés après chloration.

### **I.6. Application des deux procédés à des eaux de surface algériennes**

L'objectif de cette étape est de donner une contribution à la connaissance de l'application des procédés de la chloration et de l'adsorption ainsi que, de la combinaison entre ces deux procédés à des eaux de surface constituent par une matrice assez complexe de composés organiques et minérales à différentes catégorie, différente à celui d'une solution synthétique d'eau distillée et des eaux minéralisée des substances humiques en présence de la cytosine, tyrosine, histidine et de la caféine.

Pour aboutir à notre objectif, nous avons testées cinq types d'eaux de surface, il s'agit également d'une eau de barrage de Foum El Gherza, Fontaine des Gazelles, Oued M'chounech, eau de barrage de Tichy Haff et Kherrata.

Une description générale de ces eaux de surface va être décrite dans le chapitre VI de cette partie expérimentale.

Pour la détermination des différents paramètres physico chimiques de ces eaux. On va utiliser pour les paramètres physiques et minéraux, les mêmes méthodes de dosages que les eaux minéralisées (Cf I.2.1. Dosage des paramètres physico-chimiques). Dans ce fait en décrira les méthodes de dosage de la matière organique globale.

#### ➤ **Dosage de la matière organique globale**

- **La turbidité**

La turbidité des eaux de surfaces est évaluée par néphélométrie (Turbidimètre Hach).

- **Oxydabilité au permanganate de potassium**

La matière organique totale a été évaluée par la méthode de l'oxydabilité au permanganate de potassium (Rodier, 2009).

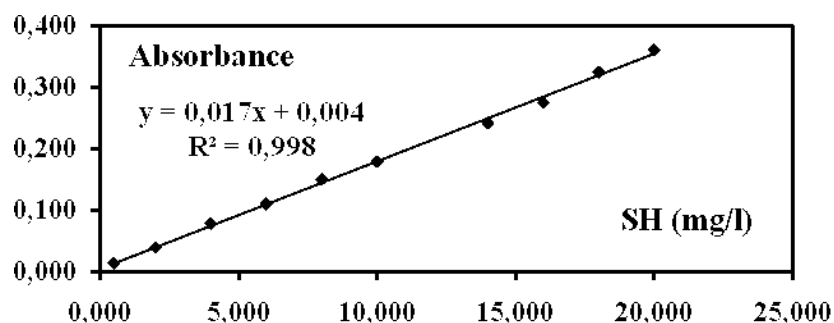
L'opération consiste à mesurer en milieu acide la quantité d'oxygène utilisée pour la réduction de permanganate de potassium par la matière organique contenue dans une eau. Dans notre cas la méthode choisie est celle à chaud en milieu acide vue sa rapidité.

- **Dosage des substances humiques**

De la même manière qu'en solution synthétique des substances humiques en eau distillée et eaux minéralisées. Le dosage des substances humiques s'effectue par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 254 nm. Le spectrophotomètre utilisé est de type (JENWAY 6305 UV/Visible). Les teneurs résiduelles en substances humiques sont évaluées grâce à des courbes d'étalonnage de l'absorbance en fonction des concentrations en mg/l de substances humiques rajoutées dans chaque eau de surface. Il est important de signaler que l'étalonnage est répété avant chaque série d'essais. Un exemple de la courbe d'étalonnage apparaisse dans le tableau 8 et la figure 16.

**Tableau 8: Etalonnage de substance humique en eau de Fontaine des Gazelles**

SH (mg/l)	0,5	2	4	6	8	10	14	16	18	20
ABS	0,013	0,039	0,078	0,11	0,15	0,179	0,242	0,275	0,325	0,361



**Figure 16 : Courbe d'étalonnage de substance humique en eau de Fontaine des Gazelles**

### I.7. Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre était d'exposer les différentes méthodes analytiques ainsi que la présentation des essais expérimentaux portant sur les procédés de la chloration et de l'adsorption des substances humiques en présence séparément de l'histidine, la tyrosine, la caféine et de la cytosine sur charbon actif en grains et en poudre, dans l'eau distillée et dans deux eaux minéralisées. De même, nous avons présenté les principales caractéristiques physico-chimiques des milieux testés et les composés organiques considérés.

Une application des procédés qu'en va tester vont être appliqué à cinq types d'eaux de surface algériennes.

## **Chapitre II**

**Effet de la minéralisation et la présence  
séparément des composés organiques azotés  
sur la chloration des substances humiques**



## II.1. Introduction

L'objectif global de ce chapitre est d'apporter une contribution à la connaissance de la réactivité de chlore vis-à-vis des substances humiques, en présence séparément des bases azotées à savoir la tyrosine, l'histidine, la cytosine et la caféine en eau distillée et en eaux minéralisées.

Nous allons étudier et enregistrer l'évolution de la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence des composés organiques azotés précités, en fonction de différents paramètres réactionnels tels que: Le taux de chlore introduit fixe et variable, l'effet du pH et du temps de contact. Dans ce chapitre, nous allons aussi tester l'influence de la variation de la teneur initial de la matière organique azotée sur la réactivité du chlore vis-à-vis de la substance humique.

Pour mener à bien notre étude, l'ensemble des résultats obtenus seront également comparés et confirmés par la bibliographie de divers travaux et en particulier ceux qui ont été réalisés dans le laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS).

## II.2 Résultats et discussions

### II.2.1. Effet de la minéralisation et la présence séparément des composés organiques azotés sur la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques

#### II.2.1. 1. Potentiel de consommation en chlore

Le tableau 9 résume les résultats obtenus pour la détermination de la consommation maximale en chlore (potentiel de consommation en chlore ou demande en chlore) des substances humiques en présence séparément de la tyrosine, histidine, cytosine et de la caféine en eau distillée et en eaux minéralisées. Le potentiel de consommation en chlore (P.C.C) est exprimé mg chlore consommé par mg de Substances Humiques ( $\text{mgCl}_2/\text{mg SH}$ ) et par mg de chlore consommé /mg Carbone ( $\text{mgCl}_2/\text{mg C}$ ). Sachant que le pourcentage en carbone des substances humiques que nous avons considéré est de 51,50%.

Selon les conditions expérimentales que nous avons adoptée :

- Une dose du chlore introduit de 40 mg/L, pour ne pas avoir un déficit du chlore.
- Un temps de réaction de 24 heures, dans le but de satisfaire au maximum la demande en chlore et pour que la réaction soit achevée.

- La concentration des substances humiques est de 10 mg/L. Tandis que, la concentration des bases azotés que nous avons testés (tyrosine, histidine, cytosine et la caféine) est de 5 mg/L.
- Le pH du milieu a été fixé à 7. Nous avons utilisé une solution tampon de pH égale à 7 pour l'eau distillée. Pour les eaux minéralisées nous avons gardé le pH du milieu parce qu'il est voisin de la neutralité.

Les résultats que nous avons obtenus (tableau 9) montrent que:

**Tableau 9: Potentiel de consommation en chlore(P.C.C) des substances humiques en présence des composés organiques azotés dans les différents milieux de dilution.**

[SH] = 10mg/L; Cl<sub>2</sub> introduit = 40 mg/L; [Cyt]=[Caf]=[His]= [Tyr] =5 mg/L;

Temps = 24 heures

SH + Composés organiques azotés		Milieux de dilution		
		Eau distillée pH= 7	Eau de Youkous pH= 7,9	Eau de forage pH= 8
SH + Tyrosine	P.C.C (mgCl <sub>2</sub> /mg SH)	3,823	3,858	3,894
	P.C.C (mgCl <sub>2</sub> /mg C)	7,49	7,42	7,56
SH + Histidine	P.C.C (mgCl <sub>2</sub> /mg SH)	2,757	3,574	3,823
	P.C.C (mgCl <sub>2</sub> /mg C)	5,35	6,94	7,42
SH + Cytosine	P.C.C (mgCl <sub>2</sub> /mg SH)	2,864	3,184	3,645
	P.C.C (mgCl <sub>2</sub> /mg C)	5,56	6,18	7,08
SH + Caféine	P.C.C (mgCl <sub>2</sub> /mg SH)	2,048	2,225	2,438
	P.C.C (mgCl <sub>2</sub> /mg C)	3,97	4,32	4,73

Après 24 heures du temps de contact, les potentiels de consommation en chlore pour les substances humiques en présence séparément de la tyrosine, de l'histidine, de la cytosine et de la caféine sont appréciables aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Nos résultats montrent qu'entre 51,19% et 97,35% du chlore introduit a été consommé pendant 24 heures. Ceci est en corrélation directe d'une part, au complexe formé Substance Humique- Composé organique azoté, qui enjoindrait une réactivité appréciable vis-à-vis du chlore. D'autre, part cette réactivité pourrait être due à la nature du milieu réactionnel.

Au vu de nos résultats (tableau 9), nous observons que les potentiels de consommation en chlore sont plus importants en eau de forage, en comparaison avec l'eau distillée et l'eau commerciale de Youkous. On observe aussi qu'en présence de la tyrosine la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques est légèrement importante en comparaison avec la cytosine, la caféine et l'histidine. Cette augmentation est variée entre 0,35 et 18,46 mgCl<sub>2</sub>/L. Par contre en présence de

la caféine cette réactivité est moins importante, elle subisse une diminution du même ordre de grandeur que l'augmentation du potentiel de consommation en chlore des substances humiques en présence de la tyrosine, et ceux quel que soit le milieu de dilution.

Dans ce contexte, l'ensemble de nos résultats sont corrélables à la nature des structures des composés organiques mis en réaction (substances humiques en présence séparément de la tyrosine, de l'histidine, de la cytosine et de la caféine) et à la nature et la composition élémentaire des milieux de dilutions:

➤ **À la structure des substances humiques:** Cette réactivité est expliquée d'une part, par la présence d'un grand nombre de noyaux phénoliques dans la structure des substances humiques, ainsi que par la présence de nombreux sites de réactivités différentes qui sont, soit présents initialement dans la structure du matériel humique tels que les composés azotés (acides aminés), soit formés au cours de la réaction de chloration (De Laat et al,1982; Doré, 1989; Achour, 2001 et Guergazi, 2006).

Par ailleurs, nos résultats (tableau 9) sont supérieures à ceux obtenus par divers auteurs (Legube et Xiong, 1990 ; Achour et Guergazi, 2002 et Guergazi, 2006 et Yahiaoui, 2011) sur la chloration des substances humiques de type humate de sodium, des substances humiques extraites des eaux de surface et sur la chloration de certaines eaux de surfaces riches en matières humiques (tableau 10), cette augmentation est de l'ordre de 3,59 mgCl<sub>2</sub>/mg C.

**Tableau 10: Comparaison des potentiels de consommation en chlore par les substances humiques.**

Substances humiques étudiées	P.C.C (mgCl <sub>2</sub> /mg C)	Références
Substances humiques	1,416 – 2,084	Achour et Guergazi, 2002 et Guergazi, 2006
Acides fulviques (U.S.A)	1,100 – 1,640	Babcock et Uden, 1979
Acides fulviques (France)	0,800 – 2,00	Legube et Xiong, 1987
Acides Humiques (U.S.A)	2,020 – 2,280	Babcock et Uden, 1979
Eaux de surface algériennes	2,86 – 3,914	Guergazi, 2006;Yahiaoui, 2011

Conformément aux travaux de Yahiaoui et al, (2013) et Masmoudi et al, (2014 a), ces fortes demandes en chlore peuvent s'expliquer aussi, par la structure stable de ces bases azotées aromatiques et hétérocycliques, ce qui leur donne au cours de la chloration une grande aptitude aux réactions de substitution.

Il est important de signaler que, les travaux qui ont été présentés par Bacha et al, (2006); Guergazi (2006) et Ghecham (2011), sur la chloration des composés organiques azotés à structure hétérocycles dans des milieux de minéralisation variables et dans les mêmes conditions expérimentales que les nôtres (de pH, de taux de chlore introduit et de temps de contact) ont bien enregistré que, ces composés présentent une très grande réactivité vis-à-vis du chlore aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Ce qui pourrait peut-être expliquer la forte réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence séparément des composés organiques azotés que nous avons testés.

➤ En ce qui concerne, la diminution du potentiel de consommation en chlore des substances humiques en présence de la caféine, en comparaison avec celui de la tyrosine, de l'histidine et de la cytosine aussi bien en eau distillée qu'en eau minéralisées. Nos résultats sont en parfait accord avec les travaux de Gould et Hay (1982) cités par Ghachem (2012) et Masmoudi (2014), qui ont montré que la chloration de la caféine donne un ensemble complexe de clivage du noyau et de produits de réarrangement dans une réaction relativement lente. Ce qui conduit peut être à la diminution du potentiel de consommation en chlore.

➤ **À la nature du milieu réactionnel:** Cette consommation pourrait être due aussi au milieu réactionnel qui est caractérisé par un pH neutre égal à 7 ou proche de l'alcalinité de l'ordre de 8 où le chlore se retrouve essentiellement sous forme moléculaire (HOCl). Ceci pourrait être interprété comme l'ont suggéré différents auteurs (Croué, 1987 ; Doré, 1989 ; Jadas Hecart, 1989) et cité dans les travaux de Merlet (1989) et de Guergazi (1998), par le fait que la molécule étant polarisée  $\text{HO}^{\delta-}\text{Cl}^{\delta+}$ , elle peut subir une rupture hétérolytique libérer l'entité  $\text{Cl}^{\delta+}$  électrophile très réactive vis-à-vis des sites nucléophiles, en particulier les structures aromatiques de type phénolique qui possèdent des groupements donneurs d'électrons. Cette réactivité pourrait être due à la présence des composés minéraux dans le milieu réactionnel ayant une réactivité prépondérante vis-à-vis du chlore tels que le fer et le manganèse.

A travers notre résultat (tableau 9), nous observons aussi que, les potentiels de consommation en chlore obtenus par les substances humiques en présence séparément de la caféine, de la tyrosine, de l'histidine et la cytosine augmentent avec l'augmentation de la minéralisation donc avec l'augmentation de la force ionique du milieu.

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

Selon Achour (2001), Guergazi (2006), Ghachem (2011) et Masmoudi (2014), ceci pourrait plutôt s'expliquer d'une part, par la présence des concentrations non négligeables en éléments

réactifs vis-à-vis du chlore tels que le fer, manganèse et nitrates dans les eaux minéralisées que nous avons testé, malgré la présence des concentrations non négligeables en éléments inhibiteurs de la chloration tels que les chlorures et les sulfates. D'autre, part cette réactivité pourrait être due au complexe formé par substances humiques- composés organiques azotés au sein des milieux plus minéralisés et qui engendraient alors une réactivité appréciable vis-à-vis du chlore. Ces observations rejoignent également à suggérer la théorie avancée par Achour et Guergazi, (2002) et qui conduisent à penser que la minéralisation et donc la force ionique pourrait affecter la réaction du chlore avec les matières organiques présentes dans une eau.

Pour témoigner notre résultat (tableau 11), nous avons réalisé des essais complémentaires sur la chloration des substances humiques exemptes des composés organiques azotés (la tyrosine, l'histidine, la caféine et la cytosine) en eau distillée et en eaux minéralisées (eau de Youkous et de forage). Sachant que nous avons pris en considération les mêmes conditions opératoires précitées. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 11.

**Tableau 11: Les potentiels de consommation en chlore (P.C.C) des substances humiques exemptes des composés organiques azotés dans les différents milieux de dilution testés.**  
[SH] = 10mg/L ; Cl<sub>2</sub> introduit = 40 mg/L ; Temps = 24heures

Milieu de dilution	Eau distillée	Eau de Youkous	Eau de forage
P.C.C. des SH seules (mgCl <sub>2</sub> /mg SH)	0,922	1,30	1,450
P.C.C. des SH seules (mgCl <sub>2</sub> /mg C)	1,766	2,524	2,815

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

Parallèlement aux travaux de Masmoudi (2014), qui font partie de cette thèse. Les résultats que nous avons obtenu peuvent être justifiés par le calcul de l'écart (E%). Cet écart est exprimé en pourcentage entre les potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence des composés organiques azotés (Tyrosine, Histidine, Caféine et Cytosine) et en substances humiques seules, selon la formule suivante, les résultats sont présentés dans le tableau 12.

$$E\% = \left( \frac{P. C. C SH + Composés azotés - P. C. C SH Seul}{P. C. C SH + Composés azotés} \right) * 100$$

**Tableau 12: Écarts (E) entre les potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence des composés organiques azotés et les SH seules dans les différents milieux de dilution. [SH] = 10mg/L Cl<sub>2</sub>introduit = 40 mg/L; [Cyt]=[Caf]=[His]=[Tyr] =5 mg/L; Temps = 24heures.**

SH + Composés organiques azotés	Milieux de dilution		
	Eau distillée pH= 7	Eau de Youkous pH= 7,9	Eau de forage pH= 8
	E%		
SH + Tyrosine	75,88	66,63	62,76
SH + Histidine	68,64	63,63	62,07
SH + Cytosine	67,81	59,17	60,22
SH + Caféine	54,98	41,57	40,52

Le calcul montre que les variations et donc les écarts (E%) les plus élevés sont obtenus dans le cas de l'eau distillée non minéralisée qui ne contienne aucun élément promoteur et/ou inhibiteur de la réaction de la chloration. Par suite, et conformément aux potentiels de consommation en chlore (tableau 12), on aurait pu s'attendre à ce que l'écart soit plus important en présence de l'eau de Forage plus minéralisée que l'eau de Youkous, mais nos résultats aboutissent à une inversion de l'ordre d'accroissement des écarts entre ces deux eaux, en particulier pour les substances humiques en présence séparément de la tyrosine, de l'histidine et de la caféine. Par contre en présence de la cytosine, on a marqué un inversement dans l'ordre. En effet, nous avons:

- Les substances humiques en présence séparément de la tyrosine, de l'histidine et de la caféine, l'ordre de l'écart est comme suit:

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

- Les substances humiques en présence de la cytosine l'ordre de l'écart est comme suit :

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

Selon l'ordre de l'écart de notre résultat, nous pourrions peut être dire une autre fois que, la chloration des substances humiques en présence de la cytosine se manifeste différemment en comparaison avec celui de la tyrosine, l'histidine et de la caféine. Et que le ralentissement de la vitesse de la chloration de la cytosine seule prouvé par les travaux de Gould et Hay (1982) est le siège de l'ordre que nous avons obtenu.

On se référant aux travaux de Guergazi et Achour (2002) et Guergazi (2006) cités par Masmoudi (2014), nous pouvons dire que, cette observation permet de suggérer une autre fois que, la conductivité ou la minéralisation totale a une influence notable sur la réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique, soit globalement soit par le biais des éléments minéraux spécifiques, présents dans la matrice minérale des eaux.

### II.2.2. Influence de la variation du taux de chloration (Break point) sur la chloration des substances humiques en présence séparément des composés organiques azotés

Rappelant que la courbe du point de rupture "break point" illustre un ensemble des réactions du chlore dans l'eau. Elle représente la concentration en chlore résiduel (chlore actif total) mesurée après un temps fixé en fonction de la concentration en chlore libre initialement introduit dans l'eau. Cet essai a été également effectué pour une concentration de substance humique de 10 mg/L, et les composés organiques azotés à une teneur de 5 mg/L. Le pH du milieu est égal à 7, (tampon phosphate), pour l'eau distillée et à pH égal à celui du milieu pour les eaux minéralisées. Les doses de chlore ajouté dans une série de fioles allant de 0 à 60 mg/L, après un temps de réaction est de 1 heure, nos résultats sont présentés sur les courbes des figures (17, 18, 19 et 20).

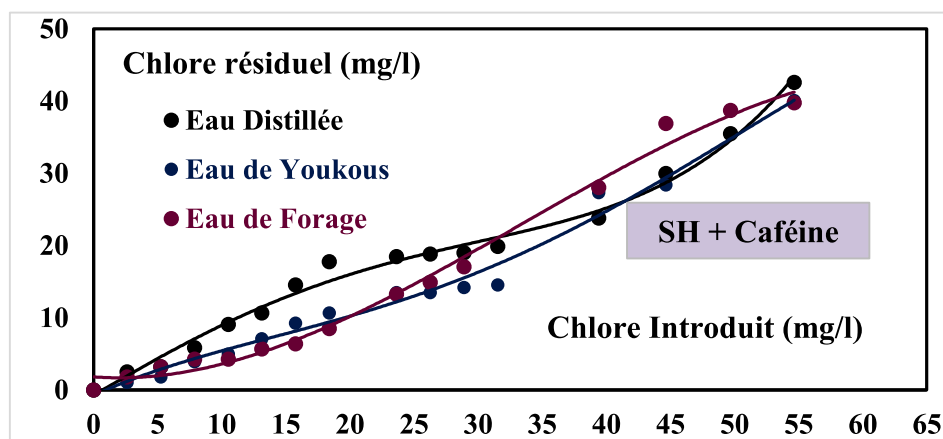


Figure 17: Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel dans les différents milieux de dilution. [SH]= 10mg/L; [Caf]= 5 mg/L; Temps = 1heure.

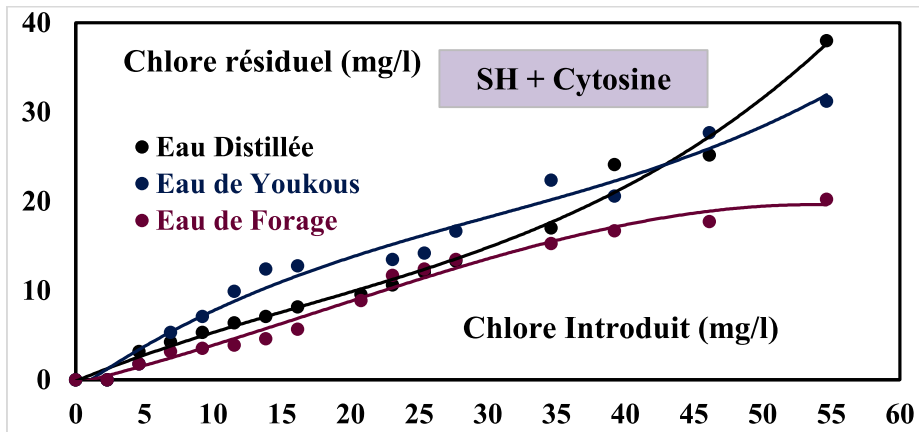


Figure 18: Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel dans les différents milieux de dilution. [SH] = 10mg/L; [Cyt] = 5 mg/L; Temps = 1heure.

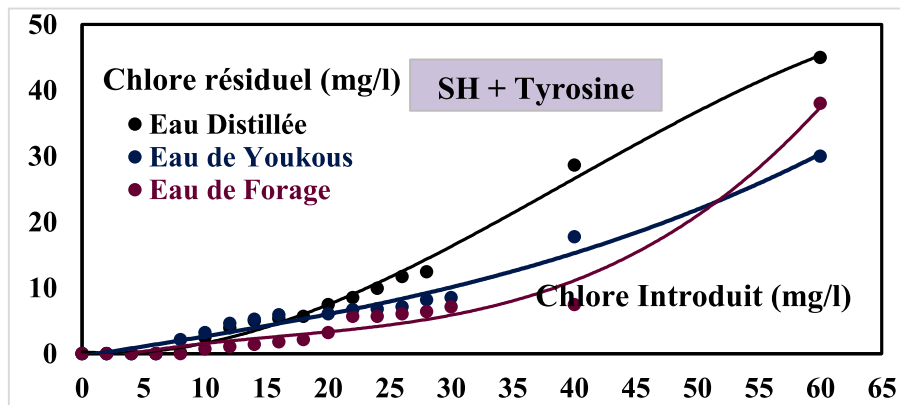


Figure 19: Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel dans les différents milieux de dilution. [SH]= 10mg/L; [Tyr]= 5 mg/L; Temps = 1heure.

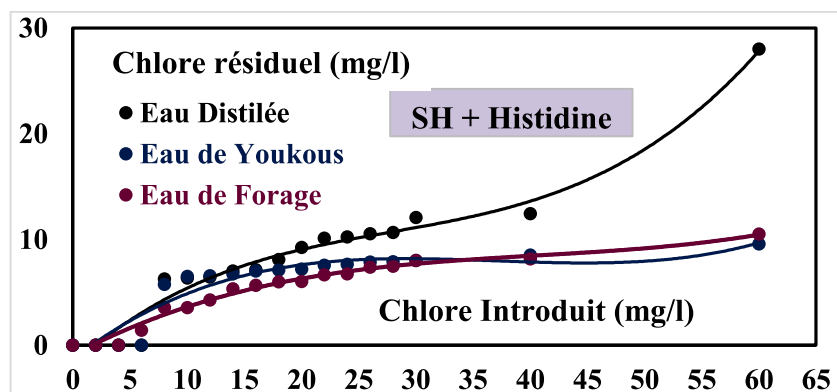


Figure 20: Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel dans les différents milieux de dilution. [SH]= 10mg/L; [His]= 5 mg/L; Temps = 1heure.



Avant de pouvoir établir une comparaison avec la bibliographie, nos résultats permettent de remarquer que ces courbes passent par un résiduel nul et croissent ensuite régulièrement aussi bien pour la caféine que pour l'histidine, la tyrosine et la cytosine en présence séparément de la substance humique pour l'eau distillée et les deux eaux minéralisées que nous avons testé.

Suite à l'allure des courbes présentées sur les figures 17 à 20, nous pouvons distinguer que ces courbes font apparaître deux zones distinctes:

➤ **Zone I:** Cette zone est caractérisée par des taux de chlore allant de 0 à 2 mg/l pour les substances humiques en présence séparément de la cytosine et de la caféine et de 0 à 6 mg/l pour les substances humiques en présence indépendamment de la tyrosine et de l'histidine.

Dans cette zone, tout le chlore introduit est consommé. Ce qui implique une très forte réactivité de ces composés azotés ainsi que, les éléments minéraux en présence dans les milieux de dilution testés vis-à-vis du chlore.

➤ **Zone II:** Cette zone est définie pour des taux de chlore allant de 2 mg/l à 60 mg/l pour les substances humiques en présence distinctement de la cytosine et de la caféine et de 6 mg/l à 60 mg/l pour les substances humiques en présence individuellement de la tyrosine et de l'histidine. Dans cette zone, nous constatons que le chlore résiduel croît régulièrement et augmente au fur et à mesure que le chlore introduit augmente. C'est la zone de formation des chloramines. Donc, on a enregistré la formation d'une seule zone de chlore combiné, avec l'absence totale du break-point au point de rupture qui correspond à la dégradation totale de l'azote ammoniacal.

Cependant, nous pourrions peut être dire, que notre résultat est corrélable aux travaux de Bacha (2005) et Guergazi (2006) au cours de la chloration des bases puriques et pyrimidiques ainsi, les travaux de Ghachem (2011) sur la chloration de l'histidine et la caféine. Ces différents chercheurs ont enregistré que le break point ou point de rupture n'apparue pas au cours de la chloration des substances humiques et les composés précités en solution synthétique d'eaux distillées et en eaux minéralisées.

En conséquence, notre résultat pourrait être confirmé par les travaux réalisés par Gould et Hay, (1982); Alouini et Seux (1988) et Shang et al, (2000) qui ont souligné que, la concentration des chloramines (mono et dichloramines) augmente avec l'augmentation du chlore introduit. Ces dérivés sont très stables, ils se dégradent lentement (50% après 4 jours) sous l'effet d'un excès de chlore.

De même et conformément aux travaux de Masmoudi (2014), nous pourrions dire que l'ensemble de nos résultats laissent suggérer que la réaction de chloration des substances humiques en présence de la caféine, de la tyrosine, de l'histidine et de la cytosine réagit différemment que la chloration des substances humiques dopés par une certaine concentration en azote ammoniacal, où les résultats aboutissent très souvent à une courbe de break-point plus au moins prononcé.

En fin, il est important de signaler que, pour faire une interprétation mécanistique de nos résultats analytiques, ils s'avèrent actuellement difficile, car les nombreux chercheurs se sont intéressés à l'action du chlore sur les substances humiques enrichies par l'azote ammoniacal, où ils ont enregistrés l'apparition des chloramines et formation du break-point.

A ce moment, il nous a paru utile de noter les deux hypothèses suivantes cités par Bacha (2005), Guergazi (2006), et récités par Masmoudi (2014):

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

### **II.2.3. Effet de la variation du pH et du temps de contact sur les consommations en chlore des substances humiques en présence séparément des composés organiques azotés**

Conjointement aux travaux qui ont été réalisés au laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS), sur le procédé de la chloration (Guergazi, 2006; Bacha, 2006, Ghecham, 2011 et Masmoudi, 2014), et avant de suivre l'évolution de la consommation en chlore en fonction du pH et la variation du temps de contact par les substances humiques en présence séparément de la caféine, de la tyrosine, de l'histidine et de la cytosine testés. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude de l'influence du pH sur les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques dans l'eau distillée et les deux eaux minéralisées que nous avons adopté. Nous nous sommes toujours limités à trois pH (pH= 4,7 et 9). Il est nécessaire de rappeler que l'ajustement du pH de l'eau distillée est effectuée par des solutions tampons commerciales tels que, les tampons phosphates pour avoir le pH de 4 et 7 et le borate pour le pH égal à 9. Par contre, l'ajustement du pH des eaux naturelles adoptées est effectué par l'acide chlorhydrique trois fois normale pour avoir le pH acide et neutre et la soude (NaOH) de 3 à 5 fois normale pour avoir le pH basique.

### II.2.3.1. Influence du pH sur les potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence séparément des composés organiques azotés

Les potentiels de consommation en chlore en fonction de la variation du pH, pour les substances humiques en présence séparément des composés organiques azotés à structure hétérocycliques testés (la cytosine, la caféine et l'histidine) et à structure aromatique, la tyrosine sont obtenus pour une masse du chlore introduit égale à 40 mg/L et un temps de contact égal à 24 heures. La concentration des substances humiques est de 10 mg/L. Tandis que celle des composés organiques azotés précités est de 5 mg/l. Rappelons que ces composés sont obtenus à partir d'une solution mère de 100 mg/l.

Les résultats que nous avons obtenu sont regroupés dans le tableau 13. Ils indiquent que les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques sont très forts dans les différents milieux de dilution que nous avons adopté séparément aussi bien par la caféine, la tyrosine, la cytosine que pour l'histidine.

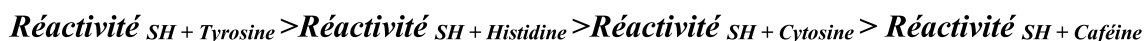
**Tableau 13: Potentiel de consommation en chlore (P.C.C) des substances humiques en présence des composés organiques azotés en fonction de la variation du pH dans les différents milieux de dilution. [SH] = 10mg/L; Cl<sub>2</sub> introduit = 40 mg/L; [Cyt]= [Caf]= [His]= [Tyr]=5 mg/L; Temps = 24heures**

SH + Composés organiques azotés	Milieux de dilution								
	Eau distillée			Eau de Youkous			Eau de forage		
	pH= 7	pH= 4	pH= 9	pH= 7	pH= 4	pH= 9	pH= 7	pH= 4	pH= 9
	P.C.C (mgCl <sub>2</sub> /mg SH)								
SH + Tyrosine	3,823	3,57	3,54	3,75	3,82	3,86	3,79	3,89	3,86
SH + Histidine	2,94	2,76	2,65	3,68	3,86	3,79	3,72	3,57	3,54
SH + Cytosine	2,864	2,332	2,048	3,184	2,971	3,610	3,645	3,610	3,752
SH + Caféine	2,048	2,758	1,870	2,225	2,935	2,367	2,438	2,90	2,225

Au vu de nos résultats (tableau 13), on observe que, les potentiels de consommation en chlore ne présentent pas un optimum très évident pour ces pH. Ce fait pourrait s'expliquer, par l'effet antagoniste de la forme présente en chlore actif (HOCl/ClO<sup>-</sup>) et de celle des sites des substances humiques en présences séparément des composés organiques azotés dans les différents milieux de dilutions testés. Mais, dans la majorité des résultats, on a enregistré que, les potentiels de

consommation en chlore les plus importants sont obtenus à pH acide égal à 4 et à pH neutre de 7. Ce fait pourrait s'expliquer par la spéciation du chlore et notamment par la prépondérance d'acide hypochloreux pour les pH faiblement acides ou voisins de la neutralité.

Nos résultats montrent aussi que, la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence de la tyrosine est plus prépondérante que celui de l'histidine, de la cytosine et de la caféine. L'ordre de la réactivité est comme suit:



Ceci peut être mis sur le compte de la réactivité du groupement azoté  $\text{NH}_2$  et que cette réactivité est accentuée pour les structures à radical aromatique (Doré, 1989 ; Achour, 2001 ; Guergazi et Achour, 2005). De plus, la présence d'un groupement activant tel que l'hydroxyle OH sur le cycle aromatique de la tyrosine expliquerait la forte demande en chlore.

Nos résultats montrent aussi que, la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence de la tyrosine et de l'histidine est plus prépondérante que celui de la cytosine et la caféine. A l'exception dans le cas de l'eau de forage, nous avons noté que la réactivité des substances humiques en présence de la cytosine anticipe celle de l'histidine aux pH 4 et 9. Ce qui signifie que la structure des composés qui sont formés pendant les 24 heures du temps de réaction de la chloration, ainsi que la réactivité des éléments minéraux en présence dans les eaux minéralisées testées, que ce soit promoteurs où inhibiteurs de la réaction réagissent différemment sous l'effet du pH. Donc, lorsque le milieu est minéralisé, le pH exerce également une influence non négligeable sur le déroulement des réactions de chloration.

En ce qui concerne les substances humiques en présence de la cytosine, de l'histidine et de la caféine, leur faible réactivité par rapport à la substance humique en présence de la tyrosine pourrait être confirmée selon les travaux d'Arnaud, (1983) ; Doré, (1989) ; par le fait que : L'atome de l'azote se trouvant dans la structure de ces hétérocycles est protoné, de telle sorte qu'il ne peut plus participer à la conjugaison avec les électrons du cycle. Ce qu'il en résulte une perte du pouvoir nucléophile du composé organique aromatique. De même, la protonation du groupement amine en milieu acide sous forme  $(\text{NH}_3^+)$  fait disparaître son effet donneur et activant. Ceci rend la susceptibilité de ces composés hétérocycliques aux attaques électrophiles plus faible.

Toutefois, il est important de signaler qu'une simple comparaison a été réalisée entre notre résultat (tableau 13) et ceux obtenus par Achour et Guergazi (2002) au cours de la détermination

de l'incidence de la variation du pH sur les potentiels de consommation en chlore des substances humiques seuls dans des milieux de minéralisation variable (tableau 14).

**Tableau 14: Influence du pH sur les potentiels de consommation en chlore des substances humiques seuls dans des milieux de minéralisation variable.**

**[SH] = 10mg/L; Cl<sub>2</sub> introduit = 20 mg/L; Temps = 24 heures (Achour et Guergazi, 2002)**

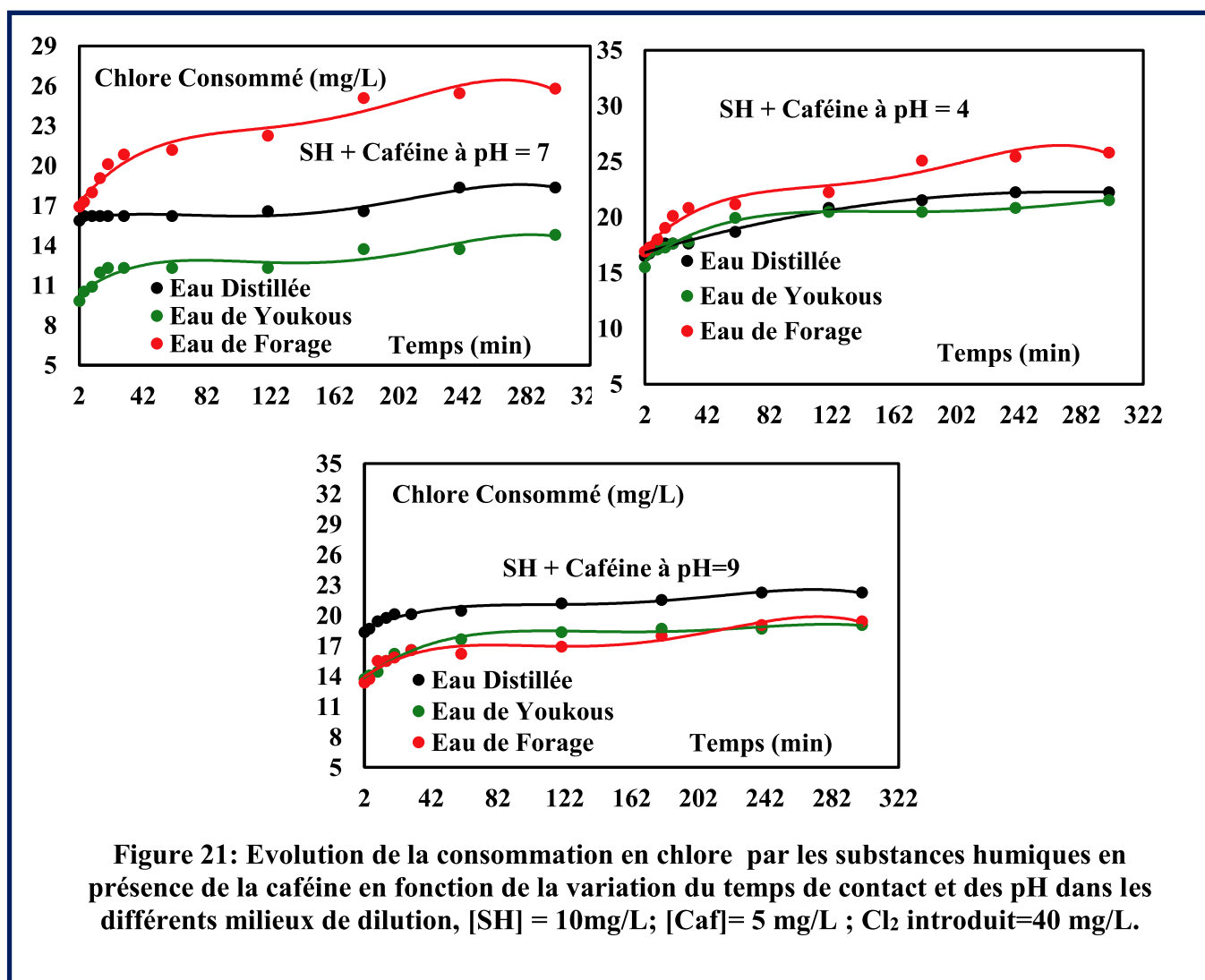
pH	P.C.C. (mg Cl <sub>2</sub> /mg SH)		
	pH= 7	pH= 4	pH= 9
<b>Eau distillée</b>	0,86	0,80	0,825
<b>Eau Ifri</b>	1,04	0,80	1,06
<b>Eau Drauh</b>	0,83	0,72	0,93
<b>Eau Oued Biskra</b>	1,88	1,86	1,06

Au regard des résultats des tableaux 13 et 14, nous pouvons dire que les potentiels de consommations en chlore des substances humiques en présence de la caféine, l'histidine, la tyrosine et la cytosine dépassent largement ceux des substances humiques seules, malgré les phénomènes précités. Les potentiels les plus importants pour les substances humiques seules sont obtenus à pH égal à 9 puis à pH égal à 7.

Cependant, nos résultats pourraient être confirmés et rappelés l'hypothèse cités dans les travaux d'Achour (2001) et Guergazi (2006), et récéité par Masmoudi (2014), qui font apparaître d'une part, que le pH peut avoir une incidence majeure sur la réaction de chloration de la matière organique, parce qu'il détermine la spéciation du chlore, l'état du substrat (protoné, neutre ou chargé négativement) et la réaction éventuelle d'ions hydroxyles ou de protons sur le substrat. Suite à cette hypothèse, la variation du potentiel de consommation en chlore de nos résultats pourra être due soit à une seule de ces raisons, soit à la combinaison de plusieurs d'entre elles et c'est sans doute pourquoi il est variable. D'autre part, nous rappelant que la conductivité ou la minéralisation totale a une influence notable sur la réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique, soit globalement soit par le biais des éléments minéraux spécifiques, présents dans la matrice minérale des eaux testées.

### II.2.3.2. Evolution de la consommation en chlore des substances humiques en présence des composés organiques azotés en fonction de la variation du pH et du temps de contact dans les différents milieux de dilutions

Le suivi de l'évolution du chlore consommé par les substances humiques en présence séparément de la caféine, la tyrosine, l'histidine et de la cytosine est suivi en fonction de la variation du temps de contact et du pH (pH = 4, 7 et 9). Après un temps de réaction variable allant de 2 minutes à 5 heures, nous avons abouti à des courbes présentées sur les figures allant de 21 à 24.



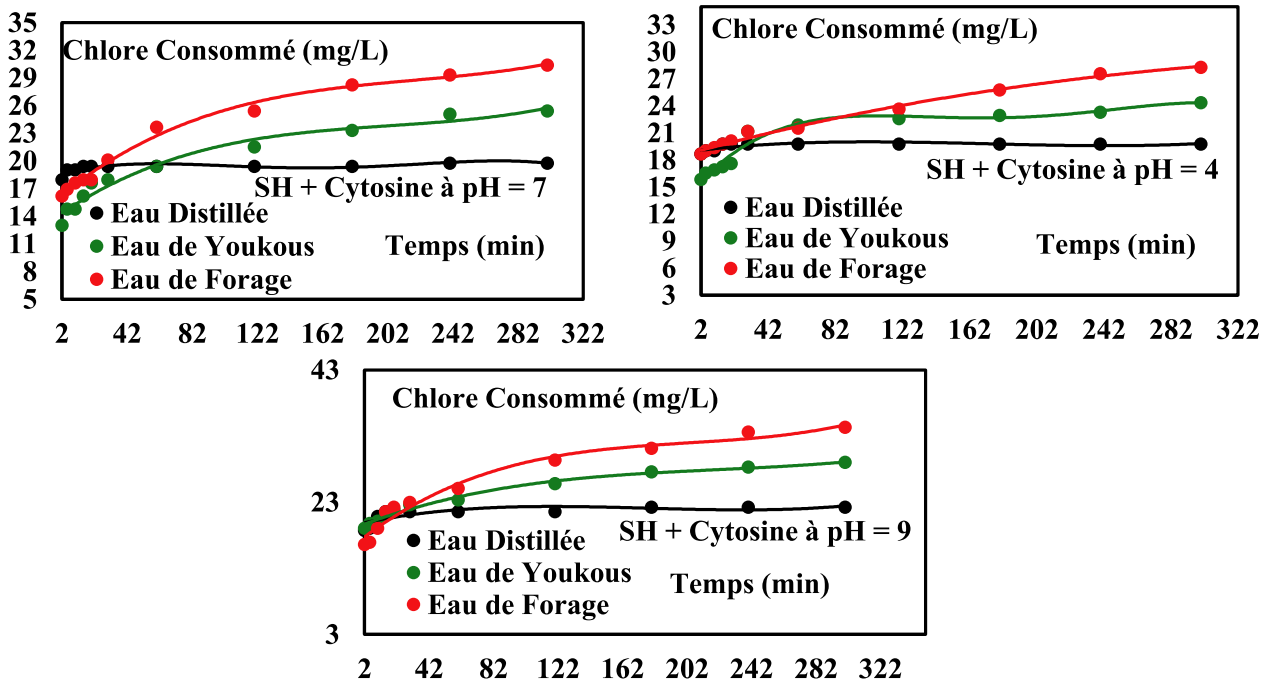


Figure 22: Evolution de la consommation en chlore par les substances humiques en présence de la cytosine en fonction de la variation du temps de contact et des pH dans les différents milieux de dilution, [SH] = 10mg/L; [Cyt] = 5 mg/L ; Cl<sub>2</sub> introduit=40 mg/L.

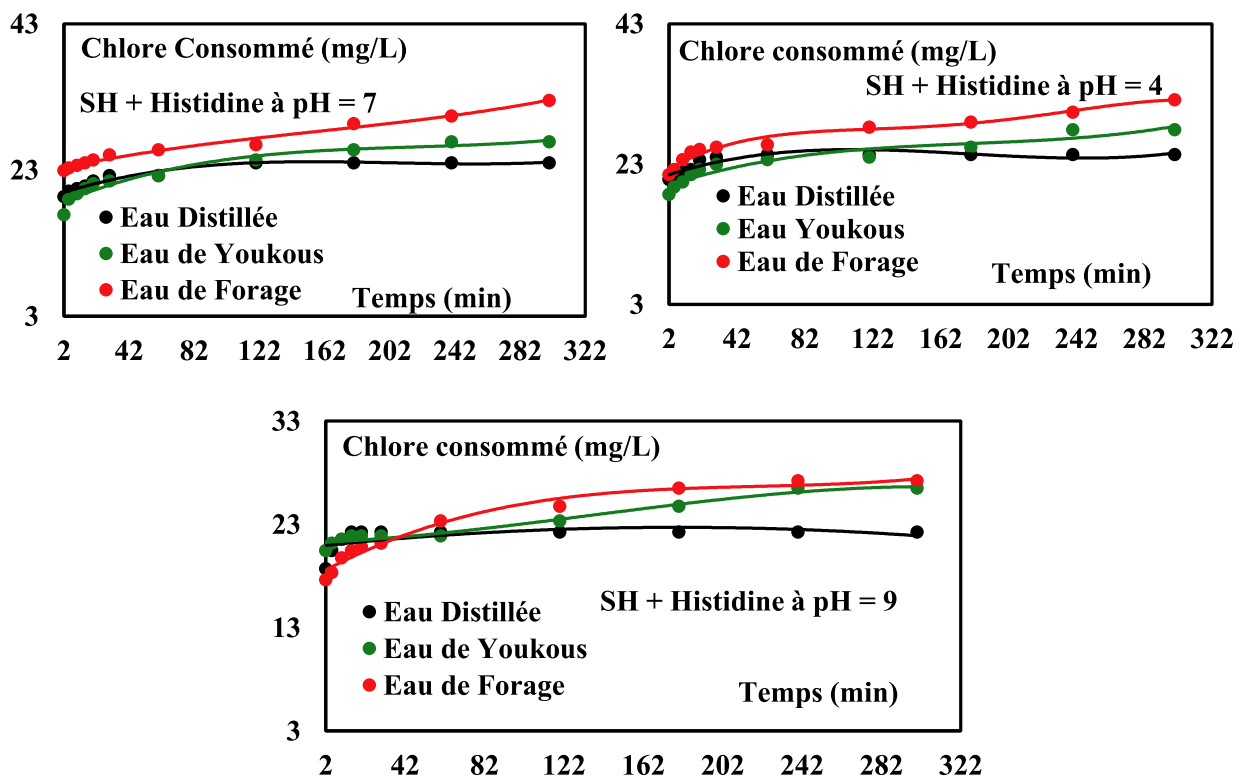
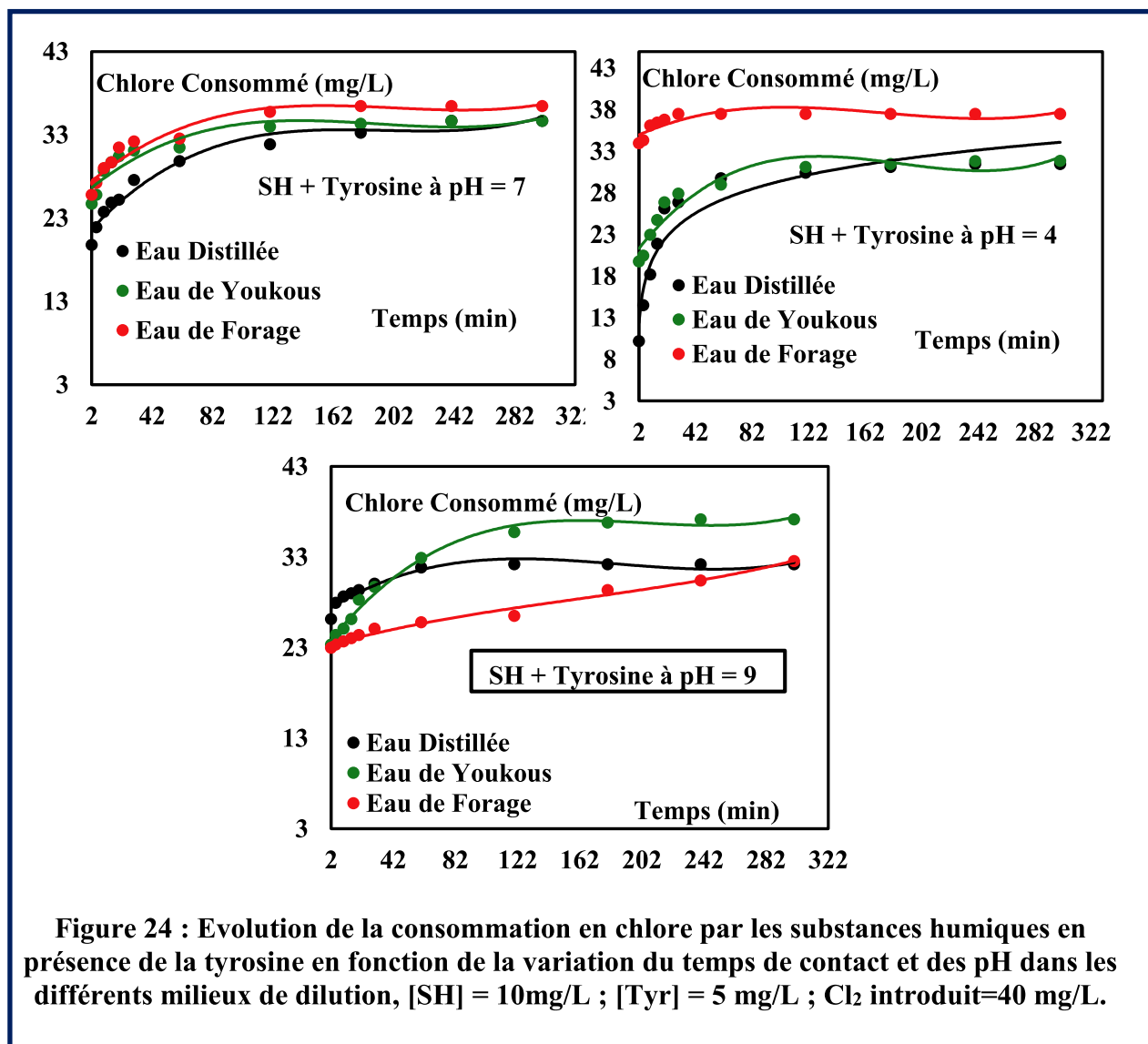


Figure 23: Evolution de la consommation en chlore par les substances humiques en présence de l'histidine en fonction de la variation du temps de contact et des pH dans les différents milieux de dilution, [SH] = 10mg/L; [His] = 5 mg/L ; Cl<sub>2</sub> introduit=40 mg/L.



Au regard des résultats qui sont rapportés sur les courbes des figures 21 à 24, nous pouvons noter comme tous les travaux qui ont été réalisés dans le domaine de la chloration et cités dans la bibliographie, deux phases de consommation distinctes :

Une phase de consommation rapide allant de 2 à 10 minutes de réaction et où la majorité du chlore introduit est consommé. Il y'a environ 10,20 % à 48,53 % du chlore introduit a été consommés par les substances humiques en présence des composés organiques azotés précités. Ce qui prouve la forte réactivité des substances humiques en présence de ces composés à savoir (Caféine, Histidine, Tyrosine et Cytosine).

Une deuxième phase de consommation beaucoup plus lente qui se prolonge jusqu'au 24 heures de réaction et au cours de laquelle, la vitesse de consommation en chlore devient faible. Il est annoté qu'après 5 heures du temps de réaction la consommation en chlore varie de 27,22% à



85,80% par rapport à la quantité du chlore introduit. Ceci peut être expliqué selon plusieurs auteurs et cités par Achour (2001), Guergazi (2006), Ghachem (2011), par le fait que l'introduction du chlore dans l'eau engendre plusieurs réactions chimiques se déroulant simultanément et la vitesse de chacune de ces réactions dépendent d'autres paramètres, tels que la concentration et la nature des espèces organiques et minérales présentes initialement au cours de la phase de consommation rapide.

Selon nos résultats (figures 21 à 24), nous avons enregistré qu'il y'a une concordance évidente de l'évolution de la consommation en chlore entre l'étape rapide et l'étape lente aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées (eau de Youkous et eau de forage) et aux différents pH que nous avons considérés (pH= 4, 7 et 9). Sauf pour les substances humiques en présence de la caféine en eau distillée et en présence la tyrosine en eau de Youkous, où on a enregistré un changement dans l'évolution de la consommation en chlore (figure 21 et 24).

D'une manière générale l'ordre de l'évolution de la consommation en chlore par les substances humiques en présence des composés organiques azotés est comme suit:

$$\text{Réactivité à pH} = 9 \geq \text{Réactivité à pH} = 4 \gg \text{Réactivité à pH} = 7$$

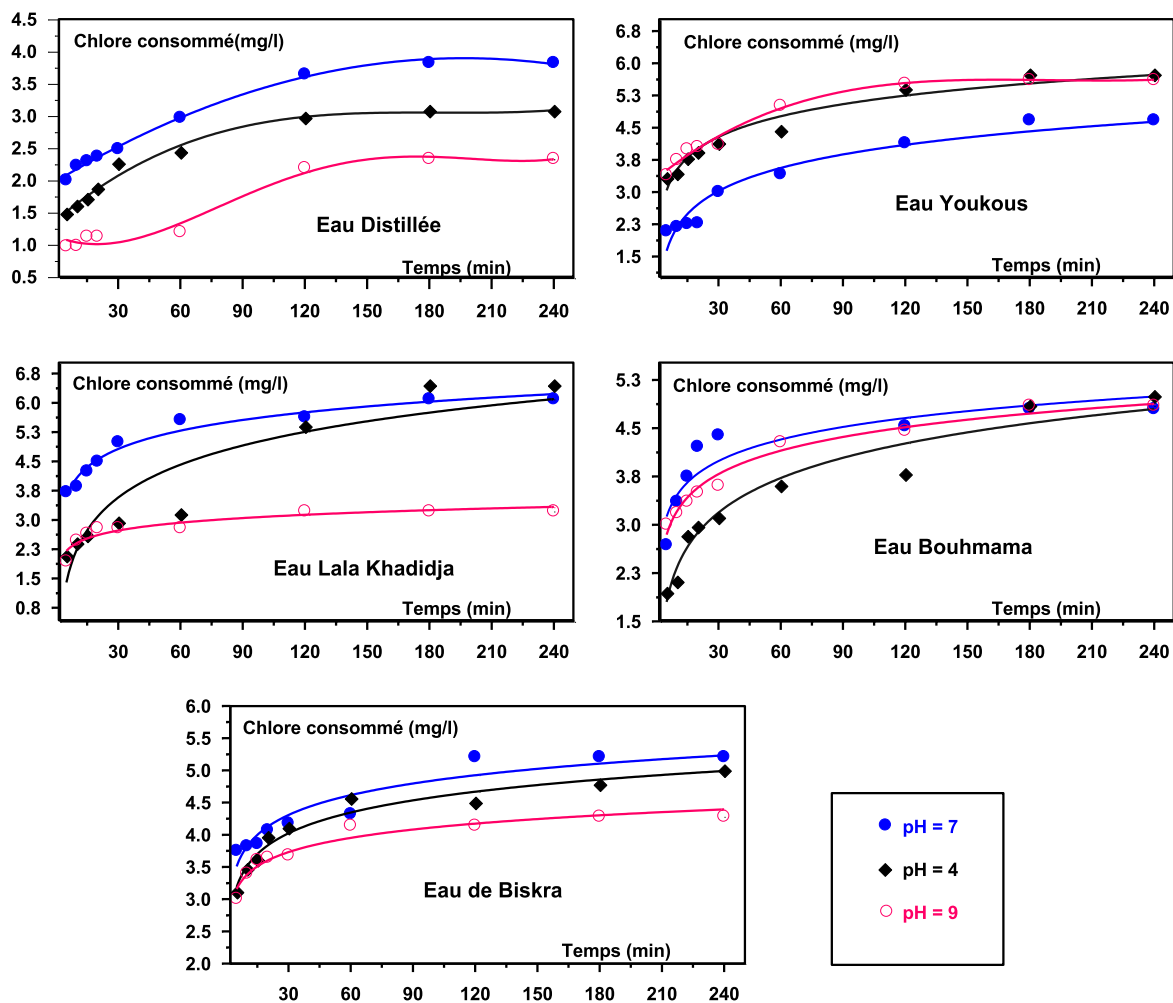
Suite à cet ordre, nos résultats pourraient être s'expliqués par le fait qu'en milieu basique, la réaction est favorisée à cause de la dissociation du groupe hydroxyle, ce qui va créer un site potentiellement nucléophile (-O) activant ainsi le cycle. Ce qui privilégie le pouvoir nucléophile des substances humiques et les composés organiques hétérocycliques en présences tels que la caféine, l'histidine et la cytosine, ainsi que la structure aromatique simple de la tyrosine.

Dans le même contexte, en milieu acide la réaction est plus avantageée, parce qu'à ce pH le chlore est sous forme d'acide hypochloreux et possède des propriétés oxydantes importantes.

À pH égal à 7, l'évolution de la consommation en chlore par les substances humiques en présence des composés organiques azotés précités est moins favorisée en comparaison avec le pH qui est égal à 4 et 9. Ceci pourrait être expliqué par la présence dans la structure des composés organiques testés des sites réagissant lentement (type cétone) et qui sont moins réactifs en comparaison avec ceux formés à pH égal à 4 et /ou à pH égal 9.

Parallèlement à l'incidence du pH sur les potentiels de consommation en chlore, une comparaison de nos résultats (figures 21 à 24) avec les travaux qui ont été réalisés par Guergazi (2006) sur l'influence de la variation du pH et du temps de contact sur les consommations en chlore des substances humiques seules dans des milieux de minéralisation variable (figure 25) ont été également effectués.

Ces travaux nous laissent suggérer que la réaction de la chloration des substances humiques en présence des composés organiques azotés réagit différemment que la chloration des substances humiques seules où les résultats ont montré (figure 29) qu'à pH égale à 7 la consommation en chlore des substances humiques est plus prépondérante en particulier dans l'eau distillée, et dans quelques types d'eaux minéralisées tels que l'eau de Lala khadidja et l'eau de Biskra.



**Figure 25: Influence de la variation du pH et du temps de contact sur les consommations en chlore des substances humiques dans différents milieux de dilution. [SH]= 5 mg/l, m = 2 (Guergazi, 2006).**

A ce stade de nos résultats, et conformément à Achour et Guergazi (2002), nous pouvons dire que, la complexité des effets du pH voire ceux de la matière organique (substances humiques, caféine, histidine, tyrosine et cytosine) et celle de la composition des milieux de dilution en particulier, les eaux minéralisées, ne permettent pas une complète interprétation des résultats que nous avons obtenus. Mais, l'ensemble de nos résultats pourrait être commenté selon divers auteurs (De laet et al, 1982 ; Alouini et Seux, 1987 ; Guergazi, 2006), par le fait que, le pH et la

nature du milieu réactionnel conditionnent les différentes formes de liaisons possibles du chlore, l'état du substrat (protoné, neutre ou chargé négativement) et la dissociation des groupements fonctionnels dans la structure des substances humiques en présence des composés organiques testés.

#### II.2.4. Effet de la variation de la présence séparément de la teneur initiale de la matière organique azotée sur les potentiels de consommation en chlore des substances humiques

Le but de cet essai est de donner une contribution à la connaissance de l'incidence de la variation de la présence séparément de la teneur initiale en caféine, en histidine, en tyrosine et en cytosine sur les potentiels de consommation en chlore vis-à-vis des substances humiques en eau distillée et en eaux minéralisées (eau de Youkous et eau de forage). Pour aboutir à notre objectif, nous avons considéré les conditions opératoires suivantes :

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

Il est important de signaler que ces essais sont réalisés à pH égal à 7 dans le cas de l'eau distillée (par utilisation de la solution tampon) et aux pH des milieux pour les eaux minéralisées.

Les résultats qui nous avons obtenu sont enregistrés sur les courbes des figures de 26 et 27

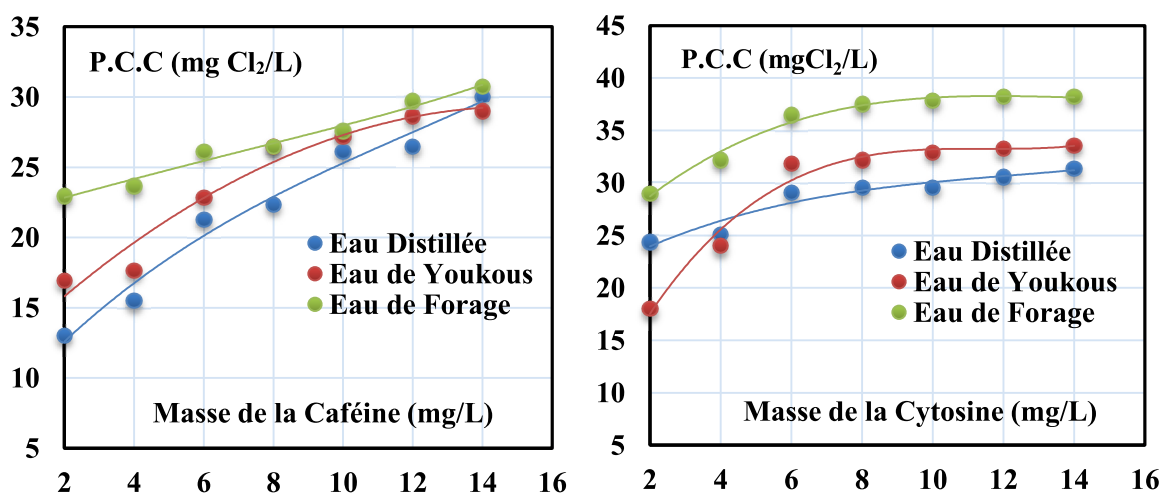
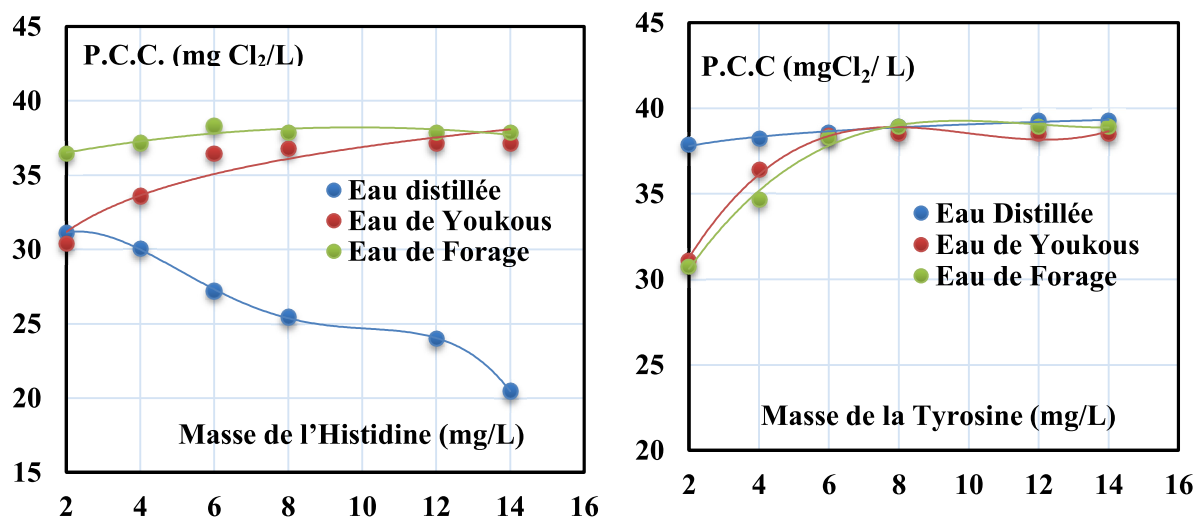


Figure 26: Evolution des potentiels de consommation en chlore (P.C.C) des substances humiques en fonction de la variation de la caféine et de la cytosine dans différents milieux de dilution. [SH] = 10 mg/L ; Cl<sub>2</sub> introduit=40 mg/L ; Temps = 24 heures



**Figure 27: Evolution des potentiels de consommation en chlore (P.C.C) des substances humiques en fonction de la variation de l'histidine et la tyrosine dans différents milieux de dilution. [SH] = 10 mg/L ; Cl<sub>2</sub> introduit=40 mg/L ; Temps = 24 heures**

A travers nos résultats qui sont présentés sur les courbes des figures 26 et 27 on observe que, les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques en présence séparément de la cytosine, l'histidine, la tyrosine et la caféine augmentent avec l'augmentation de la teneur initiale de ces composés organiques azoté, et/ou subisse une stabilité quasi égale aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées (eau de Youkous et l'eau de forage). À l'exception dans l'eau distillée en présence de l'histidine on a enregistré une diminution appréciable dans les potentiels de consommation en chlore des substances humiques.

De même, au vu de nos résultats, nous pouvons marquer aussi que, la réactivité du chlore se manifeste selon les ordres suivants :

➤ Substances humiques en présence séparément de la caféine et l'histidine, l'ordre de la réaction est comme suit :

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

➤ Substances humiques en présence de la cytosine, la réactivité du chlore se présente en deux phases, les ordres de la réaction sont comme suit:

Première phase, allant de 2 à 4 mg/L de cytosine ajouté l'ordre est comme suit:

$$P.C.C \text{ eau de Forage} > P.C.C \text{ eau Distillée} > P.C.C \text{ eau de Youkous}$$

Deuxième phase, allant de 6 à 14 mg/L de cytosine ajouté, l'ordre est comme suit:

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

➤ Substances humiques en présence de la tyrosine, la réactivité du chlore se présente en deux phases, les ordres de la réaction sont comme suit:

*Première phase*, allant de 2 à 6 mg/L de tyrosine ajouté l'ordre est comme suit:

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

*Deuxième phase*, allant de 8 à 14 mg/L de tyrosine ajouté, l'ordre est comme suit :

***P.C.C eau Distillée ≈ P.C.C eau Youkous ≈ P.C.C eau de Forage***

En se référant aux travaux de Guergazi (2006) et Masmoudi (2014), nous pouvons dire peut être que l'ensemble de nos résultats laissent suggérer que, la réaction de la chloration des substances humiques en présences des composés organiques azotés, que ce soit dans un milieu dépourvu d'éléments minéraux tel que l'eau distillée, ou bien dans un milieu contenant une variété plus au moins complexe de sels minéraux (eaux minéralisées) présente plusieurs phénomènes et mécanismes qui réagissent différemment. Ces derniers participent à la réaction de la chloration et contribuent à l'augmentation et /ou à la diminution de la réactivité du chlore. Cette réactivité est fonction de différents paramètres réactionnels comme le temps de contact, le taux de chloration et le pH du milieu ainsi que le complexe organique formé.

### **II.3. Conclusion**

Au cours de ce chapitre nous avons étudiés la réactivité du chlore sous forme d'eau de javel vis-à-vis des substances humiques en présence séparément de la cytosine, tyrosine, l'histidine et la caféine. Différentes étapes ont été également étudiées tels que: le potentiel de consommation en chlore, l'effet de la variation des doses de chlore introduit, l'incidence du pH sur la réactivité du chlore ainsi que, l'effet de la variation de la teneur initiale en composé organique ajouté. Selon les conditions opératoires que nous avons adopté, les résultats que nous avons obtenus ont permis de montrer que :

➤ Les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques en présence séparément des composés organiques azotés que nous avons testé sont très important aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Mais la forte réactivité a été obtenue par les substances humiques en présence de la tyrosine aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

➤ L'effet de la variation des doses de chlore introduit a enregistré deux zones: une zone où tout le chlore introduit est consommé suivie par une deuxième où on a enregistré une augmentation dans le chlore résiduel avec la variation des doses de chlore introduit. L'ensemble de courbes tracées ont montré l'absence totale du break-point au point de rupture.

➤ Avec la variation du pH (pH = 4, 7 et 9), les résultats que nous avons obtenu ont bien marqué que, les potentiels de consommation en chlore les plus importants sont obtenus à pH acide égal à 4 et à pH neutre de 7. Ce fait a été expliqué par la spéciation du chlore et notamment par la prépondérance d'acide hypochloreux pour les pH faiblement acides ou voisins de la neutralité. Dans cette concordance, le suivi de la consommation en chlore des substances humiques en présence de la caféine et de la cytosine en fonction de la variation du temps de contact et du pH a indiqué que cette consommation présente deux étapes. Une étape rapide de l'ordre de 10 minutes, suivie par une autre lente allant jusqu'à 5 heures du temps de réaction.

➤ Sous l'effet de la variation de la teneur initiale en composés organiques azotés testés, les résultats ont enregistré dans la majorité une augmentation et/ ou une analogie dans les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques.

Cependant, selon notre résultats, nous pourrions peut être dire que, les substances humiques, à structure plus complexe en présences des composés organiques azotés peuvent mener à la fois à la formation de structures plus réactives au chlore en fonction des sites présents. Ce qui conduit à la formation des composés organohalogénés tels que les trihalométhanes à toxicité chronique.

De ce fait, l'élimination au maximum de ces composés est plus au moins importante avant l'étape de la chloration et /ou la désinfection. Ce qui fait l'objectif du chapitre III de notre travail expérimental.

## **Chapitre III**

**Adsorption des substances humiques sur  
charbon actif en présence individuellement  
des acides aminés et des bases azotées. Effet  
sur le procédé de la chloration**

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

Au cours de ce chapitre, nous allons donner dans un premier temps un aperçu sur l'influence de la présence individuellement que ce soit de l'histidine, de la tyrosine, de la caféine et de la cytosine au cours de l'élimination des substances humiques par adsorption sur charbon actif. Pour aboutir à notre objectif, nous avons testé l'eau distillée et deux eaux minéralisées à savoir l'eau de Youkous faiblement minéralisée et celle de forage de Sidi Okba fortement minéralisée.

Dans ce chapitre, différents paramètres vont être également étudiés, en vue d'évaluer les rendements d'élimination des substances humiques en présences individuellement des bases azotées et des acides aminés précités tels que :

- La cinétique d'adsorption des substances humiques.
- L'effet de la variation de la masse de l'adsorbant.
- Effet de la variation de la masse des acides aminés et les bases azotées.
- Effet de la variation de la teneur initiale en substances humiques en présences de séparément de l'histidine, la tyrosine, la caféine et la cytosine.

Dans un second temps, un couplage adsorption / chloration dans le but est d'enregistrer l'incidence d'une étape préalable d'adsorption sur charbon actif sur les potentiels de consommation en chlore. Pour cela, nous allons étudier l'effet de la variation de :

- la masse du charbon actif en poudre et celui en grains;
- la masse de l'histidine la tyrosine, la caféine et la cytosine;
- la teneur initial en substances humiques.

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

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

#### **III.2.1. Cinétique d'adsorption des substances humiques en présence séparément des composés organiques azotés**

L'étude de l'effet du temps d'agitation a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (SH) en présence individuellement de deux acides aminés (histidine, tyrosine) et de deux bases azotées (caféine, cytosine). Depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre dynamique.



Au vu des résultats obtenus et présentés sur les figures de (28 à 35) et récapitulés dans les tableaux (15 et 16), il semble d'une manière générale, qu'à partir de la mise en contact d'une suspension du charbon actif en poudre ou en grain avec des substances humiques en présence séparément de l'histidine, la tyrosine, la caféine et la cytosine résulte une interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat. À mesure que, le temps d'agitation des solutions testées augmente, la quantité du soluté adsorbée (SH + base azotée ou acide aminé) augmente jusqu'au temps d'équilibre correspondant au maximum. Indiquant l'efficacité de l'adsorption quel que soit le milieu de dilution que nous avons testé.

Au-delà de ce laps de temps, nous pouvons néanmoins observer une stabilisation des rendements, ou une remonté des teneurs en substances humiques en solution, caractéristique d'une désorption de l'adsorbat par l'adsorbant.

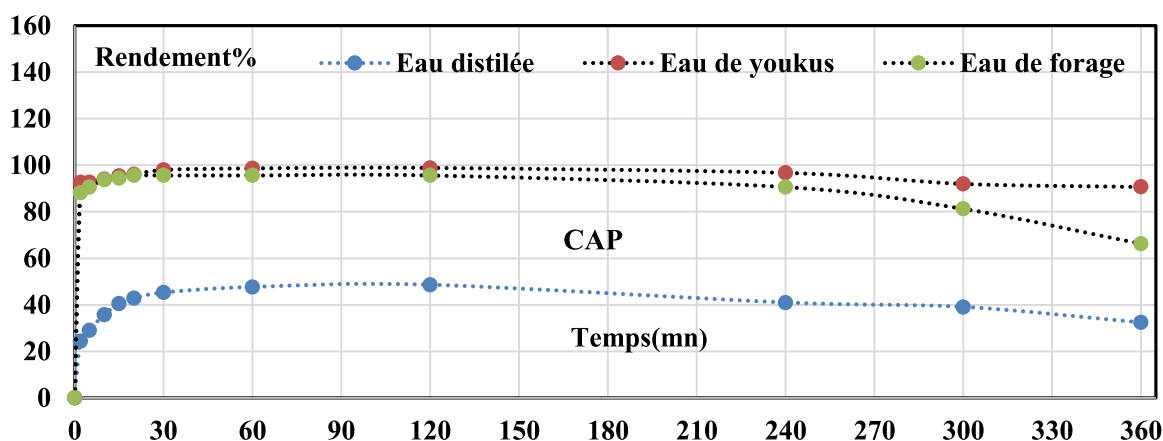


Figure 28: Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de l'histidine sur charbon en poudre (CAP) [SH] = 10 mg/L; [His] = 5 mg/L; [CAP] =1g

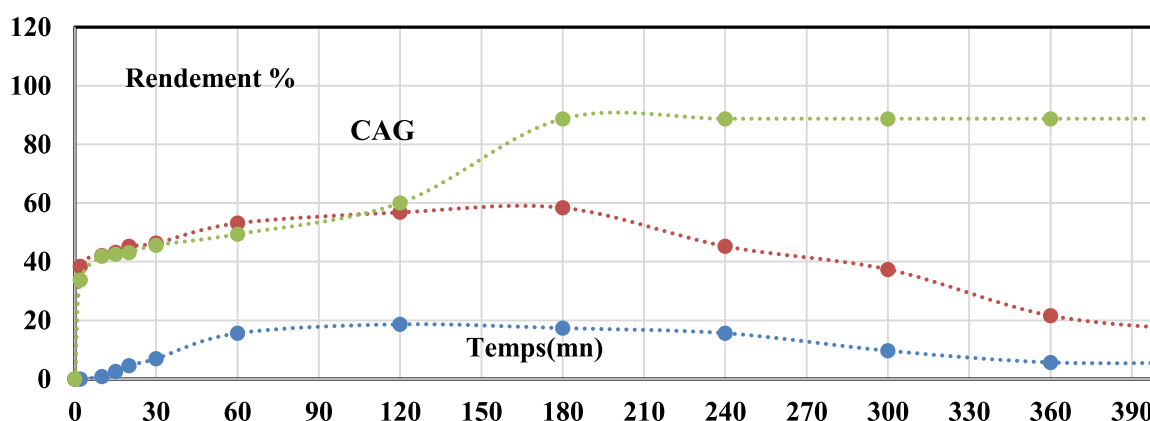


Figure 29: Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de l'histidine sur charbon actif en grain (CAG) [SH] = 10 mg/L ; [His] = 5 mg/L ; [CAG] =1g

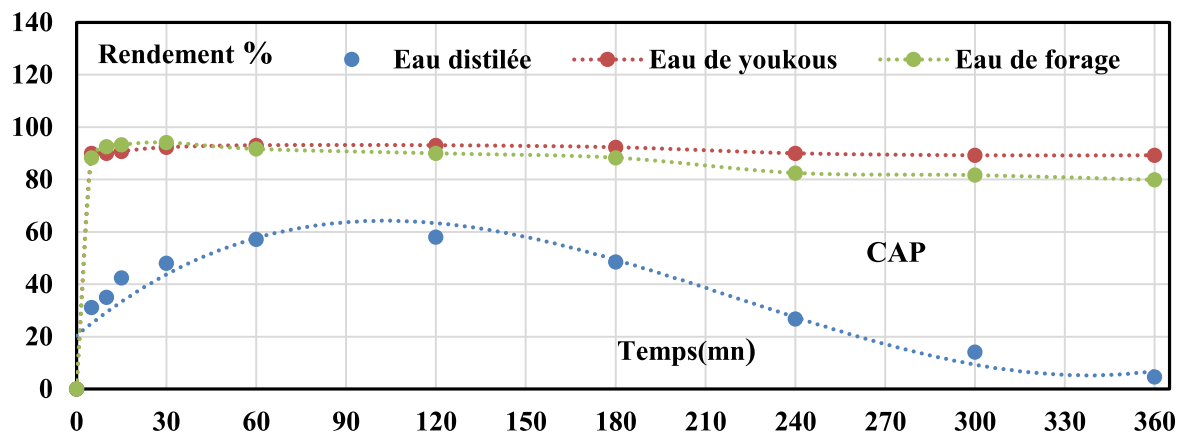


Figure 30: Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de La tyrosine sur charbon actif en poudre (CAP) [SH] = 10 mg/L; [Tyr] = 5 mg/L; [CAP] =1g

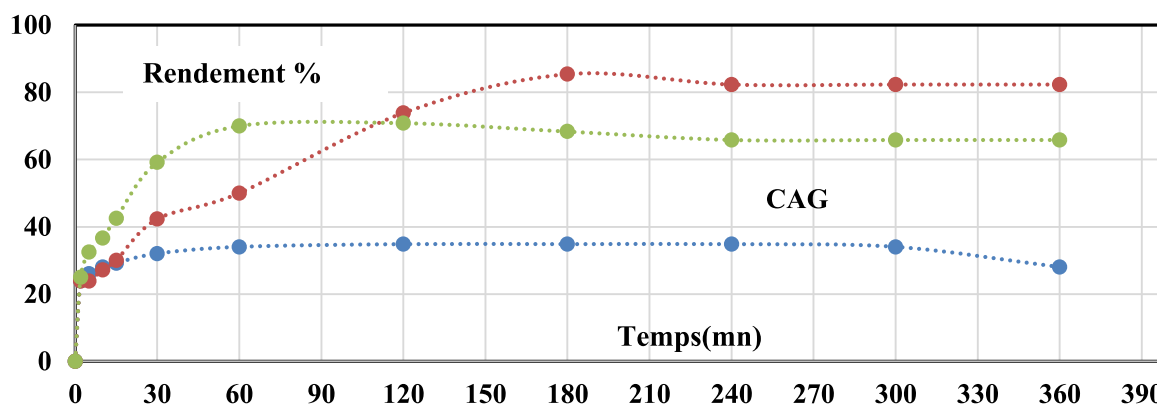


Figure 31: Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la tyrosine sur charbon actif en grain (CAG) [SH] = 10 mg/L; [Tyr] = 5 mg/L; [CAG] =1g

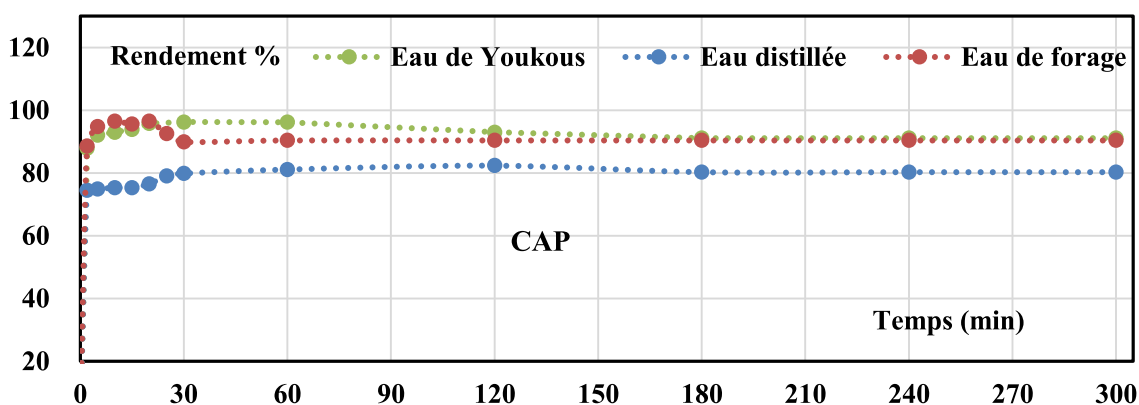


Figure 32: Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la caféine sur charbon actif en poudre (CAP) [SH] = 10 mg/L; [Caf] = 5 mg/L; [CAP] =1g

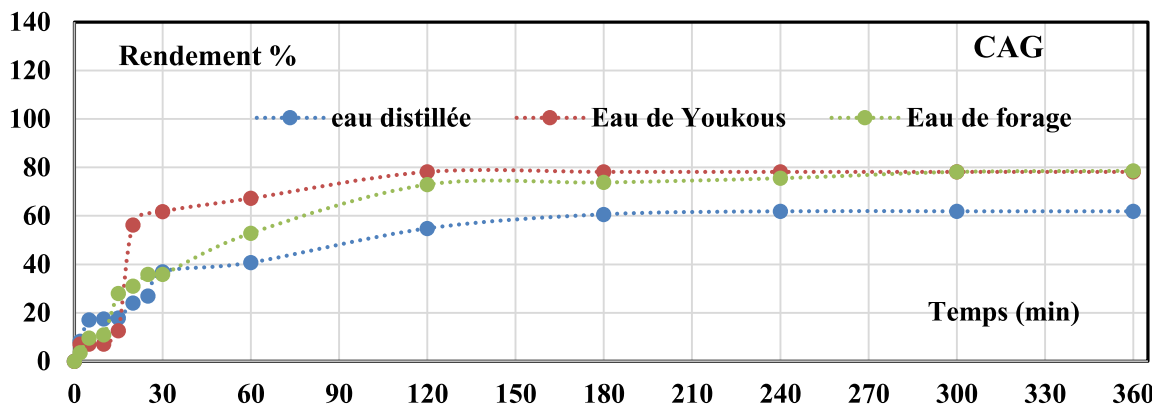


Figure 33: Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la caféine sur charbon actif en grains (CAG) [SH] = 10 mg/L; [Caféine] = 5 mg/L; [CAG] = 1g

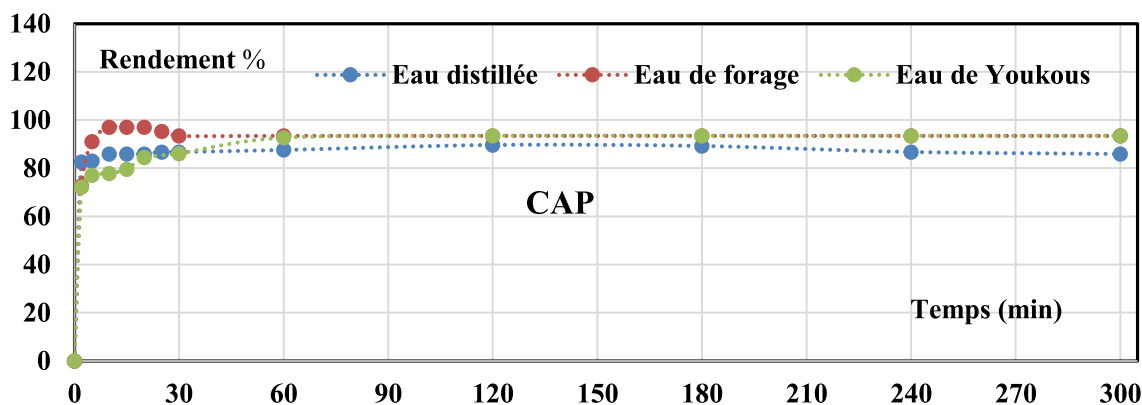


Figure 34: Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la cytosine sur charbon actif en poudre (CAP) [SH] = 10 mg/L; [Cyt] = 5 mg/L; [CAP] = 1g

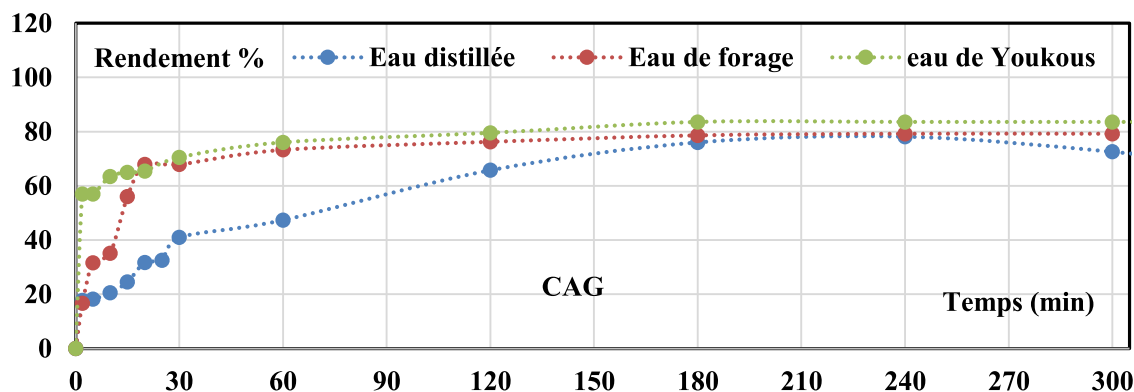


Figure 35: Cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence de la cytosine sur charbon actif en grains (CAG) [SH] = 10 mg/L; [Cyt] = 5 mg/L; [CAG] = 1g

**Tableau 15: Rendements maxima d'élimination de substance humique en présences séparément des acides aminés dans différents milieux de dilution et temps d'équilibre [SH] = 10mg/L; [Tyr] = [His] = 5 mg/L; [CAP] = [CAG] = 1000 mg/L; pH = 7± 0,1.**

Milieu de dilution	Paramètres de la réaction	Charbon actif en poudre		Charbon actif en grains	
		SH+Tyr	SH+His	SH+Tyr	SH+His
Eau distillée	Rendement %	58,043	48,57	34,80	18,69
	Temps d'équilibre (mn)	120	120	120	120
Eau de forage	Rendement %	95,0	95,62	70,83	88,75
	Temps d'équilibre (mn)	20	30	120	180
Eau de Youkous	Rendement %	93,076	98,86	85,38	58,42
	Temps d'équilibre (mn)	120	120	180	180

**Tableau 16: Rendements maxima d'élimination de substance humique en présences séparément des bases azotées dans différents milieux de dilution et temps d'équilibre [SH] = 10mg/L; [Cyt] = [Caf] = 5 mg/L; [CAP] = [CAG] = 1000 mg/L; pH = 7± 0,1.**

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

L'analyse des résultats obtenus montre également que les taux de fixation des substances humiques en présence des composés organiques azotés sont très importants aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Sauf dans le cas de la présence séparément de l'histidine et de la tyrosine en eau distillée et sur charbon actif en grain.

En effet, en présence individuellement de la caféine et la cytosine, les rendements en eau distillée atteignent des valeurs maximales variant de 61,83 à 89,63% avec un temps d'équilibre égal à 120 minutes. De 18,69 à 58,04% au bout de deux (02) heures de temps de contact lorsque les co-adsorbats des substances humiques sont des acides aminées (histidine ou tyrosine). Alors qu'en eaux minéralisées le pourcentage maximal d'abattement des

substances humiques varie de 73,68 à 97,02 % avec un temps d'équilibre oscille entre 10 minutes et 4 heures et de 58,42 à 98,86% avec un temps d'équilibre oscille entre 20 minutes et 3 heures respectivement en présence des basses azotées et des acides aminés testés.

Comparativement à l'eau distillée nous remarquons qu'en eaux minéralisées la capacité de rétention des substances humiques en présence individuellement des bases azotées ou des acides aminés est appréciable. Nous avons également observé aussi que, les meilleures capacités d'adsorption sont obtenues avec le charbon actif en poudre. Ceci pourrait être expliqué par la plus grande surface spécifique du charbon actif en poudre (658 m<sup>2</sup>/g) qui lui confère également un volume poreux largement plus important que le charbon actif en grain (550 m<sup>2</sup>/g). Tandis que le plus court temps d'équilibre (10minutes) est marqué dans le cas de l'eau de forage en utilisant le charbon actif en poudre et en présence des substances humiques avec la cytosine.

Il est important de signaler, que les bons rendements sont obtenus avec l'eau de forage fortement minéralisée et en particulier sur charbon actif en poudre. L'ordre de la capacité de rétention de la substance humique en présence séparément de la tyrosine, cytosine, caféine et histidine est comme suit:

**R% Eau de forage >R% Eau de Youkous >R% Eau distillée**

En se référant à la littérature, plusieurs études ont montré que l'augmentation de la force ionique peut causer une augmentation ou une diminution de l'adsorption des composés organiques (Bohmer et al, 1994 et Porschmann et al, 1997). De même, Fontaine et al, (1991) ont souligné que l'adsorption peut également être sensible aux variations de la minéralisation. La différence des résultats obtenus en eaux minéralisées, pourrait être attribuée d'une part, à l'origine et à la nature physico-chimique de ces molécules organiques (taille, polarité) (Yahiaoui et Guergazi, 2010 et Amimeur et Guergazi, 2012), à la structure de l'adsorbant employé, et à la présence des composés minéraux en présence tels que le calcium ou le magnésium, qui peuvent se complexer aux substances humiques et améliorent ainsi l'élimination des substances humiques sur charbon actif en poudre ou en grain. D'autre part, aux ions négatifs tels que, les chlorures et les sulfates peuvent entrer en compétition avec les substances humiques tout en augmentant la charge négative à la surface, ce qui provoque une inhibition dans l'efficacité d'adsorption. Nos résultats sont également confirmés par les travaux d'Ayele et al, (1990), Yahiaoui (2010), Guergazi et al, (2013) et Masmoudi (2014) qui

ont montré que l'origine et la nature de la matière humique, la granulométrie et la distribution des pores du charbon actif, ainsi que les caractéristiques physico-chimiques du milieu affectent d'une manière significative les rendements d'élimination des substances humiques. De même, les travaux publiés par Blacke et al. (2002), ont mis en évidence que l'adsorption des composés organiques tels que les substances humiques dépendrait non seulement de leur affinité vis-à-vis de l'adsorbant, mais également des interactions avec le solvant lui-même.

Pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption des substances humiques en présence individuellement de la tyrosine, de l'histidine, de la caféine et de la cytosine. Des travaux complémentaires ont été également réalisés sur l'adsorption des substances humiques exemptes de tous trace des composés organiques azotés précités sur charbon actif en poudre et en grain, en eau distillée et en eaux minéralisées. Les résultats de l'adsorption des substances humiques seules avec les temps d'équilibre sont regroupés dans le tableau 17.

**Tableau 17 : Rendements maxima d'élimination de substance humique seules en distillée et en eaux minéralisées et temps d'équilibre [SH] = 10mg/L ; [CAP] =[CAG] = 1000 mg/L ; pH = 7± 0,1.**

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

Au regard de l'ensemble de nos résultats (tableaux 25, 26 et 27), nous pouvons dire que :

***A) En eau distillée :***

A travers ces résultats, nous pourrions dire, qu'en présences de la tyrosine, l'histidine et la caféine, l'adsorption des substances humiques est perturbée.

Nous avons également constaté une diminution de la capacité d'adsorption de 5,23 à 39,03% sur charbon actif en poudre et de 10,12 à 53,26% sur charbon actif en grains. Par contre, en présence de la cytosine on a marqué une légère augmentation qui varie entre 6,33 à 7,97% respectivement pour le charbon actif en grain qu'en poudre.

En ce qui concerne cette diminution, elle pourrait être provenir de la diminution de la tension superficielle de la suspension, ce qui provoquerait une meilleure solvatation des substances humiques. On contrepartie, la présence de la tyrosine, de l'histidine, de la caféine ainsi que, la

cytosine accélère le mécanisme d'adsorption, le temps d'équilibre subit une diminution de l'ordre de 60 minutes en comparaison avec l'adsorption des substances humiques seules.

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

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

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

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

### ***B) En eaux minéralisées :***

Parallèlement à l'eau distillée, l'effet inhibiteur sur les rendements d'élimination des substances humiques en présence de l'histidine, de la caféine, de la cytosine et de la tyrosine en eaux minéralisées n'apparut pas. Il y'a toujours une très bonne élimination des substances humiques en présence respectivement des composés organiques azotés précités, aussi bien sur charbon actif en poudre que celui en grains. Cette capacité est accompagnée par un temps d'équilibre assez long qui dépasse les 60 minutes. À l'exception pour le charbon actif en poudre en eau de forage, et en eau de Youkous en présence de la caféine, nous avons

enregistré un temps d'équilibre quasiment égal au temps d'équilibre obtenu au cours de l'adsorption des substances humiques seules.

A ce moment, nous pourrions dire selon nos résultats (tableaux 15, 16 et 17) que :

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

Cependant, il est important de signaler que l'ensemble de nos résultats rejoint les résultats qui ont été obtenus par Yahiaoui (2010) et Amimeur (2012) et cités par Masmoudi (2014), au cours de l'adsorption des eaux de surface par différents adsorbants, ou ils ont indiqué que l'origine et la nature de la matière humique, la granulométrie et la distribution des pores des adsorbants ainsi que les caractéristiques physico-chimiques du milieu affectent d'une manière significative les rendements d'élimination des substances humiques. De même, Blacke et al (2002), ont montré que l'adsorption des composés organiques telles que les substances humiques dépendrait non seulement de leur affinité vis-à-vis de l'adsorbant, mais également des interactions avec le solvant lui-même.

En fin, les différents résultats obtenus et tracés sous forme de courbes  $R\% = f(t)$ , figures (28 à 35), représentant les cinétiques d'adsorption des substances humiques en présence séparément de la matière organique azotée testée sur charbon actif en poudre et celui en grain, permettent de mettre en évidence deux zones distinctes aussi bien pour l'eau distillée qu'en eaux minéralisées.

Rappelant que, parmi les modèles de cinétique d'adsorption, il y a les modèles basés sur:

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

Nous présenterons ces modèles de cinétique.



### III.2.2. Modèles basés sur la composition du milieu

#### III.2.2.1. Modèle du cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption des substances humiques en présence séparément des composés organiques azotés

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

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

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

Avec :

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

$q_e$ : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), Avec  $q_e = C_0 - C_e$

$q_t$ : La capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g). Avec  $q_t = C_0 - C$

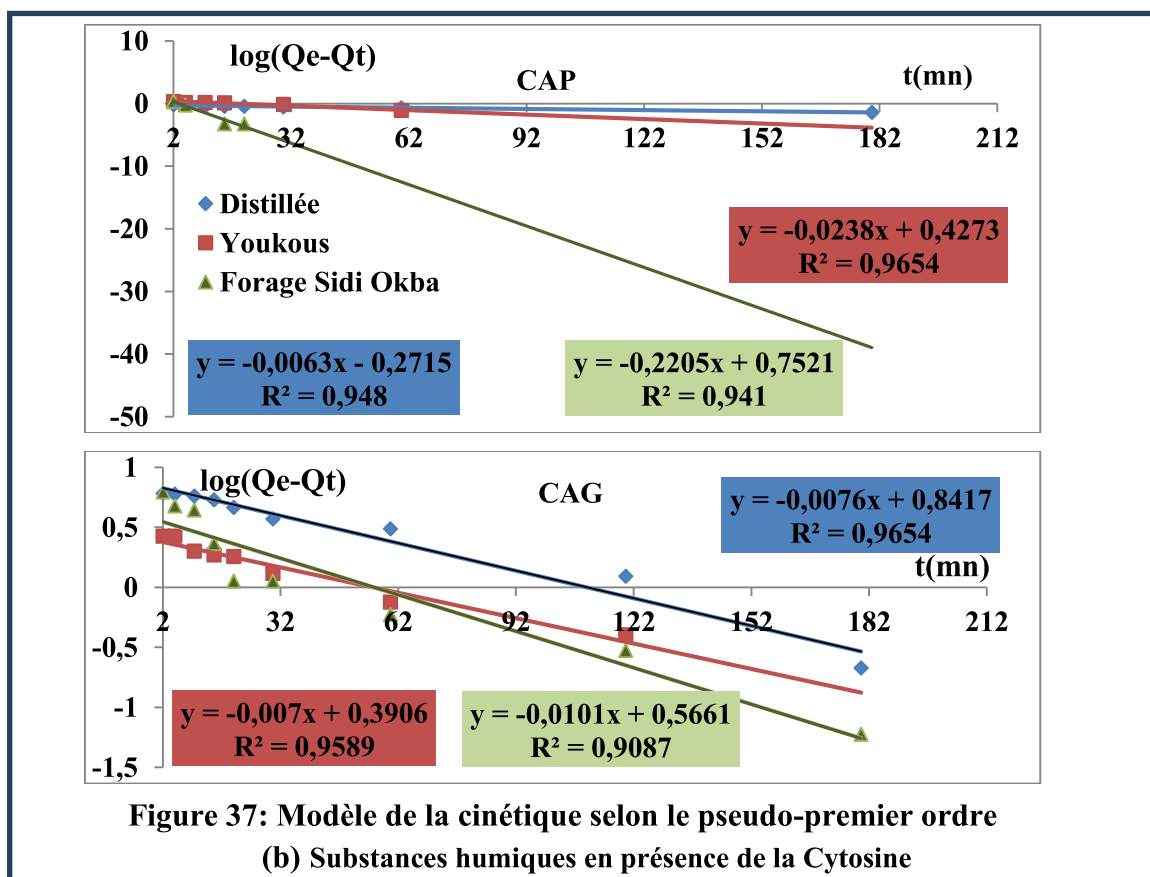
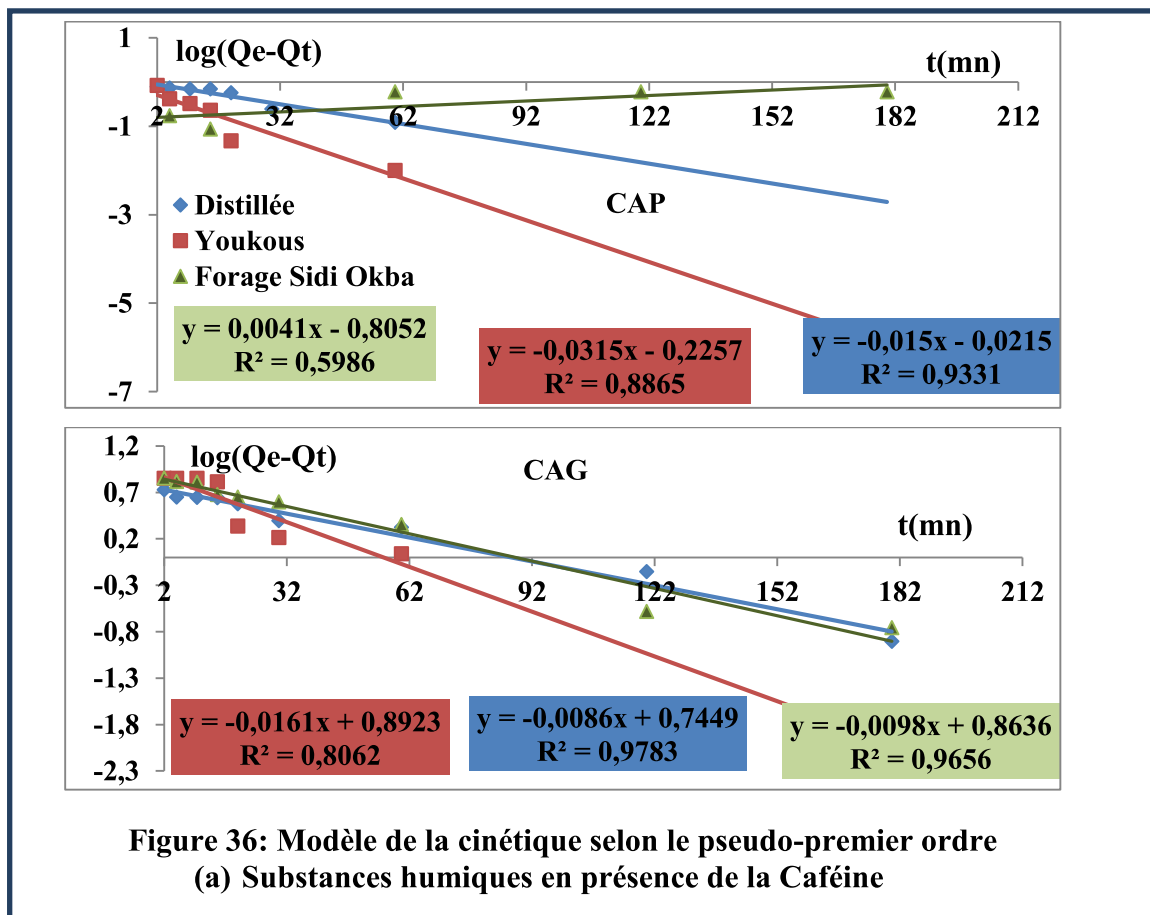
$C_0$ : Concentration initiale (mg/L).

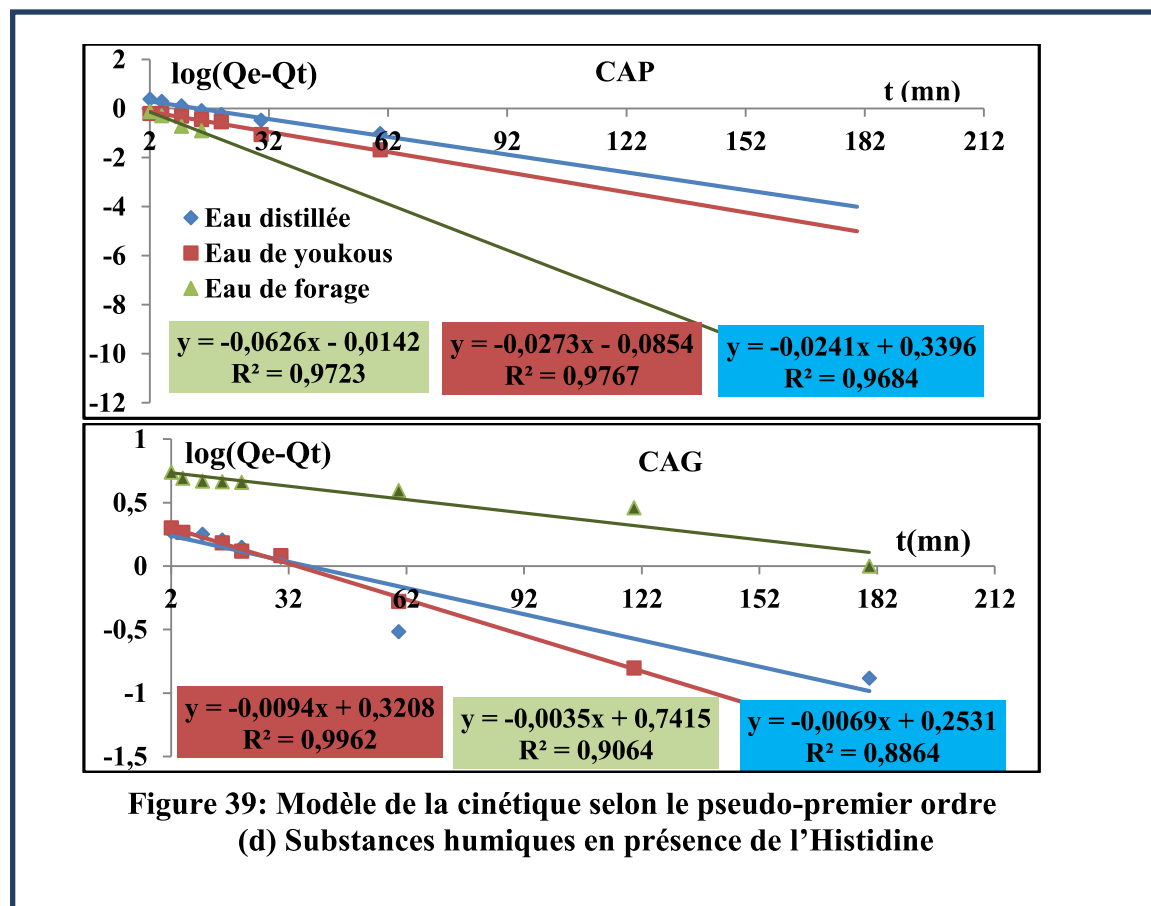
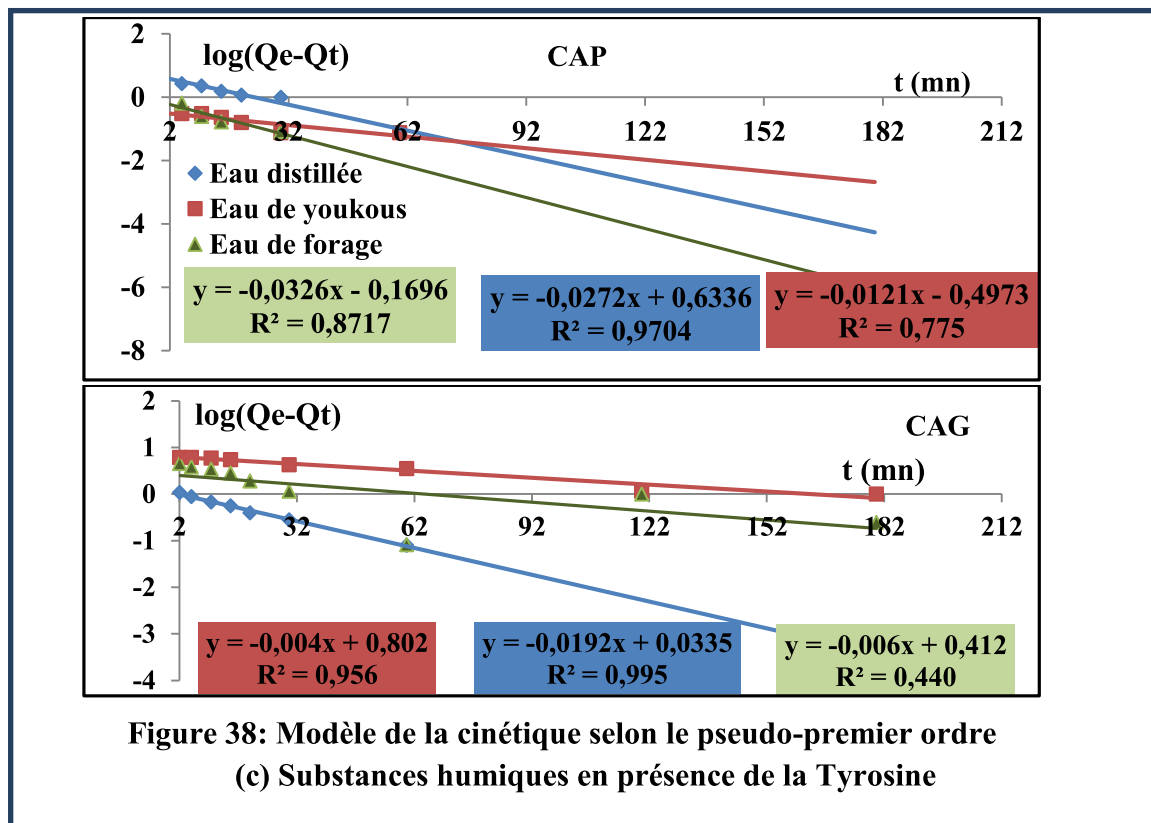
$C_e$ : Concentration à l'équilibre (mg/L).

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

$t$ : Temps (min).

Les figures 36 à 39 présentent les résultats que nous avons obtenus.





À travers nos résultats (courbes des figures 36 à 39), les constantes de la cinétique selon le pseudo premier ordre du modèle de Lagergren sont regroupées dans le tableau 18.

**Tableau 18: Les constantes de la cinétique selon le premier ordre**

Paramètres	Q <sub>eexp</sub> (mg/g)	Q <sub>e cal</sub> (mg/g)	K1 (min <sup>-1</sup> )	R%	Q <sub>eexp</sub> (mg/g)	Q <sub>e cal</sub> (mg/g)	K1 (min <sup>-1</sup> )	R%
<b>Adsorbants</b>	<b>CAP</b>				<b>CAG</b>			
	<b>Substance Humique + Caféine</b>							
<b>Eau distillée</b>	8,237	0,95	0,0345	93,3	6,183	5,56	0,020	97,83
<b>Eau de Youkous</b>	9,627	0,592	0,0725	88,6	7,814	7,80	0,037	80,62
<b>Eau de Forage</b>	9,651	0,566	0,0094	59,7	7,555	7,30	0,023	96,56
	<b>Substance Humique + Cytosine</b>							
<b>Eau distillée</b>	8,698	0,534	0,0145	94,8	7,813	6,945	0,017	96,54
<b>Eau de Youkous</b>	9,344	2,675	0,055	96,54	8,352	2,458	0,016	95,89
<b>Eau de Forage</b>	9,703	5,65	0,508	94,1	7,917	3,682	0,023	90,85
	<b>Substance Humique + Tyrosine</b>							
<b>Eau distillée</b>	5,80	4,30	0,0626	97,04	3,48	1,080	0,042	99,50
<b>Eau de Youkous</b>	9,307	0,32	0,028	77,50	8,538	6,34	0,0092	95,50
<b>Eau de Forage</b>	9,50	0,677	0,0750	87,17	7,083	2,582	0,0138	44,0
	<b>Substance Humique + Histidine</b>							
<b>Eau distillée</b>	4,875	2,185	0,055	96,84	1,87	1,79	0,0160	88,64
<b>Eau de Youkous</b>	9,887	0,8215	0,063	97,67	5,852	2,093	0,0207	99,60
<b>Eau de Forage</b>	9,56	0,968	0,144	97,23	8,88	5,51	0,0080	90,64

Selon les résultats que nous avons présentés dans le tableau 18, nous constatons d'abord que dans la majorité des résultats obtenus, les coefficients de corrélation dépassent 75,50 %. Sauf dans le cas de l'adsorption des substances humiques dans l'eau de forage en présence de la caféine sur charbon actif en poudre et en présence de la tyrosine sur charbon actif en grains où on a enregistré des coefficients de corrélation respectivement 59,70% et 44,0% inférieures à 75,50%. Bien que, ces bons coefficients de corrélation, les données expérimentales et les données obtenus par le modèle sont très divergentes. C'est-à-dire que, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée. Les constantes de vitesse ont aussi des valeurs très faibles, pour toutes les solutions synthétiques de substances

humiques en présence individuellement de composés organiques azotés. Donc, nous pouvons dire que la cinétique ne répond pas au modèle de Largegren (cinétique pseudo premier ordre).

Il est important de signaler que, le modèle de Largegren (cinétique pseudo premier ordre) s'applique bien pour les substances humiques en présence de la caféine dans l'eau de Youkous et dans l'eau de Forage sur charbon actif en grains.

### **III.2.2.2. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre d'adsorption des substances en présence séparément des composés organiques azotés**

Rappelant que, l'équation du pseudo-deuxième ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-deuxième ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés, sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. La relation suivante décrit le modèle pseudo-second ordre.

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

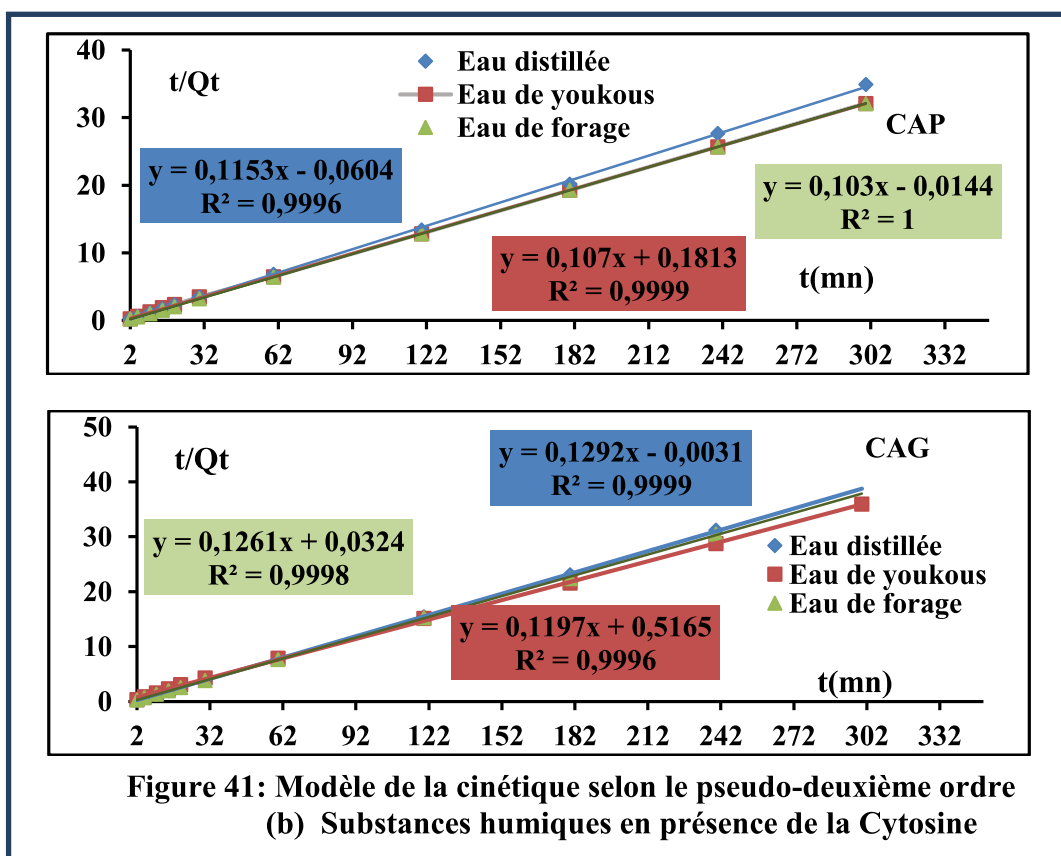
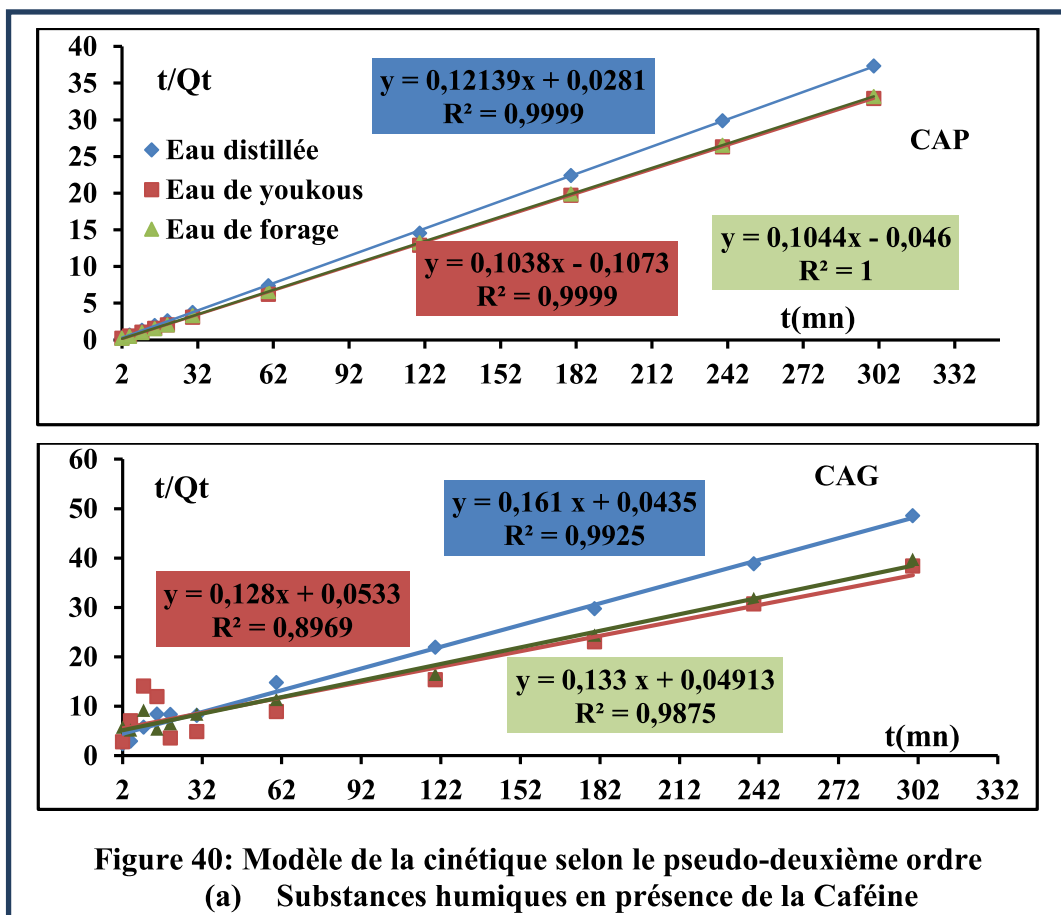
$K_2$ : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-deuxième ordre (g.mg-1.min-1).

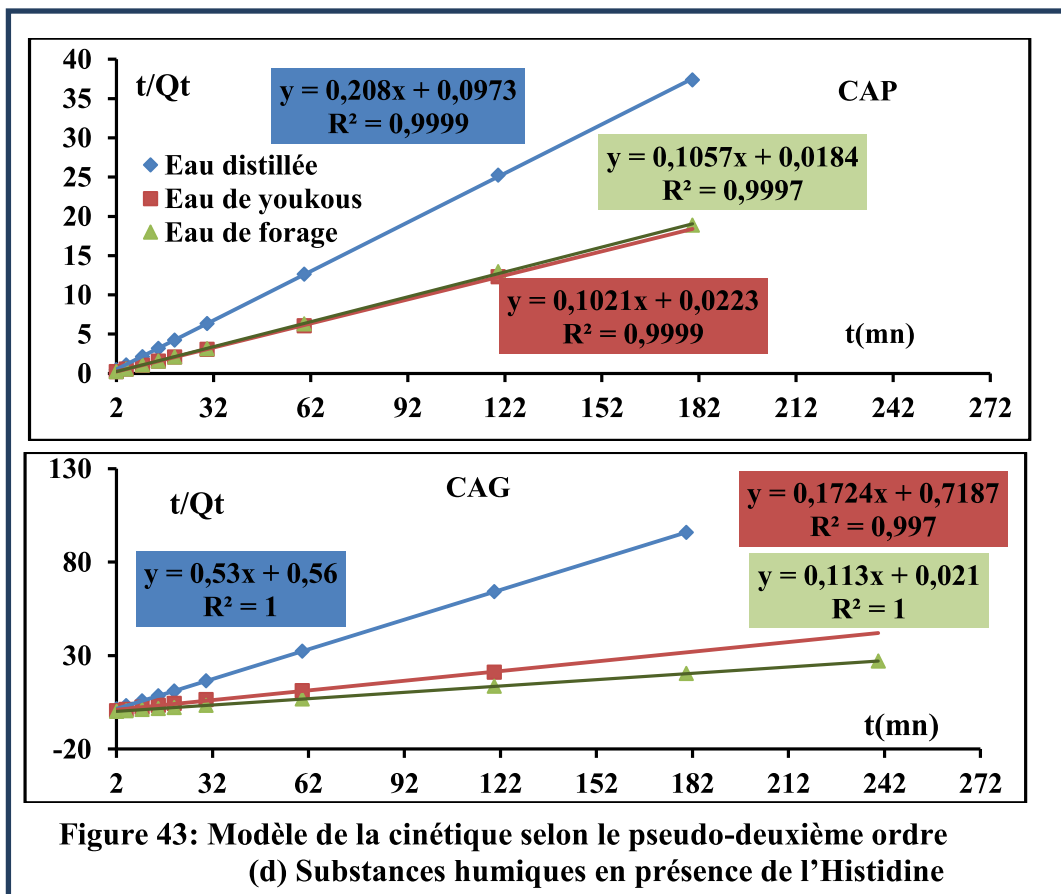
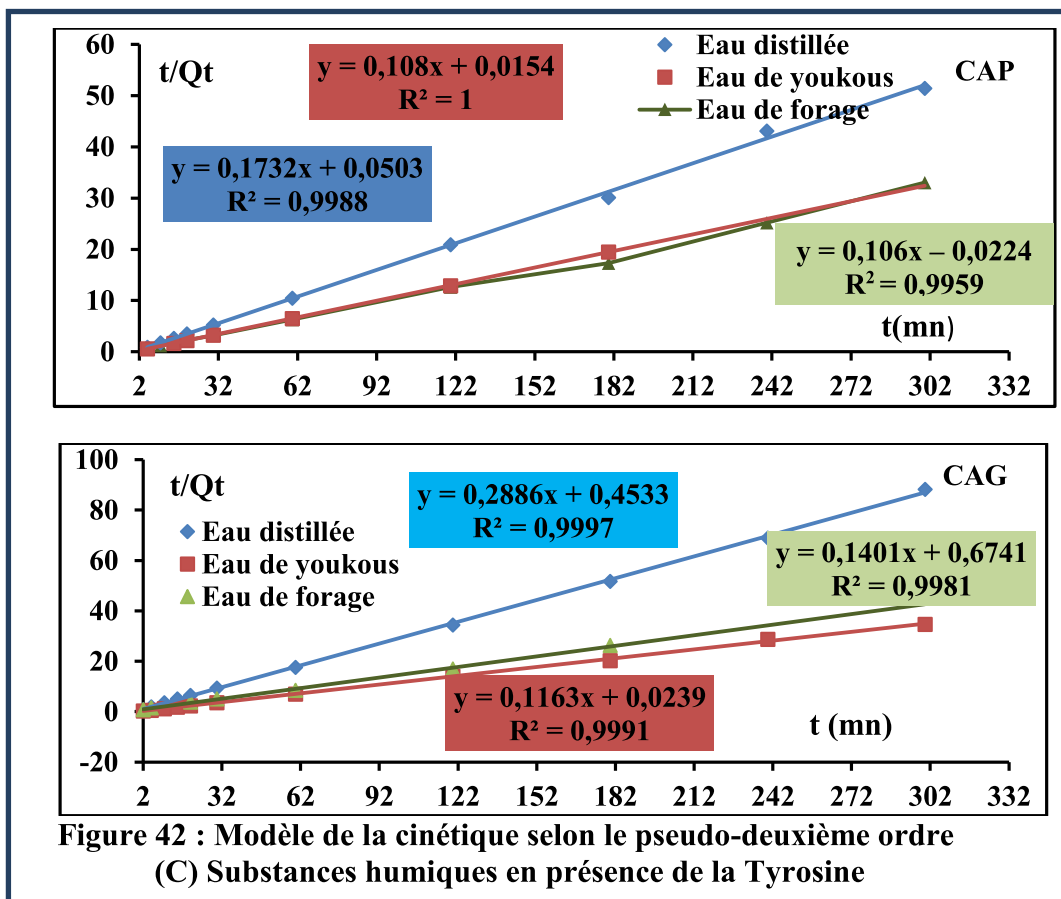
$q_e$ : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

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

$t$ : Temps (min).

Les figures 40 à 43 présentent les résultats que nous avons obtenu.





**Tableau 19: Les constantes de la cinétique selon le pseudo deuxième ordre**

Paramètres	Qe exp (mg/g)	Qe cal (mg/g)	K1 (min <sup>-1</sup> )	R%	Qe exp (mg/g)	Qe cal (mg/g)	K1 (min <sup>-1</sup> )	R%
<b>Adsorbants</b>	<b>CAP</b>				<b>CAG</b>			
	<b>Substance Humique + Caféine</b>							
<b>Eau distillée</b>	8,237	8,238	0,524	99,99	6,183	6,28	0,71	99,80
<b>Eau de Youkous</b>	9,627	9,634	0,10	99,99	7,814	7,81	0,35	99,60
<b>Eau de Forage</b>	9,651	9,61	0,32	99,99	7,555	7,57	0,87	99,99
	<b>Substance Humique + Cytosine</b>							
<b>Eau distillée</b>	8,693	8,695	0,22	0,999	7,813	7,75	0,55	99,90
<b>Eau de Youkous</b>	9,344	9,346	0,063	0,999	8,352	8,354	0,0277	99,99
<b>Eau de Forage</b>	9,703	9,708	0,103	1,00	7,917	7,936	0,50	99,90
	<b>Substance Humique + Tyrosine</b>							
<b>Eau distillée</b>	5,80	5,780	0,60	99,80	3,48	3,472	0,183	99,90
<b>Eau de Youkous</b>	9,307	9,260	0,77	1	8,538	8,62	0,58	99,90
<b>Eau de Forage</b>	9,50	9,433	0,51	99,90	7,083	7,140	0,033	99,80
	<b>Substance Humique + Histidine</b>							
<b>Eau distillée</b>	4,875	4,80	0,45	99,90	1,87	1,886	0,50	1
<b>Eau de Youkous</b>	9,887	9,804	0,47	99,90	5,852	5,88N	0,15	99,70
<b>Eau de Forage</b>	9,560	9,523	0,61	99,90	8,88	8,849	0,61	1

### III.2.2.3. Modèle basé sur la diffusion moléculaire

L'évolution de la capacité d'adsorption (rendement) des substances humiques en présence séparément de la matière organique azotée testée sur charbon actif en poudre et celui en grain permettent de mettre en évidence deux zones distinctes aussi bien pour l'eau distillée qu'en eaux minéralisées :

➤ la première étape de la courbe révèle une adsorption rapide jusqu'à environ 60 minutes en utilisant le charbon actif en grains quel que soit l'eau testée et le composé organique ajouté comme co-adsorbat à la substance humique, seulement après 5 à 30 minutes en utilisant le charbon actif en poudre. Ceci correspondrait à la fixation des substances humiques sur la surface du charbon, c'est l'étape de transfert de la masse externe. Cette augmentation serait en relation avec la diminution de la solubilité des substances humiques en milieu.



➤ une deuxième étape met en exergue une augmentation plus au moins lente des rendements pour les deux types de charbon actif. Ce temps correspond au maximum d'efficacité et donc au minimum de teneurs résiduelles en composés humiques. En effet, au-delà de ce laps de temps, les rendements subissent une stabilisation ou une diminution. Ce ralentissement peut s'expliquer par l'intervention d'un mécanisme de diffusion intraparticulaire qui constitue généralement l'étape limitante du processus. Ce qui suppose l'intervention d'un processus d'adsorption différent de celui du début de la réaction. Cette apparence est liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne) (Robert, 1989). Ce phénomène peut être mis en évidence en construisant la courbe de  $(C_t / C_0)$  en fonction de la racine carré du temps ( $t^{1/2}$ ), représentés par les courbes des figures 44 à 48. Rappelons que  $C_0$  étant la concentration en soluté cible à l'instant initial (10 mg/L) et  $C_t$  la concentration de l'adsorbat fixé à l'instant  $t$ . Ceci découle de la loi de Fick, que nous avons présenté en bibliographie :

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

Ou:

$D_e$ : coefficient de diffusion effective.

$r_p$ : Rayon des particules de l'adsorbant.

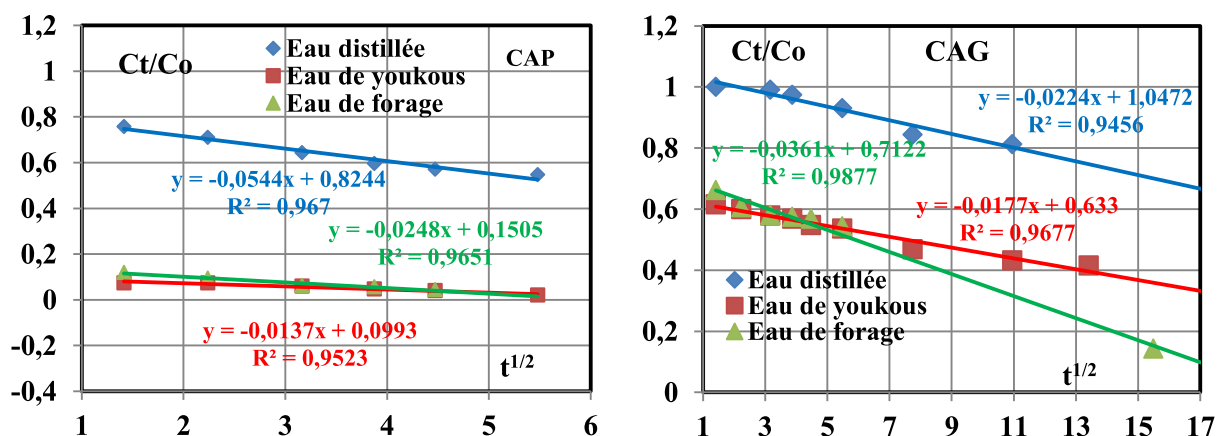


Figure 44: Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de l'histidine sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG) dans différents milieux de dilution.

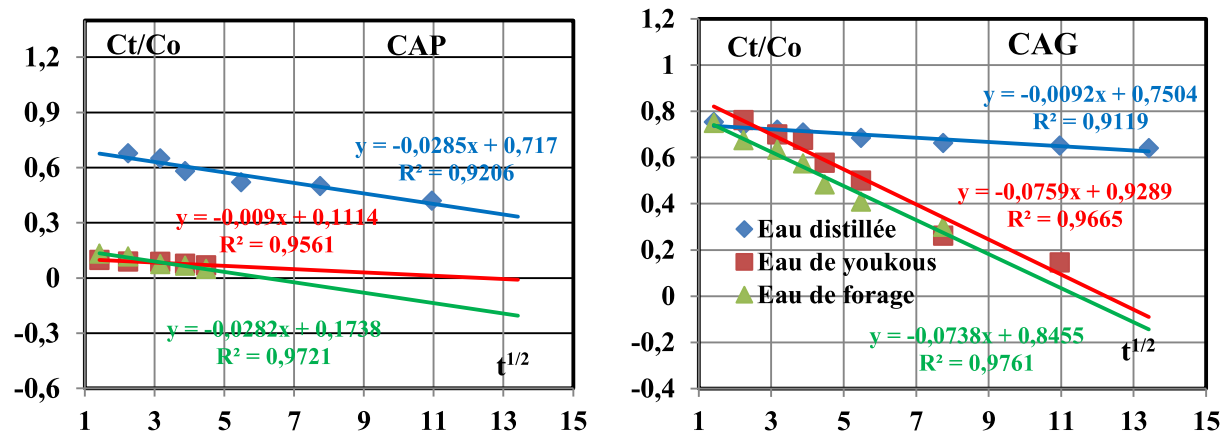


Figure 45: Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la tyrosine sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG) dans différents milieux de dilution.

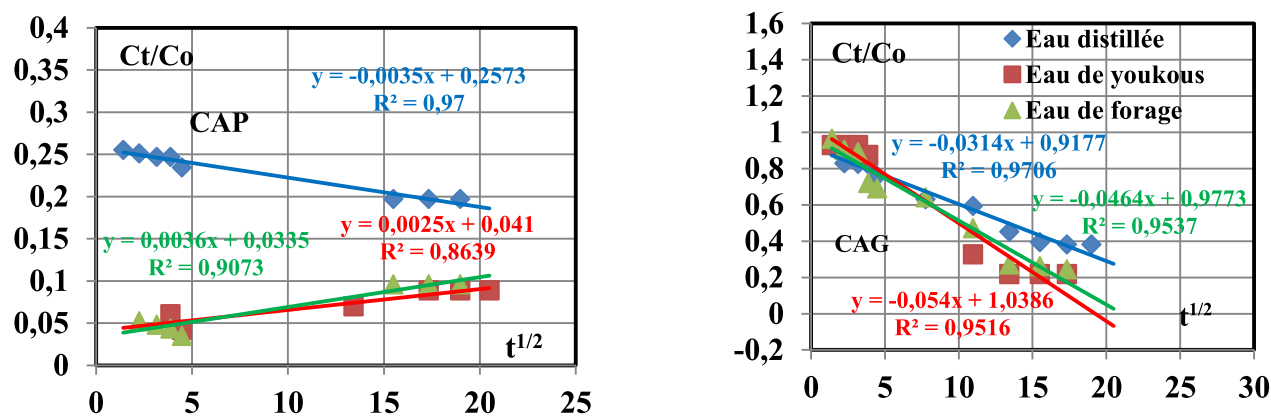


Figure 46: Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la caféine sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG) dans différents milieux de dilution.

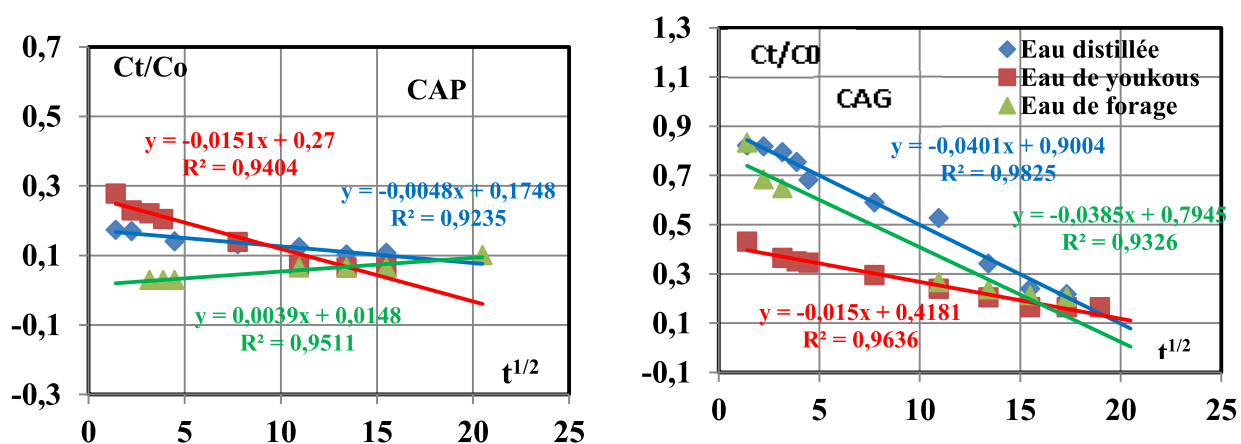


Figure 47: Diffusion-adsorption des substances humiques en présence de la cytosine sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG) dans différents milieux de dilution.

Par utilisation du charbon actif en poudre ou en grain, nous pouvons dire que, nos résultats expérimentaux pour les différents milieux testés coïncident parfaitement avec le modèle de Fick, caractérisé par des bons coefficients de corrélation  $R^2$  variant entre 92 % et 99%. En outre, ces coefficients de corrélation montrent qu'il y'a une bonne linéarité entre nos résultats expérimentaux et le modèle. De même, ils indiquent que la diffusion pourrait donc intervenir dès les premières minutes de la réaction mais ne deviendrait prépondérante qu'après la fin de la phase rapide. Les résultats déjà acquis et présentés sur les figures (44 à 47) confirment également la présence du phénomène de diffusion des substances humiques en présence des composés nom humiques azotés étudiés en eau distillée, et en eaux minéralisées. Les pentes des droites obtenues par un ajustement linéaire donne des coefficients de vitesse de diffusion  $K'$  (tableaux 20 à 22). Rappelons ce coefficient ( $K'$ ) est donné par la formule suivante.

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - K'\sqrt{t}$$

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

**Tableau 20: Constantes de vitesse  $K'$  et coefficients de corrélation  $R\%$  au cours de l'adsorption des substances humiques en présence de la matière organique azoté en eau distillée**

	Substance humique + composé organique azoté							
	SH+ Histidine		SH +Tyrosine		SH +Caféine		SH +Cytosine	
	$K'$ ( $\text{min}^{-1/2}$ )	$R\%$	$K'$ ( $\text{min}^{-1/2}$ )	$R\%$	$K'$ ( $\text{min}^{-1/2}$ )	$R\%$	$K'$ ( $\text{min}^{-1/2}$ )	$R\%$
CAP	0,054	96,70	0,028	92,00	0,014	0,961	0,007	0,954
CAG	0,022	94,50	0,009	91,10	0,044	0,983	0,045	0,99

**Tableau 21: Constantes de vitesse K' et coefficients de corrélation R% au cours de l'adsorption des substances humiques en présence de la matière organique azoté en eau de Youkous**

	Substance humique + composé organique azoté							
	SH+ Histidine		SH +Tyrosine		SH +Caféine		SH +Cytosine	
	K' (min <sup>-1/2</sup> )	R%	K' (min <sup>-1/2</sup> )	R%	K' (min <sup>-1/2</sup> )	R%	K' (min <sup>-1/2</sup> )	R%
CAP	0,013	95,23	0,009	95,8	0,019	90,11	0,021	90,79
CAG	0,017	96,77	0,075	96,6	0,087	93,49	0,022	94,64

**Tableau 22: Constantes de vitesse K' et coefficients de corrélation R% au cours de l'adsorption des substances humiques en présence de la matière organique azoté en eau de Forage**

	Substance humique + composé organique azoté							
	SH+ Histidine		SH +Tyrosine		SH +Caféine		SH +Cytosine	
	K' (min <sup>-1/2</sup> )	R%	K' (min <sup>-1/2</sup> )	R%	K' (min <sup>-1/2</sup> )	R%	K' (min <sup>-1/2</sup> )	R%
CAP	0,024	96,50	0,028	97,20	0,020	93,63	0,048	96,61
CAG	0,036	98,7	0,073	97,60	0,063	95,33	0,080	97,61

Les résultats présentés dans le tableau (20), montrent clairement qu'en eau distillée, on observe deux effets contradictoires. C'est-à-dire la vitesse de diffusion est beaucoup plus importante pour les substances humiques en présence des acides aminés, lorsque l'adsorption est effectuée sur charbon actif en poudre. Mais, elle devient très faible en présence des substances humiques avec les bases azotées. Par contre pour le charbon actif en grains la vitesse est devenue plus importante en présence des bases azotées.

En eaux minéralisées tableaux (21 et 22), on a enregistré que la vitesse de diffusion est plus importante pour le charbon actif en grains que celui en poudre, quel que soit le composé organique azoté en présence avec les substances humiques.

### **III.2.3. Effet de la variation des paramètres réactionnels sur l'élimination des substances humiques sur charbon actif en présence individuellement des acides aminés et des bases azotées dans différents milieux**

Ces essais ont pour objectif de donner une contribution à la connaissance de l'incidence de quelques paramètres réactionnels sur les performances du charbon actif que ce soit en poudre ou en grain sur les substances humiques en présence d'un co-adsorbat à savoir deux acides aminés (histidine, tyrosine) et deux bases azotées (caféine, cytosine) dans les différents milieux de dilution qui nous avons testés. Les différents essais seront portés sur:

- La variation de la masse du charbon actif en poudre et celui en grains avec une concentration fixe respectivement en substance humique (10 mg/L) et matière organique azotée précitée (5 mg/L).
- La variation de la concentration que ce soit de l'histidine, de la tyrosine, de la cytosine et de la caféine avec une concentration fixe de substance humique (10mg/L) et du charbon actif (1g).
- En fin, on observe l'incidence de la teneur initiale des substances humiques, on fixant dans ce cas la concentration des deux acides aminés et les deux bases azotées précitées (5 mg/L).

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

#### **III.2.3.1. Effet de la variation de la masse des charbons actifs sur les rendements d'élimination des substances humiques en milieux de dilution différents en présence séparément de l'histidine, tyrosine, caféine et la cytosine**

Le but de cette étude est de savoir la quantité de matériau adsorbant (CAP, CAG) nécessaire pour éliminer le maximum du soluté introduit initialement dans le réacteur (SH) en présence individuellement d'un co-adsorbat (histidine, tyrosine, caféine et cytosine). Pour cela, nous avons fixé la concentration des substances humiques à 10 mg/L et celle de co-adsorbat à 5 mg/L, et en fait varier la masse du charbon actif que ce soit sous forme en poudre ou en grain à des valeurs allant de 0,20 à 4 g, dans les différents milieux d'eaux distillée et minéralisées testées. À l'équilibre les résultats obtenus sont illustrés sur les courbes des figures (48 à 51).

Au vu de nos résultats, nous pouvons dire que les rendements d'élimination des substances humiques en présence individuellement de co-adsorbat à savoir l'histidine, la tyrosine, la caféine et la cytosine sur charbon actif en poudre et en grain subissent des variations significatives avec la variation de la masse du charbon, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

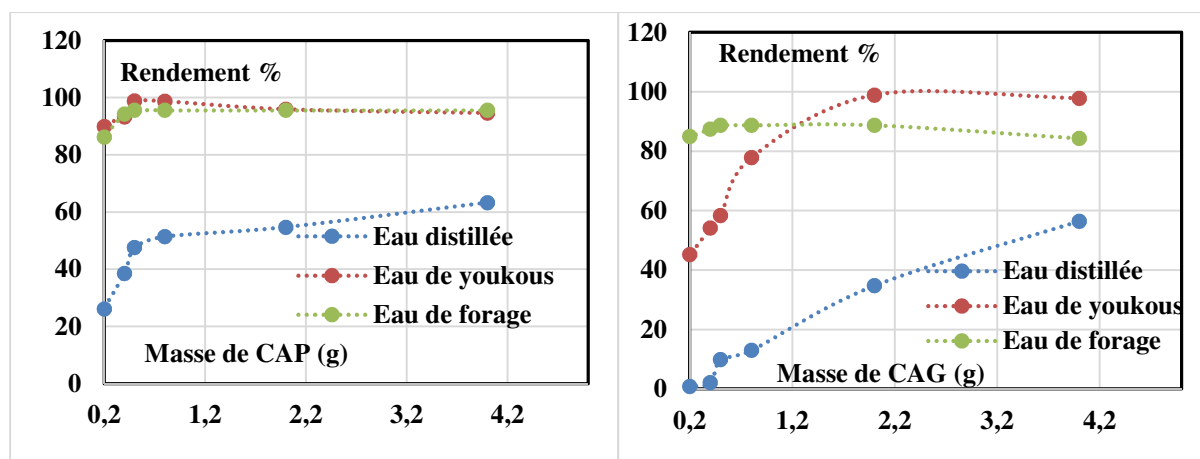


Figure 48: Effets de la variation de la masse du charbon actif en poudre (CAP) et en grain (CAG) sur l'adsorption des substances humiques en présence de l'histidine dans différents milieux de dilution. [SH] = 10 mg/L; [His] = 5 mg/L.

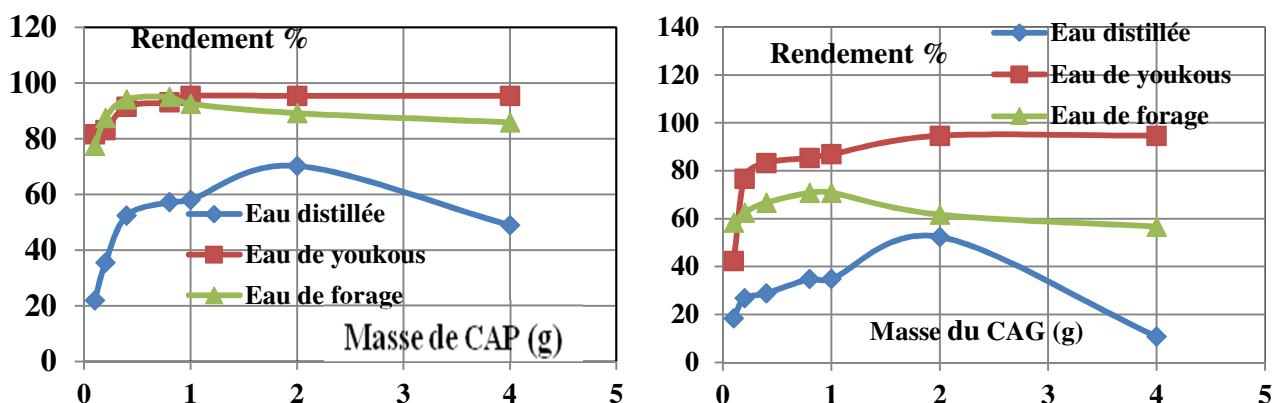


Figure 49: Effets de la variation de la masse du charbon actif en poudre (CAP) et en grain (CAG) sur l'adsorption des substances humiques en présence de la tyrosine dans différents milieux de dilution. [SH] = 10 mg/L; [Tyr] = 5 mg/L.

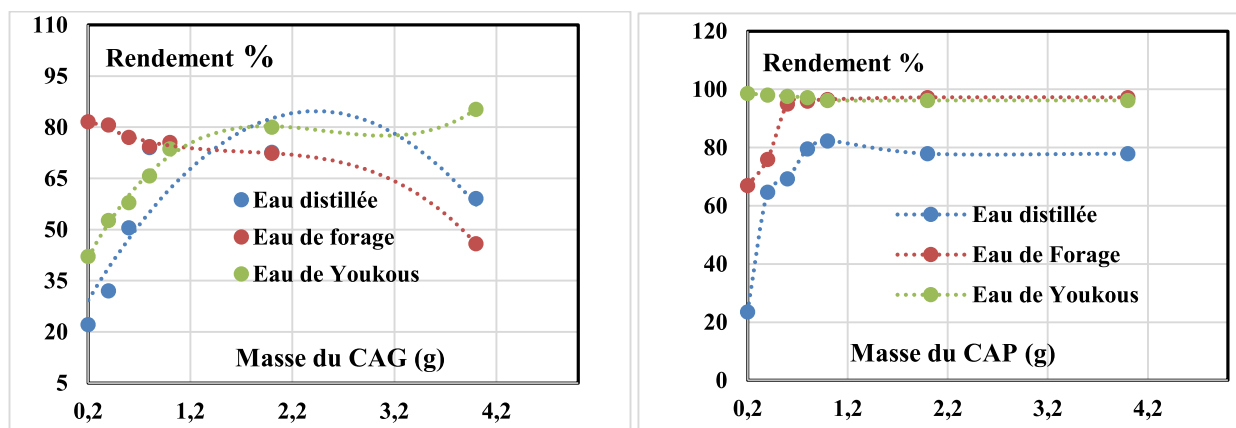


Figure 50: Effets de la variation de la masse du charbon actif en poudre (CAP) et en grain (CAG) sur l'adsorption des substances humiques en présence de la caféine dans différents milieux de dilution. [SH] = 10 mg/L; [Caf] = 5 mg/L.

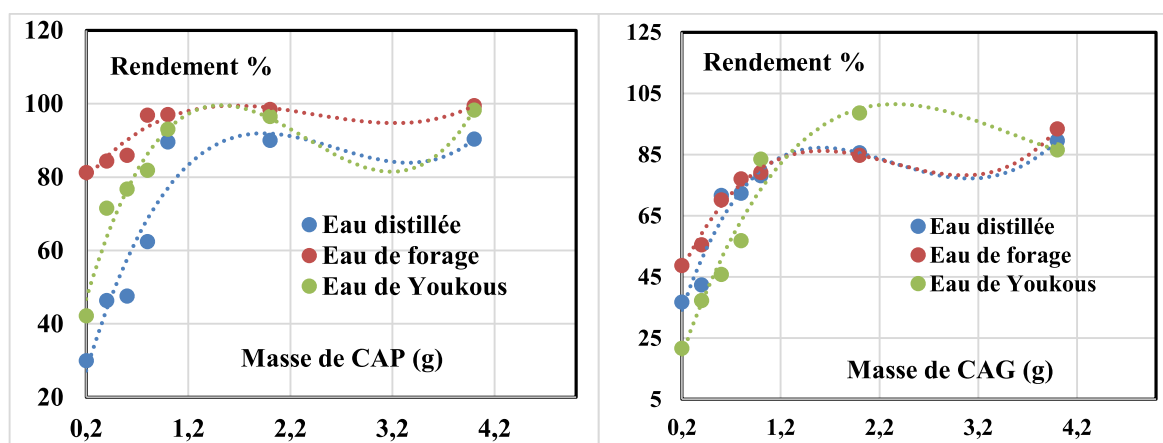


Figure 51: Effets de la variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains sur l'adsorption des substances humiques en présence de la cytosine dans différents milieux de dilution. [SH] = 10 mg/L; [Cyt] = 5 mg/L.

Au vu de nos résultats (figures 48 à 51), nous pouvons distinguer globalement qu'en présence séparément de la cytosine, de la tyrosine, de l'histidine et de la caféine, les pourcentages d'abattement de la matière organique de type humique évoluent avec l'accroissement de la masse du charbon actif en poudre et en grain jusqu'à un maximum. Après un maximum enregistré dans la capacité d'adsorption, une désorption ou une stabilité du soluté est apparue quel que soit la nature de l'adsorbant utilisé et cela pour des masses d'adsorbants situés entre 0,8 à 4 g, dans les différents milieux de dilutions testés. Alors qu'en eau distillée et en présence de l'histidine et la cytosine, le phénomène d'adsorption des substances humiques se manifestent différemment vis-à-vis de l'adsorbant. Il y'a une augmentation dans les

rendements d'élimination des substances humiques avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant mise en jeu.

Dans le même contexte, avec le charbon actif en grain et dans l'eau de Forage, la présence de la caféine au sein de la substance humique induit une diminution appréciable dans les rendements. Cette diminution débute dès les premières masses d'adsorbant introduites. Mais en présence de la cytosine, le rendement d'élimination des substances humiques croît avec l'augmentation de la masse du charbon actif. Par conséquent, nous pouvons dire que l'effet inhibiteur résultant de la présence de la caféine est clairement marqué dans le sens de l'accroissement de la masse du charbon actif en grain. En revanche, pour le charbon actif en poudre, cette inhibition n'apparaît plus.

Avec l'eau de Youkous et en présence de la caféine, nous avons enregistré un autre comportement du soluté cible vers l'adsorbant. Dans ce cas, la quantité des substances humiques éliminée diminue au fur et à mesure que la masse du charbon actif en poudre augmente, puis elle subit une stabilisation à partir de 1g du CAP. Ceci est expliqué par le fait que, l'adsorption de la matière organique de type humique se trouve perturbée avec l'introduction de 5 mg/L en caféine, quel que soit la concentration de l'adsorbant mise en jeu et qu'il n'y a pas ainsi formation de complexes substances humiques – caféine plus adsorbable.

Il est important d'annoter que, malgré la diminution dans les rendements enregistrée, néanmoins, ces rendements restent cruels dans le cas du charbon actif en poudre et appréciables pour le charbon actif en grain et en particulier pour les eaux minéralisées. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est d'autant plus important que la masse utilisée soit grande, ce qui favorise l'adsorption d'importante quantité de substances humiques jusqu'à certaine masse d'adsorbant. Ainsi, nous avons marqué une amélioration des rendements en eaux minéralisées par rapport à ceux obtenus en eau distillée quel que soit le composé organique azoté mis en contact avec les substances humiques.

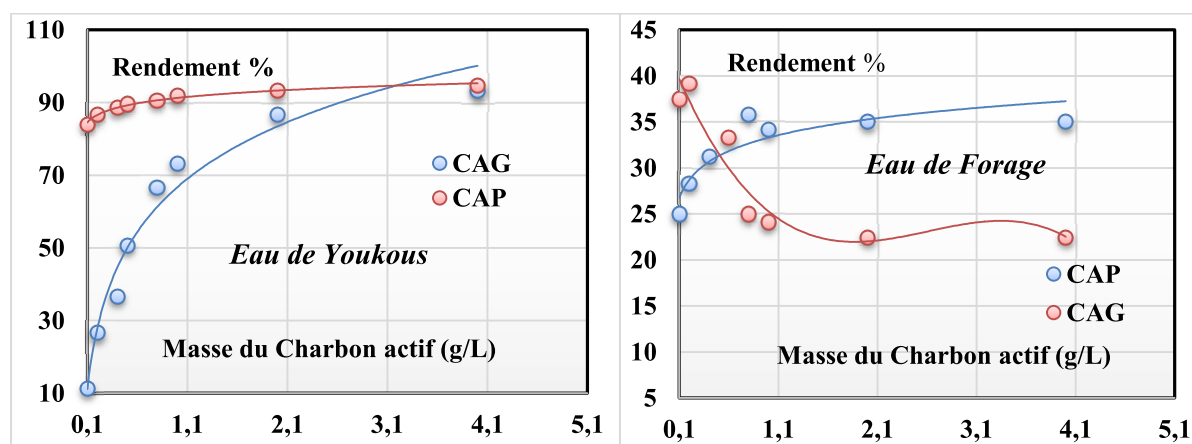
D'une manière générale, nous pourrions peut être se référer aux travaux d'Ayel et al, (1990), Guergazi et al, (2013) et suggérer que, les diminutions enregistrées dans les rendements d'élimination des substances humiques en présence de la matière organique azotée pourraient être résulter à la fois d'une compétition d'adsorption, entre les molécules humiques et le Co-adsorbat azoté pour des sites identiques à la surface du charbon actif et de l'encombrement moléculaire résultant de la présence de cette dernière. En effet, l'interaction de nature



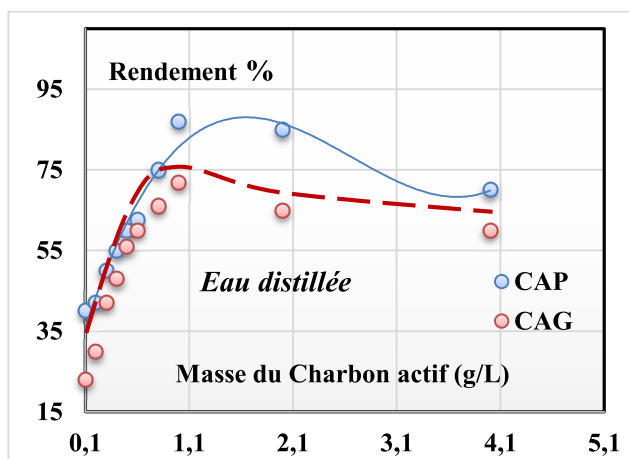
compétitive entre les solutés étudiés et l'adsorbant, peut également être résulté d'une compétition cinétique, où la vitesse de rétention des acides aminés seules et des bases azotées par le charbon actif en poudre et en grains étant plus lente (Bouchemal, 2007 ; Ouakouak, 2010), que celle des substances humiques seules rendant ainsi les rendements moins importants. Donc, il pourra y avoir un freinage dans le mécanisme d'adsorption et les sites disponibles seront moins accessibles pour les molécules humiques (encombrement stérique).

Il est bon de signaler que, dans certains cas précités, la présence de co-adsorbat testé ne conduise pas à la création de nouveaux sites d'adsorption pour les substances humiques, ce qui provoque par la suite à une diminution de l'efficacité d'adsorption de ces macromolécules complexes quel que soient les masses des matériaux adsorbants utilisées. Cette hypothèse pourrait être s'inspirée par les conclusions emportées par Ayel et al, (1990) au cours de l'étude de l'influence du dodécylsulfates de sodium (DSS) sur l'adsorption des acides humiques sur charbon actif en poudre.

Parallèlement à l'essai de la cinétique d'adsorption des substances humiques en présence individuelle de l'histidine, la tyrosine, la caféine et la cytosine sur charbon actif, nous avons réalisé des essais complémentaire à la fixation des substances humiques seules (exemptes des acides aminés et bases azotées), avec la variation de la masse du charbon actif mise en jeu. Les résultats que nous avons obtenus apparaissent sur les courbes des figures (52 et 53).



**Figure 52: Effets de la masse du charbon actif en poudre (CAP) et charbon actif en grains (CAG) sur l'adsorption des substances humiques seules en eaux minéralisées [SH] = 10 mg/L.**



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

Ces courbes permettent de distinguer deux phénomènes différents :

➤ Le premier phénomène enregistre une augmentation dans les rendements d'élimination de 10 mg/L de substances humiques dans l'eau de Youkous faiblement minéralisée avec l'augmentation de la masse du charbon actif en poudre jusqu'à une masse de 4 g (96 %) et de (93,33%) pour la même masse (4 g) du charbon actif en grains. Le même phénomène est apparu dans l'eau de forage sur charbon actif en poudre. Ce phénomène concorde les résultats que nous avons obtenu pour les substances humiques en présence séparément de la:

- Cytosine dans l'eau distillée et les deux types d'eaux minéralisées sur charbon actif en grain, et en eau distillée et de forage sur charbon actif en poudre.

- Histidine en eau distillée sur les deux types de charbons actifs.

➤ Le deuxième phénomène marque une augmentation dans les rendements d'élimination de 10 mg/L de substances humiques dans l'eau distillée, jusqu'à une masse du charbon actif que ce soit en poudre ou en grains égal à 1,0 g et dans l'eau de forage de Sidi Okba (Biskra) fortement minéralisée jusqu'à une masse du charbon actif en grains égal à 0,50 g puis ils subissent une diminution. Ce phénomène est en association avec les résultats que nous avons obtenu au cours de l'élimination des substances humiques en présences séparément de:

- Tyrosine dans l'eau distillée et les deux types d'eaux minéralisées sur charbon actif en poudre et en grains et de la caféine sur charbon actif en grain et dans les mêmes milieux de dilution que la tyrosine.

- Histidine dans l'eau de forage et de Youkous sur charbon actif en poudre et en grain.
- Cytosine dans l'eau de forage sur charbon actif en grain.

Au stade de nos résultats, il nous a paru difficile de faire une interprétation mécanistique à l'ensemble de nos résultats. Mais, nous pourrions peut être dire d'une part que, l'adsorption d'une matrice assez complexe de composé organique et/ou minéraux des eaux naturelles, avec la variation de la masse d'adsorbant peut être attribuée à l'intervention de nombreux effets synergiques entre les divers constituants des eaux. Ce qui par la suite induit des effets inhibiteurs ou promoteurs du phénomène d'adsorption. D'autre part, que la minéralisation du milieu a une influence notable sur le phénomène d'adsorption soit globalement soit par le biais des éléments minéraux en présence.

### **III.2.3.2. Effet de la variation individuellement des acides aminés et des bases azotées en présence des substances humiques sur les rendements d'élimination des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable**

L'objectif de cette étape est de donner une contribution à la connaissance de l'effet de la variation des teneurs initiales en histidine, tyrosine, caféine et en cytosine en présence des substances humiques sur les rendements d'élimination de ces dernières par adsorption sur charbon actif en eau distillée et en eaux minéralisées ( forage de Sidi Okba et Youkous). Pour aboutir à notre but, on a varié les concentrations des acides aminés ainsi que des bases azotées à un intervalle allant de 2 à 14 mg/L. Par contre nous avons fixé la masse de substances humiques (10 mg) et celle de charbons actifs poudre et grains (1000 mg). À l'équilibre les résultats obtenus sont représentés sur les courbes des figures (54 à 57). Ces courbes indiquent l'évolution des rendements d'élimination des substances humiques en présences séparément des composés organiques azotés en fonction du rapport *Masse du Composé organique azoté/masse du substance humique (MOZ/MSH exemple MHis/MSH)*.

D'après les résultats rapportés sur ces courbes, nous pouvons constater que les quantités de substances humiques retenues par le charbon actif en poudre et celui en grain sont parfaites pour des faibles et moyennes rapports en *MOZ/MSH*, quel que soit la minéralisation de l'eau testée.

Après une teneur en composés organiques azotés allant de 0,2 à 0,6 mg/L, les rendements d'élimination des substances humiques subissent une diminution aussi bien pour l'eau distillée que pour les eaux minéralisées et pour les deux types d'adsorbants.

Cette diminution dans les rendements d'élimination pourrait être expliquée par la présence d'un effet inhibiteur accentué généralement avec l'augmentation des rapports *MOZ/MSH*, que ce soit en acides aminés ou en bases azotées. Ceci confirme l'hypothèse qui suggère un mécanisme d'inhibition de l'adsorption à la fois par répulsion électrostatique et par encombrement stérique, c'est-à-dire les sites communs deviennent moins accessibles à la rétention du soluté cible (SH) par saturation du charbon actif avec les co-adsorbats précités. Ce qui peut conduire à une inhibition quasi- totale de l'adsorption de la matière organique de type humique.

Nos résultats pourraient être se référer à l'hypothèse d'Ayel et al, (1990) et en (1993), indiquant que, les sites d'adsorption hydrophobes du charbon actif occupés préférentiellement par les compétiteurs à l'adsorption des substances humiques, ne sont plus disponibles pour ces dernières. Ce qui diminue le potentielle électrocinétique (potentiel zêta) du solide adsorbant, lorsque la teneur initiale dépasse la concentration optimale en acide aminé ou en base azotée.

Ce qui induit à une augmentation des forces de répulsion coulombiennes entre la surface du charbon actif et les molécules de substances humiques chargées négativement à  $\text{pH} = 7 \pm 0,10$ .

Il semblerait aussi, que la grande affinité que possèdent les co-adsorbats des composés humiques envers les solides employés (CAP et CAG) freine l'adsorption des substances humiques étudiées.

Selon les travaux réalisés par Fabre et al, (1990), Ayel et al, (1990) et Guergazi et al, (2013) nous pouvons dire que cette diminution des rendements montre qu'il n'y a pas formation de complexe *substances humiques –acides aminés* et mêmes *substances humiques-bases azotées* plus adsorbables et en particulier pour les valeurs qui dépassent les rapports maximales *MOZ/MSH*. Les résultats obtenus sont également en bon accord avec les travaux de Yaacobi et al, (1991) ; Ayel et al, (1995) qui ont souligné que la présence de différentes substances organiques en compétition dans des eaux naturelles provoque une diminution de l'efficacité de rétention du charbon actif à une pollution donnée.

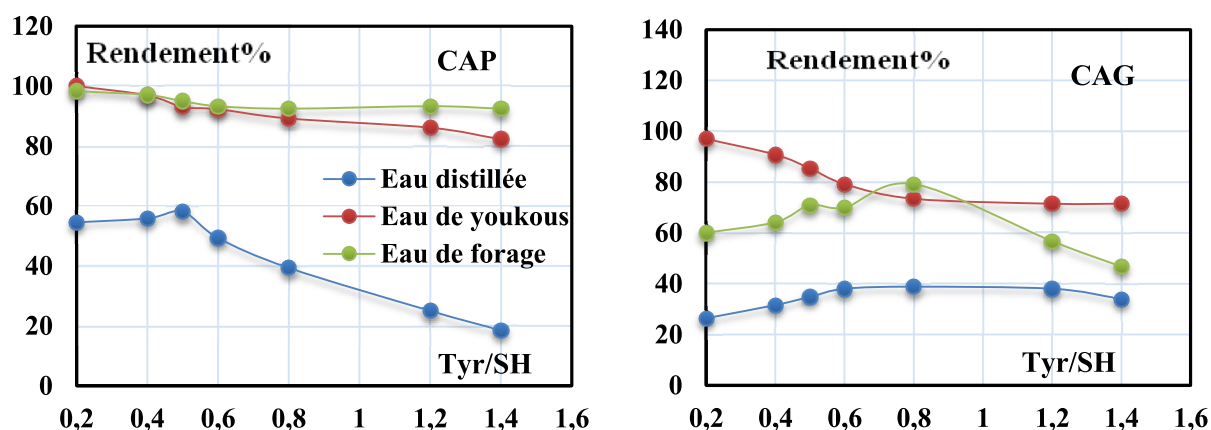


Figure 54: Effets de la variation de la masse de la tyrosine sur le rendement d'élimination des SH sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution. [SH] = 10 mg/L; [CAP]=[CAG] = 1 g/L.

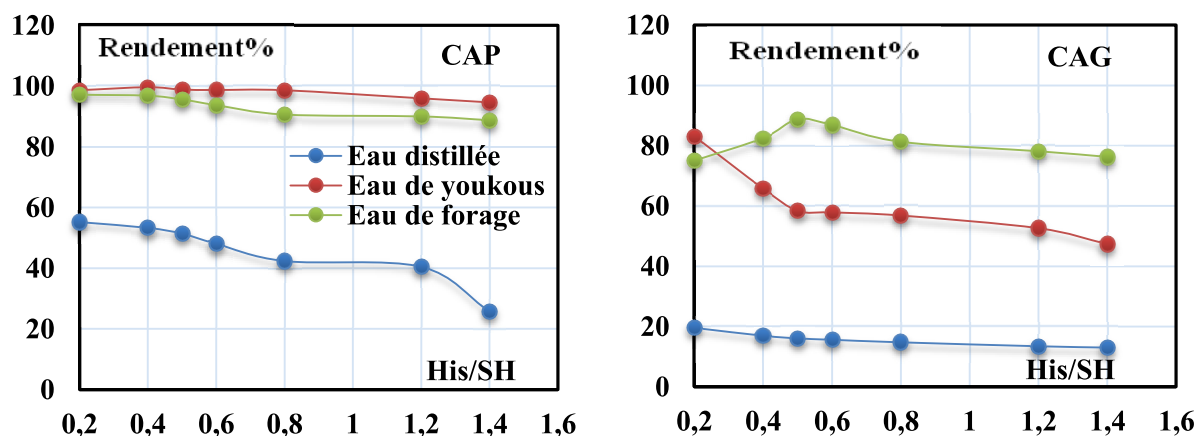


Figure 55: Effets de la variation de la masse de l'histidine sur le rendement d'élimination des SH sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution. [SH] = 10 mg/L; [CAP]=[CAG] = 1 g/L.

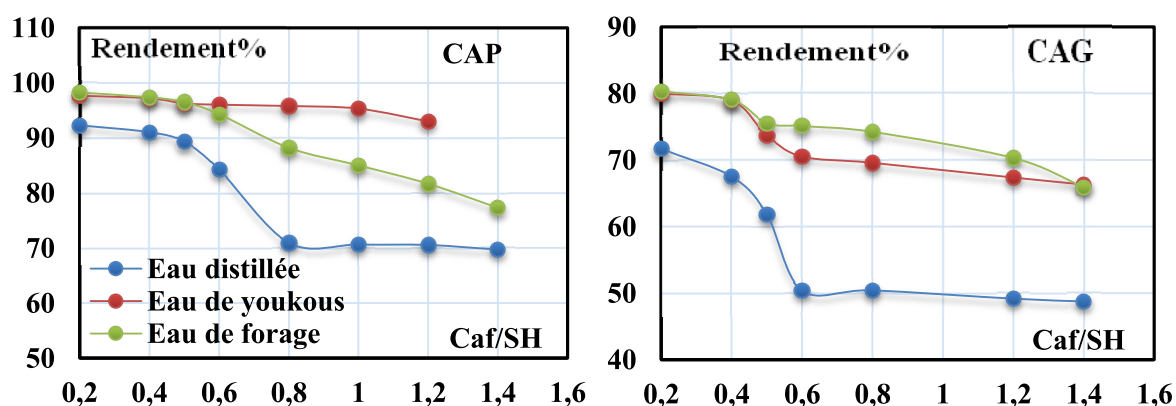
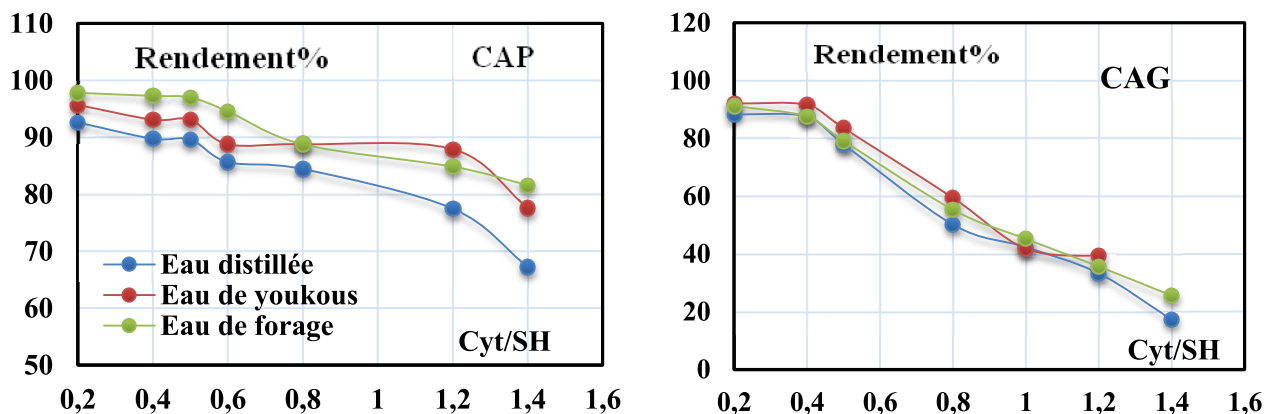


Figure 56: Effets de la variation de la masse de la caféine sur le rendement d'élimination des SH sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution. [SH] = 10 mg/L; [CAP]=[CAG] = 1 g/L.



**Figure 57: Effets de la variation de la masse de la cytosine sur le rendement d'élimination des SH sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution. [SH] = 10 mg/L; [CAP]=[CAG] = 1 g/L.**

Dans le même état d'esprit, des études antérieures ayant pour objectif, l'interaction de nature compétitive entre différents solutés en présence des substances humiques indiquent également que, la présence des substances humiques dissoutes gêne l'élimination de certains pesticides comme l'atrazine et le lindane sur charbon actif en poudre (Fabre, 1990 ; Ayele et al, 1993).

Ces chercheurs ont montré aussi que, les modifications de la capacité d'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre en présence des substances humiques se traduisent globalement, par une inhibition de l'adsorption du pesticide. Pour sa part, Bouras (2003), avait pu montrer qu'en présence des acides humiques comme co-adsorbats, l'adsorption du pentachlorophénol (PCP) sur trois matrices complexes organo-inorgano-montmorillonites–(COIM) à savoir montmorillonite -Alx(OH)y-cétyltriméthyl-ammonium (CTA), montmorillonite -Fex(OH)y-cétyltriméthyl-ammonium et montmorillonite-TixHy-cétyltriméthyl-ammonium est différente de celle obtenue lorsque ce dernier est seul en solution. Il a été constaté une diminution dans la capacité d'adsorption du pentachlorophénol quel que soit le rapport PCP/AH utilisé, surtout avec la matrice montmorillonite -Alx(OH)y-cétyltriméthyl-ammonium (CTA), où des taux de fixation inférieurs à 200  $\mu\text{moles.g}^{-1}$  sont obtenus et que l'élimination du soluté (pentachlorophénol) semble quelque peu gênée par la présence des macromolécules.

En se référant aux travaux de Fadi (2008), les deux mécanismes principaux d'inhibition de la matière organique naturelle ou du carbone organique dissous sur l'adsorption d'un micropolluant, généralement cités dans notre discussion sont:

- l'adsorption compétitive due aux fractions fortement adsorbables.
- le phénomène de blocage des pores, du aux fractions de hautes masses moléculaires.

Il est important de noter que des études ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales sur l'élimination des substances humiques en présence indépendamment de la caféine et la cytosine ont donné des résultats similaires (Guergazi et al, 2012; Masmoudi et al, 2014).

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

### **III.2.3.3.Effet de la variation de la teneur initiale en substances humiques en présence séparément de la cytosine et de la caféine sur les rendements d'élimination des substances humiques**

Afin d'évaluer l'influence de la variation de la teneur initiale en substances humiques en présence individuellement d'un acide aminé ou d'une base azotée, sur les taux de fixation de la matière organique de type humique sur charbon actif en poudre et en grains. Nous avons fixé la masse de l'adsorbant à une dose de 1g/l, ainsi que la masse que ce soit de l'histidine, la tyrosine, la caféine et la cytosine à 5 mg/L et nous avons fait varier les teneurs initiales des substances humiques dans la gamme de 2 à 14 mg/L.

A l'équilibre, les rendements d'élimination des substances humiques en présences de la matière organique azotée en fonction du rapport *Masse de la substance humique / Masse du Composé organique azoté (MSH/MOZ exemple MSH/MHis)* apparaissent sur les courbes des figures 58 à 61.

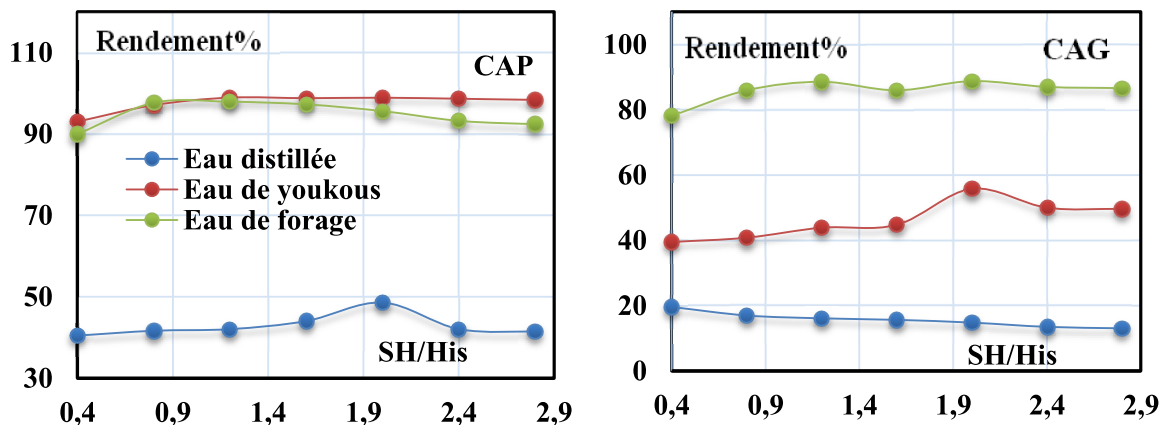


Figure 58: Effets de la variation de la concentration initiale en SH sur le rendement d'élimination des SH en présence de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution. [His] = 5 mg/L; [CAP]=[CAG] = 1 g/l.

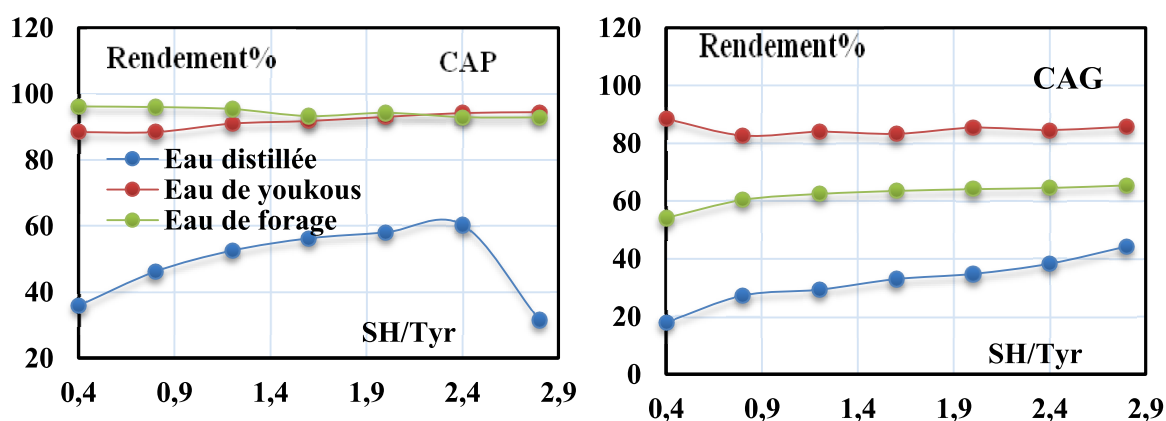


Figure 59: Effets de la variation de la concentration initiale en SH sur le rendement d'élimination des SH en présence de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution. [Tyr] = 5 mg/L; [CAP]=[CAG] = 1 g/l.

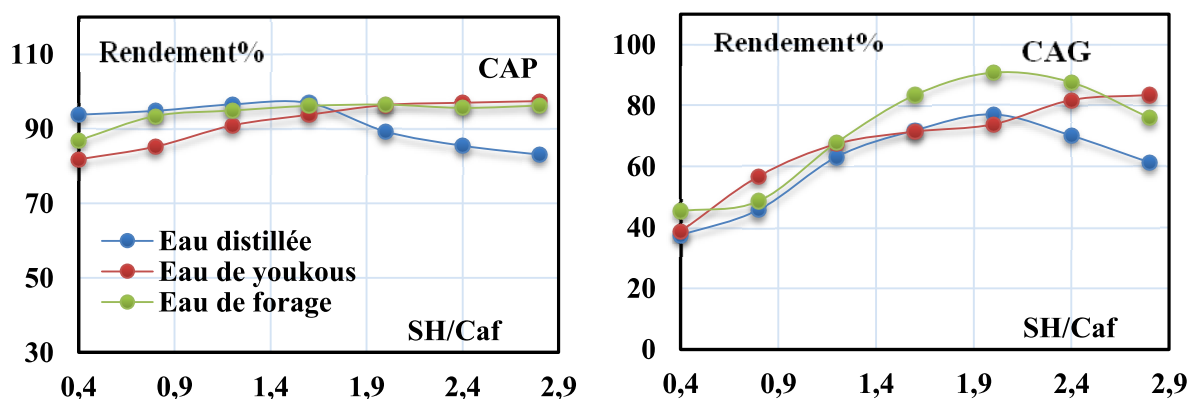


Figure 60: Effets de la variation de la concentration initiale en SH sur le rendement d'élimination des SH en présence de la caféine sur charbon actif en poudre et en grains dans des milieux de dilutions différentes. [Caf] = 5 mg/L ; [CAP]=[CAG] = 1 g/l.



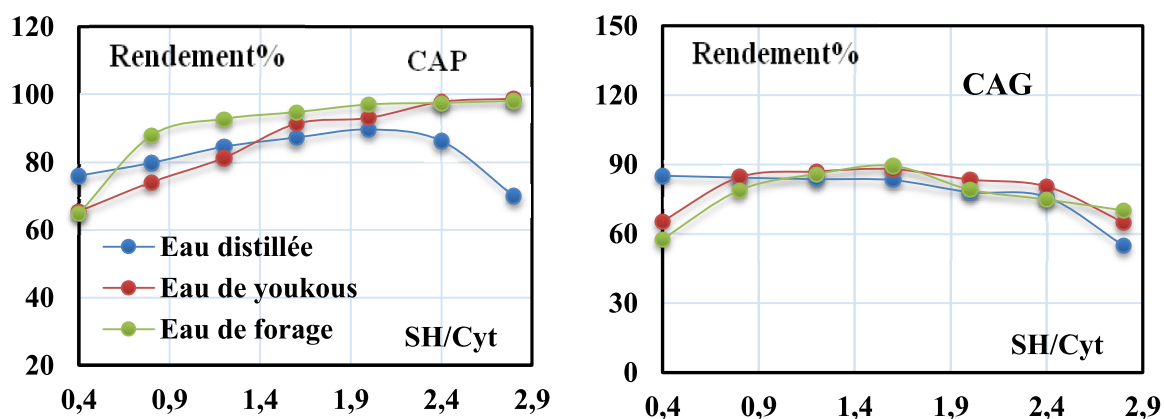


Figure 61: Effets de la variation de la concentration initiale en SH sur le rendement d'élimination des SH en présence de la cytosine sur charbon actif en poudre et en grains dans différents milieux de dilution. [Cyt] = 5 mg/L ; [CAP]=[CAG] = 1 g/L.

L'analyse des résultats correspondants reportés sur ces courbes mettent en évidence que le charbon actif utilisé comme adsorbant a montré plusieurs comportements en vers les solutés étudiés :

#### A) Eau distillée

Au vu des résultats obtenus en eau distillée, nous remarquons que l'efficacité d'adsorption augmente au fur et à mesure que le rapport  $MSH/MOZ$  augmente jusqu'à un rapport égal à 1,6 en présence de la caféine sur charbon actif en poudre. Lorsque les substances humiques sont en présence individuellement de la cytosine et de l'histidine et l'adsorption est effectuée sur charbon actif en poudre, en même temps qu'en présence de la caféine sur charbon actif en grain, l'augmentation du rendement allant jusqu'à un rapport de 2. Cette augmentation est de 2,4 dans le cas du charbon actif en poudre en présence de la tyrosine. Par contre, en présence de l'histidine et de la tyrosine individuellement les rendements d'élimination des substances humiques sur charbon actif en grain subissent un accroissement avec l'augmentation des rapports  $MSH/MHis$  et  $MSH/MTyr$ . Néanmoins, au-delà de ces rapports, les rendements d'élimination des substances humiques subissent une diminution plus au moins remarquable.

Par ailleurs, on note que les meilleurs taux de fixation de soluté cible (SH) sont obtenus pour des faibles rapports, c'est-à-dire pour les faibles teneurs en substances humiques. En effet, les rendements obtenus en présence des acides aminés, oscillent entre 19,56 et 60,32%, sont beaucoup plus inférieurs que ceux obtenus en présence des bases azotées où les pourcentages d'abattement varient de 38,63 à 93,78%.

### **B) Eaux minéralisées**

Parallèlement à l'eau distillée, le suivi de l'évolution des rendements d'élimination des substances humiques en fonction de la variation des teneurs en substances humiques en présence individuellement d'une concentration fixe en matière organique azoté précité a marqué un phénomène semblable, à ce qui a été obtenu en eau distillée. Mais, il se diffère d'une eau à une autre et d'un adsorbant à un autre. À cet effet, les résultats que nous avons présenté sur les courbes des figures (58 à 61) montrent également que:

➤ Lorsque l'adsorption a été réalisée sur charbon actif en poudre, nous avons enregistré dans l'eau de forage, en présence des substances humiques indépendamment avec cytosine et la caféine, une augmentation dans les rendements d'élimination des substances humiques avec l'augmentation des rapports *MSH/MOZ* et /ou une stabilité quasiment égale au rendement maximale. Ce phénomène est apparu aussi dans l'eau de Youkous, lorsque les substances humiques sont en présence respectivement de la caféine, de la cytosine et de l'histidine.

➤ Avec le même adsorbant, dans l'eau de Youkous, la présence des substances humiques avec la tyrosine et dans l'eau de forage avec l'histidine présente deux phénomènes antagonistes : une augmentation dans les rendements d'élimination des substances humiques avec l'augmentation du rapport *MSH/MOZ*, puis ils subissent une diminution ou une stabilisation. Cette augmentation est obtenue dans un intervalle du rapport du rapport *MSH/MOZ* allant de 0,40 à 2,4 et de 0,40 à 1,2 respectivement pour la tyrosine et l'histidine.

➤ Lorsque l'adsorption a été réalisée sur charbon actif en grains, nous avons enregistré un phénomène contradictoire à ce qui a été obtenu sur charbon actif en poudre.

En eau de forage, les rendements d'élimination des substances humiques en présence individuellement de l'histidine, de la caféine et de la cytosine subissent une augmentation dans les rendements d'élimination des substances humiques avec l'augmentation des rapports *MSH/MOZ* jusqu'à un maximum puis ils se diminuent et /ou engendrent une stabilité quasiment égale au rendement maximale. Le même phénomène est apparu également dans l'eau de Youkous en présence des substances humiques avec la cytosine et l'histidine.

➤ Avec le même adsorbant, dans l'eau de Youkous, la présence des substances humiques avec la tyrosine subit une diminution dans les rendements d'élimination des substances humiques avec la variation du rapport *MSH/MTyr*. Par contre, dans l'eau de forage, le phénomène est inversement proportionnel à l'eau de Youkous. Il y'a une augmentation dans

la capacité d'adsorption des substances humiques avec la variation des mêmes rapports précités. Ce dernier phénomène est produit avec la caféine dans l'eau de Youkous.

Il semble d'une manière générale, que malgré la diminution enregistrée dans les capacités d'adsorption, nos résultats montrent toujours une grande affinité des substances humiques étudiées envers le charbon actif que ce soit sous forme en poudre ou en grain avec une supériorité remarquée pour le CAP quel que soit la qualité de l'eau testée et le co-adsorbant introduit. Le fait que le charbon actif en poudre permet une meilleure élimination des substances humiques confirme une autre fois que cet adsorbant améliore d'une façon évidente l'adsorption de ces composés organiques.

La variabilité des résultats qui nous avons obtenu s'explique probablement par le fait que, les acides aminés ou les bases azotées ajoutés au cours de nos essais présentent des caractéristiques différentes des substances humiques testées. Dans ce cas le comportement de l'adsorbant varie en fonction de leur structure chimique ou leur capacité qui interfère avec les matrices organiques et minérales en présence. Ceux-ci pourraient être justifiés par les travaux de Delhumeau (2000) qui a souligné que, lorsqu'il existe deux solutés dans un milieu étudié, l'adsorption du composé le plus adsorbable est favorisé. Toutefois la présence de co-adsorbats organiques peut également modifier l'adsorption du composé cible suivant deux mécanismes :

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

La diminution dans la capacité d'adsorption peut être expliquée d'après Li et al. (2002); Khirani (2007), Yahiaoui et Guergazi (2010) et Guergazi et al, 2013, par les forces de répulsion électrostatiques qui se mettent en place entre les molécules organiques, non seulement entre celles retenues à la surface du charbon actif et les molécules adsorbées mais aussi entre celles adsorbées en surface et celles en solutions. Ils ont montré également que pour un pH = 7 (tel que le milieu réactionnel de l'ensemble de nos essais expérimentaux), les substances humiques sont ionisées et portent des charges négatives. Donc, lorsque la teneur en matière organique est importante cela favorise les interactions répulsives entre les molécules.

Ainsi les données publiées par Blacke et al, (2002) indiquent que l'abattement de la matière organique telle que les substances humiques dépendrait non seulement de leur affinité vis-à-vis de l'adsorbant, mais également des interactions avec le soluté lui-même. A noter que le

même phénomène a été déjà soulevé dans certaines études relatives à l'adsorption des solutés en mélange sur des solides (Ayel et al, 1993 ; Yahiaoui, 2010 ; Guergazi et al, 2013 et Masmoudi, 2014). D'une manière générale, l'ensemble de nos résultats ont été confirmé par les travaux de certains auteurs précités dans la bibliographie et au cours de nos discussions.

### **III.3. Couplage Adsorption/Chloration des substances humiques en présence séparément des composés organiques azotés**

L'objectif de cette étape est de déterminer pour l'eau distillée et les deux eaux minéralisées testées à savoir l'eau de Youkous et celle de forage de Sidi Okba, les potentiels de consommation en chlore après 24 heures de réaction par les substances humiques en présence individuellement de, l'histidine, la tyrosine, la caféine et la cytosine. Les essais sont réalisés après rétention des solutés étudiés par 1g/L de charbon actif en poudre et en grain. L'agitation est effectuée selon le temps d'équilibre qui a été enregistré durant chaque essai de l'adsorption sans couplage, une dose fixe de chlore de 40 mg/L a été introduite après adsorption.

Les étapes d'adsorption concernées par ces essais consistent en:

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

Les résultats obtenus sont reportés sur les histogrammes des figures allant de 62 jusqu'à 64 et sur les figures en annexe (1 à 15).

L'analyse des résultats que nous avons obtenu montre que dans l'ensemble, la mise en œuvre du charbon actif en poudre ou en grains pour la rétention de la matière organique de type humique est capable de diminuer d'une façon non négligeable les potentiels de consommation en chlore quel que soit la base azotée et l'acide aminé ajouté aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

Au vu de nos résultats, nous pouvons dire que, les substances humiques en présence séparément de deux bases azotées (Cytosine et Caféine) et de deux acides aminés (Tyrosine et l'Histidine) après adsorption ont enregistré une réactivité en chlore non négligeable, mais il n'excède pas les potentiels avant adsorption. Ceci est corrélable à la concentration des substances humiques restantes en solution après adsorption ( $C_e$ ) et à la présence d'une

matrice assez complexe de composés organiques et minéraux ayant une réactivité vis-à-vis du chlore et qui ne sont pas éliminables par adsorption sur charbon actif.

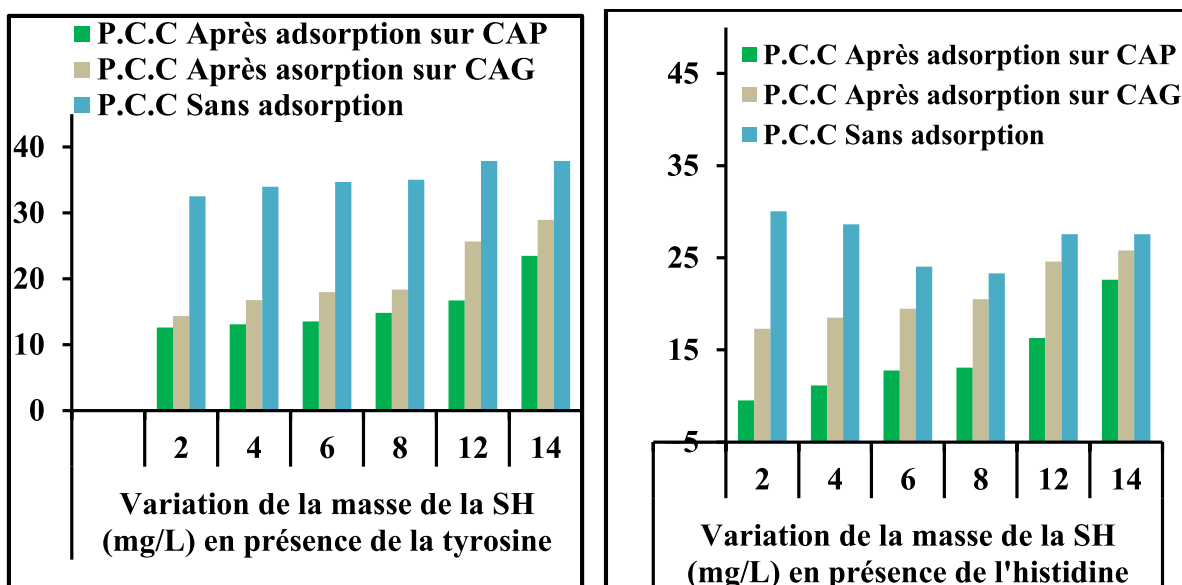


Figure 62: Effet de la variation de la teneur initiale des substances humiques en présence séparément de l’histidine et la tyrosine sur les potentiels de consommation en chlore en eau distillée après d’adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/L, [His]= [Tyr]= 5 mg/L, [CAP] [CAG]= 1g/L, Temps = 24 heures.

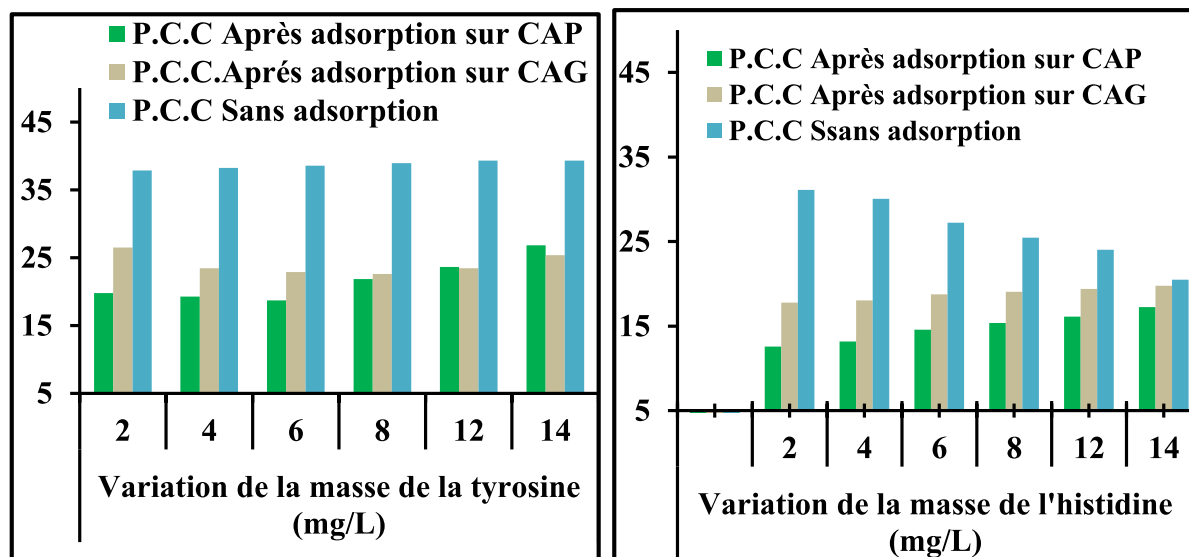
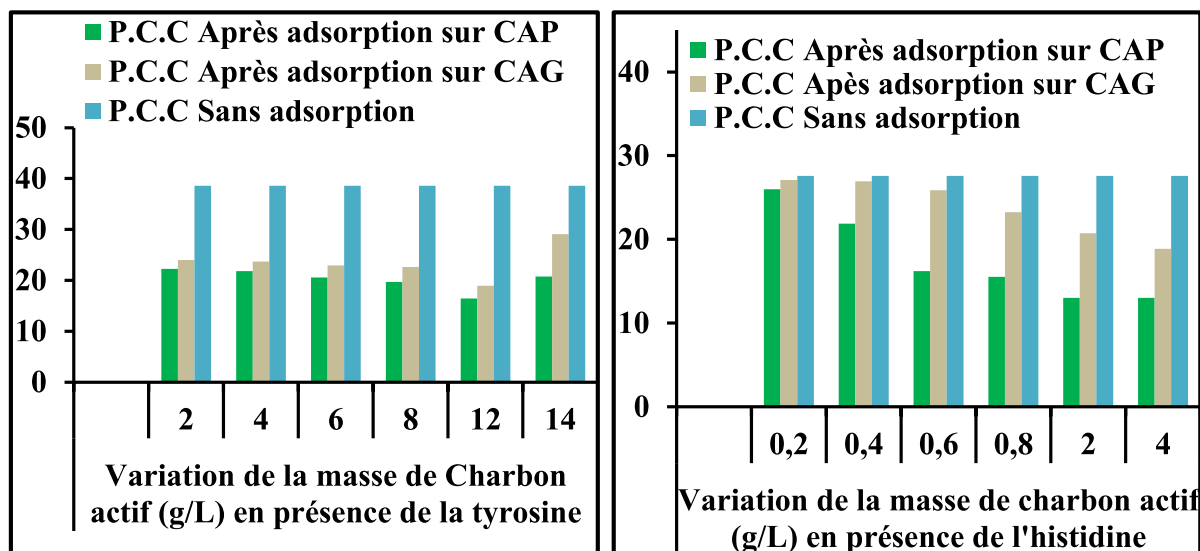


Figure 63: Effet de la variation de la masse de l’histidine et de la tyrosine en présence séparément de la substance humique sur les potentiels de consommation en chlore en eau distillée après d’adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/L, [SH]= 10 mg/L, [CAP]= [CAG] = 1g/L, Temps = 24 heures.



**Figure 64: Effet de la variation de la masse du charbon actif sur le potentiel de consommation en chlore des substances humiques en présence séparément de l'histidine et de la tyrosine en eau distillée. Chlore introduit = 40 mg/L, [SH]= 10 mg/L, [His]= [Tyr]= 5 mg/L, Temps = 24 heures.**

Par ailleurs, nous pouvons dire que les potentiels de consommation en chlore les plus faibles sont obtenus après adsorption des substances humiques sur charbon actif en poudre. En eau distillée par exemple, nous avons remarqué qu'en présence des acides aminés, la réduction dans les potentiels de consommation en oxydant passe de de 1,57 à 30,06 mg/L et de 5,37 à 15,16 mg/L respectivement pour le charbon actif en poudre que celui en grain. Tandis qu'en présence des bases azotées, elle est entre 7,52 et 24,84 mg/L et entre 7,17 et 12,43 mg/L, aussi bien pour le charbon actif en poudre qu'en grain. Ceux-ci pourraient être dû à ce que, le charbon actif et en l'occurrence le CAP, grâce à ces propriétés absorbantes pourrait contribuer d'une manière très significative à l'amélioration de la qualité d'une eau. Donc, à l'élimination d'une fraction importante en matière de type humique et non humique. Il contribue aussi à l'élimination de quelque élément minéraux promoteurs de la réaction de la chloration en présence dans les eaux minéralisées tels que le fer, manganèse, calcium et d'autres.

Des résultats similaires ont été trouvés par les travaux de Yahiaoui et al, (2013), lors de la chloration d'une eau de surface après une étape antécédente d'adsorption sur charbon actif.

En conséquence, les résultats du tableau 23 (Yahiaoui, 2010), a montré que, l'élimination des substances humiques des deux types d'eaux de surface, par adsorption sur charbon actif est

très efficace dans la diminution des potentiels de consommation en chlore. Ce qui reflète probablement sur la quantité des composés organohalogénés qui peuvent se former dans les eaux de surface et en particulier les trihalométhanes ayant des effets néfastes sur la santé humaine (effet mutagène et cancérigène).

**Tableau 23: Potentiels de consommation en chlore des eaux testées après une étape d'adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 20 mg/L, Temps = 24 heures (Yahiaoui, 2010).**

Eaux	Potentiel de consommation en chlore après 24 heures de réaction de chloration		
	sans adsorption	après adsorption sur CAP	après adsorption sur CAG
Fontaine des Gazelles	14,75	0,36	0,75
Foum-El-Gherza	18,75	4,97	0,35

#### III.4. Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif d'étudier les performances du charbon actif en poudre et en grain dans l'adsorption de substances humiques en présence séparément de l'histidine, la tyrosine, la caféine et la cytosine dans des milieux de minéralisation variables. Pour aboutir à notre objectif, différents paramètres ont subdivisés notre travail en deux étapes.

La première étape a été débutée par, la cinétique d'adsorption des substances humiques en présences individuellement des bases azotées et des acides aminés précités. Ensuite, nous avons étudié l'effet de différents paramètres réactionnels tels que : La variation de la masse de l'adsorbant, la variation de la teneur initiale en acides aminés et en bases azotées en présence séparément des substances humiques. Ainsi que, l'effet de la variation de la teneur initiale en substances humiques en présences de séparément de l'histidine, la tyrosine, la caféine et la cytosine.

La deuxième étape, un couplage adsorption / chloration dans le but est d'avoir l'incidence d'une étape préalable d'adsorption sur charbon actif sur les potentiels de consommation en chlore. Pour cela, nous avons étudié l'effet de la variation des différents paramètres précités après adsorption.

L'ensemble des résultats que nous avons obtenu ont bien enregistré que le charbon actif que ce soit sous forme en poudre ou en grain a une très bonne aptitude à l'élimination des substances humiques en présence de la matière organique azotée aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. De même, nous avons enregistré une diminution de l'ordre de 60 minutes pour atteindre le rendement optimal en comparaison avec l'adsorption des substances humiques seules. Par application des modèles de la cinétique de Lagergren, pseudo premier ordre et pseudo- deuxième ordre, les résultats que nous avons obtenus ont montré que l'équation de Lagergren pseudo-premier ordre n'est pas applicable dans notre cas. Mais l'équation de deuxième ordre a montré que le modèle de Lagergren est applicable pour nos résultats expérimentaux. Dans le même contexte, par utilisation du charbon actif en poudre ou en grain, nos résultats expérimentaux pour les différents milieux testés ont bien montré qu'ils coïncident parfaitement avec le modèle de Fick, caractérisé par des bons coefficients de corrélation  $R^2$  varient entre 92 % et 99%.

En ce qui concerne l'effet des paramètres réactionnels, les résultats que nous avons obtenu ont montré que, les rendements d'élimination des substances humiques en présence individuellement de co-adsorbats à savoir l'histidine, la tyrosine, la caféine et la cytosine sur charbon actif en poudre et en grain subissent des variations significatives avec la variation de la masse du charbon, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Dans ce cas, nous avons enregistré en eaux minéralisées et en eau distillée, des rendements d'élimination des substances humiques en présence individuellement de la matière organique azotée a évolué avec l'accroissement de la masse du charbon actif en poudre et en grain jusqu'à un maximum. Après un maximum enregistré dans la capacité d'adsorption, une désorption ou une stabilité du soluté est apparue quel que soit la nature de l'adsorbant utilisé. Alors qu'en eau distillée et en présence de l'histidine et la cytosine, le phénomène d'adsorption des substances humiques se manifestent différemment vis-à-vis de l'adsorbant. Il y'a une augmentation dans les rendements d'élimination des substances humiques avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant introduit.

L'effet de la variation de la matière organique azotée sur l'élimination des substances humiques a enregistré un effet inhibiteur accentué généralement avec l'augmentation des rapports  $MOZ/MSH$  que ce soit en acides aminés ou en bases azotées. Tandis que, l'effet de la variation de la teneur initiale en substances humiques en présence séparément de la caféine, de la cytosine, de l'histidine et de la tyrosine a noté des phénomènes antagonistes et contradictoires aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées sur charbon actif en poudre



et en grain. Ces phénomènes ont montré d'une part, une augmentation dans les rendements d'élimination de la substance humique en présence séparément de la matière organique azotée précitée accompagnée pour les faibles rapports *MSH/MOZ*.

Dans ce chapitre, nous avons bien montré qu'une étape préalable d'adsorption est capable de réduire le potentiel de consommation en chlore vis-à-vis des substances humiques en présence individuellement de la cytosine, de l'histidine, de la tyrosine et de la caféine aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées et quel que soit le type du charbon mis en œuvre.

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

En fin, il est important de signaler que le chapitre IV sera une application de ces deux procédés d'adsorption et de la chloration à des eaux de surface algériennes.

## **Chapitre IV**

### **Application des procédés de la chloration et de l'adsorption à des eaux de surface**

## **IV.1. Introduction**

L'objectif de ce chapitre est une application des procédés de la chloration et de l'adsorption sur des eaux de surface Algériennes. Il s'agit d'une eau du barrage de Fontaine des Gazelles, de Foug El-Gherza, une eau d'oued M'chouch, eau de barrage de Tichy Haff et de Kharrata. Parallèlement aux solutions synthétiques d'eaux minéralisées et distillée, dans ce chapitre nous allons voir :

- Dans un premier temps, un aperçu sur la qualité physico chimiques de différentes eaux de surface testées.
- Dans un deuxième temps, l'observation de la réactivité du chlore vis-à-vis des eaux de surface testées. Nous insisterons en particulier sur les potentiels de consommation en chlore, à la détermination des courbes de break-point et l'évaluation du chlore consommé en fonction de la variation du temps de contact.
- Dans un troisième temps, l'étude du procédé d'adsorption. Dans cette étape différents paramètres réactionnels seront également étudiés (cinétiques d'adsorption, effets de la variation des masses du charbon actif en poudre et en grain et l'incidence de la variation de la teneur initiale en substances humiques).
- Dans la dernière étape, un couplage adsorption / chloration, dans le but est d'avoir l'effet du procédé d'adsorption sur charbon actif en poudre et en grains sur les potentiels de consommation en chlore.

## **IV.2. Evaluation de la qualité des eaux de surface testées**

### **IV.2.1. Echantillonnage**

Les prélèvements sont effectués sur 5 types d'eaux de surface, dont quatre sont prélevées à partir des eaux de barrages et un échantillon provient d'un oued. Les différents sites de prélèvement sont :

- L'eau du barrage de Tichy-Haff, c'est un barrage –voûte. Il se situe à 80 km de la wilaya de Bejaia. Ce barrage est destiné à l'alimentation en eau potable de 23 communes des couloirs d'Akbou, Sidi- Aïch et Bejaïa et l'irrigation d'une superficie de 9600 hectares de terres agricoles.
- L'eau du barrage d'Iril-Emda de Kherrata, est un barrage poids et en enrochement. Il est destiné pour la consommation en eau potable de la population de Kherrata, Darguina, Souk El tenine, Tichy et la ville de Bejaia. C'est une source pour l'irrigation agricole et la production d'électricité au niveau d'usine hydro-électrique de Darguina.

- L'eau du barrage de Foug El-Gherza, c'est un barrage-voûte destiné à l'irrigation de la région de Sidi Okba. Il se situe à 20 Km de la ville de Biskra.
- L'eau du barrage Fontaine des Gazelles situé à 40 km à l'est de la ville de Biskra. Ce barrage est alimenté par Oued El-Hai. Il est destiné essentiellement à l'irrigation de la plaine d'El Outaya.
- Une eau provient d'oued M'chounech, c'est un oued qui se trouve dans la commune de M'chounech. Elle est située à l'est de la wilaya de Biskra, à 30 km de la ville de Biskra et 120 km de la wilaya de Batna.

#### **IV.2.2. Principaux paramètres physico chimiques des eaux de surface testées**

Les résultats d'analyse physico-chimique que nous avons effectués sont commentés et comparés aux normes de l'organisation mondiale de la santé (OMS, 2004). Ces normes sont relatives à la qualité des eaux brutes utilisées pour la production de l'eau destinée à la consommation.

Parmi les paramètres que nous avons mesurés nous pouvons citer :

##### **IV.2.2.1. Paramètres physiques**

Trois paramètres physiques ont été suivis durant la réalisation de notre étude. Il s'agit de la température, du pH et la conductivité (Amimeur, 2012 ; Guergazi et al, 2014)

###### **a) Température**

Vu que, les prélèvements de nos échantillons sont effectués entre le mois de janvier et le mois de mars (2011 et 2013), la température enregistrée est 10°C pour les eaux de Tichy et Kherrata et entre 16 et 17°C pour les eaux de Foug El Gherza et Fontaine des Gazelles et oued M'chounech. Ces Températures sont acceptables pour les zones humides (Bejaia) et les zones arides et semi arides (Biskra).

###### **b) pH**

Les eaux de surface testées sont caractérisées par des pH qui varient entre 8,57 et 8,68 (figure 65), elles sont voisines de la neutralité avec un caractère alcalin. Signalant que l'OMS (2004) préconise un pH entre 6,5 à 9 pour les eaux naturelles.

Ce paramètre joue un rôle important dans :

- les propriétés physico-chimiques du milieu (acidité, alcalinité).
- les processus biologiques.

- l'efficacité de certains procédés de traitements (coagulation, adoucissement et chloration).

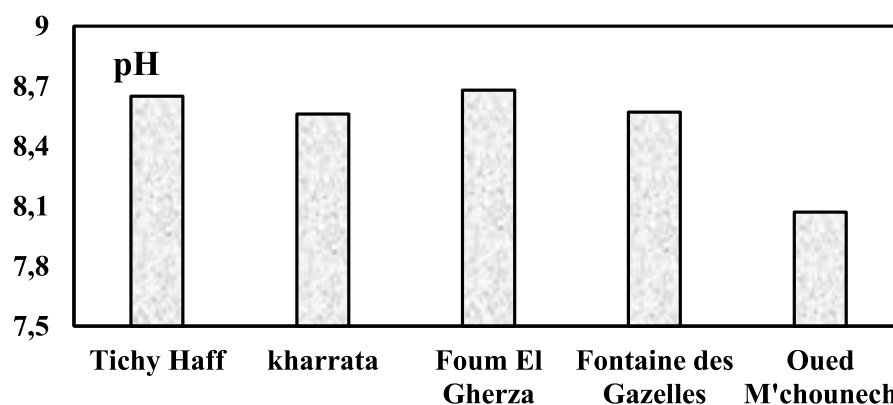


Figure 65 : pH des eaux de surface testées

### c) Conductivité

Les conductivités marquées (figure 66) se situent entre 1527 et 2260  $\mu\text{s}/\text{cm}$  pour les barrages Fom El Gherza, Fontaine des gazelles et Tichy- Haff, elles sont très fortes et dépassent 1000  $\mu\text{s}/\text{cm}$  (OMS, 2004), alors qu'elle est de 828 à 944  $\mu\text{s}/\text{cm}$  respectivement pour l'eau de barrage de Kharrata et oued M'chounech. Les fortes conductivités correspondent à une minéralisation importante de ces eaux. Elles peuvent être dues soit à la nature géologique des sols, soit à la présence d'éléments minéraux indésirables dans nos eaux de barrage résultant d'une pollution exogène. En effet, ces conductivités et /ou minéralisations provoquent une augmentation dans le taux de la salinité de ces eaux (Achour, 2001 et cité par Amimeur, 2012).

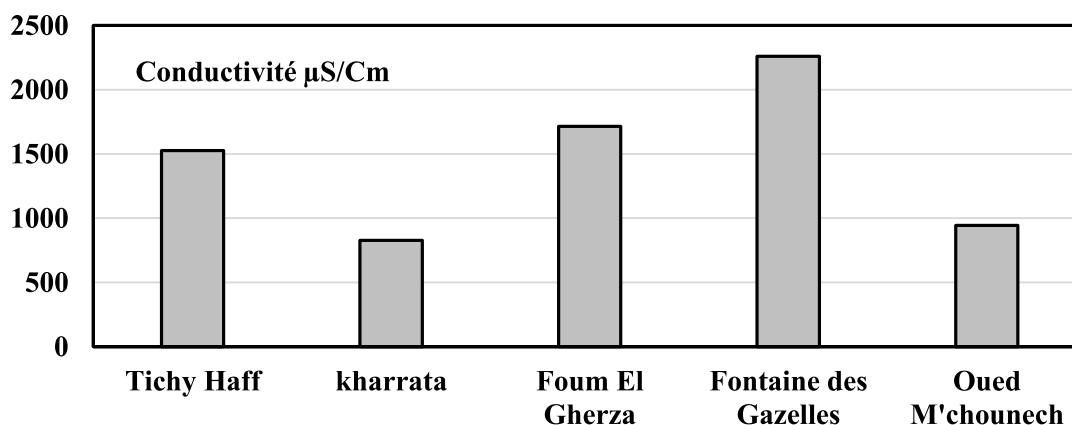


Figure 66 : Conductivités des eaux de surface testées.

### IV.2.2.2. Paramètres Chimiques

#### IV.2.2.2. 1. Paramètres minéraux

##### a) Dureté et alcalinité

Les eaux de barrages de Foum El Gherza et Fontaine des Gazelles sont très dures avec des TH supérieurs à la norme de 50°F OMS (2004), alors que les eaux de barrage de Tichy-Haff, de Kherrata et oued M'chounech sont dans les normes de l'OMS (2004) (figure 67). La dissolution du calcium et magnésium résulte principalement de ruissellement et lessivage de ces eaux de surface à travers les formations rocheuses calcaires et dolomitiques. Cette dissolution est accrue par la présence de gaz carbonique dans l'eau provenant de l'atmosphère et des couches superficielles du sol (Tardat et beaudry, 1984).

En ce qui concerne l'alcalinité (titre alcalimétrique complet (TAC)) de nos échantillons, les valeurs présentées sur les histogrammes montrent qu'ils sont compris entre 7,8 et 12,4 °F (figure 67). Ces valeurs sont tous inférieures à la dureté. Le fait que les TH sont supérieures au TAC, nous pouvons dire que les eaux testées sont non bicarbonatées.

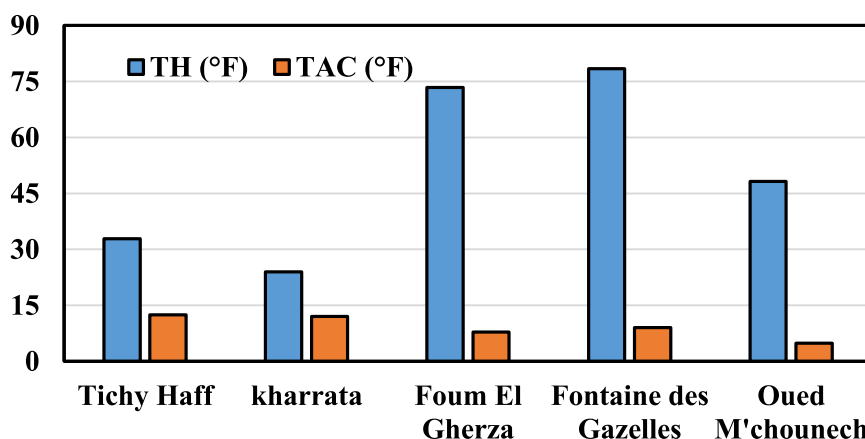


Figure 67: Dureté (TH) et alcalinité (TAC) des eaux de surface testées.

##### b) Fer et manganèse

L'analyse des résultats (tableau 24) montrent que, les concentrations enregistrées pour le fer sont dans les normes. Selon l'OMS, il est inférieur à 0,50 mg/L. À l'exception dans l'eau d'oued M'chounech la concentration dépasse les normes. Tandis que, pour le manganèse, les concentrations varient de 0 à 2,10 mg/L. Elle est égale à la norme pour l'eau de barrage de Kharrata. Par contre pour les eaux du Sud -Est de l'Algérie telles que l'eau de barrage de Foum El Gherza, Fontaine des Gazelles et Oued M'chounech, la teneur dépasse les normes. Sachant que, la teneur en manganèse est limitée à 0,50 mg/L.

La présence du fer et du manganèse à une concentration élevée pourra être due à la lixiviation des terrains traversés, ou à un rejet d'eau usée contenant une pollution industrielle.

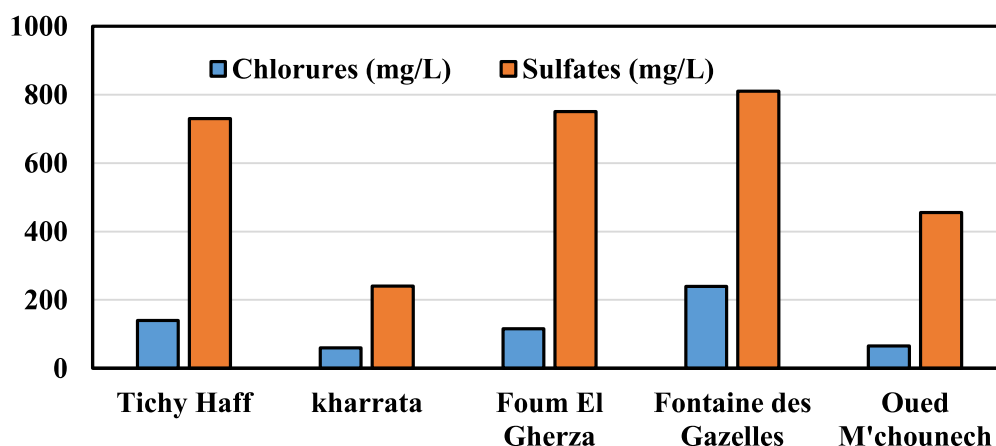
**Tableau 24: Concentrations de fer et manganèse dans les eaux de surface testées.**

Eléments minéraux	Eaux de surface				
	Tichy Haff	Kharrata	Foum El Gherza	Fontaine des Gazelles	Oued M'chounech
Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	0,0	0,0	0,05	0,03	2,20
Man <sup>+2</sup> (mg/L)	0,0	0,2	0,80	2,10	1,0

### c) Chlorures et sulfates

Les résultats présentés par les histogrammes de la figure 68 montrent une forte concentration en chlorure pour l'eau de barrage de Fontaine de Gazelles dépassant 200 mg/ L, par contre les quatre autres types d'eaux de surface testées, la concentration en chlorures reste inférieure à la norme et elle varie entre 59 et 139,95 mg/ L.

En ce qui concerne les teneurs en sulfates, les résultats (figure 68) montrent une très forte concentration en sulfates dépassant les normes de l'OMS (2004) et qui vaut 250 mg/ L. Pour l'eau de barrage de Tichy-Haff, Fontaine des Gazelles, Foum el Gherza et oued M'chounech, cette concentration allant de 465 à 810mg/ L, à l'exception dans l'eau de barrage de Kherrata, nous avons enregistré une concentration quasi égale à la norme.



**Figure 68 : Concentration des chlorures et des sulfates dans les eaux de surface testées.**

Ces teneurs en chlorures et en sulfates pourraient s'expliquer par la géologie des terrains de la région ou par une contamination directe de l'eau des barrages par des rejets domestiques surtout riches en détergents ou par l'utilisation des pesticides dans l'agriculture (Harrat, 2007). Ces deux éléments provoquent un goût désagréable dans nos eaux de consommation et ils

sont nocifs pour les plantes. Notons, que ces deux éléments provoquent un effet inhibiteur dans certains procédés de traitement et en particulier au cours de la chloration et l'adsorption (Guergazi, 2006 ; Koussa, 2003).

#### d) Azote ammoniacal, Nitrate et nitrite

L'analyse physico-chimique de nos échantillons indique une concentration forte en azote ammoniacal varie entre 0,33 et 0,555 mg/ L (figure 69). La présence de l'azote ammoniacal dans les eaux de surface testées (Tichy Haff, Kherrata, Foum el Gherza, Fontaine des Gazelles et oued M'chounech) pourrait avoir comme origine la décomposition des déchets végétaux et animaux.

Rejsek (2002) a indiqué que la teneur en azote ammoniacal dans une eau de surface est normalement faible (< à 0,2 mg/L) parce qu'il se transforme rapidement en nitrite et nitrate par oxydation. De même, si la concentration est supérieure à 0,5 mg/ L, il faut suspecter une pollution récente d'origine industrielle ou humaine.

En ce qui concerne, les valeurs des nitrates des eaux de surface testées (figure 69), sont inférieures à la concentration maximale acceptable qui vaut 50 mg/L. Dans le même contexte, les concentrations en nitrites varie entre 0 à 0,085 mg/L, sont aussi inférieures à la norme qui est égal à 0,10 mg/L.

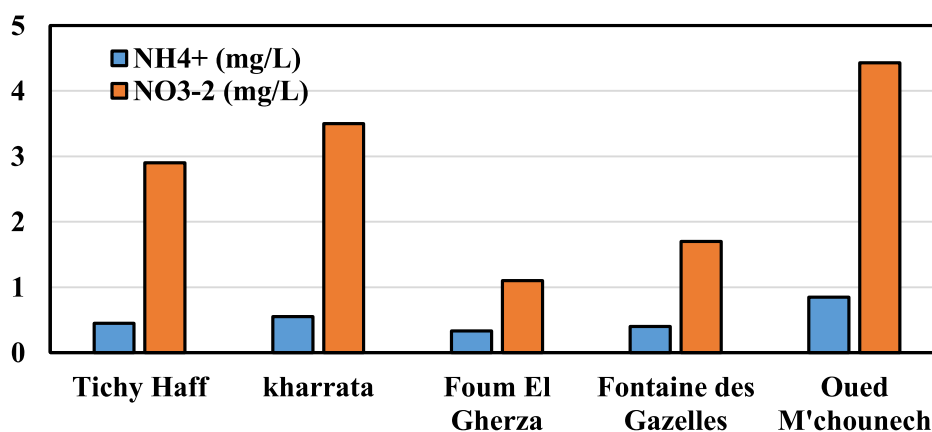


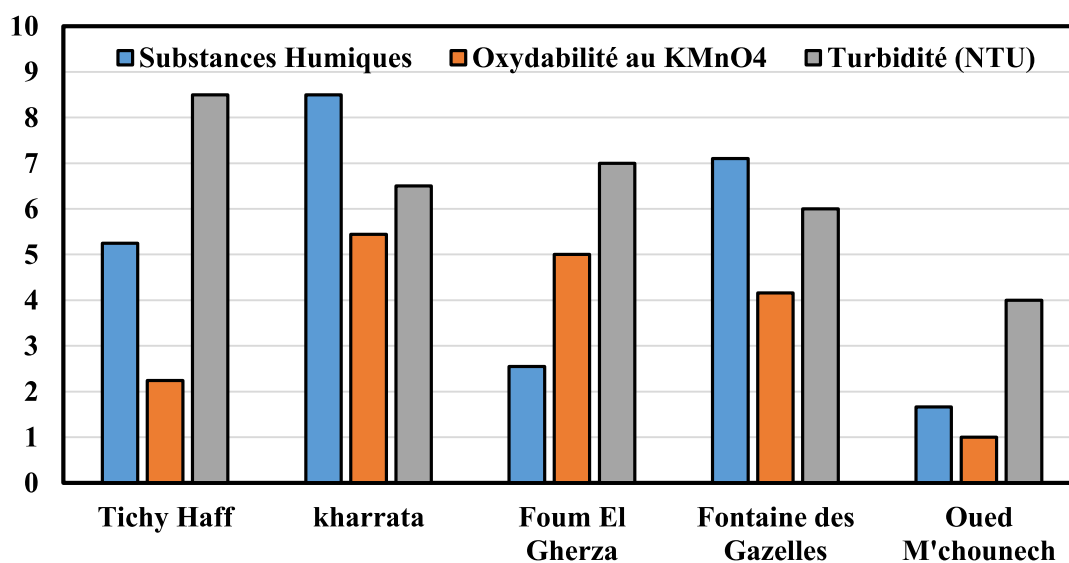
Figure 69 : Concentration en Azote ammoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) et de nitrates (NO<sub>3</sub><sup>+2</sup>) des eaux de surface testées.



#### IV.2.2.2. 2 Paramètres organiques

Trois méthodes permettant d'évaluer la teneur globale en matière organique présente dans les eaux de surface testées sont: l'oxydabilité au permanganate de potassium, la concentration en substances humiques et la turbidité.

La charge organique que nous avons obtenue par l'oxydabilité au  $\text{KMnO}_4$  varie entre 1 et 5,44  $\text{mgO}_2/\text{L}$  comme le montre la figure 70, ces valeurs montrent que nos échantillons sont plus au moins chargés en matière organique oxydable.



**Figure 70 : Teneur globale de la matière organique (substances humique, oxydabilité au  $\text{KMnO}_4$  et Turbidité) des eaux de surface testées.**

Parallèlement à la matière organique oxydable, nous avons pu déterminer la concentration en substances humiques des eaux testées. À travers la figure 70, nous avons aussi enregistré que les valeurs des substances humiques sont plus au moins remarquables, elle varie entre 1,66 et 8,5  $\text{mg/L}$ , cette charge organique dans les eaux de surface testées pourrait être due à une pollution naturelle (due à la végétation en décomposition), mais aussi à une pollution d'origine exogène provoquée par les rejets urbains, industriels et les pratiques agricoles.

Les valeurs de turbidité dans les eaux qui nous avons testée sont apparues comme variables selon le point de prélèvement, elle varie entre de 0,4 à 32 NTU (figure 70). Toutefois, le barrage de Kherrata a présenté la plus forte turbidité du fait que ce barrage se situe dans une région très boisée et les prélèvements sont effectués dans une période pluvieuse. Une part de la turbidité peut être due également à la présence de matières colloïdales d'origines organiques ou minérales, les argiles, les sables et le plancton.

Il est intéressant de signaler que les valeurs de la turbidité que nous avons enregistré pour les eaux du barrage de Foug El Gherza et Fontaine des Gazelles dans cette présente étude dépassent largement ceux qui ont été enregistrées durant la période 2002 à 2006 (Achour et Guergazi, 2002 ; Guergazi 2006).

### IV.3. Chloration des eaux de surface

#### IV.3.1. Potentiels de consommation en chlore des eaux de surface

Conjointement aux travaux (yahiaoui, 2010, Amimeur, 2012, Guergazi et al, 2014), qui ont été réalisés au sein du laboratoire de Recherche en Hydraulique de Surface et Souterraine (LARHYSS), la chloration des eaux de surface que nous avons considérées ont été effectuées par une dose de chlore introduit de 20 mg/L et un temps de réaction de 24 heures. Les résultats obtenus présentés dans le tableau 25 indiquent que les potentiels de consommation en chlore sont très appréciables quel que soit le type d'eau de surface testée.

**Tableau 25: Potentiel de consommation en chlore en eaux de surface**  
Chlore introduit = 20 mg/l ; Temps = 24 heures ; pH = pH du milieu

Eaux de surfaces	Eaux du Sud-Est de l'Algérie			Eaux de l'Est Algérien	
	Fontaine des Gazelles	Foug El Gherza	Oued M'chounech	Tichy Haf	Kherrata
P.C .C (mg/l)	10,25	14,75	8,40	16,75	12,45

Au regard des résultats que nous avons présenté dans le tableau 25, nous pouvons dire que, les potentiels de consommation en chlore pour les eaux des barrages que nous avons testée sont appréciables. Cette réactivité est variée entre 42% à 83,75% du chlore introduit. Ceci est en rapport à la concentration et à la nature de la matière organique naturelle de type humique et non humique qui pourrait être très réactive vis-à-vis du chlore et même à la présence des éléments minéraux spécifiques ayant une réactivité prépondérante vis à vis du chlore tel que l'azote ammoniacal, bromures, fer et manganèse.

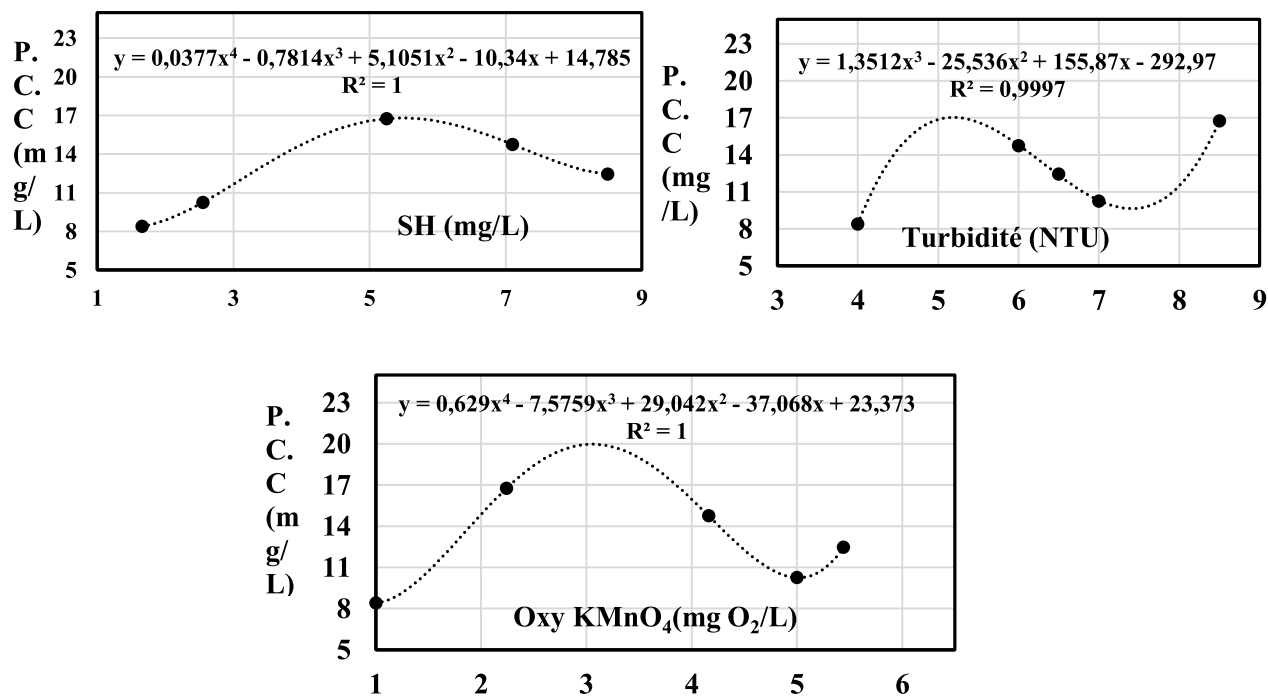
On aurait pu s'attendre à ce que les potentiels de consommation en chlore sont plus importants dans les eaux de barrage de Kherrata caractérisée par une concentration en substances humiques plus élevée que celui de Tichy Haff. Mais nos résultats conduisent à une inversion de l'ordre d'accroissement des potentiels de consommation en chlore, comme le montre l'ordre de réactivité suivant :

*P.C.C l<sub>2</sub> Tichy Haff > P.C.Cl<sub>2</sub> Foum El Gherza > P.C.C l<sub>2</sub> Kharrata >*

*P.C.C l<sub>2</sub> Fontaine des Gazelles > P.C.C l<sub>2</sub> Oued M'chounech*

Cette observation, nous a permis de déduire que la conductivité ou la minéralisation totale soit seule ou par le biais des éléments minéraux en présence a une influence notable sur la réactivité du chlore vis-à-vis des eaux de barrages testées. Si on se réfère aux travaux d'Achour et Guergazi (2002) et Guergazi et al, (2013 et 2014), ils ont montré que la minéralisation n'est pas le seul paramètre à prendre en considération mais plutôt sa composante et ses principaux constituants minéraux d'une part. D'autre part les teneurs en chlorures et en sulfates pourraient donc jouer un rôle inhibiteur dans la réaction de chloration induisant des potentiels de consommation en chlore plus faibles d'Achour et Guergazi (2002) et Guergazi (2006).

Parallèlement aux travaux qui ont été réalisés par Harrat (2007), nous avons présenté les potentiels de consommation en chlore de différentes eaux de barrage testées en fonction de la teneur globale en matière organique évaluée par les substances humiques, l'oxydabilité au permanganate de potassium et de la turbidité, cela nous incite à supposer que la turbidité des eaux serait de nature organique et plus particulièrement de type humique.



**Figure 71 : Corrélation entre les potentiels de consommation en chlore (P.C.C) et la teneur en matière organique**

Au vu de nos résultats (figure 71), indiquent que les eaux testées présentent une bonne corrélation entre les potentiels de consommation en chlore et la teneur globale en matière organique évaluée par l'oxydabilité au  $\text{KMnO}_4$ , substances humiques et de la turbidité. Par ailleurs, la turbidité est souvent citée dans différents travaux (Sante Canada, 2003 ; Harrat 2007) comme ayant un lien étroit avec la consommation en chlore, voir même la formation d'organohalogénés comme les THM.

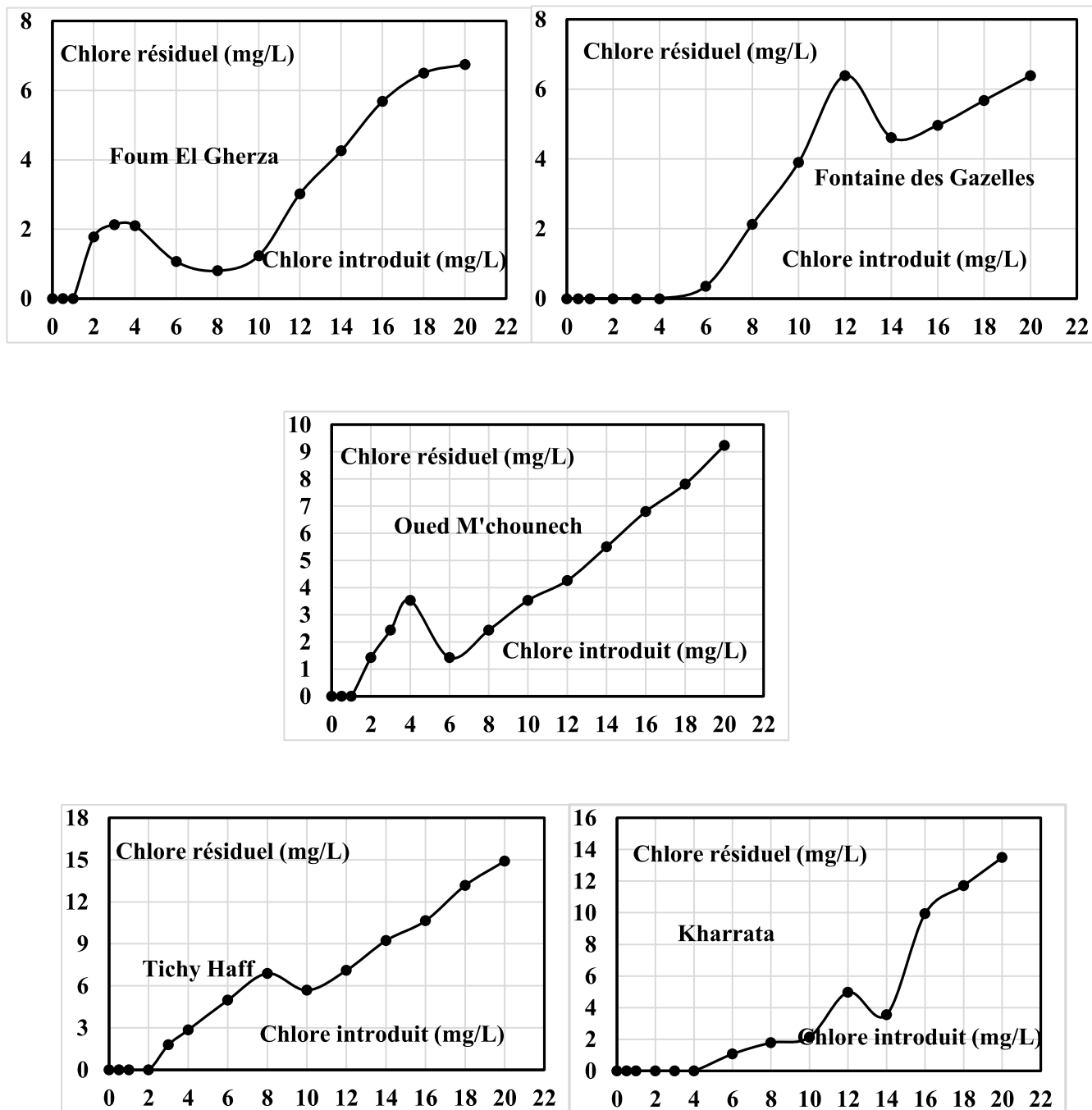
Cependant, nous pourrions peut être dire qu'il y a une corrélation évidente entre les potentiel de consommation en chlore des eaux de surface testées et la teneur globale en matière organique. De même, nos résultats sont comparables aussi à ceux obtenus par d'autres chercheurs cités dans la bibliographie, qui ont étudié des travaux sur la chloration des substances humiques de type humate de sodium, des substances humiques extraites des eaux de surface et sur la chloration de certaines eaux de surface riches en matières humiques.

#### **IV.3.2. Influence de la variation du taux de chlore sur l'évolution du chlore résiduel des eaux de surface testées.**

Pour la chloration des eaux de surface testées, nous avons suivi l'évolution du chlore résiduel en fonction de la variation des doses du chlore introduites. Rappelant que la méthode consiste à ajouter à un même volume d'eau des doses croissantes du chlore dans une série de flacons contenant l'eau à examiner. Après un temps de réaction de 1 heure on contrôle le chlore résiduel total. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 72.

Nos résultats montrent également qu'après un temps de contact de 1 heure, nous avons une courbe nommée dans le domaine du traitement des eaux sous la dénomination, courbe de break-point ou point critique pour l'ensemble des eaux de surface testées et que ces courbes représentent pour tous les eaux testées quatre zones.

- Zone I: Nous constatons globalement que pour les faibles taux de chloration, tout le chlore introduit est consommé par les éléments très réactifs vis-à-vis du chlore tels que le fer, manganèse, bromures et même la présence d'autres composés organiques tels que les acides aminés, phénol, .... Cette zone allant de 0 à 1 mg/L du chlore introduit pour les eaux de barrage de Foum El Gherza et l'eau d'oued M'chouch. De 0 à 4 mg/L du chlore introduit pour les eaux de barrage Fontaine des Gazelles et Kharrata. Tandis que pour l'eau de Tichy Haff elle varie entre 0 à 2 mg/L. Selon Doré (1989), cette zone est une zone supplémentaire.



**Figure 72: Evolution du chlore résiduel en fonction de la variation doses du chlore introduit pour les eaux de barrage testées après 1 heure du temps de contact.**

- Zone II : Après la zone I, il y'a une augmentation dans le chlore résiduel. C'est-à-dire le chlore introduit se combine à l'ammoniaque, la plus grande partie du chlore résiduel que l'on observe est sous forme de chloramines minérales et organiques très réactives et notamment des monochloramines.

- Zone III: destruction des chloramines et apparition du chlore libre. Nous pouvons dire que les doses de chlore introduites assurent la destruction des chloramines qui sont formées, ce qui n'est pas le cas pour les solutions synthétiques des substances humiques en présence séparément des composés organiques azotés en eau distillée et en eaux minéralisées (Cf, Chapitre II, partie expérimentale).

Important de noter que les chloramines qui sont formées sont très stables, leur destruction nécessite une dose de chlore assez importante, ce qui expliquerait peut être le déplacement du break-point vers les forts taux de chlore supérieur au break-point théorique qui est de 7,6. Ceci peut s'expliquer par la compétitivité des réactions chlore/ammoniac et chlore/composés organiques.

Les résultats publiés par Achour et Guergazi, (2002) ont mis en évidence que la détermination de ce point dans une eau naturelle pourra dépendre non seulement de la teneur en azote ammoniacal mais aussi de la réactivité des composés organiques en présence ainsi que celle d'entités minérales prépondérantes dans la matrice minérale de l'eau.

Il est intéressant de signaler que dans les travaux de Merlet (1986) et Achour et Missaoui, (1993), ils ont bien enregistré que la présence de l'azote ammoniacal en milieu aqueux contenant de la matière organique et du chlore entraîne des réactions compétitives chlore/ammoniac et chlore/matières organiques. La formation des chloramines (réaction chlore/ammoniac) est parallèle à celle d'organohalogénés (réaction chlore/matières organiques) notamment les trihalométhanes (THM).

- Zone IV : Cette zone apparaît après le point critique (break-point), indique que le chlore est sous forme libre. Ce qui signifie que la demande en chlore est satisfaite. En deçà de ce point le chlore résiduel est sous forme de chlore combiné.

Conformément aux travaux de Harrat (2007), d'Achour et Harrat (2007), nous pouvons peut être dire que, l'écart entre la droite des abscisses et le point de rupture est important pour toutes les eaux analysées et testées. Cela pourrait correspondre à la présence de trichloramines non réductibles par le chlore ou bien celle de chloramines organiques difficilement dégradables au cours de l'oxydation. Les composés organochlorés peuvent aussi se former.

L'excès de ces composés formés témoignerait d'une mauvaise qualité de l'eau brute. Les teneurs élevées en composés organiques et les faibles teneurs en azote ammoniacal dans certaines eaux que nous avons considéré laissent à penser que l'azote organiques peut être lié à des composés organiques azotés tels que les substances humiques, les chlorophylles, acides

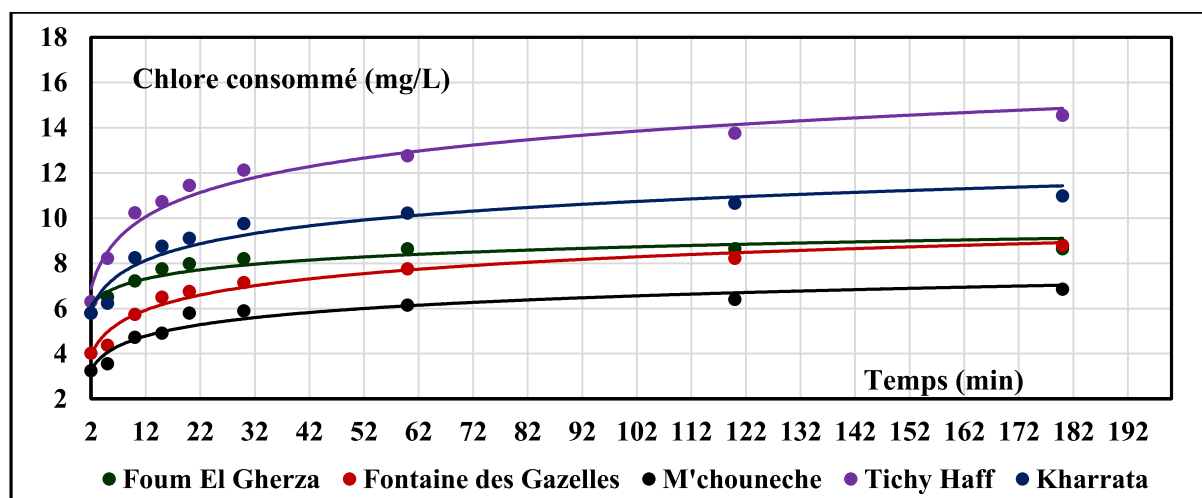
aminés, .... Donc, les breaks points observés pourraient être dus à l'oxydation de cet azote organique au cours de la chloration (Harrat, (2007) ; Achour et Harrat (2007).

Enfin, il est important de signaler que les résultats que nous avons présenté sont en accord avec ceux obtenus par Achour, (2001), Guergazi, (2006), Harrat (2007), Yahiaoui (2010) et Guergazi et al, (2014) sur la chloration de différents eaux de surface algériennes et avec la chloration de certaines eaux de surface caractérisées par des teneurs en matières organiques voisines à celles que nous avons étudié (Croué, 1987).

### IV.3.3. Cinétique de chloration des eaux de surface testées

Le suivi de la variation de la consommation en chlore par les substances humiques naturelles des eaux de surface testées, en fonction de la variation du temps de contact est réalisé avec une quantité du chlore introduit de 20 mg/L. Nous avons gardé le pH du milieu réactionnel.

La figure 73 représente les résultats obtenus, il fait apparaître deux étapes de consommation en chlore quel que soit le type d'eau de surface brute testée, tout comme en eau distillée, une étape rapide suivie d'une étape lente.



**Figure 73 : Evolution de la consommation en chlore des eaux des barrages testées en fonction de la variation du temps de contact. Chlore introduit = 20 mg/L.**

En se basant sur les courbes de la figure 73, nous pourrions dire que l'évolution de la consommation en chlore en fonction de la variation du temps de contact suit :

- Une phase très rapide pendant les dix premières minutes quel que soit le type d'eau de surface que nous avons testée, au cours de laquelle la consommation initiale en oxydant représente une partie non négligeable de la consommation totale. Cette consommation varie

de 23,65% à 51,15% du chlore introduit, le tableau 26 montre cette variation pendant ce laps de temps.

**Tableau 26: Pourcentage de la consommation en chlore par les eaux de surface testées pendant la phase rapide**

Temps (min)	Foum El Gherza	Fontaine des Gazelles	M'chounech	Tichy Haff	Kerrata
2	29	20,125	16,25	31,5	29
5	32,55	21,9	17,75	41,1	31,15
10	36,1	28,675	23,65	51,15	41,25

Il est noté que ce pouvoir de consommation en chlore, peut-être s'expliquer par la présence d'un grand nombre d'éléments réducteurs réactifs vis-à-vis du chlore tels que la matière organique de type humique et non humique, la présence de l'azote ammoniacal, fer et manganèse. Au-delà de ce laps de temps, la réaction est considérablement ralentie. Ceci pourrait être expliqué par la présence dans la composition des eaux testées des sites à la fois réagissant rapidement (type résorcinol) et des sites à cinétique lente (type cétone).

- Une seconde phase de consommation beaucoup plus lente qui se prolonge jusqu'à un temps de contact de 180 minutes à 24 heures de réaction de chloration. Le tableau 27 présente les pourcentages de consommation en chlore durant la période lente.

**Tableau 27: Pourcentage de la consommation en chlore par les eaux de surfaces testées pendant la phase lente (après 180 minutes de réaction)**

Temps (min)	Foum El Gherza	Fontaine des Gazelles	M'chounech	Tichy Haff	Kherrata
20	39,9	33,75	29	57,25	45,5
60	43,2	38,75	30,75	63,75	51,1
180	43,2	44	34,25	72,75	54,9

À travers ce tableau (27) et après 3 heures de réaction, on observe que la consommation la plus importante est obtenue par l'eau de barrage de Tichy Haff. Dans ce contexte, il est intéressant d'enregistrer que l'ordre de la consommation en chlore est comme suit:

**Tichy Haff > Kherrata > Foum El Gherza > Fontaine des Gazelles > M'chounech**

Cet ordre est globalement différent de celui que nous avons obtenu après 24 heures du temps de réaction (Cf IV.2.1). Ceci pourrait s'expliquer selon Jadas Hecart et al, (1992), par le fait que l'introduction du chlore dans les eaux engendre plusieurs réactions chimiques se déroulant simultanément et pour un temps de contact de 4 heures de réaction, tous les espèces



participant à la consommation rapide (par exemple l'azote ammoniacal, composés azotés, composés aromatiques substitués par des groupements donneurs d'électrons ...) sont négligeables sous leur structure initiale alors que les sous-produits de réactions sont en forte concentration.

Dans ce contexte, nos résultats sont comparables à ceux obtenus par certains auteurs cités dans la littérature, Reckhow, (1984); Jadas Hecart, (1989); Achour et Guergazi, (2002); Guergazi, (2006) et Yahiaoui, (2010). Ils ont montré que l'évolution de la consommation en chlore en fonction du temps de contact s'effectue grossièrement en deux étapes :

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

Cependant, il est important de dire que, si on devrait tenir compte de la demande en chlore à long terme, les doses de chlore introduit seraient largement majorées par rapport au break-point. Toutefois, le risque essentiel est l'obtention parfois d'un résiduel en chlore important qui peut mener à des effets toxiques mutagènes ou cancérogènes (Guergazi, 2006).

#### **IV.4. Adsorption des eaux de surface testées sur charbon actif**

Les essais d'adsorption sont réalisées sur cinq types d'eaux de surface de la région, trois eaux de Biskra (eau de Fontaine des gazelles, de Foug El Gherza et eau de oued M'chounech) et deux autres eaux proviennent de l'Est algérien, il s'agit également des eaux de barrage de Tichy Haff et Kherrata. Nous avons identiquement considérés les mêmes conditions expérimentales que nous avons réalisé en solutions synthétiques des substances humiques contenant séparément des composés organiques azotés (Cf Chapitre II partie expérimentale).

Rappelons, que les eaux considérées sont plus au moins chargées en substances humiques et en particulier ceux de Kherrata et de Fontaine des gazelles, elles présentent également des turbidités élevées (figure 70) et des matières organiques oxydables. De même la présence d'autres composés organiques et minéraux sont susceptibles d'activer ou désactiver le phénomène d'adsorption sur charbon actif en poudre et en grain (Yahiaoui 2010).

#### **IV.4.1. Cinétique d'adsorption des substances humiques des eaux de surface testées**

Au cours de cette étape, les essais d'adsorption sont menés sur les eaux des surfaces testées avec 1 g de charbon actif en poudre et en grains. Pour chaque essai le temps d'agitation varie entre 2 minutes à 3 heures, sachant que nous avons préservé le pH du milieu.

Les résultats de l'évolution des rendements d'élimination des substances humiques en fonction de la variation du temps de contact sont présentés sur les courbes de la figure 74. Ces résultats mettent en évidence que les rendements augmentent jusqu'à des valeurs maximales puis ils diminuent (désorption), cette diminution est accompagnée globalement par une stabilisation, indiquant une saturation d'adsorption des substances humiques des eaux de surface.

En se basant sur ces résultats (figures 74), nous pouvons dire que les rendements maxima varient entre 39,33% et 99,90% et le temps d'équilibre allant de 10 minutes à 30 minutes pour les différents types d'eaux de surface testées, aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains.

Selon Yahiaoui (2010) et Amimeur (2012), ce court temps met en évidence la rapidité du phénomène, qui pourrait être probablement dû à la présence de la matière organique et minérale des eaux de surface testées et qui peuvent servir comme un support naturel d'adsorption. Ce qui permet de contribuer à une rétention importante des substances humiques dans un temps assez court.

En ce qui concerne la capacité de rétention des charbons actifs, nos résultats montrent que le charbon actif en poudre (CAP) illustre une meilleure efficacité que le charbon actif en grain (CAG) pour toutes les eaux de surface testées. Sauf, pour l'eau de barrage de Fontaine des Gazelles où on a enregistré une légère augmentation pour le charbon actif en grains par rapport à celui en poudre de l'ordre de 0,95%. Donc, la meilleure adsorption du CAP par rapport au CAG peut être expliquée par, la plus grande surface spécifique du charbon actif en poudre (658 m<sup>2</sup>/g) qui lui confère également un volume poreux largement plus important que le charbon actif en grain (550 m<sup>2</sup>/g). Rappelant que, le charbon actif en poudre présente le plus grand volume mésoporeux.

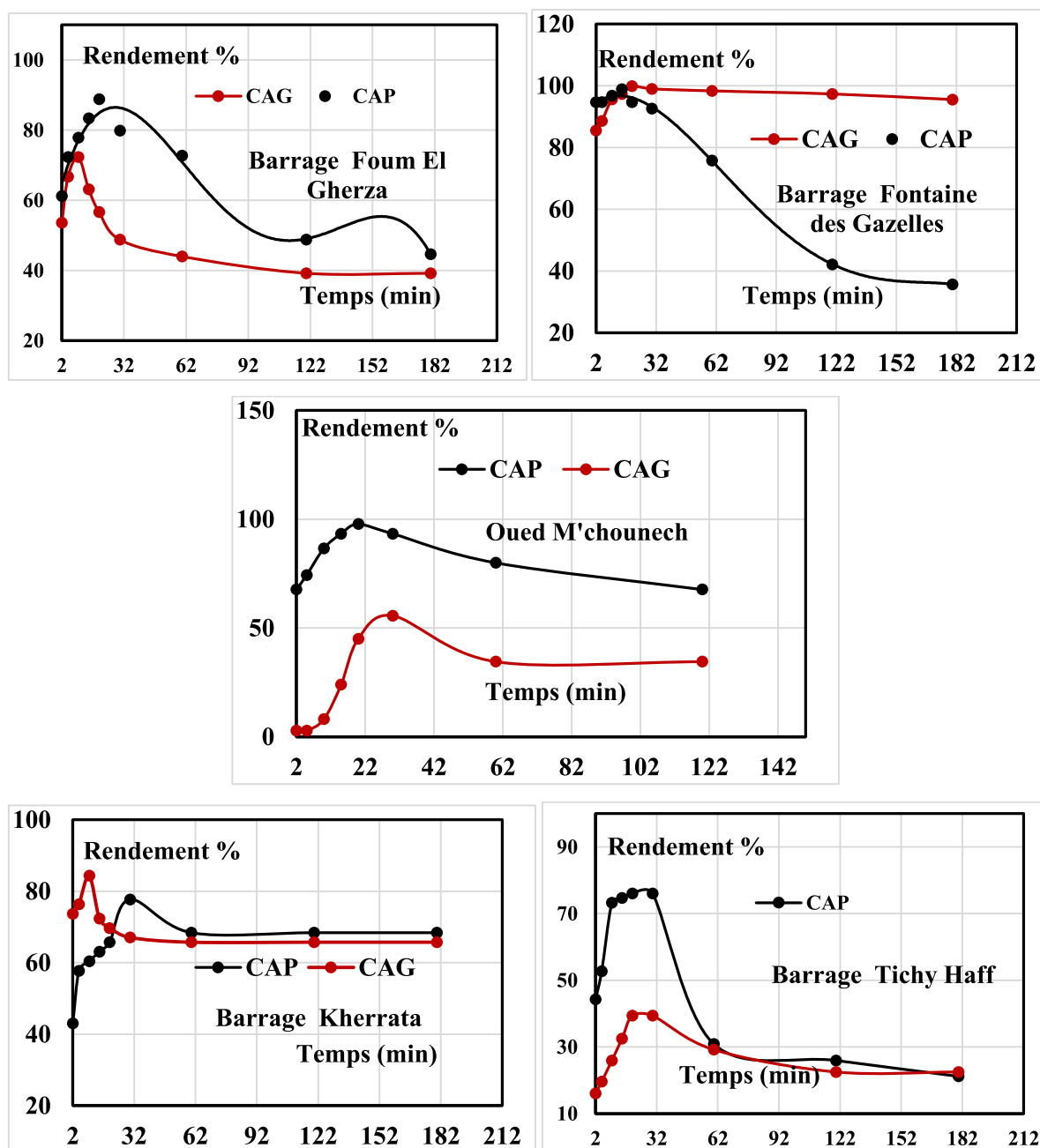


Figure 74: Cinétique d'adsorption des substances humiques des eaux de surface testées  
 $[CAP] = [CAG] = 1g$

De même, il est important de récapituler dans le tableau 28 les résultats des rendements maxima d'élimination et le temps d'équilibre d'adsorption des eaux de surface testées.

**Tableau 28 : Rendements maxima (R%) d'élimination des substances humiques et temps d'équilibre de différentes eaux de surface testées et de l'eau distillée**

Masse d'adsorbant = 1 g ; [SH]<sub>Fontaine des Gazelles</sub> = 7,10 mg/l ; [SH]<sub>Foum El Gherza</sub> = 2,58 mg/l ; [SH]<sub>Tichy-haff</sub> = 5,25 mg/l ; [SH]<sub>Kherrata</sub> = 8,50 mg/l ; [SH]<sub>Eau de Oued M'chounech</sub> = 1,66mg/l.

Eaux de Surface	CAP		CAG	
	Rendement maxima	temps d'équilibre (min)	Rendement maxima	temps d'équilibre (min)
Tichy-Haff	76,02	20	39,33	20
Kherrata	77,69	30	84,34	10
Fontaines des Gazelles	98,95	10	99,90	15
Foum El Gherza	88,84	20	72,31	10
Oued M'chounech	97,77	20	55,61	30

À travers notre résultat (tableau 28), nous pouvons observer que les rendements d'élimination des substances humiques naturelles subissent des variations significatives et que le phénomène d'adsorption se manifeste différemment d'une eau de surface à une autre.

A titre d'exemple et conjointement aux travaux de Amimeur (2012), on aurait pu s'attendre à ce que les rendements d'élimination des substances humiques naturelles seront plus importants dans les eaux de barrage de Kherrata caractérisées par une concentration en substances humiques plus importante et une minéralisation plus faible, en comparaison avec celui de Fontaine des Gazelles. Mais nos résultats aboutissent à une inversion dans l'ordre.

$$\text{Rendement}_{\text{eau de Fontaine des Gazelles}} > \text{Rendement}_{\text{eau de Kherrata}}$$

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

Comparativement aux résultats que nous avons obtenus, de l'adsorption de substance humique en présence séparément des composés organiques azotés en solutions synthétiques, d'eaux distillée et d'eaux minéralisées (tableau 15 et 16). Nous pouvons dire d'une part, que le phénomène d'adsorption des substances humiques qui se présente naturellement dans les eaux de surface est plus rapide qu'en solutions synthétiques. La variation de la rapidité est variée entre 5 à 225 minutes. D'autre part, que les rendements d'élimination des substances humiques en eaux de surface sont importants et comparables à ceux obtenus en solutions synthétiques (tableau 15 et 16). Donc, nous pourrions peut être enregistré que l'effet inhibiteur du phénomène d'adsorption n'apparue pas, malgré la présence des éléments

inhibiteurs à des concentrations plus aux moins fortes dans les eaux de surface testées, en particulier les chlorures et les sulfates.

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

Ceci rejoint l'étude de Kifuani Kia Mayeko et al, (2004) qui indique que la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur charbon actif en poudre montre qu'au bout de 5 minutes d'adsorption, la quasi-totalité de bleu de méthylène est adsorbée (99,7%). Au cours de cette même étude, le pseudo équilibre d'adsorption rapide est atteint entre 5 et 10 minutes de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Afin de déterminer la nature de la cinétique d'adsorption des substances humiques contenue dans les eaux de surface testées. Nous avons suivi les mêmes étapes qu'aux solutions synthétiques de substance humique en présence séparément de la matière organique azotée, c'est-à-dire les tests sur les deux modèles des cinétiques (modèle du pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre).

#### **IV.4.1.1. Modèle du cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption des substances humiques des eaux de surface testées**

Conjointement aux substances humiques en présence séparément de la matière organique azotée, le modèle pseudo-premier ordre peut être décrit par la relation suivante.

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

Avec:

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

$q_e$ : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), Avec  $q_e = C_0 - C_e$

$q_t$ : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g). Avec  $q_t = C_0 - C$

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

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

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

$t$ : Temps (min).

Les courbes des figures 75 et 76 présentent les résultats obtenus.

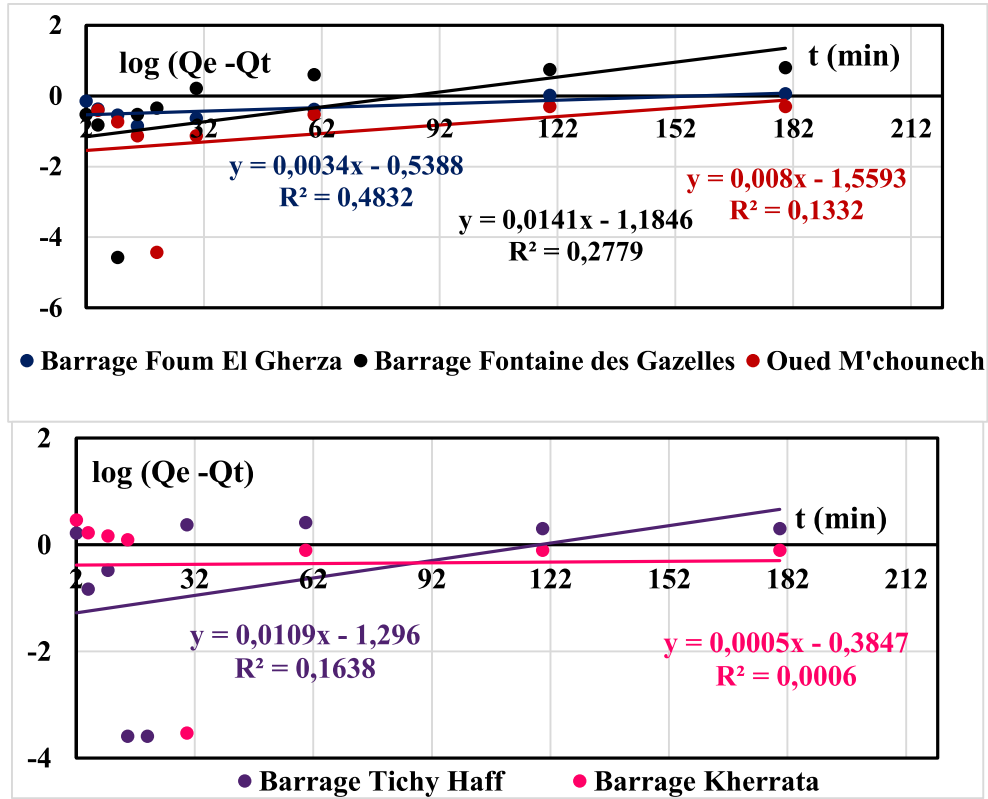
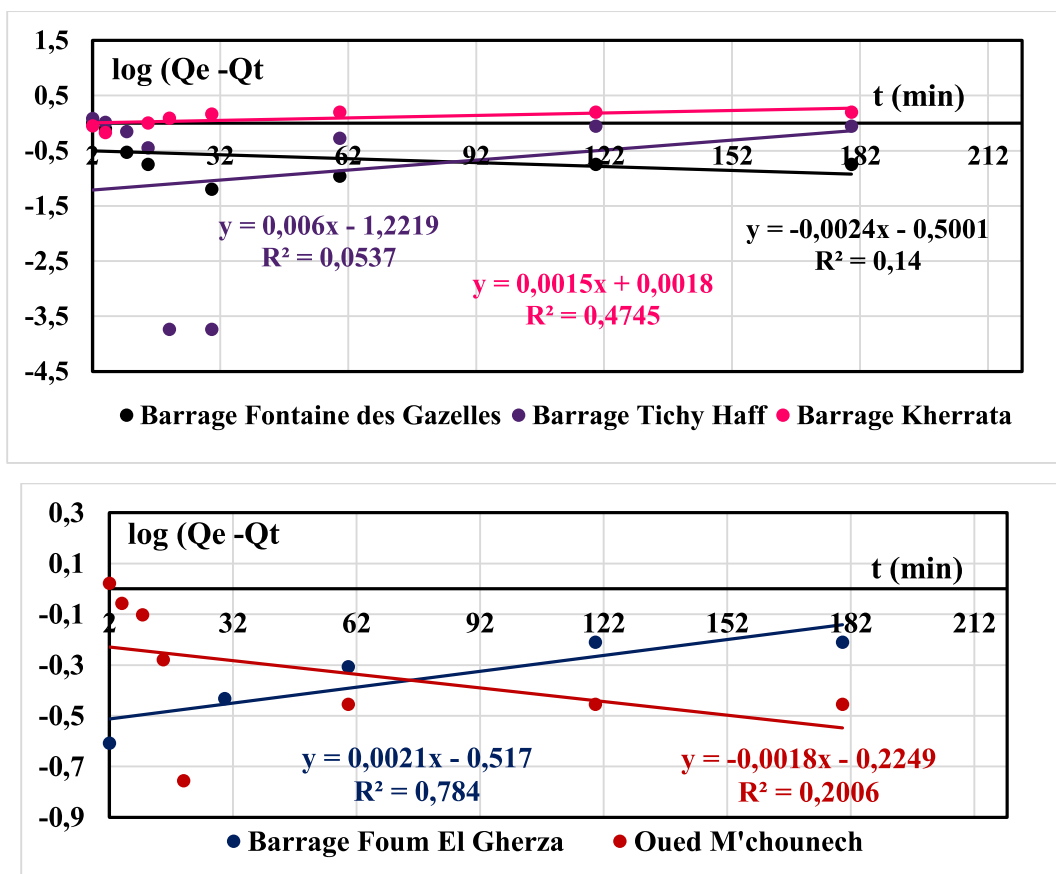


Figure 75. Modèle de la cinétique d'adsorption sur charbon actif en poudre selon le pseudo-premier ordre



**Figure 76. Modèle de la cinétique d'adsorption sur charbon actif en grains selon le pseudo-premier ordre**

Parallèlement aux solutions synthétiques d'eau distillée et des eaux minéralisées de substance humique en présence séparément de la caféine, cytosine, histidine et tyrosine, les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont représentés sur les figures 75 et 76. Les résultats présentés sur ces figures montrent que les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) sont inférieurs à 75%. Sauf pour l'eau de Foug El Gherza sur charbon actif en grains où  $R^2$  a une valeur de 78,40% (tableau 29).

Selon le tableau 29, bien que ce type d'eau de barrage à un coefficient de corrélation supérieur à 75%, mais elle est caractérisé par une capacité de sorption ( $Q_{exp}$ ) des substances humiques expérimentale est très divergente en comparaison avec celle ( $Q_{cal}$ ) déduite de ce modèle. De même, la constante de la vitesse de cette eau a aussi une valeur très faible. Donc, le modèle ne s'adapte pas aux valeurs expérimentales et que l'équation de Lagergren pseudo premier ordre n'est pas applicable dans le cas de l'élimination des substances humiques contenus dans les eaux de surface testées, à savoir les eaux de barrage de Fontaine des Gazelles, Foug El Gherza, Ticy Haff, Kherrata et l'eau de Oued M'chounech par les deux types du charbon actif.

**Tableau 29: Paramètre cinétiques selon le modèle pseudo-premier ordre pour l'eau de Foum El Gherza**

Q exp (mg/g)	Q cal (mg/g)	K (1/min)	R <sup>2</sup> %
2,562	0,304	0,00484	78,40

Q exp: Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant, déduite par le modèle (mg/g).

Q cal: Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant, calculé (mg/g).

K: Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (1/min).

#### IV.4.1.2. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre d'adsorption des substances humiques des eaux de surface testées

Rappelant que, l'équation du pseudo-deuxième ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo- deuxième ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés, sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. La relation suivante décrit le modèle pseudo-deuxième ordre.

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

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

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

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

t: Temps (min).

L'ensemble de nos résultats sont présentés sur les courbes des figures (77 et 78) et dans le tableau 30.

A partir de la régression linéaire des tests précédents, on peut remarquer que graphiquement les données expérimentales se rapprochent des données empiriques du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre mieux que celles du modèle cinétique du pseudo premier ordre. Ceci est valable pour les cinq types d'eaux de surface considérées. Cela apparait d'une part, sur les valeurs de différents facteurs de corrélation (les facteurs de corrélation du modèle du premier pseudo ordre ne donnent pas de valeurs raisonnables) (tableau 29). D'autre part, les valeurs



expérimentales de la capacité de rétention à l'équilibre  $Q_e \text{ exp}$  sont presque égale à celle calculée du modèle du pseudo deuxième ordre  $Q_e \text{ cal}$  et /ou égale (tableau 30). Ce dernier phénomène est apparu également pour les faibles capacités de rétention, accompagné par un coefficient de corrélation allant de 0,99 à 1, aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains. Donc on peut conclure que, la cinétique d'adsorption des eaux de surface testées est conforme à une cinétique du pseudo deuxième ordre.

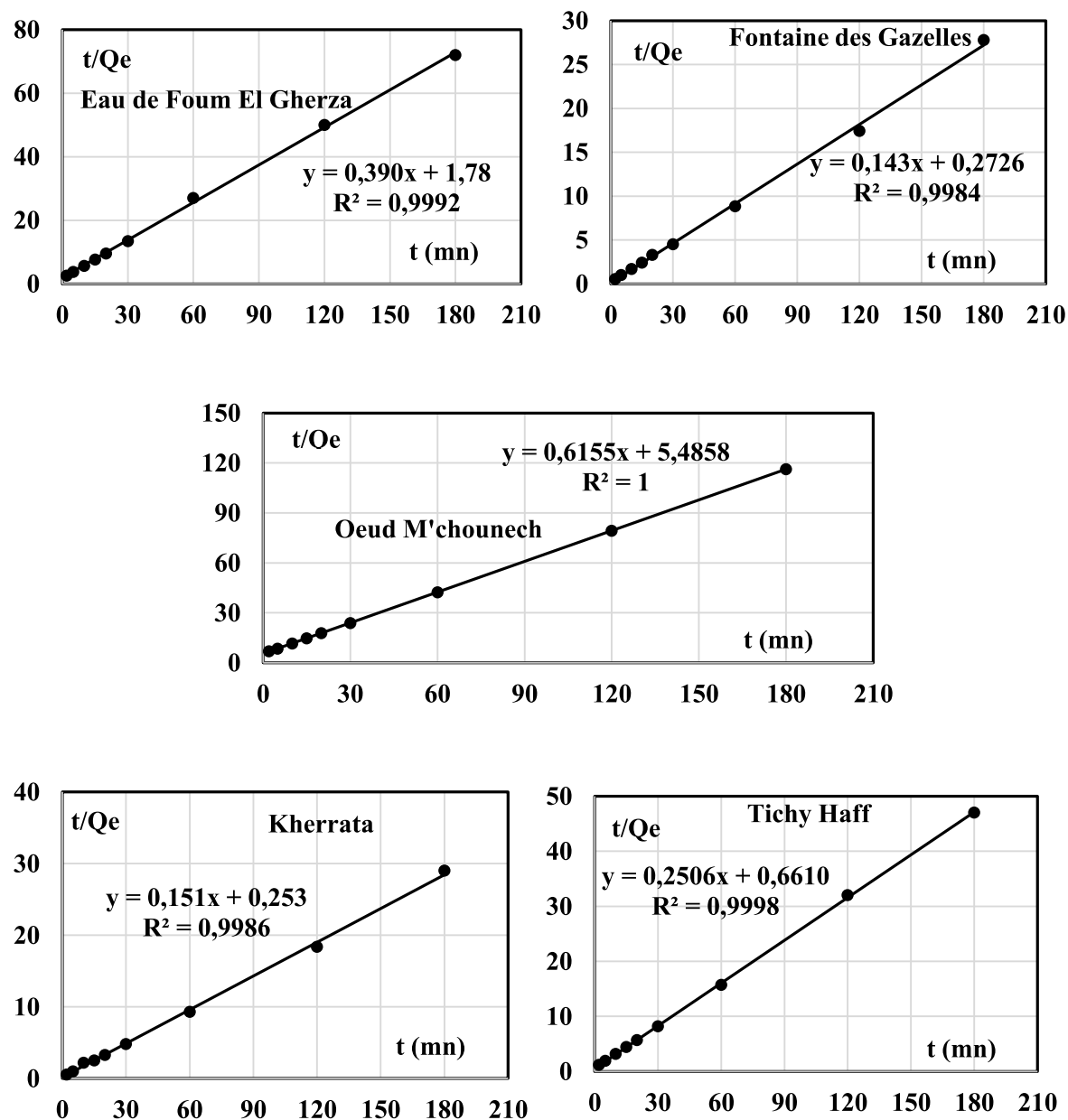


Figure 77. Modèle de la cinétique d'adsorption sur charbon actif en poudre selon le pseudo-deuxième ordre

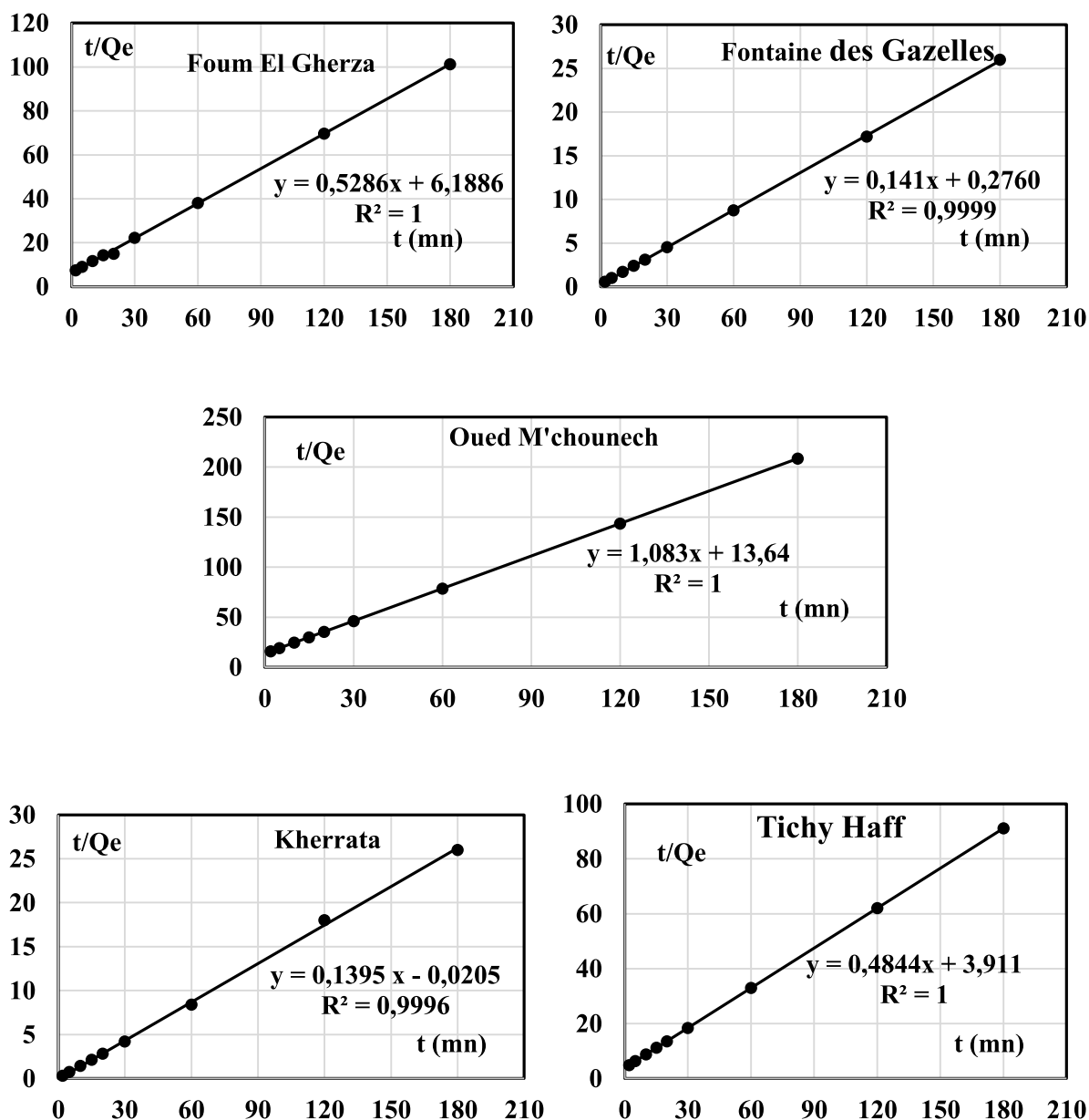


Figure 78. Modèle de la cinétique d'adsorption sur charbon actif en grains selon le pseudo-deuxième ordre

Tableau 30: Les constantes de la cinétique selon le pseudo-deuxième ordre

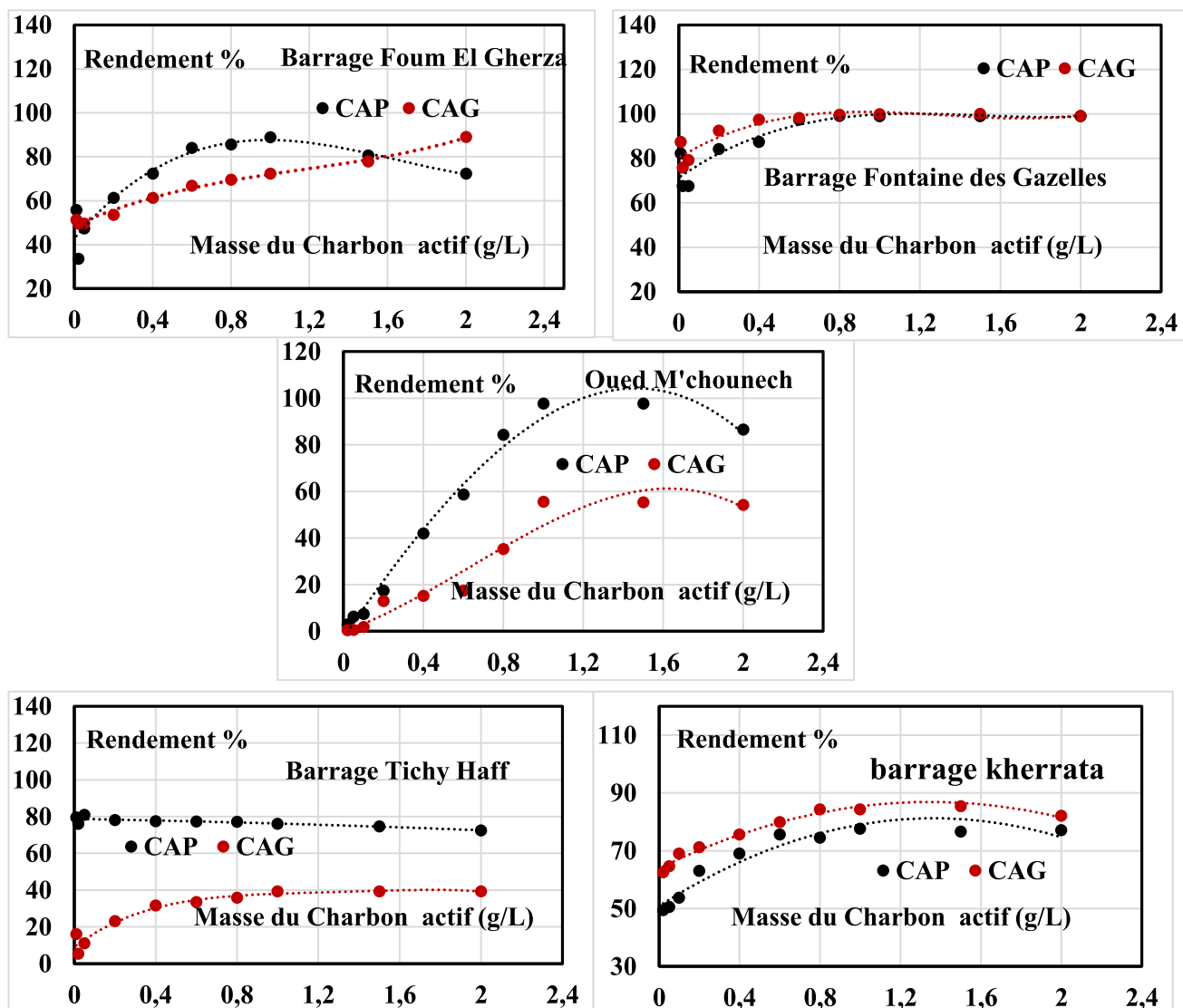
Adsorbants	Paramètres	Eaux de surface				
		Foum El Gherza	Fontaine des Gazelles	Tichy Haff	Kherrata	M'chounech
CAP	Qe exp (mg/g)	2,562	7,025	3,991	6,604	1,623
	Qe cal (mg/g)	2,564	6,993	3,99	6,62	1,623
	K2 (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,085	0,075	0,095	0,09	0,07
	R%	99,92	99,84	99,98	99,86	1
CAG	Qe exp (mg/g)	1,899	7,093	2,065	7,169	0,9230
	Qe cal (mg/g)	1,898	7,092	2,064	7,1685	0,92334
	K2 (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,043	0,072	0,06	0,95	0,086
	R%	1	99,99	1	99,96	1

#### IV.4.2. Effet de la variation de la masse d'adsorbant sur l'élimination des substances humiques des eaux de surface testées

L'objectif de cette étape est de tester les performances du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination des substances humiques présentes naturelles dans les eaux de surface testées. Dans ce cas, on fait varier les masses des charbons actifs introduites de 0,20 à 2 g. À l'équilibre, les résultats obtenus sont présentés sur les courbes de la figure 79.

À travers nos résultats (figure 79), nous pouvons dire que l'élimination de substances humiques varie avec la masse d'adsorbant mis en jeu, pour l'ensemble des eaux de surface testées. Cette augmentation est admissible jusqu'à une masse d'adsorbant de 1 g/L, puis elle subisse une diminution et / ou une stabilité quasi égale à celle de 1g/L. Ce phénomène est marqué aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains. Il peut être justifié par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse.

Il est important des signaler que l'ensemble de nos résultats (figure 79) sont similaires et analogues à ceux obtenus en solutions synthétiques des substances humiques en présence des composés organiques azotés en eau distillée et en eaux minéralisés (figures 48 à 51).



**Figure 79: Evolution des rendements d'élimination des substances humiques des eaux de surface testées en fonction de la variation de la masse du charbon actif.**

Compte tenu des résultats obtenus, il est permis peut être de suggérer d'une part, qu'une masse de 1 g/L d'adsorbant sous forme du charbon actif en poudre et/ou en grains est capable d'éliminer une fraction importante la matière organique de type humique des eaux de surface. D'autre part, que la composition de la matrice organique et minérale des eaux de surfaces testées peut jouer un rôle important au cours des essais d'adsorption. La présence en quantité importante de composés minéraux soit promoteurs et/ou inhibiteurs peut expliquer les différences observées et rendre la rétention de la matière organique de type humique significative.

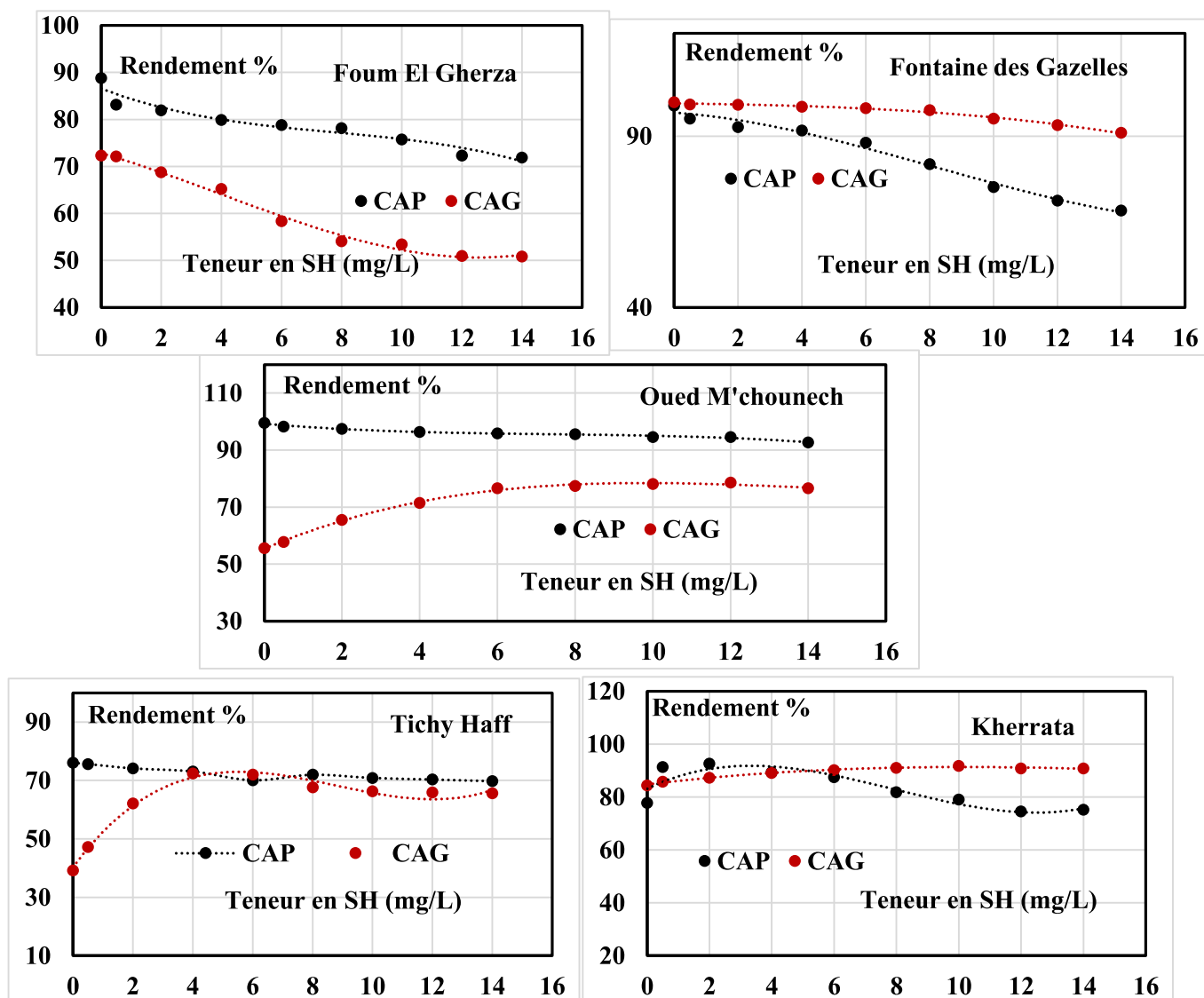
En comparant nos résultats avec les travaux qui ont été réalisés par Angio et al (2004); Bouchemal et Achour (2007), Ouakouak (2010), et Yahiaoui (2010) et Guergazi et al (2013) au cours de l'adsorption des composés simples (Tyrosine, Pesticides) et complexes (substances humiques) en solution synthétiques d'eau distillée et d'eaux minéralisées sont apparus en accords. Ces chercheurs ont enregistré qu'il y'a une augmentation dans l'efficacité d'élimination de la matière organique lorsque la masse d'adsorbant introduit augmente, cette augmentation pourra aller jusqu'à 1000 mg du charbon actif en poudre pour l'élimination de 96,87 % de la tyrosine et de 87,60% pour les substances humiques. Tandis que, pour le charbon actif en grains, la tyrosine atteint un rendement de 82,22% pour une masse de 2000 mg.

De même, les travaux qui ont été réalisés par Koussa (2003) ont montré que les bons rendements d'élimination des substances humiques (type humate de sodium) sont obtenus avec des masses allant de 500 à 1000 mg de bentonite activée en eau distillée et dans les eaux ayant une minéralisation assez importante telles que les eaux d'El Allia et de M'chouneche de la wilaya de Biskra.

Selon l'hypothèse de Yahiaoui (2010) et récités par Amimeur (2012), nous pourrions peut être dire, le fait que les différents adsorbants que nous avons testé (charbon actif en poudre et en grains) permettent une meilleure rétention quel que soit l'abattement que nous avons enregistré dans l'élimination des substances humiques, confirme une autre fois que ces matériaux améliorent l'adsorption des substances humiques dans les eaux naturelles. Un des mécanismes pouvant expliquer la rétention des substances humiques présentent naturellement seraient un échange d'ion du groupe hydroxyle ou carboxyle avec un groupe hydroxyle de la surface minérale (Weber et Smith, 1987).

#### **IV.4.3. Effet de la variation de la teneur initiale en substance humique sur l'élimination des substances humiques des eaux de surface testées par adsorption sur charbon actif**

Nous avons enrichi les cinq types d'eaux de barrage testées (Foum El Gherza, Fontaine des Gazelles, Oued M'chounech, Tichy-Haff et Kherrat) avec des teneurs variables en substances humiques de 0 à 12 mg/l de type humate de sodium, tout en fixant la masse de l'adsorbant introduit à 1000 mg/L. À l'équilibre, les pourcentages d'élimination obtenus sont présentés sur les courbes de la figure 80.



**Figure 80: Effet de la variation de la teneur initiale en substance humique sur l'élimination des substances humiques des eaux de surface testées par adsorption sur charbon actif**

L'analyse de nos résultats (figure 80) indique que, la présence de la substance humique commerciale au sein de la substance humique des eaux de surface testées provoque deux phénomènes antagonistes de l'adsorption entre le charbon actif en poudre et celui en grains.

Pour le charbon actif en poudre on a enregistré que, les substances humiques sont fortement retenue par le charbon actif en poudre, bien que les rendements subissent une diminution avec l'augmentation des teneurs en substances humiques. Mais ces rendements restent toujours supérieurs à 50%. Ce phénomène est apparu pour l'ensemble des eaux de surface testées, quel que soit leurs forces ioniques et leurs charges organiques (substances humiques) en présence.

Pour le charbon actif en grains le phénomène se manifeste différemment. On observe pour les eaux qui sont fortement minéralisées à savoir l'eau de Foug El Gherza et Fontaine des Gazelles, il y'a une diminution dans la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la teneur en substances humiques commerciales. A l'exception dans l'eau de Tichy Haff caractérisée par une force ionique plus au moins importante, présente deux zones:

- Une zone allant de 0 à 4 mg/L des substances humiques ajoutés, présente une augmentation dans les rendements d'élimination des substances humiques.
- Une deuxième zone varie de 4 à 14 mg/L de substances humiques ajouté, présente une diminution dans les rendements.

Par contre, pour les eaux qui sont faiblement minéralisées (eau de Kherrata et Oued M'chounech), on a marqué une évolution progressive dans les rendements d'élimination des substances humiques, avec l'augmentation de la teneur en substance humique commerciale ajouté.

En se basant sur les travaux de Yahiaoui (2010) et récités par Amimeur (2012), nous pourrions peut être expliqué l'effet antagoniste du charbon actif par le fait que:

- Il est possible que les substances humiques ajoutées au cours de nos essais présentent des caractéristiques différentes de celles présentes naturellement dans ces eaux. Dans ce cas le comportement de l'adsorbant varie en fonction de sa structure chimique ou sa capacité qui interfère avec les matrices organiques et minérales en présence.

- Il est à noter aussi, que le charbon actif en poudre pourrait être préalablement saturé par certains composés organiques de types humiques ou non humiques et même inorganiques tels que le calcium, fer et manganèse pendant le temps d'équilibre, donc il n'adsorbe pas entièrement toutes les substances humiques. Ceci pourrait être suggéré par les travaux de Ayele et al, (1993) qui ont montré que les substances humiques naturelles s'adsorbent beaucoup mieux que celles d'origine commerciale ou que celles extraites de sol. Ceci confirme l'hypothèse qui suggère un mécanisme d'inhibition de l'adsorption à la fois par répulsion électrostatique comme il a été signalé précédemment (Cf Chapitre III partie expérimentale) et par encombrement stérique, c'est-à-dire les sites communs deviennent moins accessibles à la rétention des substances humiques (Ayele et al, 1993; Guergazi et al, 2013).

- Ce phénomène pourrait être expliqué selon Li et al, (2002) par les forces de répulsion électrostatiques qui se mettent en place entre les molécules organiques, non seulement entre celles retenues à la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbées mais aussi entre celles

adsorbées en surface et celles en solutions. Ils ont indiqué aussi qu'à pH neutre, les composés humiques sont ionisés et portent des charges négatives. Donc, lorsque la concentration en matière organique est importante cela favorise les interactions répulsives entre les molécules.

#### **IV.4.4. Détermination des isothermes d'adsorption**

Selon Meçabih et al, 2006, les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption.

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

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

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

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

m: Masse de l'adsorbant (g).

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

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

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

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

q<sub>m</sub> est la capacité maximale d'adsorption (mg g<sup>-1</sup>).

b: Constante liée à l'équilibre d'adsorption (mg<sup>-1</sup>)

C<sub>e</sub>: Concentration du soluté à l'équilibre

Pour aboutir à notre objectif, les isothermes d'adsorption ont été étudiées en agitant une masse de l'adsorbant de 1,0 g dans des solutions d'eaux de surface contenant des teneurs variables en substances humiques commerciales de type humate de sodium. Les concentrations de substances humiques ajoutées allant de 0,50 à 14 mg/L. L'adsorbant et l'adsorbât ont été mis en contact pendant le temps d'équilibre de chaque eau obtenu par la cinétique d'adsorption.



Après filtration sous vide et analyse des filtrats par la détermination des concentrations résiduelles, nous avons suivi, d'une part l'évolution de  $\frac{m}{x}$  en fonction de  $1/C_e$  selon le modèle de Langmuir et d'autre part, l'évolution de  $\log \frac{m}{x}$  en fonction de  $\log C_e$  selon le modèle de Freundlich. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 81 et 82.

Conformément aux travaux de certains chercheurs ont été réalisés dans le Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (Larhyss), Achour (2001) ; Koussa, (2003) ; (Seghairi et al, (2004) ; Ouakouak (2010) ; Yahiaoui (2010) et Amimeur (2012), les tracés de nos isothermes montrent que, ce sont des droites avec un coefficient de corrélation proche de 1. Ce qui indique que les modèles de Freundlich et de Langmuir conviennent pour décrire la fixation des substances humiques quel que soit la nature du charbon actif que nous avons testé et que la rétention des substances humiques obéit bien à un phénomène d'adsorption.

L'exploitation des équations des droites de Langmuir et de Freundlich permettent de calculer les paramètres d'adsorption qui sont regroupés dans les tableaux 31 et 32.

Il est important de signaler, pour le modèle de Langmuir il est utile de calculer le facteur

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

b : la constante de Langmuir et  $C_0$  : la concentration initiale.

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

- $R_L > 1$  : L'adsorption n'est pas favorable
- $R_L$  entre 0 et 1 : L'adsorption est favorable

Les valeurs calculées de  $R_L$  à de différentes eaux testées sont données dans tableaux 31 et 32.

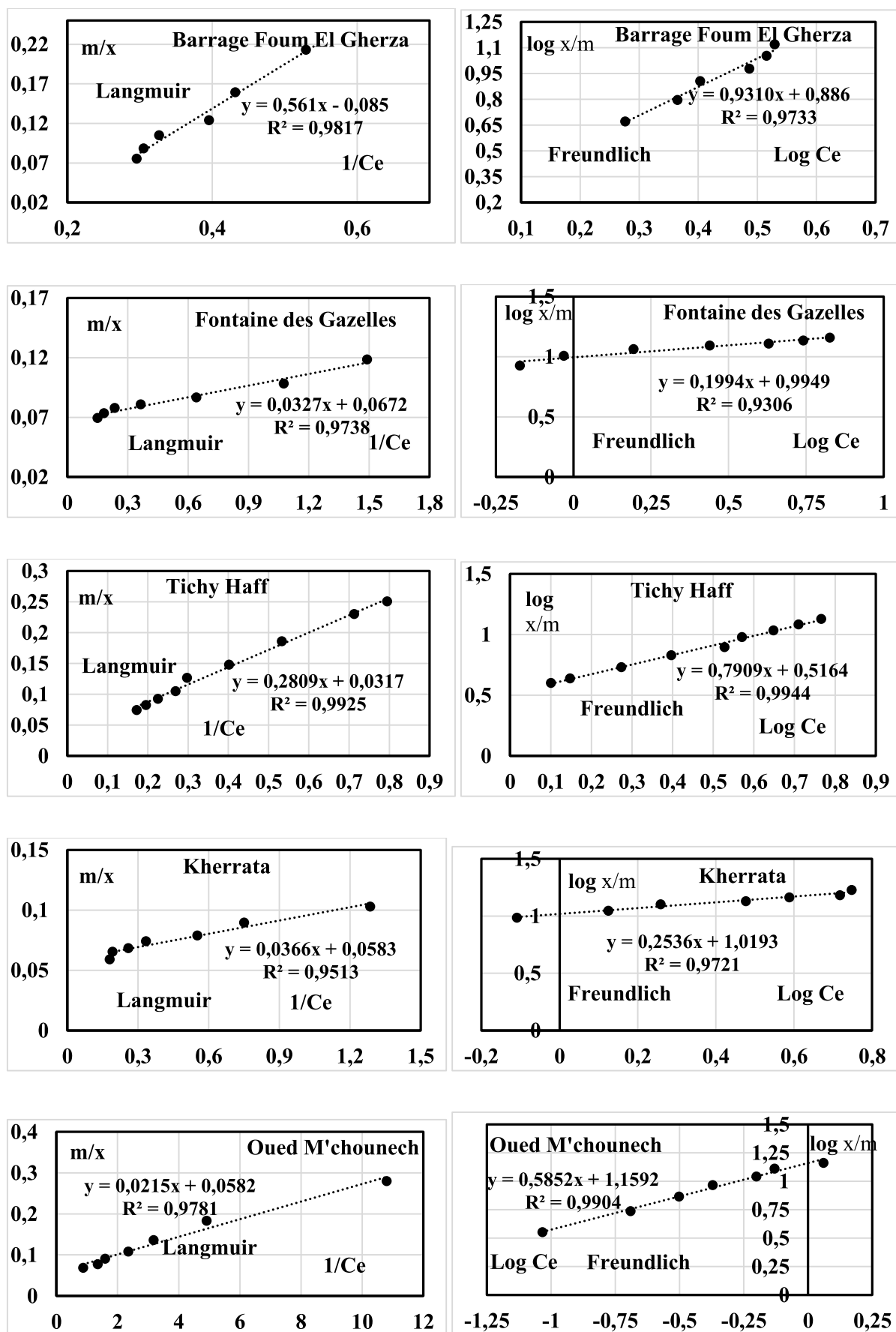


Figure 81: Isothermes de Langmuir et de Freundlich des eaux de surface testées sur charbon actif en poudre

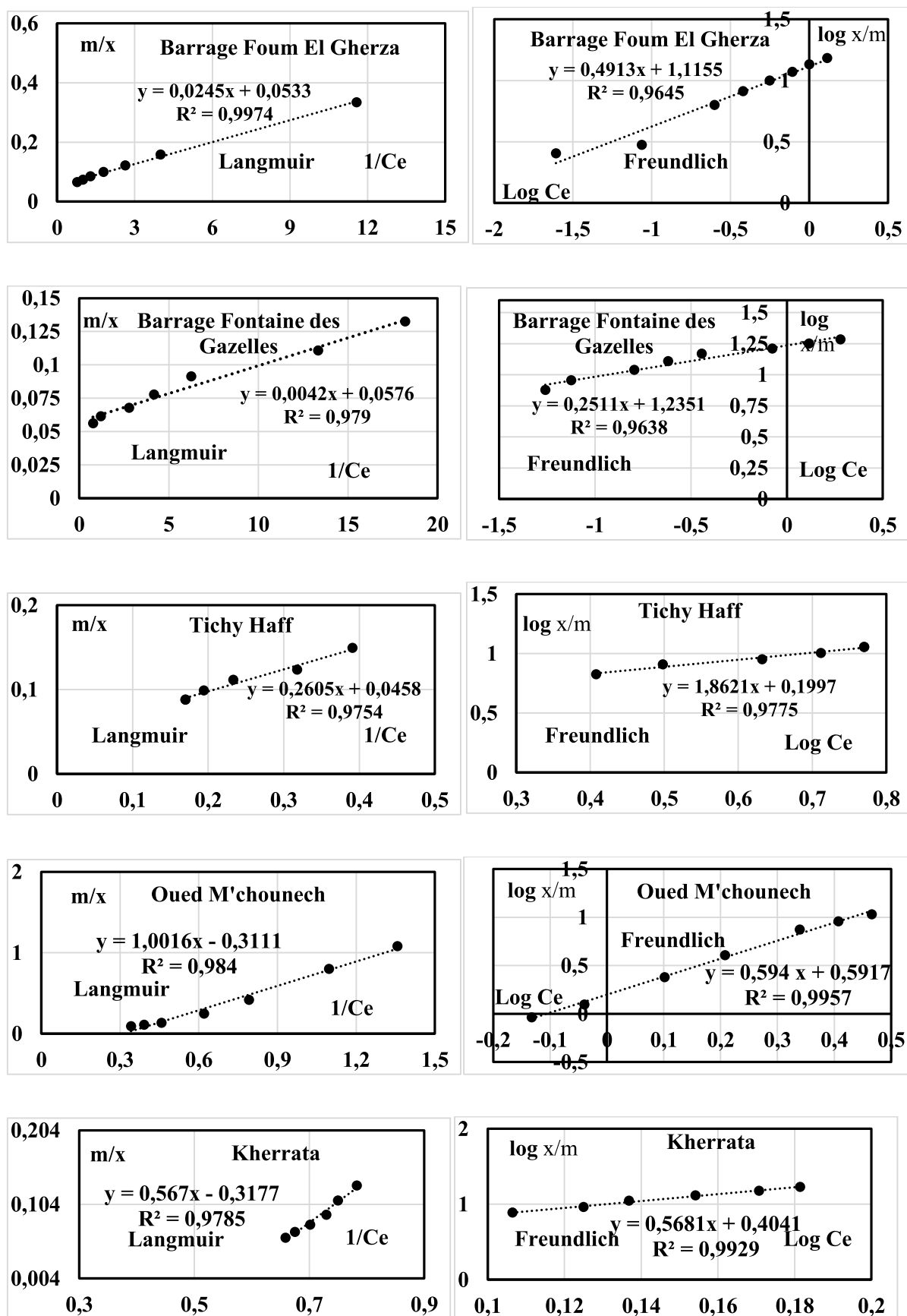


Figure 82: Isothermes de Langmuir et de Freundlich des eaux de surface testées sur charbon actif en grains

De la même manière, dans le model de Freundlich le paramètre d'intensité,  $1/n$  indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité (Ozacar et Sengil, 2003).

- Lorsque  $1/n = 0$ , l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque  $1/n < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveau les sites d'adsorption apparaissent.
- Lorsque  $1/n > 1$ , l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

**Tableau 31: Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir des eaux de surface testées. Cas adsorption sur charbon actif en poudre**

Eaux de surface	Freundlich			Langmuir			
	n	k	r (%)	$q_m(\text{mg/g})$	b ( $\text{mg}^{-1}$ )	r (%)	$R_L$
Foum ElGherza	1,074	7,69	97,33	11,64	0,153	98,17	0,72
Fontaine des Gazelles	5,02	9,88	93,06	14,881	2,055	97,38	0,064
Tichy Haff	1,26	3,284	99,44	31,545	0,113	99,25	0,628
Kherrata	3,94	10,45	97,21	17,153	1,593	95,13	0,067
Oued M'chounech	1,709	0,064	99,04	17,182	2,707	97,81	0,182

r: Coefficient de corrélation =  $R^2$  sur les figures

**Tableau 32: Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir des eaux de surface testées. Cas adsorption sur charbon actif en grains**

Eaux de surface	Freundlich			Langmuir			
	n	k	r (%)	$q_m(\text{mg/g})$	b ( $\text{mg}^{-1}$ )	r (%)	$R_L$
Foum El-Gherza	2,035	13,05	96,45	18,762	2,175	99,74	0,153
Fontaine des Gazelles	3,982	17,18	96,38	17,36	13,715	97,90	0,010
Tichy Haff	0,537	1,584	97,75	21,83	0,176	97,54	0,52
Kherrata	1,760	2,536	99,29	3,15	0,56	97,85	0,174
Oued M'chounech	1,683	1,146	99,57	3,21	0,31	98,84	0,660

Les valeurs des constantes de Freundlich et de Langmuir ainsi que celles des coefficients des ajustements linéaires sont en accord avec les résultats de rendements d'élimination des substances humiques.

Nos résultats ont montré que les capacités maximales d'adsorption  $q_m$  rejoignent globalement la variation des rendements d'élimination des substances humiques confirme par ailleurs, les différents résultats dans les cinq types d'eaux de surface testées.

De même, le paramètre d'intensité,  $1/n$  est inférieur à 1, indique que l'adsorption est favorable. Ce qui indique que, la capacité d'adsorption augmente et de nouveau les sites d'adsorption apparaissent. À l'exception dans le cas de l'eau du barrage de Tichy Haff, où l'adsorption est effectué sur charbon actif en grains, on a enregistré que, le paramètre de l'intensité  $1/n$  est supérieur à 1. Dans cette eau l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue. Ce qui reflète les résultats que nous avons obtenu (tableau 32).

Le paramètre RL est toujours très inférieur à 1, ce qui implique que l'adsorption des substances humiques est favorable aussi bien sur charbon actif en poudre qu'en en grains.

#### **IV.5 Combinaison des deux procédés adsorption/chloration des eaux de surface testées**

L'objectif de cette étape est de donner une contribution à la connaissance de la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques présentes naturellement dans les eaux de surface testées.

Ceci est réalisé après adsorption de nos cinq types d'eaux de surface testées par 1000 mg/l de charbon actif en poudre et en grain. L'agitation est effectuée selon le temps d'équilibre qui a été enregistré durant l'essai de l'adsorption sans couplage (combinaison), une dose de chlore de 20 mg/l a été introduite après adsorption. Après 24 heures du temps de contact, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 33.

**Tableau 33: Potentiels de consommation en chlore des eaux testées après étape d'adsorption sur charbon actif**  
**Chlore introduit = 20 mg/L, Temps = 24 heures.**

Eaux de surface	Potentiel de consommation en chlore après Adsorption		
	sans adsorption	après adsorption sur CAP	après adsorption sur CAG
Fontaine des Gazelles	10,25	0,11	0,01
Foum-El-Gherza	14,75	1,67	4,13
Oued M'chounech	8,40	0,20	3,73
Tichy Haff	16,75	4,02	9,75
Kherrata	12,45	2,78	1,95

Au vu de nos résultats (tableau 33), nous pouvons dire qu'une étape préalable d'adsorption induit une diminution remarquable dans les potentiels de consommation en chlore. Tout comme les résultats que nous avons obtenus en solutions synthétiques d'eau distillée et d'eaux minéralisées, des substances humiques commerciales en présence séparément des composés organiques azotés, aussi bien sur charbon actif en poudre qu'en grains.

Notre résultat (tableau 33) est corrélé à la concentration des substances humiques restantes en solution après adsorption ( $C_e$ ) et à la présence d'une matrice assez complexe de composés organiques et minéraux ayant une réactivité vis-à-vis du chlore et ne sont pas éliminables par adsorption.

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

En conséquence, nous pouvons peut-être se référer aux travaux de Levi (1992), cités par Yahiaoui (2010), Guergazi et al, (2013) et Masmoudi (2014), qui a indiqué :

Qu'il existe quelques alternatives permettant de mieux contrôler la production des composés organochlorés et en particulier les trihalométhanes bien qu'il est difficile de contrôler tous les facteurs influençant la formation de ces derniers par :

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

Enfin, notre résultat permet de dire qu'une étape préalable d'adsorption est capable d'éliminer d'une manière notable les précurseurs des composés organohalogénés tels que les trihalométhanes ayant une toxicité chronique (effets mutagène et cancérigène).

#### **IV. 6. Conclusion**

L'objectif principal de ce chapitre est une application du procédé de l'adsorption et de la chloration à différents types d'eaux de surface algériennes, tout en comparant les différents résultats avec ceux obtenus en solutions synthétiques d'eaux distillée et minéralisées des substances humiques en présence individuellement des composés organiques azotés.

Selon le plan de travail que nous avons exposé dans l'introduction, nous pourrions dire que, nos résultats ont été également enregistrés que:

Les eaux de surface testées à savoir l'eau du barrage de Foug El Gherza, Fontaine des Gazelles, Tichy Haff, Kerrata et de oued M'chmounech sont caractérisées par une qualité médiocre, elles nécessitent un traitement poussé avant qu'elles soient distribuées. C'est pour cette raison que nous nous sommes opté à un traitement qui joue un rôle très important dans l'élimination de la matière organique de types humiques précurseurs de trihalométhanes. Il s'agit également du procédé de l'adsorption.

La réactivité du chlore de ces eaux a présenté des potentiels de consommation en chlore très élevés et qui varie d'une eau à une autre. Ceci a montré que la réactivité du chlore est influencée non seulement par la quantité de la matière organique de type humique ou non humique, mais également par leur origine et par les caractéristiques du bassin versant d'où ils proviennent. Ces eaux ont montré une cinétique à deux phases, une rapide suivie par une autre lente.

La variation de la dose du chlore a induit une courbe connue dans le domaine de traitement des eaux sous la dénomination de la courbe de break-point ou point critique. Les courbes que nous avons obtenu ont montré, qu'ils y'a la présence de quatre zones, avec un déplacement du break-point vers les fortes doses de chlore.

En ce qui concerne l'adsorption sur charbon actif, les résultats ont montré qu'une dose de 1000 mg/L a enregistré un bon rendement d'élimination des substances humiques.

Notre résultat a montré aussi que, la variation des teneurs initiales en substances humiques et la masse du charbon actif engendre globalement deux phénomènes antagonistes.

➤ Une diminution dans les rendements d'adsorption avec la variation de la teneur initiale en substances humiques.

➤ Une augmentation dans les rendements avec l'augmentation du charbon actif aussi bien en poudre qu'en grains.

➤ Les isothermes de Freundlich et Langmuir ont fait preuve de l'efficacité d'adsorption de la matière organique de type humique des eaux de surface testées.

En fin, nos résultats ont montré que l'adsorption est capable à diminuer la réactivité du chlore et cela par élimination d'une fraction importante de la matière organique.



## **Conclusion générale**

Notre étude s'est inscrite dans le cadre global de la recherche de l'optimisation et l'amélioration des étapes du traitement des eaux destinées à l'alimentation en eau potable et plus particulièrement celle des eaux de surface chargées par une matrice organique et minérale assez complexe.

Il est bien connu que dans les eaux superficielles, environ 90 % du carbone organique total est sous forme dissoute. Les substances humiques constituent généralement la catégorie la plus importante dans ces eaux avec des concentrations supérieures à 1 mg/L. Elles sont présentes dans tous les écosystèmes, sous forme de macromolécules carbonées complexes issues de la polymérisation des composés liés aux processus de dégradation biologique et d'oxydation chimique de déchets végétaux et animaux, représentent en moyenne 30 à 50 % du carbone organique dissous.

Parmi aussi les composés organiques d'origine naturelle, les acides aminés, tels que l'histidine et la tyrosine qui font également l'objet de notre étude. Les acides aminés sont les constituants essentiels des cellules vivantes et des bactéries peuvent se trouver soit à l'état libre, soit combinés aux substances humiques. Plus de 95% d'acides aminés totaux seraient associés à la fraction humique des eaux de surface. Ils sont présents dans les eaux naturelles à de très faibles concentrations, soit 1 à 10% du carbone organique dissous (COD) et sont fortement consommateurs de chlore.

La cytosine est constituée d'un noyau pyrimidine aromatique hétérocyclique dont le carbone 4 est substitué par une fonction amine et le carbone 2 par une fonction cétone. Elle est présente à la fois dans l'ADN et les ARN.

La caféine est une base purique qui se présente naturellement dans les feuilles, graines ou fruits de plus de 63 espèces de plantes, elle est stable dans les milieux relativement acide et basique. Dans l'eau, elle est relativement hydrophobe, donc peu soluble. La caféine est largement consommée dans le monde sous forme de café et de boissons type cola.

Cependant, l'association de ces composés avec les substances humiques peut influencer et perturber leurs oxydations et/ou leurs éliminations dans les différents procédés de traitement et en particuliers, le procédé de la préchloration à l'étape de préoxydation et le procédé d'adsorption.

Dans ce contexte, le travail présenté dans cette thèse a pour objectif principal est d'étudier l'influence de la présence individuellement de l'histidine, la tyrosine, la caféine et de la cytosine d'une part, sur la chloration des substances humiques en eau distillée et en eaux minéralisées (l'eau de Youkous et l'eau de forage de Sidi Okba). D'autre part, est de tester les performances du charbon actif en grains et en poudre dans la rétention et /ou l'élimination des substances humiques en présence individuellement des composés organiques précités dans les mêmes milieux de minéralisation variable.

En vue d'examiner la compétition entre les composés humiques et chaque co-adsorbat précité. Une combinaison Adsorption / Chloration a été également réalisée.

Une application de ces deux procédés ainsi que, le couplage Adsorption/ Chloration à cinq types d'eaux de surface algériennes a été également appliquée.

Pour mener à bien cet objectif, notre travail s'est scindé en deux parties distinctes :

Nous nous sommes intéressés dans la première partie, à l'élaboration d'une synthèse des connaissances des différents aspects théoriques et pratiques, d'une part sur le procédé de la chloration de la matière organique des eaux naturelles et en particulier, les substances humiques et non humiques (pesticides, acides aminés et bases azotés). D'autre part, sur le procédé d'adsorption de ces composés organiques sur charbon actif en poudre et en grains. Sachant que dans cette partie, nous avons donné des généralités sur le chlore et les différents paramètres ayant un rôle primordial dans l'étape de la chloration. Tels que, le taux de chlore, l'effet de la présence de l'azote ammoniacal, l'incidence du pH et du temps de contact. Il est important de signaler que l'effet toxique de la chloration a été également présenté. Toutefois, pour le procédé de l'adsorption, on a également insisté sur les différents modèles de la cinétique et les lois qui justifient le phénomène d'adsorption.

L'ensemble de ces paramètres que ce soient ceux qui appartiennent à la chloration, ou à l'adsorption ont été pris en considération durant nos essais expérimentaux.

La seconde partie de notre thèse a pour objectif de présenter et de discuter les résultats que nous avons obtenu expérimentalement. Nous avons commencé par les principales caractéristiques des composés organiques testés, les méthodologies expérimentales suivies pour la réalisation des essais de la chloration et de l'adsorption. Ainsi que, les méthodes de dosage des différents paramètres physico-chimiques des eaux testées.

Subséquentement, les résultats des essais expérimentaux ont montré que la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence de l'histidine, la tyrosine, la caféine et de la cytosine est très importante. Cette consommation est corrélable aux caractéristiques physico-chimiques des eaux et surtout aux teneurs et à la nature des constituants organiques et minéraux en présence. Une comparaison avec les résultats de la réactivité en chlore des substances humiques sans présence de la matière organique précitées a enregistré qu'en présence des acides aminés (Tyrosine, Histidine) et les bases azotées hétérocycliques (Caféine et Cytosine), la réaction du chlore avec les substances humiques subissent une augmentation considérable dépassant les 20 mg/L.

Nos résultats n'ont pas enregistré l'apparition du break-point aussi bien pour l'eau distillée que pour les eaux minéralisées. Mais, on a marqué l'apparition de deux zones distinctes :

- une zone, où tout le chlore introduit a été consommé par les substances humiques en présence séparément de la matière organique azotée, ce qui implique une très forte réactivité de ces composés azotés ainsi que, les éléments minéraux en présence dans les milieux de dilution testés vis-à-vis du chlore.
- Une autre zone allant de 2 mg/l à 60 mg/l pour les substances humiques en présence distinctement de la cytosine et de la caféine et de 6 mg/l à 60 mg/l pour les substances humiques en présence individuellement de la tyrosine et de l'histidine. Dans cette zone, le chlore résiduel croît régulièrement et augmente au fur et à mesure que le chlore introduit augmente. C'est la zone de formation des chloramines. Donc, on a enregistré la formation d'une seule zone de chlore combiné, avec l'absence totale du break-point au point de rupture qui correspond à la dégradation totale de l'azote ammoniacal.

Pour l'effet de la variation du pH, notre résultat a enregistré que, dans la majorité les potentiels de consommation en chlore les plus importants sont obtenus à pH acide égal à 4 et à pH neutre de 7. Ce fait a été expliqué par la spéciation du chlore et notamment par la prépondérance d'acide hypochloreux pour les pH faiblement acides ou voisins de la neutralité. De même, nos résultats ont montré aussi que, la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence de la tyrosine est plus prépondérante que celui de l'histidine, de la cytosine et de la caféine.

Le suivi de la consommation du chlore en fonction de la variation du temps de contact et du pH a souligné la présence de deux phases distinctes. Une première phase très rapide au cours de laquelle une quantité assez importante du chlore a été consommée par les substances humiques suivie par une autre lente se prolonger jusqu'à plusieurs heures.

L'ensemble de nos résultats ont bien montré que, la conductivité ou la minéralisation totale a une influence notable sur la réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique, soit globalement soit par le biais des éléments minéraux spécifiques, présents dans la matrice minérale des eaux testées.

Parallèlement à la chloration, les essais de l'adsorption des substances humiques en présence individuellement de l'histidine, la tyrosine, la caféine et la cytosine sur charbon actif en poudre et en grain en eau distillée et en eaux minéralisées ont montré que:

- Les rendements d'élimination des substances humiques en présence individuellement de la matière organique azotée précitée sont très importants. Ils ont subi une augmentation avec

l'augmentation du temps de contact, jusqu'à un maximum puis ils ont subi une diminution où bien une stabilité aussi bien pour l'eau distillée que pour les eaux minéralisées.

- Nos résultats ont montré également que le charbon actif en poudre (CAP) a marqué une meilleure efficacité d'adsorption que le charbon actif en grain (CAG) quel que soit le co-adsorbat introduit avec les substances humiques. Nous avons expliqué la meilleure adsorption du CAP par rapport au CAG par sa plus grande surface spécifique qui lui confère également un volume poreux largement plus important que le CAG parce que, le charbon actif en poudre présente le plus grand volume mésoporeux.

Nos résultats sont en parfait accord avec la littérature, les cinétiques d'adsorption se sont déroulées en deux phases distinctes :

Une première phase rapide correspond au transfert de la masse externe et une deuxième phase plus lente correspondant au processus de diffusion entre adsorbant et l'adsorbat, qui constitue généralement l'étape limitant du processus d'adsorption.

Nos résultats ont été également gouvernés d'une part, par les modèles basés sur la composition du milieu établi par Lagergren, à partir des résultats que nous avons obtenu on a pu remarquer que dans le cas de la cinétique du premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée. Par contre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique du deuxième ordre. Ce modèle s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés vu les valeurs obtenues des coefficients de détermination  $R^2$  qui sont très proches de l'unité.

D'autre part, par le modèle basé sur la diffusion moléculaire établi par Fick, les résultats que nous avons obtenu ont montré clairement qu'en eau distillée, il y'a deux effets contradictoires. C'est-à-dire la vitesse de diffusion est beaucoup plus importante pour les substances humiques en présence des acides aminés, lorsque l'adsorption est effectuée sur charbon actif en poudre. Mais, elle est devenue très faible en présence des substances humiques avec les bases azotées. Par contre pour le charbon actif en grains la vitesse est plus importante en présence des bases azotées.

En eaux minéralisées on a enregistré que la vitesse de diffusion est plus importante pour le charbon actif en grains que celui en poudre, quel que soit le composé organique azoté en présence avec les substances humiques.

Les résultats des essais de la variation de la masse du charbon actif ont montré que, les rendements d'élimination des substances humiques en présence individuellement de l'histidine, la tyrosine, la caféine et la cytosine dépendent fortement des concentrations du charbon actif en poudre et celui en

grain et subissent des variations significatives lorsque, les masses des adsorbants augmentent aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

Il est important de dire que, nous avons signalé qu'au stade de nos résultats, il nous a paru difficile de faire une interprétation mécanistique à l'ensemble de nos résultats. Mais, nous avons pu peut être dire d'une part que, l'adsorption d'une matrice assez complexe de composé organique et minéraux des eaux naturelles, avec la variation de la masse d'adsorbant peut être attribuée à l'intervention de nombreux effets synergiques entre les divers constituants des eaux. Ce qui par la suite induit des effets inhibiteurs ou promoteurs du phénomène d'adsorption. D'autre part, que la minéralisation du milieu a une influence notable sur le phénomène d'adsorption soit globalement soit par le biais des éléments minéraux en présence.

Les résultats des essais de la variation séparément de la teneur initial de l'histidine, la tyrosine, la cytosine et la caféine en présence des substances humiques dans l'eau distillée et dans les eaux minéralisées que nous avons testées, ont mis en évidence que, les quantités de substances humiques fixées par le charbon actif en poudre et celui en grain sont maximales, pour des faibles et moyens rapports de masse co-adsorbat / masse SH quel que soit la qualité de l'eau testée. Après, les forts rapports, les rendements ont subi une diminution remarquable aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Cette diminution dans les rendements a été expliquée par la présence d'un effet inhibiteur accentué généralement avec l'augmentation des rapports (His / SH, Tyr / SH, Caf / SH et Cyt / SH). Ceci a confirmé l'hypothèse qui suggère un mécanisme d'inhibition de l'adsorption à la fois par, répulsion électrostatique et par encombrement stérique, c'est-à-dire les sites communs deviennent moins accessibles à la rétention du soluté cible (SH), par saturation du charbon actif avec les co-adsorbats précités.

Parallèlement à la variation de la masse des composés organiques azotés, en présence individuellement d'une masse fixe des substances humiques. La variation de la teneur initiale en substances humiques en présence d'une masse fixe de la matière organique azotée c'est –à-dire l'accroissement des rapports (SH / His, SH / Tyr, SH / Caf et SH / Cyt) a montré globalement deux phénomènes distincts :

- Les meilleurs taux de fixation de soluté cible (SH) sont obtenus pour des faibles rapports, c'est-à-dire pour les faibles teneurs en substances humiques.
- Une diminution dans les rendements d'élimination des substances humiques c'est-à-dire un effet inhibiteur est accentué avec l'augmentation du rapport masse SH / masse co-adsorbat.

En ce qui concerne le procédé de la combinaison Adsorption/Chloration, les résultats que nous avons obtenu ont montré que, la mise en œuvre du charbon actif en poudre ou en grains pour la rétention de la matière organique de type humique est capable de diminuer d'une façon non négligeable les potentiels de consommation en chlore quel que soit la base azotée et l'acide aminé ajouté aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

L'application des procédés de chloration et d'adsorption sur les cinq eaux de surface Algériennes à savoir eau du barrage de Fontaine des Gazelles, de Foug El-Gherza, une eau d'oued M'chounèch, eau de barrage de Tichy Haff et de Kharrata nous a permis de conclure ce qui suit:

Les potentiels de consommation en chlore sont très importants et variables d'une eau à une autre. Ceci est expliqué par le fait que la réactivité de ces eaux de surface vis-à-vis du chlore est influencée non seulement par la quantité de la matière organique de type humique ou non humique, mais également par leur origine et par les caractéristiques du bassin versant d'où ils proviennent.

Conformément aux travaux trouvés dans la littérature, nous pouvons dire que nos résultats nous ont permis d'affirmer une autre fois que les réactivités du chlore vis-à-vis les eaux de surface algériennes sont globalement importantes. De ce fait, il est indispensable, de bien optimiser notamment les étapes de traitement de clarification (Coagulation/ floculation, décantation, et filtration), pour que les demandes en chlore soient dans les limites acceptables et que les sous-produits de chloration toxiques ne dépassent pas les normes recommandées par l'OMS.

Tout comme les solutions synthétiques d'eau distillée et les eaux minéralisées des substances humiques en présence individuellement de la matière organique azotée dans notre présente étude, les cinétiques de la chloration se sont déroulées en deux phases distinctes, une première étape très rapide au cours de laquelle la consommation initiale en oxydant représente la grande partie de la demande totale. Ceci résulte des réactions du chlore sur l'azote ammoniacal, fer et manganèse présents initialement dans ces milieux et sur la matière organique en présence. Une seconde phase de consommation beaucoup plus lente qui a été prolongée jusqu'à 24 heures de réaction de chloration.

L'évolution du chlore résiduel en fonction de la variation du taux de chlore introduit, a montré selon les conditions expérimentales que nous avons adoptées la présence d'une courbe connue dans le domaine de traitement des eaux sous la dénomination de la courbe de break-point ou point critique. Mais, ce point a eu un déplacement vers les forts taux de chlore.

En ce qui concerne l'adsorption sur charbon actif, les résultats obtenus ont montré:

Qu'une masse de 1g a enregistré des pourcentages d'élimination des substances humiques élevés pour le charbon actif en poudre et appréciables pour celui en grain. Les rendements maxima varient ainsi entre 39,33% et 99,90% et le temps d'équilibre allant de 10 minutes à 30 minutes pour les différents types d'eaux de surface testées.

Les différents résultats obtenus sont peut être attribués à l'origine et à la nature de la matière humique, la granulométrie et la distribution des pores des adsorbants ainsi que les caractéristiques physico-chimiques du milieu ont affecté d'une manière significative les rendements d'élimination des substances humiques.

Au vu des résultats obtenus, nous avons remarqué que les données expérimentales se rapprochent des données empiriques du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre mieux que celles du modèle cinétique du pseudo premier ordre. Ceci est valable pour les cinq types d'eaux de surface considérées. Donc on a pu conclure que l'équation de Lagergren pseudo premier ordre n'est pas applicable dans le cas de l'élimination des substances humiques contenus dans les eaux de surface testées, par contre, la cinétique d'adsorption des eaux de surface testées est conforme à une cinétique du pseudo deuxième ordre.

Notre résultat a montré également que, la variation de la concentration des substances humiques et la masse du charbon actif engendre globalement deux phénomènes antagonistes.

- Une diminution dans les rendements d'adsorption avec la variation de la teneur initiale en substances humiques.
- Une augmentation dans les rendements avec l'augmentation de la masse du charbon actif aussi bien en poudre qu'en grains.

Les isothermes de Freundlich et Langmuir ont fait preuve de l'efficacité de rétention de la matière organique absorbante à 254 nm présente dans les eaux de surface que nous avons testée.

En fin, nos résultats ont montré qu'une étape préalable d'adsorption est capable de diminuer les potentiels de consommation en chlore et cela par élimination d'une fraction importante de la matière organique.

Enfin, des travaux devront se poursuivre dans cette voie et s'orienter vers l'identification et le dosage des sous-produits susceptibles d'être formés au cours de la chloration de la matière organique et après couplage à l'adsorption. Elles devront également évaluer les données sur les effets de ces sous-produits sur la santé humaine.



## **Références bibliographiques**

- **Achour, S. (1992)**, La chloration des eaux de surface et ses effets sur la formation de composés organohalogénés toxiques, thèse de Magister, ENP, Alger.
- **Achour, S., (2001)**, Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tizi-Ouzou.
- **Achour. S., Guasbaya. N. (2006)**, Essais de floculation de substances humiques en milieu aqueux minéralisés, Larhyss Journal, 5, Juin, 171-178.
- **Achour, S., Guergazi, S., (2002)**, Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, Rev. Sci. Eau, 15, 3, 649-668.
- **Achour, S., Harrat, N., Guergazi, S., (2009)**, L'état des ressources en eau au Maghreb en 2009, Chapitre 14 : Pollution organique des eaux de barrage de l'est algérien et effet de la chloration, 241-256, Ed. GEB-Environnement, Maroc.
- **Achour, S., Moussaoui, K., (1993)**, La chloration des eaux de surface algériennes et son incidence sur la formation de composés organohalogénés, Environ. Technol., 14, 885-890.
- **Adamson, I. Y. R., Bowden. D.H., (1978)**, The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lad. Invest.*, 30, 35-42
- **Aharoni, C., and Sparks, D. L., (1991)**, Kinetics of soil chemical reactions a theoretical treatment, in *Rates of Soil Chemical Processes*, edited by Sparks, D. L. and Suarez, D. L., 1±18 (Soil Science Society of America, Madison, WI).
- **Almudena, R., 1, Maria, J., García, R., Fernando, D.R., 3, Alejandro, G.M., Francisco, O., and Ovidio, R., (2014)**, Feasibility Study of a Simple and Low-Cost Device for Monitoring Trihalomethanes Presence in Water Supply Systems Based on Statistical Models. *Journal of Water* 2014, 6, 3590-3602
- **Alouini, Z., et Seux, R., (1988)**, Cinétique et mécanisme de la dégradation de la créatinine sous l'action de l'hypochlorite. *Wat. Res.*, 22, 12, 1519-1526.
- **Amimeur, D., (2012)**, Elimination de la matière organique des eaux de surface par adsorption sur différents matériaux. Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Bejaia, Algérie (A apparaître).
- **Angio, S., Polati, S., Roz, M., Rinaudo, C., Gianotti, V., Gennaro, M. C., (2004)**. Sorption studies of chloroanilines on Kaolinite and montmorillonite, *Environmental Pollution*, 134, 35-43.
- **Arias, M., Barral M. T., Mejuto J. C. J., (2002)**, *Chemosphere*, 48, 1081–1088.
- **Arnaud, P., (1983)**, Cours de chimie organique, 13ème édition, Bordas, Paris.

- **Ayele, J., Fabre, B., Mazet, M., (1990)**, Obtention de substances humiques à partir de différentes sources. Extraction au tétrahydrofurane. Environ. Technol., 11, 555-564.
- **Ayele, J., Fabre, B., Mazet, M., (1993)**, Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre, Revue des sciences de l'eau, 6, 381-394.
- **Ayele, J., Mahi, A., Mazet, M., (1995)**, Etude de l'adsorption de l'atrazine sur le charbon actif en présence de tensioactifs. Rev. Sci. Eau., N 8, 355-370.
- **Barkat, (2008)**, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté.
- **Bacha, M., Achour, S., Guergazi, S., (2006)**, Chloration de la cytosine et de la guanine en présence de sels minéraux, LARHYSS Journal, 5, 179-185.
- **Bellar, T. A., Lichtenberg, J. J., (1974)**, Determining volatile organics at microgram – per – litre levels by gas chromatography, J. Am. Water. Works. Assoc., 66, 739-744.
- **Bellir, K.**, Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2002).
- **Blacke, G. U., Kulikova, N. A., Hesse, S., Kopinke, F. D., Perminova, I. V., Frimmel, F. H., (2002)**, Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features, Soil. Sci. Soc. Am. J. 66, 1805-1812.
- **Boeglin, J.L., (2002)**, Lutte contre la pollution de l'eau, Traitement physico- chimique de la pollution soluble. Techniques de l'ingénieur, G 1271.
- **Bohmer, M. R., Elattar, Y. S., Foissy, A., Colloid, J., (1994)**, Interf. Sci. 164 126-135.
- **Boisdon, V., (1995)**, Efficacité de la désinfection par les procédés d'oxydation chimique et de rayonnement ultraviolet, T.S.M, 3, 228-235.
- **Bonino, Ph. (2006)**, Etude de la chloration sur le réseau d'eau potable du syndicat d'Annonay – Serrières (07) Stage de fin d'études dans le cadre de la licence professionnelle « Protection de l'Environnement », option Gestion des Eaux Urbaines et Rurales ». Société SAUR, France.
- **Boorman, G. A., (1999)**, Drinking water disinfection byproducts: review and approach to toxicity evaluation. Environ Health Perspect; 107 Suppl 1:207-217.
- **Bouchemal, F., Achour, (2007)**, Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. Mémoire de Magister en Hydraulique urbaine et aménagement, Université de Biskra, Algérie.

- **Bouillot, P., Servais, P., Billen, G., Levi, Y., (1992)**, Élimination du carbone organique dissous durant la filtration biologique sur charbon actif en grains. *Rev. Sci. Eau*, 5; 33-49.
- **Boulkrah, H., (1955)**, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister en Pollution Chimique et Environnement, Université de 20 aout, Skikda, Algérie.
- **Bouras, O., (2003)**, Propriétés adsorbantes d'aargiles pontées organophiles Synthèses et caractérisation, Thèse de doctorat, université de Limoges.
- **Brunauer, S., Demming, L. S., Demming, W. S., & Teller, E., (1940)**, On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1723-1732.
- **Brunet, R., Gourmand, M. J., Picot, F., and Rech, R., (1996)**, Elimination de micropolluants organiques **dans** les eaux souterraines par filtration sur charbon actif. Comparaison de l'efficacité de différents charbons. 12ème Journées Information Eaux JIE96. Conférence N 11.
- **Campos, C., Vernon, L., Snoeyink, B. M., Baudin, I., and Lainé, J. M., (2000)**, Atrazine removal by powdered activated carbon in floc blanket reactors. *Wat. Res.*, 34:4070-4080 pp.
- **Cantor, K. P., Hoover, R, Mason, T. J., McCabe, L. J., (1978)**, Associations of cancer mortality with halomethanes in drinking water. *J Natl Cancer Inst Oct*;61(4):979-85.
- **Carter, C. W., Suffet, I. H., (1983)**, Interactions between dissolved humic and fulvic acids and pollutants in aquatic environments. In : Swann R.L. and Eschenroeder A. (eds), *Fate of Chemicals in the Environments*, Am. Chem. Soc. Symposium series 225, Washington DC, 215-229.
- **Catherine, J., (2012)**, Définitions des caractéristiques techniques de fonctionnement et domaines d'emploi des appareils de désinfection, document technique du Fonds National pour le Développement des Adductions d'Eau N° 2 (FNDAE 02), Ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation, de la Pêche et des Affaires Rurales, 58P.
- **Chitour, C. E., (1992)**, Physico-chimie des surfaces. Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Ed.OPU, Alger, 462p.
- **Chitour, C. E., (2004)**, Physiochimie des surfaces, Ed. OPU, Alger, p : 87-100.
- **Chiou, C. T., Kile, D. E., Brinton, T. J., Malcolm, R. L., Leenheer, H. A. (1987)**, A comparison of Water solubility enhancement of organic solutes by aquatic humic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1231-1234.

- **Chiou, C. T., Malcolm, R. L., Brinton, T. J., Kile, D. E. (1986)**, Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 20, 502-508.
- **Cornel, P., Summers, R. S., Roberts, P. V., (1986)**, Diffusion of humic acid in dilute aqueous solution. *J. Colloidal Interface Sci.*, 110, 1, 149-164.
- **Croll B.T., Chadwick, B., and Knight, B., (1992)**, The Removal of Atrazine and Other Pesticides from Water using Granular Activated Carbon, *Water Supply* , 10 , 111-120.
- **Croué, J. P. (1987)**, Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface. Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers, France.
- **Daifullah, A. A. M., Girgis, B. S., Gad, H. M. H., (2004)**, « A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material ». *Colloids and Surfaces A*, 235, 1-10.
- **Dastgheib, S. A., Karanfil, T., Cheng W., (2004)**, Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters, *carbon.*, 42, 3, 547-557.
- **De Laat, J., Florence, B., Brunet, R., Cyril H., (2009)**, Sous-produits de chloration formés lors de la désinfection des eaux de piscines. Etude bibliographique. *Journal of water quality*. 40 (2009) 109–128.
- **De Laat, J., Merlet, N., Doré, M., (1982)**, Chloration de composés organiques : Demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation en trihalométhanes, *Wat. Res.*, 16, 1437-1450.
- **Degrémont, (1989)**, Mémento technique de l'eau. 9<sup>ème</sup> Ed. Ed. Lavoisier, Paris, Tome 1.
- **Degrémont. (2005)**, Mémento technique de l'eau. 10<sup>ème</sup> Ed. Degrémont-Suez: RueilMalmaison, 1718 p.
- **Djebbar, M., (2014)**, Argile de Maghnia;: Purification et adsorption de polluants , Thèse de Doctorat d'état en chimie des matériaux, université d'Oran, Algérie.
- **Delhumeau V. P., (2000)**, "Elimination de pesticides sur charbon actif en grain (CAG): adsorption compétitive et évaluation des tests de sélection des CAG" - Thèse de l'université de Poitiers.
- **Dennis, W. H., Olivieri, V. P., Kurse, C W., (1978)**, Mechanism of disinfection: incorporation of Cl-36 into F2 virus, *Wat. Res.*, 13, 363-369.
- **Desjardins, R., (1990)**, Le traitement des eaux 2<sup>ème</sup> édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal.
- **Doré, M., (1989)**, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Ed. Lavoisier. Paris.

- **Dossier B. F., Merlet, N., Cauchib, B., Legube, B., (1996)**, Evolution des acides aminés et de la matière organique dissoute dans une filière de production d'eau potable: Corrélation avec le carbone organique dissous biodégradable et le potentiel de demande en chlore à long terme. *Revue des sciences de l'eau* 1. 115 – 133.
- **Edeline, F., (1998)**, L'épuration physico chimique des eaux (Théorie et Technologie, 4<sup>eme</sup> Edition. CEBEDOC.SPRI. Liège.
- **Edell, A., Morrison, G.M., and Hedberg, T., (1993)**, Pesticide interaction with activated carbon in the presence of dissolved organic material. *Water Supply*, 11:167-176 pp.
- **El Azzouzi, M., (1999)**, Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse de Doctorat d'état de l'université de 41-Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat. Maroc.
- **El Morer, A., (1992)**, Contribution à l'étude cinétique de la chloration des acides aminés libres et combinés, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Tétouan, Maroc.
- **Eyheraguibel, Boris., (2004)**, Caractérisation des substances humiques biomimétiques - Effets sur les végétaux, Thèse de Doctorat, INP Toulouse France.
- **Fabre, B., (1990)**, Influence de la nature des sols et de la matière organique sur l'adsorption des pesticides, conséquences pour la pollution des nappes souterraines, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, n° d'ordre 381.
- **Fadi, A., (2008)**, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles Thèse de Doctorat, Université de Poitiers.
- **Fisher, J., Arnold, J. R. P., (2001)**, L'essentiel en chimie pour biologistes, Port Royal Livres, Paris.
- **Fontaine, D. D., Lehmann, R. G., Miller. J.R., Environ, Qual, (1991), 20, 759-762.**
- **Franck, R., (2002)**, Analyse des eaux, Aspects réglementaires et techniques. Edition Scérén CRDP AQUITAINE. Bordeaux, pp165-239.
- **Freundlich, H., (2000)**, Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig,
- **Gelareh, M., (2006)**, Modélisation numérique et étude expérimentale du stockage de l'hydrogène dans les réservoirs à lit fixe adsorbants, Thèse de doctorat, Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions, CNRS UPR 1311 Villetaneuse, Université de paris.
- **Gérard, M. C., Barthélemy, J. P., (2003)**, An assessment methodology for detenninating pesticides adsorption on granulated activated carbon. *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment*, 7, 79-85.

- **Ghecham, F. Z., (2011)**, Chloration de l'hestidine et de la caféine dans des milieux de minéralisation variable, Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- **Gillian, L. R., Filaderil, H. A., McIntyre, A. E., Graham, N. J. D., Perry, R., (1988)**, Isolation and identification of reaction products arising from the chlorination of cytosine in aqueous solution, Environ. Sci. Tech., 22, 12, 1425-1429.
- **Gould, J. P., Hay, T. R. (1982)**, The nature of the reactions between chlorine and purine and pyrimidine bases: Products and kinetics, Wat. Sci. Tech., 14, 629-640.
- **Gould, J. P., Hay, T. R., (1982)**, Water Science & Technology Vol 14 No 6-7 pp 629–640; IWA Publishing.
- **Guergazi, S., (1998)**, Chloration de la matière organique et incidence de la composante minérale des eaux de surface, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- **Guergazi, S., (2006)**, Influence de la minéralisation sur l'action d'oxydants vis-à-vis de la matière organique des eaux naturelles, Thèse de Doctorat en Sciences en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- **Guergazi, S., Achour, S., (2005)**, Les trihalométhanes dans les eaux de surface chlorées algériennes, Proceeding du deuxième congrès sur les ressources en eau dans le bassin méditerranéen, Watmed 2, p. 149, Marrakech, 14-17 Novembre.
- **Guergazi, S., Achour, S., (2005)**, Caractéristiques physico -chimiques des eaux d'alimentation de la ville de Biskra. Pratique de la chloration. Larhyss / journal, 4, 119 – 127.
- **Guergazi, S., Yahiaoui, K., Achour, S., (2012)**, Influence de la présence des acides aminés sur l'adsorption des substances humiques sur charbon actif en poudre. 1<sup>er</sup> Colloque International REZAS'12. Les Ressources En Eaux Dans Les Zones Arides Et Se mi-Arides REZAS'12. Beni mellal, Maroc.
- **Guergazi, S., Yahiaoui, K., Achour, S., (2013)**, Elimination des substances humiques en présence de l'histidine et de la tyrosine par adsorption, Courrier du Savoir – N°17, Décembre 2013, pp.25-31.
- **Guergazi, S., Yahiaoui, K., Achour, S., (2014)**. Incidence of Adsorption Process on the Reduction of Trihalomethanes Precursory in Algerian Surface Water journal of Advanced Materials Research. DOI.10.4028/www.scientific.net/AMR.Vols 1065-1069, pp. 3065-3070.
- **Guergazi., Yahiaoui, K., Achour, S., (2014)**. Impact of the chlorination process on the quality of Algerian surface Waters. Journal of Materiel and Environmental Science. ISSN: 2028-2508 .5 (S2) (2014) 2354-2358.

- **Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., (2007)**, Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon Part I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determination of Thermodynamic Parameters. *Journal of Hazardous Materials*.
- **Hamouche, A., (2013)**, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de Doctorat en Filière de Génie des Procédés Université M'hamed Bougara- Boumerdes Algérie.
- Harrat, N., (2007)**, Qualité des eaux de surface de l'Est algérien et leur réactivité
- vis-à-vis du chlore, mémoire de Magister, université d'Annaba, Algérie.
- **Harker. J. H., Richardson. J. F., Backhur, st. (2002)**, Chemical engineering vol 2: Particule technology and eparation processes, 5<sup>ème</sup> édition, Edition Butter worth Heinemann.
- **Hazen, S. L., Hsu, F. F., Mueller, D. M., Crowley, J. R., Heinecke, J.W. (1996)**, Human neutrophils employ chlorine gas as oxidant during phagocytosis, *J. Clin. Invest.*, 98, 1283-1289.
- **Hinz, C., (2001)**, Description of sorption data with isotherm aquations, *Geoderma* 99(3-4): 225-243
- **Ho. Y. S, McKay. G., (1999)**, Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. *Ads Sci Technol.* 1998; 16 : 943-55.
- **Holiday, D., and Hardin, D. P., (1981)**, Activated carbon removes pesticides from wastewater. *Chem. Engineer.*, March 23:88-89 pp.
- **Huang, W. J., Yeh, H. H., (1999)**, Reaction of chlorine with NOM adsorbed on powdered activated carbon. *Wat. Res.*, 33, 65-72.
- **Hubert, L., Zimmer, G., Sontheimer, H., (1989)**, Powdered or granular activated carbon for micropolluant removed. *Aqua*, 38: 118-130.
- **Hureiki, L., Croué, J. P., Legube, B., (1994)**, Chlorination studies of free and combined amino acids, *Wat. Res*, 28, 12, 2521- 2531.
- **Hureiki, L., Gauthier, C., Prevost, M., (1996)**, Etude de l'évolution des acides aminés totaux dans deux filières de traitement d'eau potable. *Rev. Sci. Eau*, 9, 3, 297-318.
- **Jadas Hécart, A., (1989)**, Contribution à l'étude de la demande en chlore à long terme d'une eau potable. Modélisation et identification de précurseurs organiques. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, n° d'ordre 282.
- Jadas Hécart, A., (1989), El morer A., Stitou, M., Bouillotn, P., Legube, B., (1992)**, Modélisation de la demande en chlore d'une eau traitée, *Wat. Res.*, 26(8), 1073-1084.



- **Jolley R.L., (1975)**, Chlorine containing organic constituents in sewage effluents. *J. Water Poll. Control. Fed.* 47 : 601-618.
- **Karanfil, T., Schlautman, M. A., Kilduff, J. E., Weber, W. J., (1996)**, Adsorption of organic macromolecules by granular activated carbon.2. Influence of dissolved oxygen, *Envir. Sci. Technol* , 30, 1336-1343.
- **Kessous, C., (2002)**, Biochimie structurale, Office des publications universitaires, Hydra, Alger.
- **Kettle, A.J., (2000)**, Neutrophils convert tyrosin residues in albumin to chlorotyrosine. *FEBS Lett*, 379, 103-106.
- **Khirani, S., (2007)**, Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- **Kifuani, K.M., Mukana, W.M., Noki, V., Musibono, E., Nzuzi, P.,Pungi, P., Kunyima, B. (2004)**. Adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales, préparation et caractérisation du charbon actif, *Rev. Sci.* 20, 1/2, 215-224.
- **Kilduff, E., Karanfil, T., (2002)**, Trichloroethylene adsorption by activated carbon preloaded with humic substances: effects of solution chemistry, *water research*, volume36,p 1685-1698.
- **Kilduff, E., Karanfil, T., Chin, Y., Weber, W.J., (1996)**, Adsorption of natural organic polyelectrolytes by activated carbon: a size-exclusion chromatography study, *Environ Sci. Technol.*, 30,4.
- **Kim, H., Shim, J. et Lee, S., (2002)**, Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water. *Chemosphere*, 46, 123–130. 2009, Chapitre 14 : Pollution organique des eaux de barrage de l'est algérien et effet de la chloration, 241-256, Ed. GEB-Environnement, Maroc.
- **Knappe, D. R. U., Snoeyink, V. L., Matsui Y., Prados, M. J., and Bourbigot, M. M., (1996)**, Determining the remaining life of granular activated carbon (GAC) filter for pesticides. *Water Supply*, 14:1-14 pp.
- **Koussa, M., (2003)**, Effet de l'activation de bentonite sur l'adsorption de substances humiques en milieu de minéralisation variable. Mémoire de Magister en sciences hydrauliques, Université de Biskra, Algérie.
- **Kruithof, J. C., Schippers, J. C., Vandijk, J. C., (1994)**, Drinking- water production from surface water in the 1990, *J. Water SRT-Aqua*, 43, 2, 47-57.

- **Meierhenrich, Uwe. J., (2008)**, Amino Acids and the Asymmetry of Life , Springer-Heidelberg, p.111-115.
- **Lafrance, P., (1985)**, Adsorption en milieu aqueux de composés organiques sur charbon actif. Etude expérimentale et modélisation. Thèse Doct. Es Sci. Physiques, Limoges, n° **85-11**.
- **Lagergren, S., (1898)**, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24 (4): 1±39.
- **Lalande, J., Le Meur, M., (1997)**, Chimie organique: Cours avec exercices résolus, SPEPC, Série Jean Le Hir, Masson, Paris.
- **Langmuir, I., (1916)**, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, **Am. J. Chem. Soc., 38 : 2221-2295**.
- **Le Cloirec, R. C., (1984)**, Analyse et évolution de micropollution organique azotée dans les stations d'eau potable: Effet de la déchloration sur les acides aminés. Thèse de l'université de Rennes I, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, n° d'ordre 174.
- **Lee, M. C., Snoeyink, V. L., Crittenden, J. C., (1981)**, Activated carbon adsorption of humic substances. Journal AWWA, 73 : 440.
- **Legube, B., (1996)**, Evolution des acides aminés et de la matière organique dissoute dans une filière de production d'eau potable: Corrélation avec le carbone organique dissous biodégradable et le potentiel de demande en chlore à long terme. Revue des sciences de l'eau 1. 115 – 133.
- **Legube, E., Lefebvre, J., Pailland, H., Bourbigot, M. M., (1988)**, Removal of humic substances and manganese slightly mineralized water by means of iron salts and ozone, AWWA Annual Conference Exposition, Orlando (Florida), June 19-23.
- **Legube, B., Xong, F., Croué, J.P., (1990)**, Etude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises (extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore), Rev. Sci. Eau, 3, 399-424.
- **Levi, Y., (1992)**, Distribuer une eau non chlorée: le défi de la qualité, Compagnie générale des eaux. Sciences et techniques de l'eau, 20, 251-256.
  - **Li, F., Yuasa, A., Ebie, K., Azuma, Y., Hagishita, T., Matsui, Y., (2002)**, Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis, Wat. Res., 36, 18, 4592-4604.

- **Martín-Gullón, I., and Font, R., (2001)**, Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. *Wat. Res.*, 35:516-520 pp.
- **Marzouk, T., (2012)**, Etude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Other. Université Paris-Est; Université Tunis El Manar, Faculté des sciences de Tunis, French.
- **Massmoudi, T., (2014)**, Etude de l'incidence de la présence simultanée de la cytosine et de la caféine au cours de la chloration et de l'adsorption sur charbon actif des substances humiques en eaux minéralisées, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algerie.
- **Masuda, M., Suzuki, T., Friesen, M. D., Ravanat, J. L., Cadet, J., Pignatelli, B., Nishino, H., Ohshima, H., (2001)**, Chlorination of guanosine and other nucleosides by hypochlorous acid and myeloperoxidase of activated human neutrophils, *J. Biol. Chem.*, 276, 44, 40486-40496.
- **Matsui, Y., Kamet, T., Kawase, E., Snoeyink, V. L., and Tambo, N., (1994)**, GAC Adsorption of intermittently loaded pesticides. *J. American Water Works Association*, 86:91-102 pp.
- **Meçabih Z., Kacimi S. et BouchikhB. (2006)**, Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe(III), Al(III) et Cu(II). **v19 (1) : 23-31.**
- **Mc Creary, J. J., Snoeyink, V. L. (1980)**, Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances, *Wat. Res.*, 14, 2, 151-160.
- **Mekaoui, M., (2001)**, Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau; Thèse de Doctorat d'état de l'Université de Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat.
- **Meljac, L., (2004)**, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone actives Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure 'hydrogène. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, Université de Jean Monnet.
- **Merlet, N., (1986)**, Contribution à l'étude du mécanisme de formation des THM et des TOX non volatils lors de la chloration de molécules modèles, Thèse de Doctorat Es-Sciences physiques, Université de Poitiers, France.
- **Merlet, N. M., Présvost, M., Merlet, Y et Coallier, J., (1992 b)**, Enlèvement de la matière organique dans les filtres CAO. *Sci. Eau.* 5:143-164.
- **Meyer, I., Français, T., Ganne, N., Hartemann, P., (2010)**, Analyse des sous-produits de la chloration et des précurseurs de trihalométhanes. *Journal français d'hydrologie* Volume 23, Numéro 1, 1992.

- **Milka, M., Vidović1, Boban, M., Ivana, S., Trajković1, Jelena, G., Momić1, Ilija T1, (2010)**, Reduction of Trihalomethanes Forming Potential by Adsorption of Natural Organic Matter on Ionic Exchange Resins. *Journal. Water Resource and Protection*, 2010, 2, 137-142.
- **Ming-Liang, ZHOU, GUY MARTIN,** Comparaison of different adsorption kinetic models on granular activated carbon in batch reactor. *Water treatment*, 8(1993) 403-420, 1993.
- **Moreno-Castilla, C., (2004)**, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon.*, 42, 1, 83-94.
- **Morris, R. D., Audet, A. M., Angelillo, I. F., Chalmers T. C., Mosteller, F., Chlorination, (1992)**, chlorination by-products, and cancer: a meta-analysis. *Am J Public Health* Jul;82(7):955-63.
- **Mouly, D., Joulin, E., Rosin, C., Beaudeau, P., Zeghnoun, A., et al., (2008)**, Les sous-produits de chloration dans l'eau destinée a la consommation humaine en France - Campagnes d'analyses dans quatre systèmes de distribution d'eau et modélisation de l'évolution des trihalométhanes. Saint-Maurice (Fra) : Institut de veille sanitaire, Novembre 73 p. Disponible sur : [www.invs.sante.fr](http://www.invs.sante.fr).
- **Murin, C. J., Snoeyink, V. L., (1979)**, Competitive adsorption of 2,4 dichlorophenol and 2, 4, 6 trichlorophenol in the nanomolar to micromolar concentration range. *Environ. Sci. Technol.*, 13, 3, 305-311.
- **Mustapha, D. J., (2014)**, Argile de Maghnia: Purification et adsorption de polluants thèse de doctorat en science de l'université d'Oran, Skikda, Algérie.
- **Najim, I. N., Snoeyink, V. L., Lykins, B. W., Adams, J. Q. (1991)**, Using powdered activated carbon: A critical review, *Journal of the American Water Works Association*, 83, 65-76.
- **Naib, N., (2006)**, Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister. Université M'Hamed Bougara, Boumerdes.
- **Newcombe, G., (1999)**, Charge vs. Porosity - Some Influences on the Adsorption of Natural Organic Matter (NOM) by Activated Carbon, *Wat. Sci. and Technol.*, 40, 9, 191-198.
- **Noack, M. G., Doerr, R. L., (1978)**, Reactions of chlorine, chlorine dioxide and mixtures of humic acid : An interim report, in water chlorination, *Environ Impact and Kealth Effects*, R.C. Jolley Ed., Ann Arbor Science Publishers, 2, 49-58.
- **Norwood, D. L., Thompson, G. P., Aubin, J. J., (1985)**, By-products of chloration : Specific compounds and their relationship to total organic halogen, *Michigan, Lewis Pub., INC/Drinking Water res. Found.*, 109-121.

- **OMS, (2004)**, Directives de qualité pour l'eau de boisson, 3e éd., Organisation mondiale de la santé, Genève, Suisse.
- **Ouakouak, A., (2010)**, Etude de l'élimination de polluants organiques azotés par adsorption sur charbon actif. Mémoire de Magister en Hydraulique urbaine et aménagement, Université de Biskra, Algérie.
- **Ozacar, M., Sengil, I.A., (2003)** Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 98 211 -224.
- **Patton, W., Bacon, V., Duffield, A. M., Halpern, B., Hoyano, Y., Pareira, W., Lederberg, J., (1972)**, Chlorination studies. I. The reaction of aqueous hypochlorous acid with cytosine, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 48, 880-884.
- **Pisc, (2000)**, Disinfectants and disinfectant by-products, Programme international sur la sécurité des substances chimiques, Organisation mondiale de la Santé, Genève, Suisse (Critères d'hygiène de l'environnement 216).
- **Porschmann. J., Kopinke .F. D., Pawliszyn J., Environ. Sci. Technol, (1997)**, 31 3629 3636.
- **Prados, M. J., Roche, P., Dagois, G., and Philipot, J. M., (1993)**, Elimination de l'atrazine par adsorption sur charbon actif: modélisation du phénomène. AGT'A Toulouse 73ème Congrès, 349-358 pp.
- **Prevost, V., (2009)**, Fiche technique de Tp. Spectrophotométrie UV-Visible, Lycée Hoche, Versailles, France.
- **Qualls, R., Johnson, J., (1983)**, The Role of Suspended Particles in Ultraviolet Disinfection. *J. Water Pollution Control Fed.* 55, 10, 1280-1285.
- **Randtke, S. J., Jespen C. P., (1982)**, Effect of salts on activated carbon adsorption of fulvic acids. *J. Am. Water. Works. Assoc.*, 74, 2, 84-93.
- **Randke, S. J., Witt, A. A., Adams, P. V., Pancake, R. E., and Adams, C.,D., (1994)**, Occurrence and control of atrazine and its degradation products in drinking water supplies. Annual Conference of the American Water Works Association, 959-989 pp.
- **Rangel, M., J. R., Streat, M., (2002)**, Adsorption of cadmium by activated carbon cloth : influence of surface oxidation and solution pH. *Water Research*, 36, 1244-1252.
- **Reckhow, D. A., (1984)**, Organic halide formation and the preozonation and alum coagulation to control organic halide precursors. P PhD thesis, Chapel Hill (N.C.) (U.S.A).
- **Rejesk, F. (2002)**, Analyse des eaux : Aspects réglementaires et techniques, Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, France.

- **Robert, L., (1989)**, Opérations unitaires, Adsorption. Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques, J 2730-2731.
- **Roberts, P.j., Hubert, E., (1977)**, Characterazation of a comm precursor to corticotropin and beta lipt, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 74, 5300 – 5304.
- **Roberts, P. V., Summers, R. S., (1982)**, Performance of granular activated carbon for Total Organic Carbon Removal, Journal AWWA, 74-113.
- **Rodier, J., (2009)**, l'analyse de l'eau. 9ème édition, Ed. Dunod. Paris.
- **Rodnina, M. V., Beringer, M., Wintermeyer, W., (2007)**, « How ribosomes make peptide bonds », Trends Biochem. Sci., vol. 32, no 1, p. 20-26 (ISSN 0968-0004, PMID 17157507, DOI 10.1016/j.tibs.2006.11.007).
- **Rodriguez, M. J., Serodes, J. B., Morin, M., (2000)**, Estimation of water utility compliance with trihalomethane regulations using a modeling approach Journal of water supply research and technology-aqua; 49,2 57-73.
- **Rook, J. J., (1974)**, Formation of haloforms during chlorination of natural waters. Water Treat Exam; 23:234.
- **Ruthven, D. M., (1984)**, Principles of adsorption and adsorption process, Ed.j.Wiley., New York.
- **Scully, F.E., Howell, G. D., Kravitz, R., Jewell, J. T., Hahn, V., Speed, M., (1988)**, Proteins In Natural Waters And Their Relation To The Formation Of Chlorinated Organics During Water Disinfection. Environ. Sci. Technol., 22, 537-542.
- **Shang, C., Gong, W. L., Blatchley, E. R., (2000)**, Breakpoint Chemistry and volatile by product formation resulting form chlorination of model organic-N compounds, Environ. Sci. Tech., 34,1721-1728.
- **Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., (2000)**, Chimie des milieux aquatiques (3ème ed.). Dunod. France, 567p.
- **Slejko, E. L., and Dekker, M., (1985)**, Adsorption Technology ; A step by step approach to process avaluation and application (Chap 2, P 37) Ed M. Dekker, New York.
- **Sorial, G. A., Germinara, P., Suidan, M. T., Speth, T., (1994)**, Competitive adsorption of VOCs and BOM: The role of molecular oxygen, J. Am. Water Works Assoc., 80-90.
- **Stryer, L., Breg, J. M., Tymoczko, J. L., (2003)**, Biochimie: Medecine-Sciences, 5ème édition, Flammarion, Delavigne, Paris.
- **Stumm, W., Morgan, J., (1981)**, Aquatic chemistry New York: Wiley-Interscience,789 p.

- **Talidi, A., (2006)**, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, thèse de doctorat, Université Mohammed.V.-AGDAL, Faculté des sciences Rabat n° d'ordre 2309.
- **TARDAT-HENRY M, BEAUDRY J. (1984)**, Chimie des eaux, Ed. Le Griffon d'argile, INC, Québec.
- **Tchobanoglous, G., and Schroeder, E. D., (1987)**, Water Quality: characteristics modeling modification. Massachusetts: Addison Wesley, 780 p.
- **Thurman, E. M., (1985)**, Developments in biochemistry: Organic Geochemistry of Natural Water, Ed, By Nijhoff, M., Dr W. Junk Publisher. 495 p.
- **Ungarish, M., and Aharoni, C., (1981)**, Kinetics of chemisorption: deducing kinetic laws from experimental data, Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, 77: 975±985.
- **Villanueva CM, Cantor KP, Cordier S, Jaakkola JJ, King WD, Lynch C.F., (2004)**, Disinfection by-products and bladder cancer: a pooled analysis. Epidemiology May;15(3):357-67.
- **Villanueva, C. M., Cantor, K. P., Grimalt, J. O., Malats, N., Silverman, D., Tardon, A., et al., (2007)**, Bladder Cancer and Exposure to Water Disinfection By-Products through Ingestion, Bathing, Showering, and Swimming in Pools. Am J Epidemiol.
- **Weber, W.J., and Smith, E.H., (1987)**, Simulation and Design Models for Adsorption Processes, Environmental Science and Technology, 21(11), 1040-1050
- **Weber, W. J., Vanvliet, (1980)**, Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor, 1, 15.
- **White, G. C., (1972)**, Handbook of chlorination. Ed, Van Nostrand Reinhold, New York, chap 1, 10.
- **Xu, X., Mariano, T. M., Laskin, J. D., et Weisel, C. P., (2002)**, Percutaneous absorption of trihalomethanes, haloaceticacids, and haloketones. Toxicol. Appl. Pharmacol., 184(1) : 19-26.
- **Yacoubi, A., Mazet, M., Dusart, O., (1991)**, "Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif: cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols"- Water Research, 25 (8), 929-937.
- **Yahiaoui, K., Guerguazi, S., (2010)**, Incidence du procédé de la chloration sur l'élimination de la matière organique des eaux naturelles par adsorption sur charbon actif. Mémoire de Magister en Hydraulique urbaine et aménagement, Université de Biskra, Algérie.
- **Yahiaoui. K., Masmoudi .T., Guergazi, S., Achour. S., (2013)**, Etude de la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en eaux de surface – cas des eaux de oued

M'Chounech, wilaya de Biskra. Séminaire International sur l'Hydrogéologie et l'Environnement, Ouargla, Algérie du 5 - 7 Novembre 2013

- **Yang, J.,-Liang, Z., Jian-B., (2012)**, Adsorption of Nicotine from Aqueous Solution by Activated Carbons Prepared from Chinese Fir Sawdust, Acta Physico-Chimica Sinica. China
- **Y. S. Ho, (2004)**, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, Scientometrics 59 (2004) 171–177.
- **Yuh-Shan, Ho., (2006)**, Review of second-order models for adsorption systems. Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 681–689.



# **Annexe**

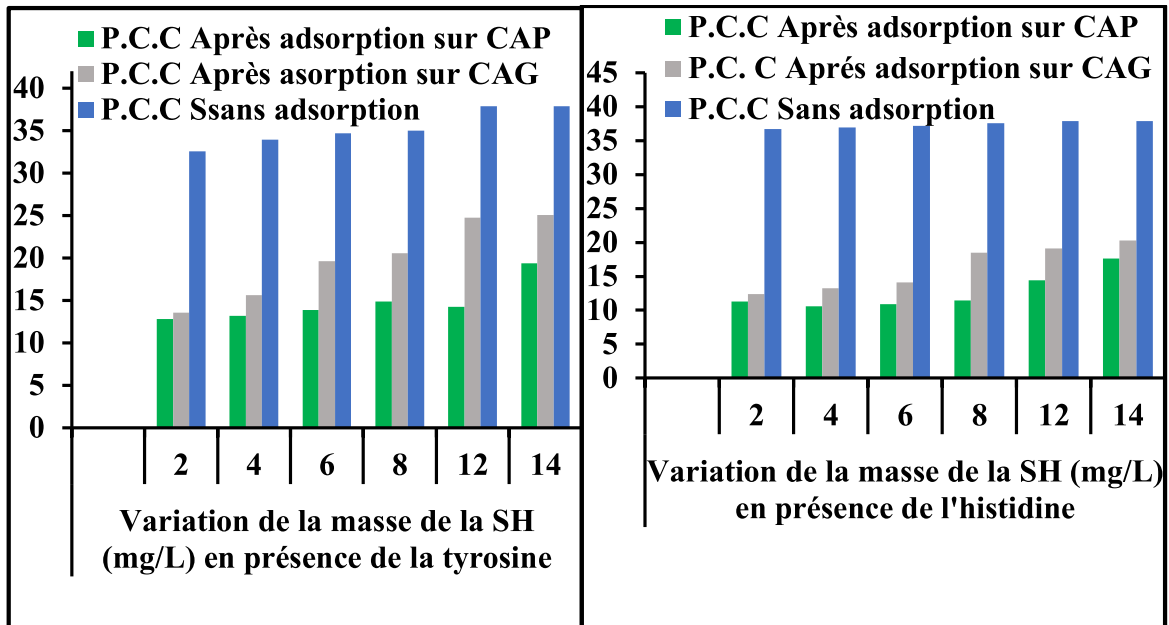


Figure 1: Effet de la variation de la teneur initiale des substances humiques en présence séparément de la tyrosine et l'histidine sur les potentiels de consommation en chlore en eau de forage après d'adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/L, [Tyr] [His]= 5 mg/L, [CAP] [CAG] = 1g/L, Temps = 24 heures.

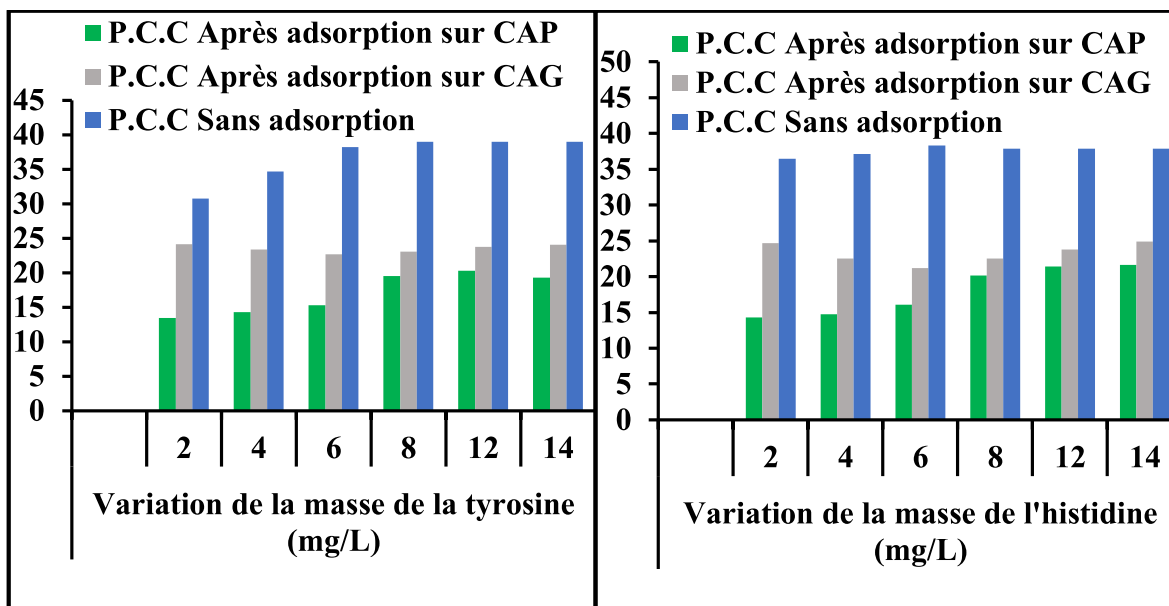


Figure 2: Effet de la variation de la masse de la tyrosine et de l'histidine en présence séparément de la substance humique sur les potentiels de consommation en chlore en eau de forage après d'adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/L, [SH]= 10 mg/L, [CAP] [CAG] = 1g/L, Temps = 24 heures.

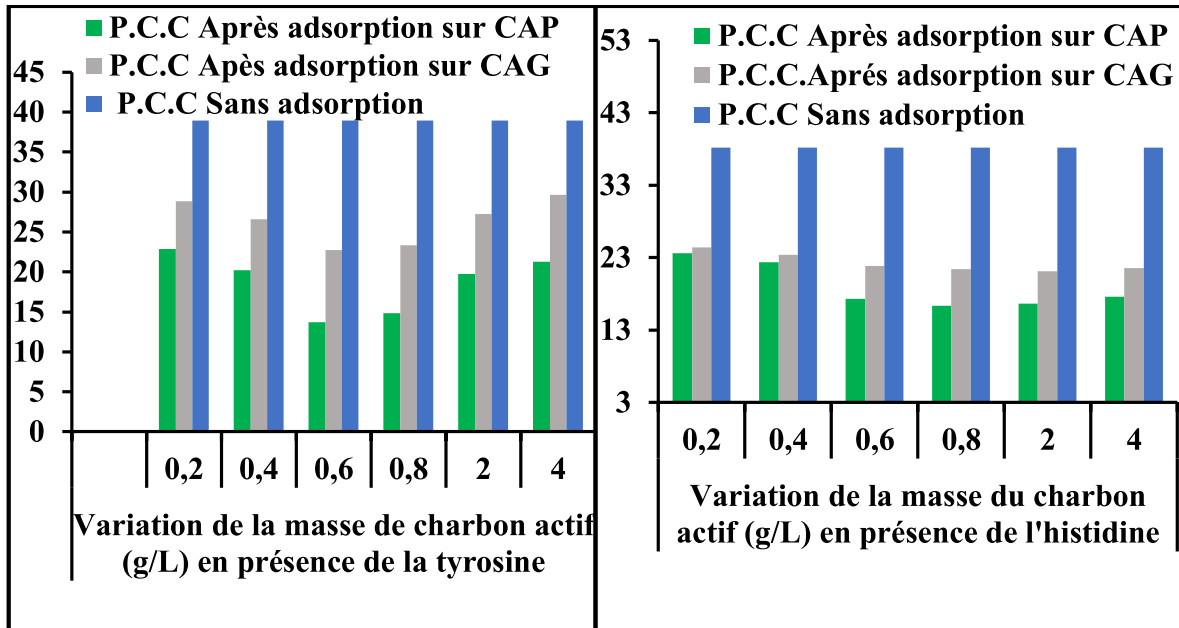


Figure3: Effet de la variation de la masse du charbon actif sur le potentiel de consommation en chlore des substances humiques en présence séparément de la tyrosine et de l'histidine en eau de forage. Chlore introduit = 40 mg/L, [Tyr] [His]= 5 mg/L, [SH]= 10 mg/L, Temps = 24 heures.

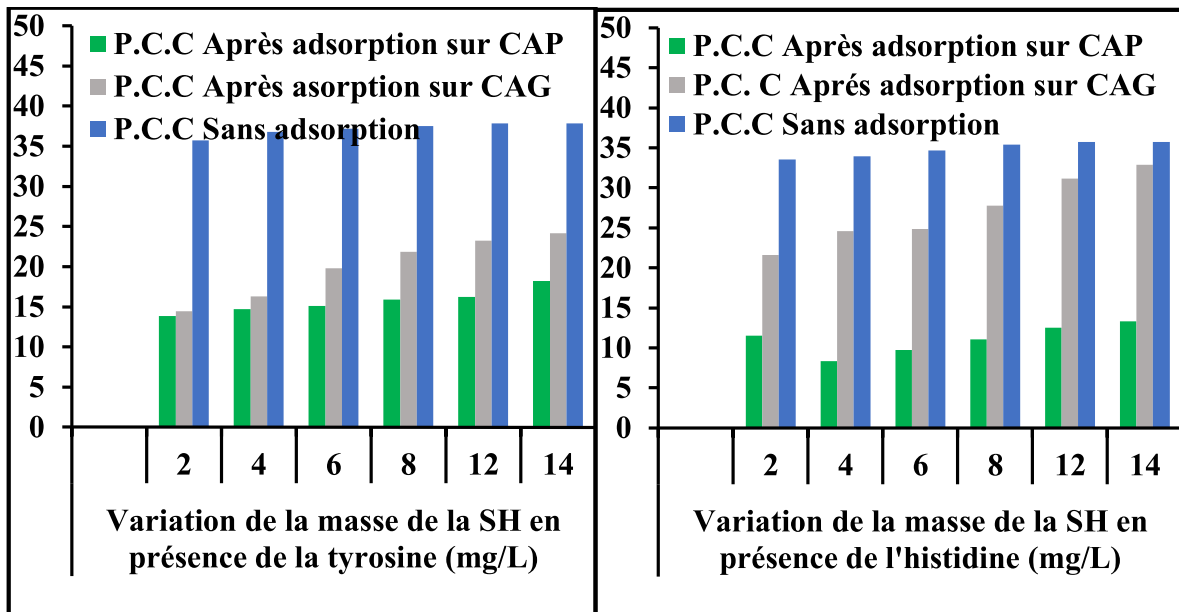


Figure 4: Effet de la variation de la teneur initiale des substances humiques en présence séparément de la tyrosine et l'histidine sur les potentiels de consommation en chlore en eau de Youkous après d'adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/L, [Tyr] [His]= 5 mg/L, [CAP] [CAG] = 1g/L, Temps = 24 heures.

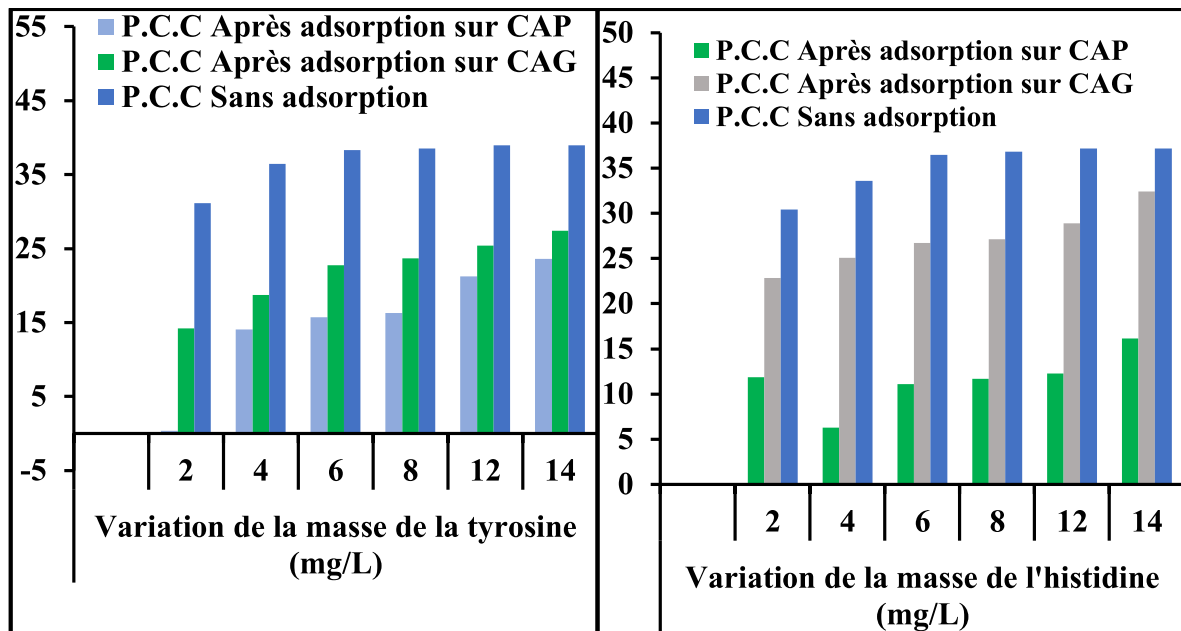


Figure 5: Effet de la variation de la masse de la tyrosine et de l'histidine en présence séparément de la substance humique sur les potentiels de consommation en chlore en eau de Youkous après d'adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/L, [SH]= 10 mg/L, [CAP] [CAG] = 1g/L, Temps = 24 heures.

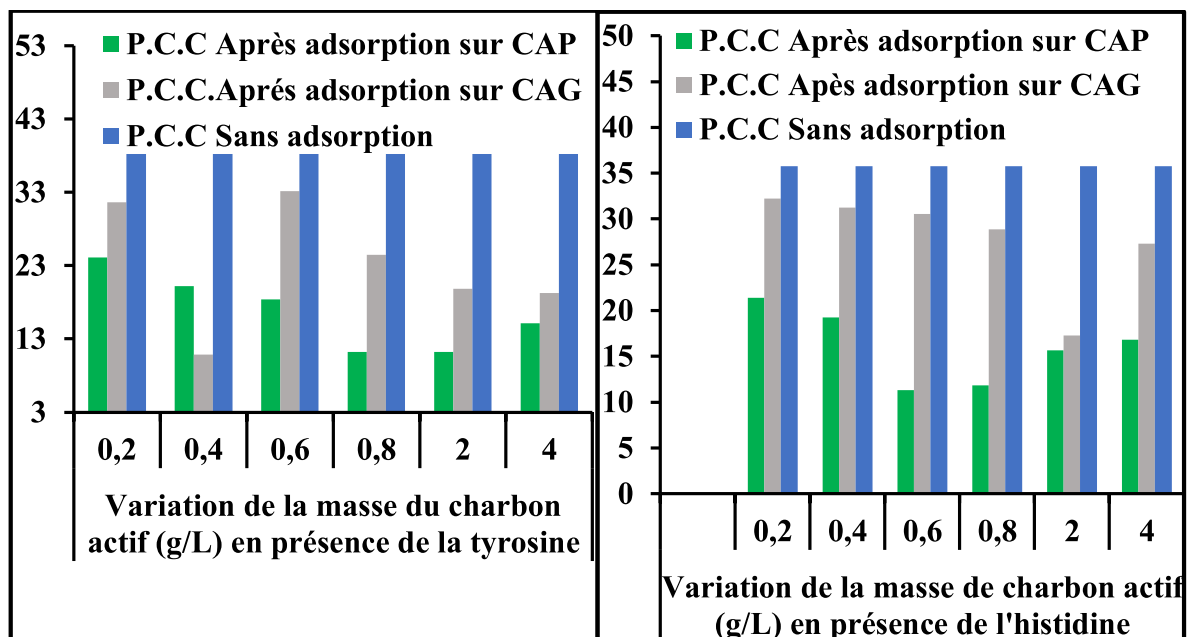


Figure 6: Effet de la variation de la masse du charbon actif sur le potentiel de consommation en chlore des substances humiques en présence séparément de la tyrosine et de l'histidine en eau de Youkous. Chlore introduit = 40 mg/L, [Tyr] [His]= 5 mg/L, [SH]= 10 mg/L, Temps = 24 heures.

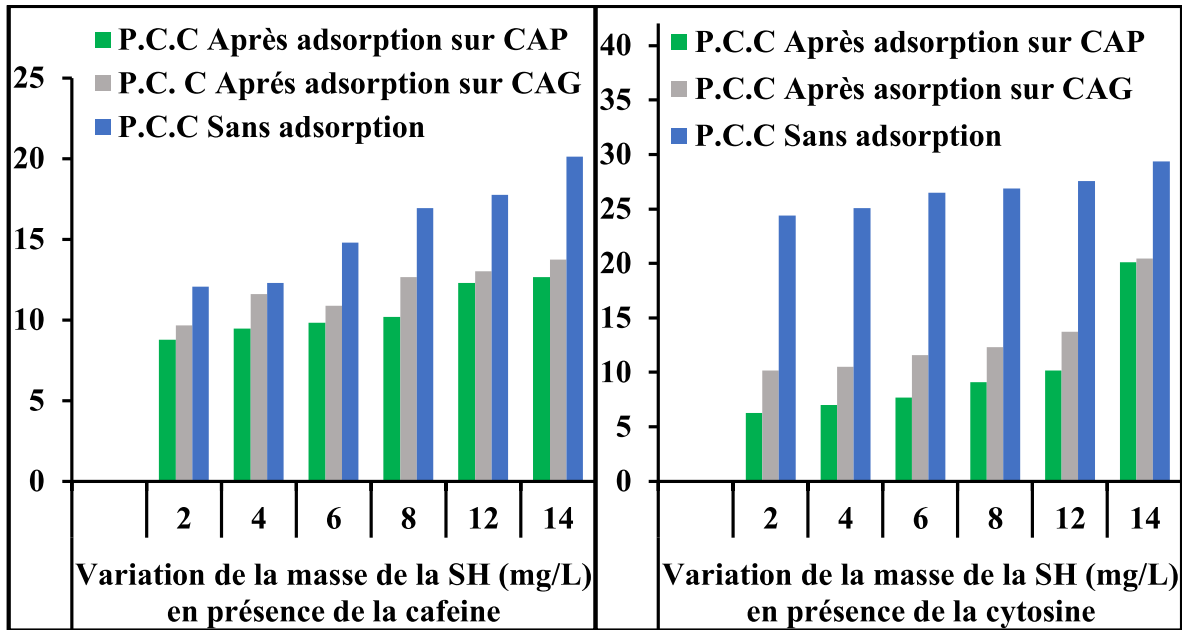


Figure 7: Effet de la variation de la teneur initiale des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine sur les potentiels de consommation en chlore en eau distillée après d'adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/L, [Caf] [Cyt]= 5 mg/L, [CAP] [CAG] = 1g/L, Temps = 24 heures.

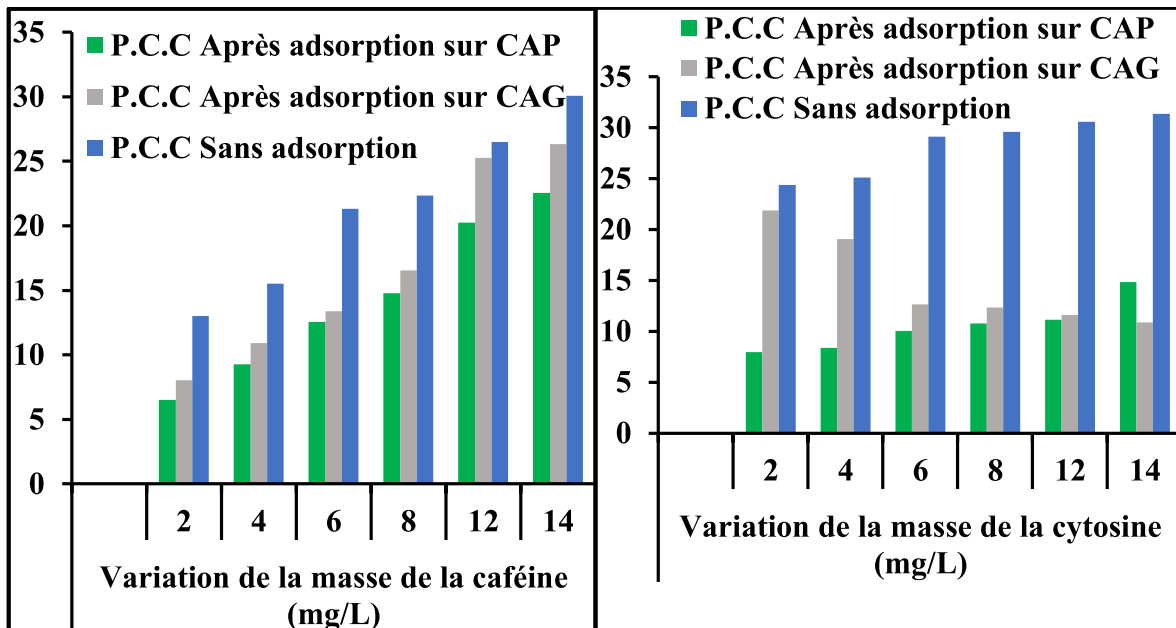


Figure 8: Effet de la variation de la masse de la caféine et de la cytosine en présence séparément de la substance humique sur les potentiels de consommation en chlore en eau distillée après d'adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/L, [SH]= 10 mg/L, [CAP] [CAG] = 1g/L, Temps = 24 heures.

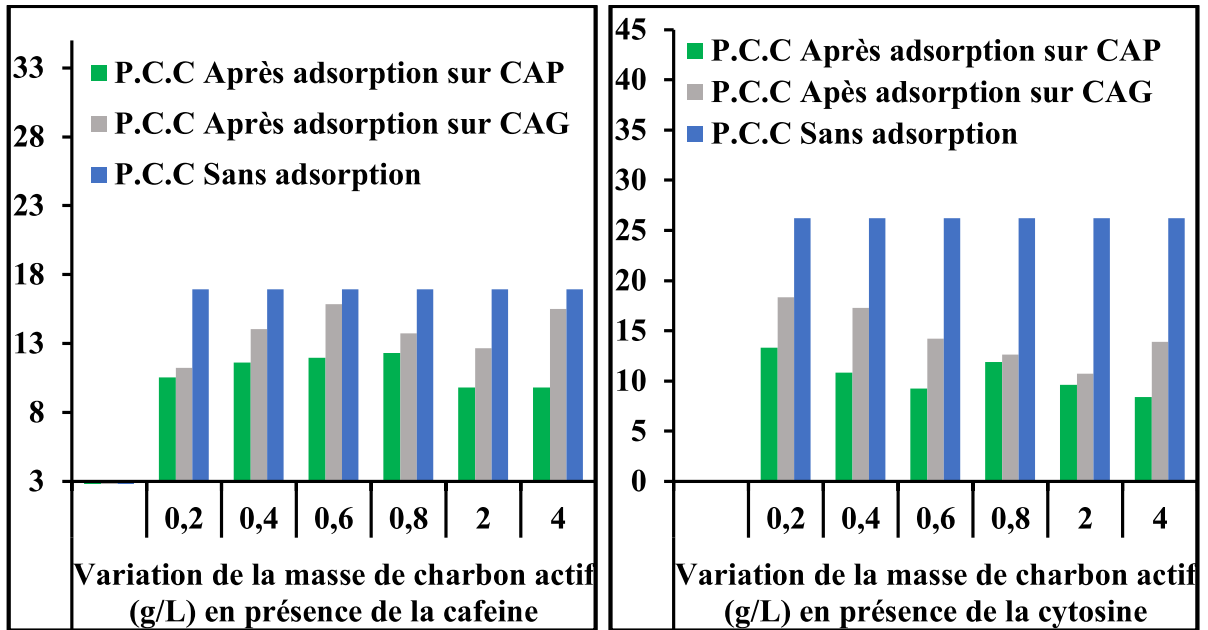


Figure 9: Effet de la variation de la masse du charbon actif sur le potentiel de consommation en chlore des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine en eau distillée. Chlore introduit = 40 mg/L, [Caf] [Cyt] = 5 g/l, [SH]= 10 mg/L, Temps = 24 heures.

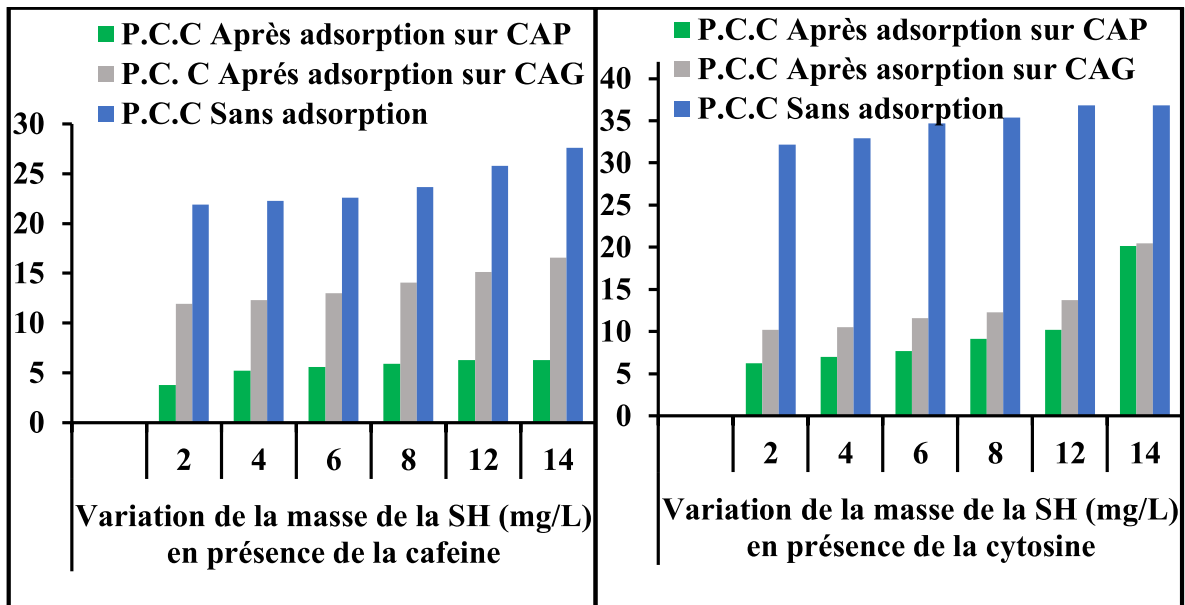


Figure 10: Effet de la variation de la teneur initiale des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine sur les potentiels de consommation en chlore en eau de forage après d'adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/L, [Caf] [Cyt]= 5 mg/L, [CAP] [CAG] = 1g/L, Temps = 24 heures.

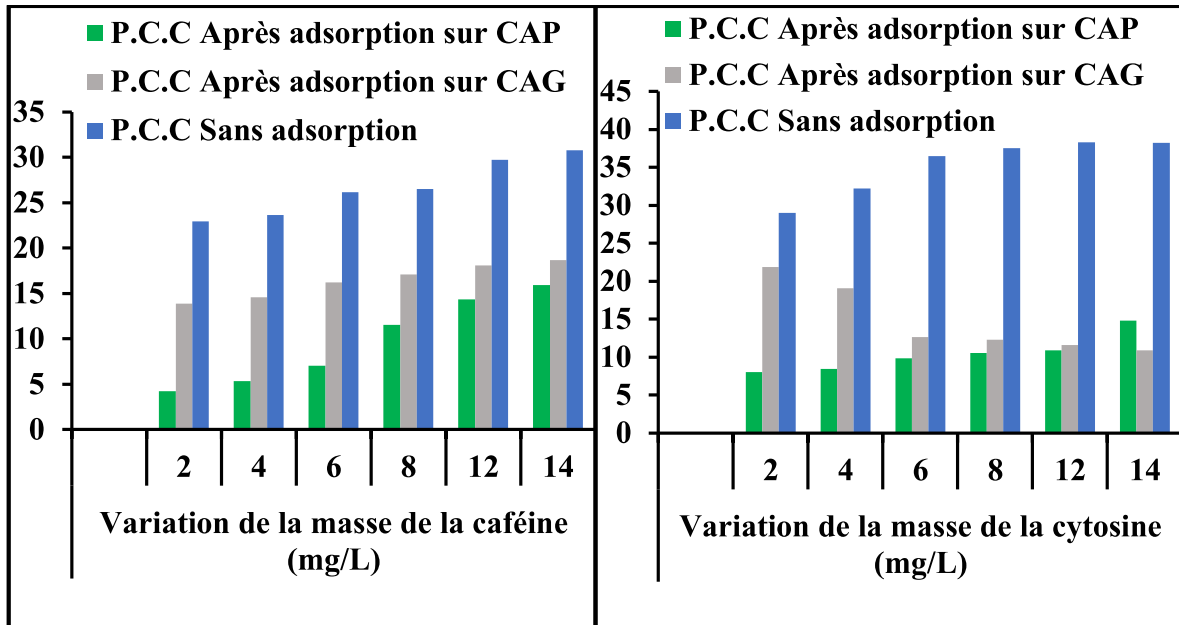


Figure 11: Effet de la variation de la masse de la caféine et de la cytosine en présence séparément de la substance humique sur les potentiels de consommation en chlore en eau de forage après d'adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/L, [SH]= 10 mg/L, [CAP] [CAG] = 1g/L, Temps = 24 heures.

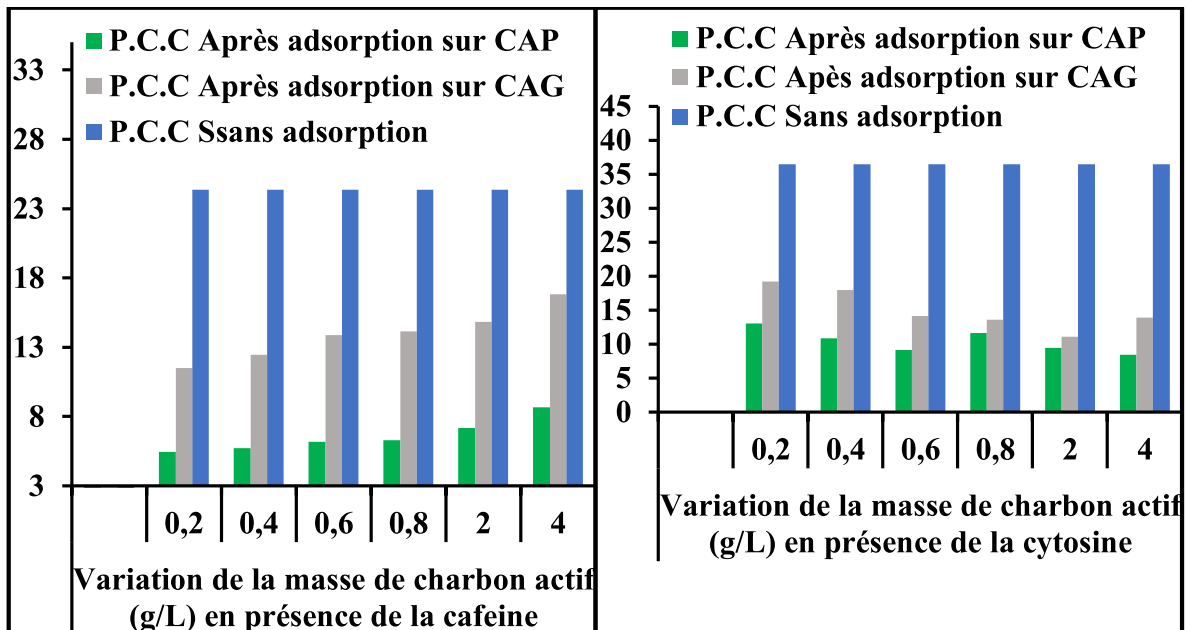


Figure 12: Effet de la variation de la masse du charbon actif sur le potentiel de consommation en chlore des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine en eau de forage. Chlore introduit = 40 mg/L, [Caf] [Cyt]= 5 mg/., [SH]= 10 mg/L, Temps = 24 heures.

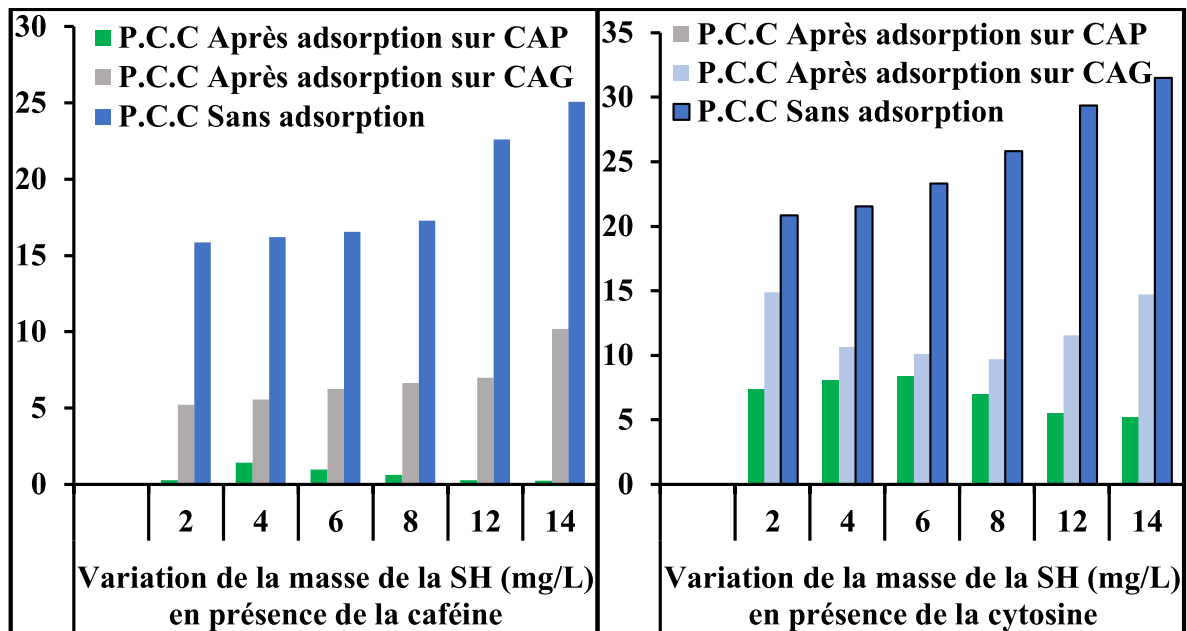


Figure 13: Effet de la variation de la teneur initiale des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine en eau de Youkous sur les potentiels de consommation en chlore après d'adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/L, [Caf] [Cyt]= 5 mg/L, [CAP] [CAG] = 1g/L, Temps = 24 heures.

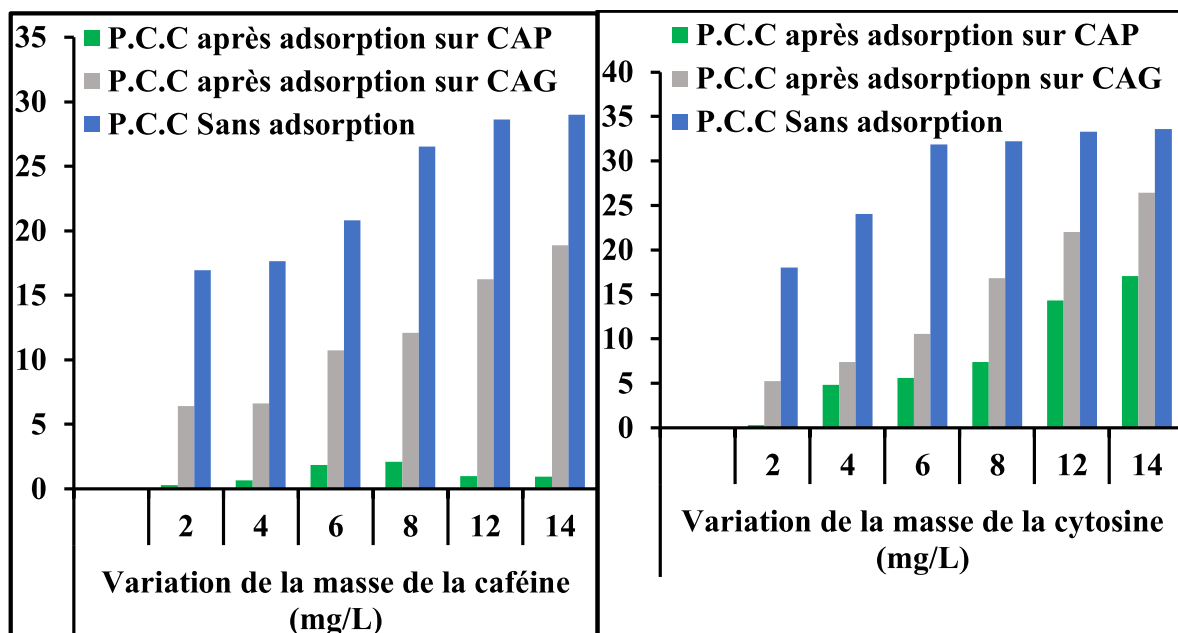


Figure 14: Effet de la variation de la masse de la caféine et de la cytosine en présence séparément de la substance humique sur les potentiels de consommation en chlore en eau de Youkous après d'adsorption sur charbon actif. Chlore introduit = 40 mg/L, [SH]= 10 mg/L, [CAP] [CAG] = 1g/L, Temps = 24 heures.



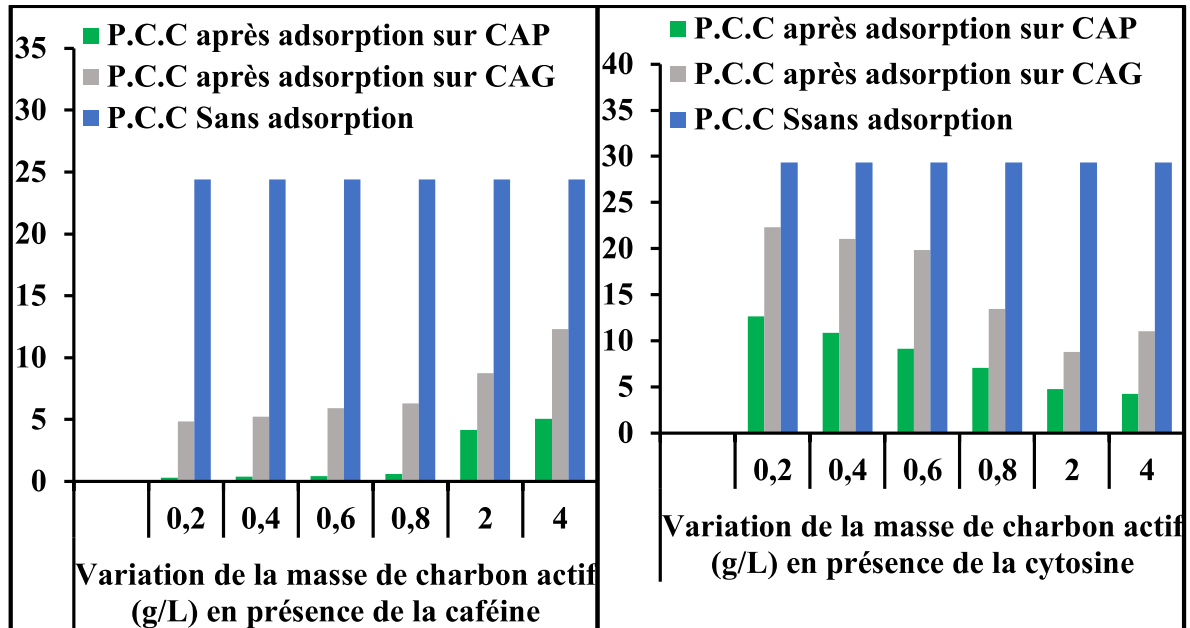


Figure 15: Effet de la variation de la masse du charbon actif sur le potentiel de consommation en chlore des substances humiques en présence séparément de la caféine et de la cytosine en eau de Youkous. Chlore introduit = 40 mg/L, [Caf] [Cyt]= 5 mg/L, [SH]= 10 mg/L, Temps = 24 heures.

## PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

### Publication Internationale (nombres 02)

1. **Guergazi, S., Yahiaoui, K., Achour, S., (2014).** Incidence of Adsorption Process on the Reduction of Trihalomethanes Precursory in Algerian Surface Water journal of Advanced Materials Research. DOI.10.4028/www.scientific.net/AMR.Vols 1065-1069, pp. 3065-3070.
2. **Guergazi., Yahiaoui, K., Achour, S., (2014).** Impact of the chlorination process on the quality of Algerian surface Waters. Journal of Materiel and Environmental Science. ISSN: 2028-2508 .5 (S2) (2014) 2354-2358

### Publications Nationales (Nombres 01)

1. **Guergazi, S., Yahoui, K., Achour, S. (2013),** Elimination des substances humiques en présence de l'histidine et la tyrosine par adsorption. Revue Courier du Savoir N° 17 Biskra, Algérie.

### Communications internationales (Nombres 08):

1. **Yahiaoui, K., Guergazi, S., Achour, S., (2011),** Réactivité du chlore vis-à-vis des eaux de surface de la région de Biskra. Atelier International « Utilisation et Valorisation des Ressources en eau pour le Développement Durable des Ecosystèmes Arides (UVREDEA) », Biskra, Algérie, les 13 et 14 Novembre 2011.
2. **Guergazi, S., Yahiaoui K., Amimeur, D., Achour S., (2011),** Les adsorbants et la rétention des précurseurs de trihalométhane d'une eau de surface de la région de Biskra, 3<sup>ème</sup> Edition du Congrès International sur l'eau, Déchets et Environnement, Fès, Maroc, les 21 et 22 Novembre 2011.
3. **Guergazi. S., Amimeur. D., Yahiaoui, K., Achour. S., (2012),** Qualité des eaux de deux barrages de sud est algérienne. Effet de l'adsorption sur charbon actif. 1<sup>er</sup> Colloque International REZAS'12. Les Ressources En Eaux Dans Les Zones Arides Et Semi-Arides REZAS'12. Beni mellal, Maroc, du 14- 16 Novembre 2012.
4. **Masmoudi T., Yahiaoui K., Guergazi S., Achour S. (2013).** Etude de la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en eau de surface – cas des eaux de oued M'chounech, wilaya de Biskra- Séminaire international sur l'hydrogéologie et l'environnement, 5-7 Novembre 2013, Ouargla (Algérie).
5. **Masmoudi T., Yahiaoui K., Guergazi S., Achour S. (2013).** Elimination des substances humiques par adsorption sur charbon actif en poudre en présence de la caféine. Quatrième Congrès international Eau, Déchets et Environnement, 18-20 Décembre 2013, Agadir (Maroc).
6. **Yahiaoui. K., Masmoudi .T., Guergazi, S., Achour. S., (2013),** Etude de la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en eaux de surface – cas des eaux de oued M'Chounech, wilaya de Biskra. Séminaire International sur l'Hydrogéologie et l'Environnement, Ouargla, Algérie du 5 - 7 Novembre 2013.

**7. Masmoudi T., Yahiaoui K., Guergazi S., Achour S. (2014).** Elimination de la substance humique par adsorption sur charbon actif en poudre en présence de la cytosine. Quatrième forum de l'eau. Les ressources en eau : Effets des changements climatiques et perspectives d'adaptation. Sousse, 24-26 Mars 2014, Sousse (Tunisie).

**8. Masmoudi T., Yahiaoui K., Guergazi S., Achour S. (2014).** Incidence de la présence des deux bases azotées sur la combinaison des deux procédés de traitement chloration-adsorption des substances humiques sur charbon actif. Quatrième forum de l'eau. Les ressources en eau : Effets des changements climatiques et perspectives d'adaptation. Sousse, 24-26 Mars 2014, Sousse (Tunisie).