

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de Chimie



THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée pour l'obtention du grade de Docteur

En : Chimie

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Présentée par : Mme Aida Cherifa AHMIA

Thème

Optimisation et application des techniques de dosage des composés tensioactifs anioniques dans les eaux de rejets

Soutenue publiquement le 20/07/2023 Devant le jury composé de :

M. DAHMANI Omar	Professeur à l'USTHB	Président
Melle AZIRA Hakima	Professeur à l'U. Tizi Ouzou	Examinatrice
M. BENOSMANE Nadjib	Professeur à l'UMBB	Examineur
M. SEDKAOUI Youcef	MCA à l'U. BOUIRA	Examineur
M. AROUS Omar	Professeur à l'USTHB	Examineur
Mr IDOUHAR Madjid	Professeur à l'USTHB	Directeur de Thèse

Résumé

La présence des composés tensioactifs dans les eaux de rejets domestiques et industriels influe négativement sur le procédé de traitement biologique dans les stations d'épuration des eaux polluées. L'étude entreprise dans ce travail de thèse entend poursuivre l'analyse des travaux précédents. L'impact du milieu liquide sur le transfert d'oxygène dans les bassins d'aérations est étudié en profondeur en choisissant différents milieux liquides représentatifs des solutions rencontrées dans les stations d'épuration. Il a été démontré que la présence de tensioactifs affecte le processus de génération de bulles et amoindri le coefficient de transfert côté liquide. Une méthode de dosage par spectrophotométrie UV-Visible a été optimisée pour permettre de déduire des teneurs en tensioactifs dans les différents échantillons. Afin d'apporter une solution à la problématique de présence des composés tensioactifs dans les stations d'épuration, une technique d'élimination par filtration a été proposée. Nous avons opté pour l'utilisation de deux matériaux locaux est disponible, du sable provenant de la région de Mostaganem (l'ouest d'Algérie) et de l'argile provenant de la région d'El Menea (sud d'Algérie). Une ultrafiltration sur une membrane synthétisée au laboratoire a été effectuée. Les eaux usées provenant de deux stations d'épuration situées dans la région d'Alger ont été traitées en utilisant cette nouvelle technique. La capacité d'élimination des tensioactifs a été principalement étudiée. La capacité d'élimination d'autres polluants a été également étudiée du fait que les eaux polluées des stations d'épuration sont chargés par d'autres contaminants. Les résultats ont montré une efficacité d'élimination optimale par ultrafiltration sur la membrane synthétique précédée par une filtration par un mélange sable/argile à la même quantité. Le sable et l'argile utilisés ainsi que la membrane sont donc recommandés pour le traitement des eaux usées urbaines et industrielles.

Remerciements

La réalisation de cette thèse de Doctorat a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma gratitude.

Je voudrais dans un premier temps remercier ma chère mère Mme NACERA AOUAMEUR ainsi que toute ma famille, sans eux ce travail n'aurait pas pu voir le jour.

Je voudrais adresser toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Mr MADJID IDOUHAR pour le temps qu'il a consacré à m'apporter les outils méthodologiques indispensables à la conduite de cette recherche. Son exigence m'a grandement stimulé.

Un grand merci à Mr le professeur OMAR AROUS pour sa disponibilité, ses idées et ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je remercie Mr. DAHMANI Omar, Professeur à l'USTHB d'avoir accepté de présider cette thèse. Je remercie également les professeurs Melle AZIRA, et Mr. BENOSMANE ainsi que Mr. SEDKAOUI d'avoir pris le temps d'examiner ce travail.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude au Pr GILLES HEBRARD et Pr NICOLAS DIETRICH pour leur confiance et leur soutien inestimable.

Je désire aussi remercier les professeurs et collègues de l'USTHB et de l'INSA de Toulouse, qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires et de mon travail de recherche.

Je remercie mes enfants RAYAN, MIKAEL et MYRIAM qui m'ont apporté bonheur et amour dans ma vie.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers mes amis qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche. Je cite spécialement FETTA, WASSILA, MIRA, AMINA, MYA, LAID....

Table des matières

Résumé	2
Remerciements	3
Table des matières	4
Abréviations	8
Introduction générale	9
Chapitre I : Notions fondamentales et étude bibliographique	
I.1. La pollution environnementale	13
I.1.1. Définition	13
I.1.2. Pollution des eaux	14
I.1.3. Les polluants chimiques de l'eau	15
I.2. Les composés tensioactifs	16
I.2.1. Définition	16
I.2.2. Classification	17
I.2.3. Les tensioactifs naturels	20
I.2.4. Les polymères tensioactifs	20
I.2.5. Propriétés des tensioactifs	21
I.2.6. Production des tensioactifs	27
I.2.7. Utilisation des tensioactifs	28
I.2.8. Biodégradabilité des tensioactifs	29
I.2.9. Impact sur l'environnement	30
I.3. Méthodes d'analyse et de dosage des composés tensioactifs	32

I.4. Méthodes d'élimination des composés tensioactifs	36
I.5. Les tensioactifs et le transfert de matière gaz/liquide	42
I.5.1. Principe de fonctionnement d'une station d'épuration d'eaux usées.....	43
I.5.2. Procédé de traitement biologique et transfert d'oxygène	45
I.5.3. Génération et hydrodynamique des bulles	46
I.5.4. Génération et hydrodynamique des bulles générées par des membranes flexibles	47
I.5.5. Diamètre, fréquence et aire interfaciale des bulles générées par une membrane flexible ...	48
I.5.6. Paramètres influençant la formation des bulles générées par une membrane flexible	48
I.5.7. Influence des composés tensioactifs sur la génération, l'hydrodynamique et l'aire interfaciale des bulles	48
I.5.8. Transfert de matière gaz/liquide	49
I.5.9. Paramètres physico-chimiques influençant le transfert de matière gaz/liquide	53
I.5.10. D. Influence des composés tensioactifs sur le transfert de matière gaz/liquide.....	53
Références bibliographiques	57
Liste des figures	60

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Étude de l'impact des composés tensioactifs sur le transfert de matière gaz/liquide en milieux pollués	61
II.1.1. Préparation des phases liquides	61
II.1.2. Caractérisation des phases liquides	62
II.1.2.a. Mesure de la tension superficielle (σ)	62
II.1.2.b. Détermination de la Concentration micellaire critique (CMC).....	64
II.1.2.c. Détermination des paramètres caractéristiques d'adsorption	65
II.1.2.d. Rhéologie des phases liquides	65
II.1.3. Dispositif expérimental	66
II.1.4. Présentation de la membrane flexible utilisée	67
II.1.5. Méthode de visualisation et de traitement d'images	68
II.1.6. Mesure du diamètre des bulles (DB)	68
II.1.7. Mesure de la fréquence de formation de bulles (fB)	69
II.1.8. Mesure de la vitesse moyenne ascensionnelle de bulle (UB)	70
II.1.9. Détermination de l'aire interfaciale (a)	71
II.1.10. Détermination du coefficient volumétrique de transfert de masse (kLa)	71

II.1.11. Détermination des coefficients de transfert côté liquide (kL)	71
II.2. Étude de la méthode de dosage des composés tensioactifs anioniques et cationiques par spectrophotométrie uv-visible	71
II.2.1. Principe du dosage des TAA par UV-Visible	71
II.2.2. Matériel et réactifs	72
II.2.3. Montage expérimentale	73
II.2.4. Procédure d'extraction et de dosage	74
II.2.5. Lavage de la verrerie	74
II.2.6. Principe du dosage des TAC par UV-Visible	74
II.2.7. Procédure d'extraction et de dosage des TAC par UV-Visible	74
II.3. Étude de la méthode d'élimination des composés tensioactifs par ultrafiltration précédée d'une filtration sur sable et argile	75
II.3.1. Échantillonnage	76
II.3.2. Caractérisation des échantillons	77
II.3.3. Caractérisation du sable et de l'argile	77
II.3.4. Procédure expérimentale	78
Références bibliographiques	80
Liste des figures	81

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Impact des composés tensioactifs sur le transfert de matière gaz/liquide en milieux pollués.	86
III.1.1. Caractérisation des phases liquides	86
III.1.2. Rhéologie des liquides de cellulose microcristalline	88
III.1.3. Effet de la concentration en phase liquide sur la génération de bulles.	89
III.1.3. a. Diamètre des bulles (DB)	89
III.1.3. b. Vitesse ascendante des bulles (UB)	90
III.1.3. c. L'aire interfaciale (a)	91
III.1.4. Effet de la concentration de la phase liquide sur les paramètres de transfert de masse	92
III.1.4. a. Coefficient de transfert de masse volumétrique (kLa)	92
III.1.4. b. Coefficient de transfert de masse côté liquide (kL)	93
III.1.5. Effet de la vitesse superficielle du gaz sur la génération de bulles.	94

III.1.5. a. Diamètre de la bulle (DB)	94
III.1.5. b. Vitesse de bulle ascendante (UB)	95
III.1.5. c. Aire Interfaciale (a)	96
III.1.6. Effet de la vitesse superficielle du gaz sur les paramètres de transfert de masse.....	96
III.1.6.a. Coefficient de transfert de masse volumétrique (kLa)	96
III.1.6.b. Coefficient de transfert de masse côté liquide (kL)	97
III.2. Méthode de dosage des composés tensioactifs par spectrophotométrie uv-visible	99
III.2.1. Extraction de la paire d'ions	99
III.2.2. Tensioactif anionique	100
III.2.3. Effet du pH	101
III.2.4. Effet du temps d'extraction	102
III.2.5. Effet du volume de solvant	102
III.2.6. Effet de l'étape de lavage	103
III.2.7. Courbe d'étalonnage	104
III.2.8. Précisions	104
III.2.9. Limite de détection	105
III.3. Élimination des composés tensioactifs par filtration sur sable et argile locales	107
III.3.1. Caractérisation physico-chimique du sable et de l'argile	107
III.3.1. a. Analyse thermogravimétrique (TGA)	107
III.3.1.b. Analyse micromorphologique (SEM-EDX)	108
III.3.1.c. Fluorescence X (XRF)	108
III.3.1.d. Diffraction de poudre aux rayons X (XRD)	109
III.3.1.e. Spectroscopie Infrarouge (FTIR-ATR)	106
III.3.3. Caractérisation des eaux usées	108
III.3.4. Résultats de l'élimination des composés tensioactifs par la technique adoptée	109
III.3.5. Résultats de l'élimination d'autres polluants par la technique adoptée	110
Références bibliographiques	119
Liste des figures	121
Conclusion et perspectives	123

Abréviations

a :	aire interfaciale
C :	argile
CMC :	concentration micellaire critique
C _L :	limite de détection
CV :	cristal Violet
D _B :	diamètre des bulles
DBO :	demande biologique en oxygène
DCO :	demande biochimique en oxygène
DRX :	diffraction des rayons X
FTIR:	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
K _L :	coefficient de transfert de masse côté liquide
K _{La} :	Le coefficient volumique de transfert de matière
MCC :	cellulose microcristalline
OMS :	organisation mondiale de la santé
pH :	potentiel hydrogène
S:	sable
SEM :	analyse morphologique
STEP :	station d'épuration d'eaux usées
SDS :	dodécylsulfate sodium
TA :	Tensioactifs
TAA :	tensioactifs anioniques
TAC :	tensioactifs cationiques
TGA :	analyse thermogravimétrique
UW :	eaux traitées de la station Ain Bénian
UW :	eaux traitées de la station Baraki
U _B :	vitesse ascensionnelle des bulles

UWA : eaux non traitées de la station Ain Bénian

UWB : eaux non traitées de la station Baraki

Introduction générale

« A partir de l'eau, Nous avons constitué toute chose vivante »
Coran, Sourate des Prophètes (v-30)

« L'eau est la force motrice de la nature »
Léonard de Vinci

« A l'échelle cosmique, l'eau est plus rare que l'or »
Hubert Reeves

En 1980 on estimait que 2 milliards d'êtres humains dans le monde n'avaient pas accès à un point d'eau potable. L'O.M.S estimait que 80 % des maladies sur la planète sont transmises par les eaux contaminées par les polluants chimiques.

En moyenne, un individu produit entre 100 et 150 litres d'eaux usées par jour, communément appelées eaux résiduaires urbaines. Elles proviennent de certaines tâches domestiques quotidiennes nécessitant de l'eau potable dans la plupart des cas (cuisine,9 vaisselle, douche, bain, toilettes, etc). Pour l'Algérie, comptant plus de 40 millions d'habitants, la quantité d'eaux résiduaires urbaines à traiter est très importante.

L'eau est aussi impliquée dans toutes les grandes activités industrielles. Elle entre en contact avec des matières premières minérales ou organiques, qu'elle dissout ou entraîne avec elle. Ce sont

les raisons pour lesquelles chaque activité industrielle engendre d'énormes quantités des rejets polluants, reversés très souvent directement dans l'eau. L'eau propre étant une ressource de plus en plus rare et précieuse, il est primordial de traiter les eaux chargées en polluants avant de les rendre à la nature.

Avec l'avènement de la société industrielle, de nouveaux agents tensioactifs ont été élaborés. Initialement réalisée à partir de matières premières issues d'organismes vivants (huiles végétales, graisses animales), la fabrication industrielle des tensioactifs fait aujourd'hui largement appel aux produits dérivés du charbon et du pétrole. Actuellement, les agents de surface sont largement utilisés, notamment dans les préparations détergentes. On a commencé à s'intéresser à la présence des composés tensioactifs dans le milieu naturel à partir des années soixante lorsque des problèmes de formation de mousse et de toxicité vis-à-vis des organismes aquatiques sont apparus. Depuis, ils ont fait l'objet de nombreux travaux relatifs à leur niveaux de concentration, à leur devenir dans le milieu naturel et à leur toxicité.

En Algérie, la forte consommation d'une large gamme de produits contenant les tensioactifs, ajoutée à l'absence de contrôle de biodégradation (taux de biodégradation de 85% recommandé par la législation) et le manque de stations d'épuration à la sortie des rejets, font que la plupart des côtes algériennes reçoivent des quantités non négligeables de matières polluantes. Ceci reste un problème d'actualité partout ailleurs comme en Algérie.

La plupart des stations d'épuration d'eaux usées industrielles et urbaines sont constituées d'installations de traitement biologique (boues activées), dans lesquelles une culture microbienne aérobie en suspension dégrade la charge polluante des eaux usées en présence d'oxygène. Ce dernier est consommé lors des réactions d'oxydation des pollutions carbonées et azotées qui se déroulent au sein du bassin aérobie. La matière organique est donc en partie éliminée lors de la minéralisation du carbone dans ce procédé.

L'aération d'une phase liquide par un gaz est à la base de nombreux procédés chimiques d'oxydation, d'absorption et de traitement biologique des eaux résiduaires urbaines et industrielles (aération des eaux usées contenues dans les bassins biologiques). Afin d'obtenir une aire interfaciale maximale pour le transfert de matière gaz-liquide, le gaz est alors injecté dans le réacteur, sous forme de bulles, via un distributeur de gaz

Le manque de données validées concernant les capacités d'oxygénation réelles des systèmes d'aération rend le dimensionnement des aérateurs délicat. Pourtant, celui-ci est primordial d'abord

au regard des performances de la station d'épuration et ensuite vis à vis de l'énergie requise. La part la plus importante de la consommation énergétique d'une station d'épuration est due à l'aération du bassin. Dans la plupart des filières aérobies, l'apport d'oxygène représente entre 50 et 70% de la consommation d'énergie électrique des stations d'épuration.

Depuis de nombreuses années, des études concernant les contacteurs gaz/liquide du point de vue hydrodynamique et transfert de matière gaz/liquide ont été élaborées. Dans les années 1990, l'approche utilisée pour la caractérisation de ces contacteurs était plutôt globale. Elle a été ensuite complétée progressivement par des approches plus localisées des phénomènes physiques impliqués dans le contrôle de l'hydrodynamique et du transfert de masse. En parallèle, les données expérimentales acquises aux différentes échelles de contacteurs tels que les colonnes à bulles ont permis de développer des modélisations analytiques ou numériques des contacteurs gaz-liquides de plus en plus pertinentes. La compréhension localisée des phénomènes physiques mis en jeu dans l'opération de transfert de matière gaz/liquide reste partielle et relative à la nature physique et physico-chimique du milieu liquide étudié.

Les valeurs moyennes habituellement mesurées pour les tensioactifs anioniques dans les eaux brutes à l'entrée des stations d'épuration sont très importantes. Il est donc essentiel d'étudier l'influence des tensioactifs sur la génération de bulles dans les bassins biologiques pour mieux comprendre le fonctionnement des bassins d'aération et les paramètres les impactant. Les travaux de Painmanakul (2005) sur les transferts gaz/liquide en présence de tensioactifs ont ouvert des perspectives de recherche sur l'effet du milieu liquide et sa contribution sur l'opération de transfert de matière.

L'effet du milieu liquide sur le transfert de matière gaz/liquide sera étudié en profondeur en choisissant différents milieux liquides représentatifs des solutions rencontrées dans les stations d'épuration. Plusieurs solutions contenant de la cellulose microcristalline et un tensioactif anionique représenté par le Dodécylsulfate de Sodium ont été utilisées. Pour essayer d'apporter une solution à la problématique de présence des composés tensioactifs dans les stations d'épuration, une technique d'élimination de ces composés par filtration sur sable et argile sera proposée. L'argile utilisée provient d'El Menia, située à 267 km au sud-ouest de Ghardaia. Le sable utilisé provient d'une station d'épuration de sable située à 22 km à l'ouest de la ville de Mostaganem. Une méthode de dosage des composés tensioactifs par spectrophotométrie UV-Visible sera optimisée et utilisée pour permettre d'aboutir à des résultats quantitatifs.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger. Une partie de ce travail a été réalisée au Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP) de l'INSA-Toulouse.

L'ensemble des travaux réalisés pour atteindre les grands objectifs précédemment décrits sont présentés dans ce document organisé en trois parties.

Le premier chapitre, intitulé « notions fondamentales et étude bibliographique », nous permettra de mieux cerner le problème sur les différents aspects de la pollution. Une partie réservée aux composés tensioactifs, à leur comportement dans les bassins d'aération et à leurs techniques d'élimination sera abordée.

Le second chapitre intitulé « Matériels et Méthodes » sera consacré à la description expérimentale réalisée. Il comprend trois parties distinctes. La première concerne l'étude de l'impact des composés tensioactifs sur le transfert de matière gaz/liquide en milieu pollué. La seconde est consacrée à l'optimisation et l'utilisation de la technique de dosage des composés tensioactifs en milieu aqueux. La dernière partie fera l'objet de l'utilisation d'une technique de filtration pour l'élimination des composés tensioactifs.

Une fois la partie expérimentale réalisée, nous avons recueilli différents résultats pour chaque partie que nous avons mis en forme et interprété dans le dernier chapitre, intitulé « Résultats et Discussions ». Il est constitué de trois parties distinctes. La première partie est consacrée aux résultats de l'étude de l'impact des composés tensioactifs sur le transfert de matière gaz/liquide en milieux pollués. La deuxième partie concerne les résultats de l'optimisation de la technique de dosage des composés tensioactifs par spectrophotométrie UV-Visible. La dernière partie du chapitre est consacrée aux résultats de la méthode de filtration utilisée pour l'élimination des composés tensioactifs dans les eaux usées prélevées dans la région d'Alger.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, intitulée « Conclusions et Perspectives », les principales observations et conclusions du travail seront exposées et enfin des nouvelles pistes d'études seront proposées.

Chapitre I : NOTIONS FONDAMENTALES ET ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

C'est après la Seconde Guerre mondiale qu'une prise de conscience des répercussions des activités humaines sur l'environnement a vu le jour, parallèlement à la naissance de l'écologie. Les préoccupations environnementales conduisent les gouvernements à prendre des mesures pour limiter l'empreinte écologique des populations humaines et pour contrer des activités humaines contaminantes [1]. Au centre des préoccupations, se trouvent des thèmes comme le changement climatique, l'érosion de la biodiversité ou les liens entre pollution et santé humaine ou environnementale. Beaucoup de projets ambitieux ont été initiés, tels que le protocole de Kyoto (1992), le projet REACH et la Directive Loi Cadre sur l'eau et sur l'air à l'échelle européenne [2].

Ce qui suit, nous permettra de mieux cerner le problème sur les différents aspects de la pollution. Nous aborderons la partie réservée aux tensioactifs et nous donnerons ensuite toute la théorie concernant le comportement des tensioactifs dans les bassins d'aération et les techniques d'éliminations de ces derniers.

I.1. LA POLLUTION ENVIRONNEMENTALE :

I.1.1. Définition :

La pollution est définie comme la dégradation d'un écosystème par l'introduction, généralement humaine, de substances ou de radiations altérant de manière plus ou moins

importante le fonctionnement de cet écosystème. On distingue plusieurs types de pollution environnementale à savoir la pollution de l'air, du sol et de l'eau.

La pollution de l'air, (ou pollution atmosphérique) est une altération de la qualité de l'air. Elle peut être vue comme une présence dans l'air, d'agents chimiques, biologiques ou physiques ayant des conséquences préjudiciables à la santé humaine, aux êtres vivants, ou au climat. Les polluants peuvent être d'origine naturelle (gaz volcaniques) ou d'origine anthropique (rejet de pots d'échappement et des usines, etc).

La pollution du sol désigne toutes les formes de pollution touchant n'importe quel type de sol (agricole, forestier, urbain, etc.). La pollution du sol est souvent d'origine industrielle ou agricole (utilisation d'engrais, de pesticides, etc).

La pollution de l'eau peut résulter de la contamination des rejets de différents produits tels que les produits phytosanitaires, les produits chimiques et les hydrocarbures. L'Organisation des Nations Unies (ONU) dans son rapport annuel en 2015 sur l'or bleu, qu'elle a rendu public à l'avant-veille de la journée mondiale de l'eau a déclaré qu'au rythme actuel, « le monde devra faire face à un déficit hydrique global de 40 % dès 2030 », d'où l'urgence de se réveiller quant à notre consommation et au traitement de nos rejets [2].

La pollution de l'eau est importante, sa compréhension nous permet de mieux gérer le problème afin d'essayer d'apporter des solutions.

I.1.2. Pollution des eaux :

La pollution de l'eau a de tout temps existé et généré beaucoup de problèmes. Elle est définie comme tout changement défavorable des caractéristiques biologiques ou physico-chimiques dont les causes sont en relation avec les activités humaines. Les différents risques de la pollution de l'eau sont le risque d'ingestion et le risque de contact. Il existe trois familles de polluants à savoir les polluants radioactifs, biologiques et organiques.

Les polluants radioactifs sont soit d'origine naturelle (Radon), soit industrielle (production d'électricité nucléaire). Les polluants biologiques incluent les toxines algales, les germes pathogènes et les parasites. Les polluants chimiques sont, soit des composés fabriqués par l'homme (pesticides, détergent), soit des composés naturels (métaux lourds, pétrole).

Une fois utilisés et rejetés, les polluants ont un impact direct sur la santé humaine et sur notre écosystème.

I.1.3. Les polluants chimiques :

Depuis 1962 [1], une vive inquiétude s'est installée dans l'esprit des populations et de la communauté scientifique sur les effets conjugués de la présence des composés chimiques dans les eaux. Différentes sources de contamination des eaux sont réelles telles que les rejets domestiques et industriels [2].

Les rejets sont des liquides de composition très variée, chargés de matières minérales ou organiques, en solution ou en suspension. Certaines peuvent être toxiques, voir mortel. En grande partie, il existe deux types de polluants chimiques à savoir les polluants minéraux et organiques.

Les polluants minéraux toxiques sont essentiellement les métaux lourds ou certains, les minéraux d'origine agricole et les minéraux d'origine industrielle. Les micropolluants métalliques, présents dans l'eau sous forme d'électrolytes et généralement ciblés dans le cadre réglementaire, sont essentiellement le plomb (Pb), l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le nickel (Ni) et le zinc (Zn). Ces éléments, bien qu'ils puissent avoir une origine naturelle (roches du sous-sol, minerais), proviennent essentiellement de la contamination des eaux par des rejets d'activités industrielles diverses (fonderies de la métallurgie, incinérations d'ordures, brûlage de charbon et de fuel, les industries minières, les engrais phosphatés et les insecticides, traitements de surface, galvanoplastie, hydrométallurgie, industrie chimique, pétrochimique, pharmaceutique, etc.). Cette pollution pose un problème particulier car les métaux et leurs sels ne sont pas biodégradables.

Les micropolluants organiques peuvent entraîner des modifications des caractéristiques de l'eau. Ces derniers sont extrêmement variables d'une substance à l'autre et sont liées à la stabilité du produit, à ses possibilités d'accumulation, etc. C'est dans de nombreuses activités industrielles (alimentaire, chimique, pétrochimique, textile, etc.) qu'on les retrouve, à des degrés divers. Il existe plusieurs types de polluants organiques tels que les composés phénoliques, hydroxylés, aminés ainsi que les pesticides et les détergents.

Les composés phénoliques font partie des polluants couramment rencontrés dans les effluents industriels. Ils sont utilisés dans l'industrie des plastiques, l'industrie pharmaceutique (acide salicylique précurseur de l'aspirine), etc. Le phénol se dissout lentement et, même dilué, continue de former des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie des polluants majeurs de l'eau [3].

L'alcool benzylique largement utilisé comme solvant pour les peintures, l'aniline qui intervient comme intermédiaire dans la fabrication de produits chimiques pour la synthèse du caoutchouc sont des composés hydroxylés et aminés.

Les détergents sont considérés comme très toxiques pour l'environnement aquatique. On désigne par détergent (du latin « detergere » : nettoyer), les produits susceptibles de permettre des opérations de nettoyage. La détergence est une opération d'hygiène fondamentale, puisqu'elle permet d'éliminer une grande partie des saletés présentes sur la peau, le sol, les ustensiles de cuisines, le linge, etc. Les détergents sont composés de composés tensioactifs (représentant la matière active) ainsi que d'un ensemble d'adjuvants.

Les nuisances engendrées par l'utilisation des détergents sont importantes sur l'environnement. Ceci reste un problème d'actualité qui nous amène à nous focaliser sur les composés tensioactifs.

I.2. LES COMPOSÉS TENSIOACTIFS :

I.2.1. définition :

L'histoire des tensioactifs est très ancienne. Les premiers tensioactifs utilisés sont les savons. Ses premiers utilisateurs auraient été les Sumériens en 2500 av. J.C. Ils fabriquaient les pains de savon à partir d'huiles végétales ou animales, de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées. L'apparition du savon, tel que nous le connaissons aujourd'hui, aurait eu pour cadre la ville de Savone, en Italie, d'où il tire son nom. A partir des années 1950, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes.

Les composés tensioactifs ou agents de surface (surfactants en anglais) sont des molécules amphiphiles, d'origine naturelle ou synthétique, qui modifient la tension superficielle entre deux surfaces ou interfaces (eau-huile, eau-air, etc...). Le terme amphiphile introduit par Paul Winsor en 1984 a été construit à partir de deux racines grecques : le préfixe *amphi* qui signifie "double" et la racine *philos* qui désigne "l'affinité", de même que dans philanthrope (affinité pour l'homme), hydrophile (affin à l'eau), ou même philosophe (affinité pour la sagesse). Les composés amphiphile possèdent donc une double affinité. La molécule tensioactive comprend deux parties: d'une part un groupe polaire qui contient des hétéroatomes comme O, S, P, ou N,

qui se trouvent dans des groupes alcool, thiol, acide, sulfate, sulfonate, phosphate, amine, amide etc...; d'autre part, un groupe apolaire ou peu polaire qui est en général un groupe hydrocarboné de type alkyle ou alkylbenzène, qui peut éventuellement contenir des atomes d'halogène et des atomes d'oxygène. La partie polaire du tensioactif possède une affinité pour les solvants polaires, en particulier l'eau, et on l'appelle souvent la partie **hydrophile**. Le groupement apolaire d'un tensioactif s'appelle la partie **hydrophobe** ou **lipophile**, du grec *phobos*, la peur, et *lipos*, la graisse. La figure 1.1 représente un schéma d'une molécule de tensioactif.

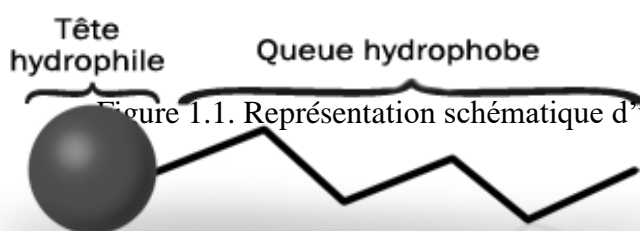


Figure 1.1. Représentation schématique d'une molécule de tensioactif

I.2.2. Classification :

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction de la nature de leur tête polaire, la longueur de la partie lipophile, la disposition et le nombre de pôles hydrophiles, ou de leur origine, naturelle ou synthétique.

I.2.2.a. Classification selon la longueur de la partie lipophile :

La longueur de la partie lipophile permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C_8-C_{10}), détergents ($C_{12}-C_{16}$), émulsionnants ou adoucissants ($C_{18}-C_{22}$).

I.2.2.b. Classification selon la disposition et le nombre de pôles hydrophiles :

Le Tableau 1.1 regroupe les différents types de tensioactifs classés selon la disposition et le nombre de pôle hydrophile et lipophile.

Tableau 1.1 Classification des tensioactifs selon sa leur structure

Structure du tensioactif	Type du tensioactifs
	Monocaténaire
	Bicaténaire

La structure la plus courante des tensioactifs est constituée d'une tête polaire et d'une, deux ou trois chaînes lipophiles. Ils sont conventionnellement connus sous les noms respectifs de tensioactifs mono-, bi- et tri-caténares.

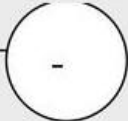
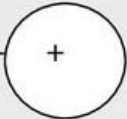
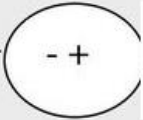
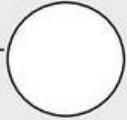
Les tensioactifs de type bolaforme sont caractérisés par la présence de deux têtes polaires. Elles sont espacées par une ou plusieurs chaînes carbonées. On en trouve alors des dits à simple ou à double chaîne.

En 1991, Menger et coll [4] ont évoqué le terme tensioactif géminé pour décrire les composés amphiphiles possédant séquentiellement une chaîne carbonée, un groupe ionique, un espaceur rigide, un second groupe ionique et une autre chaîne carbonée.

I.2.3.c. Classification selon la nature de la partie hydrophile :

Généralement, les tensioactifs sont classés suivant la nature de leur tête polaire, et plus exactement, d'après la nature de la charge que le groupement polaire hydrophile libère en solution aqueuse [5,6]. On distingue quatre groupes de tensioactifs : cationiques, anioniques, amphotères et non ioniques. Le tableau 1.2. regroupe les différents types de tensioactifs.

Tableau 1.2. Classification des tensioactifs selon la nature de la partie hydrophile

Groupe chimique	Caractéristiques
Tensio- actif anioniques	— 
<i>Alkyl-sulfates (lauryl sulfates de sodium, de magnésium)</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Excellent détergent - Bonne tolérance cutanée - Bon pouvoir moussant
<i>Alkyl- ether-sulfates (lauryléther sulfates)</i>	<ul style="list-style-type: none"> - bon lavant - bon moussant - bien toléré par le revêtement cutané. - Les sels de magnésium ne piquent pas les yeux.
Tensio- actif cationiques	— 
<i>Ammoniums quaternaires</i>	<ul style="list-style-type: none"> - médiocre détergent - faible moussant - pouvoir bactéricides
Tensio- actif amphotères	— 
<i>Acide aminé substitué Dérivé de bétaine ou d'imidazoline</i>	<ul style="list-style-type: none"> - pouvoir moussant et détergent moyens - bonne tolérance cutanée - généralement associés avec d'autres TA
Tensio- actif non ioniques	— 
<i>Dérivés polyéthylènes</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Les plus doux des TA - Sont utilisés comme auxiliaire de formulation - faiblement moussant

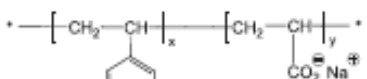
I.2.3. Les tensioactifs naturels :

Un tensioactif naturel est issu de ressources naturelles d'origine animale ou végétale. Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution. Aucun procédé de synthèse organique ne doit être réalisé. En réalité, il y a très peu de tensioactifs qui remplissent ces conditions. Les phospholipides obtenus à partir du soja ou du jaune d'œuf, sont les meilleurs exemples de tensioactif réellement naturel. Le facteur limitant la production de ces tensioactifs naturels est leur coût de production beaucoup plus élevé que celui des tensioactifs synthétiques aux propriétés équivalentes. Les termes de tensioactif naturel et de biotensioactif sont donc souvent utilisés dans un sens plus large. Un tensioactif dont l'une de ses parties, hydrophobe ou hydrophile, est obtenue à partir d'une source naturelle est également appelé tensioactif naturel.

I.2.4. Les polymères tensioactifs :

L'essor des polymères et des méthodes de polymérisation ont fait apparaître la notion de copolymères ou de macromolécules amphiphiles qui forment maintenant une famille à part entière. L'engouement pour les copolymères amphiphiles a débuté avec les premiers travaux réalisés par Strauss *et al.* [7]. Un copolymère amphiphile est un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomères, chimiquement différents, appelés comonomères. Dans le domaine biomédical, les copolymères amphiphiles sont grandement utilisés sous forme de micelles comme systèmes de transport et de relargage ciblé de principes actifs. Les micelles de copolymères amphiphiles agissent comme des micro-conteneurs dans lesquels peuvent être solubilisés les principes actifs. Le Tableau 1.3 regroupe les différents types de polymères tensioactifs suivant la nature de la partie hydrophile.

Tableau 1.3. Classification des polymères tensioactifs

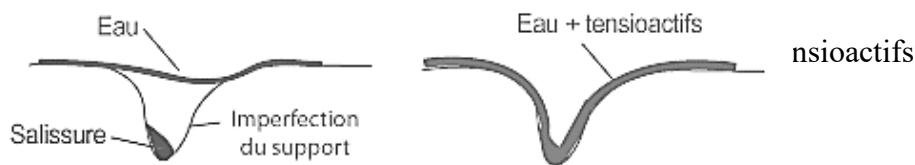
Partie hydrophobe	Partie hydrophile	Exemple
Poly(styrène)	Anionique - CO ₂ ⁻ (carboxylates)	<i>Poly(acide acrylique)-b-Poly(styrène)</i> ¹³ 

I.2.5. Propriétés des tensioactifs :

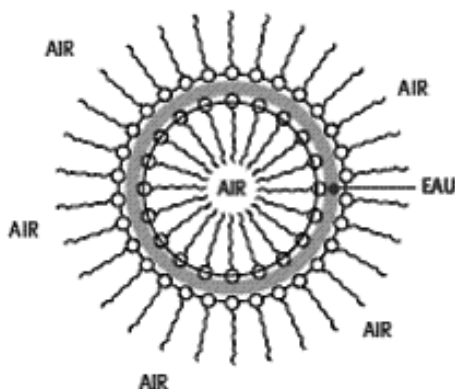
Les propriétés des composés tensioactifs sont dues à leur structure amphiphile. Ces propriétés leur ont permis de devenir des produits très utilisés dans la vie de tous les jours. Chaque domaine d'utilisation emploie des tensioactifs bien définis selon leurs propriétés. Dans cette partie nous citons les propriétés les plus importantes des tensioactifs.

- Pouvoir mouillant :

Le mouillage d'un solide par un liquide correspond à l'étalement de ce liquide sur le solide. En diminuant la tension superficielle solide-liquide, les agents tensioactifs mouillants permettent un plus grand étalement du liquide (Figure 1.2). Cette propriété participe à la mise en suspension de particules solides dans un liquide dans lequel elles sont insolubles, en chassant la couche d'air adhérent aux particules qui gêne la dispersion dans la phase liquide.



Les mousses sont des dispersions de gaz dans une phase continue fluide. La persistance des bulles n'est possible que si des agents tensioactifs s'adsorbent à l'interface liquide/air et abaissent ainsi la tension interfaciale. La formation de mousse requiert donc la présence d'agents tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface eau-air (Figure 1.3) [8].



Pouvoir moussant des tensioactifs

...t de fixer les particules hydrophobes contenues dans une ...
 ..., ce qui permet de créer une dispersion, c'est-à-dire une ...
 ... Pour obtenir une bonne dispersion dans la phase continue, il est nécessaire d'ajouter un tensioactif qui modifie les propriétés de

l'interface des deux liquides et permet l'obtention d'une phase fine dispersée en micelles (Figure 1.4). Les tensioactifs permettent la fragmentation des salissures grasses.

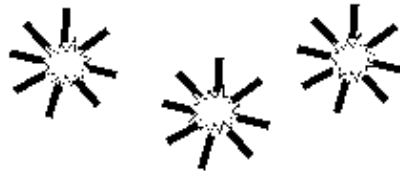
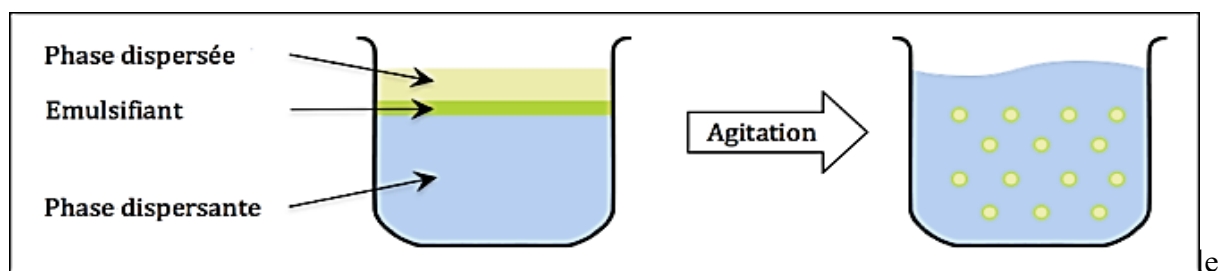


Figure 1.4. Pouvoir dispersant des tensioactifs

- Pouvoir émulsifiant :

La nature des tensioactifs et la température du milieu sont des facteurs qui influencent la dispersion des particules tensioactives d'une phase liquide dans une autre phase liquide non miscible. Ce qui permet de définir une émulsion qui est un système microscopiquement hétérogène constitué par la dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre liquide formant une phase macroscopiquement homogène (Figure 1.5). Le rôle de l'émulsifiant est de créer un film suffisamment résistant autour des micelles de la phase dispersée pour éviter la coalescence.



vis-à-vis de sa polarité. Cette dernière est définie par la balance hydrophile-lipophile (HLB) dont les valeurs représentent une échelle empirique. Le Tableau 1.4 permet de situer un tensioactif d'une HLB connue en fonction de l'application recherchée.

Tableau 1.4. Application des tensioactifs en fonction du HLB [9]

Comportement après addition dans l'eau	Valeurs de HLB	Applications
Totalement insoluble	1,5 - 3	Anti moussant
Faiblement hydrodispersable	3 - 6	Emulsion eau dans huile
Dispersion laiteuse si agitation vigoureuse	7 - 9	Mouillage, moussant
Dispersion laiteuse stable	8 - 13	Emulsion huile dans eau
Dispersion translucide	13 - 15	Détergence
Solution limpide	15 - 18	Solubilisation

Les groupements polaires de l'émulsifiant s'orientent vers la phase aqueuse et les chaînes lipophiles vers le milieu organique. On distingue deux types d'émulsion selon la nature de la phase dispersée :

- l'émulsion directe (huile dans l'eau) dont la phase continue est l'eau,
- l'émulsion inverse (eau dans l'huile) dont la phase continue est l'huile.

- **Pouvoir antiseptique :**

Le potentiel d'utilisation des tensioactifs comme agents antimicrobiens est particulièrement intéressant. Certains tensioactifs à base d'acides aminés possèdent une activité antimicrobienne, exemple des acides α -aminé- β -alkoxypropioniques. De nombreux tensioactifs à base d'hydrolysats de protéines (caséine, kératine, collagène) et d'acides gras se sont révélés non irritants et non sensibilisants. Certains tensioactifs (principalement les sels d'ammonium quaternaire) sont aussi utilisés pour leur pouvoir bactériostatique ou bactéricide dans des formulations pharmaceutiques ou cosmétiques. À faible dose, le cation du sel d'ammonium quaternaire se fixe sur les terminaux acides ou autres anions de la membrane

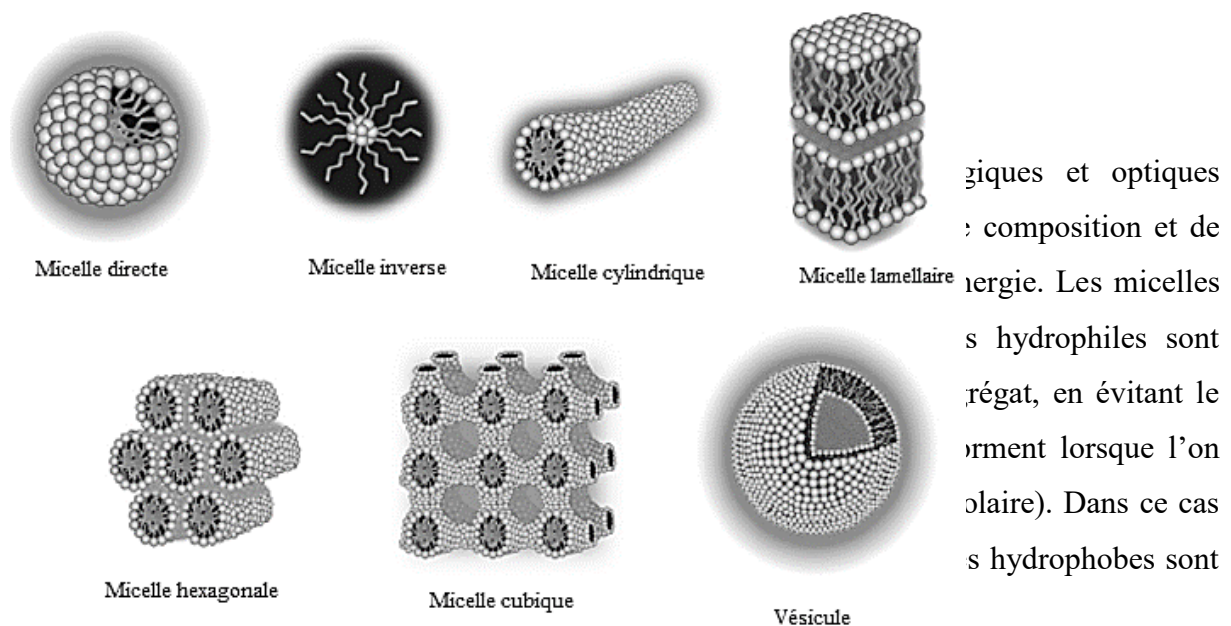
bactérienne, ce qui perturbe les fonctions de respiration et de reproduction de la bactérie. À plus forte dose, on observe même la destruction complète de la membrane bactérienne mais ces doses sont généralement toxiques pour l'homme.

- **Adsorption aux interfaces (tension superficielle) :**

Un tensioactif est un composé chimique qui, dissous ou dispersé dans un liquide, possède la propriété surprenante de s'adsorber aux interfaces, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques d'intérêt pratique. En effet, cette adsorption conduit à la diminution de la tension superficielle. Cette dernière est un phénomène physicochimique lié aux interactions moléculaires d'un fluide. Elle résulte de l'augmentation de l'énergie à sa surface qui en augmente localement la cohésion. Cet effet permet par exemple aux insectes de marcher sur l'eau, à un objet léger de se maintenir à la surface d'un liquide.

- **Concentration micellaire critique (CMC) :**

Avec l'adsorption aux interfaces, la propriété la plus intéressante des tensioactifs dans l'eau est certainement leur capacité à former des agrégats ordonnés, une fois que leur concentration dépasse un certain seuil, appelé concentration micellaire critique. La concentration micellaire critique (CMC) est définie comme étant la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'auto-associent et s'arrangent sous forme d'agrégats particuliers appelés micelles, représentés dans la figure 1.6. A la CMC, de nombreuses propriétés physicochimiques subissent une brusque discontinuité. La connaissance de cette valeur permet donc de prévoir certains domaines d'applications pratiques des tensioactifs.



- **Pouvoir solubilisant :**

Les tensioactifs **ioniques** sont caractérisés par l'augmentation de leur solubilité dans l'eau lorsque la température croît. La température de Krafft (T_K), également connue sous le nom de point de Krafft ou de température critique de formation des micelles, est ainsi définie par la température minimum pour que les tensioactifs puissent former des micelles. Elle est nommée en l'honneur du chimiste allemand Friedrich Krafft. A partir de la température de Krafft la solubilité augmente beaucoup plus rapidement [10].

I.2.6. Production des tensioactifs :

En 2007, toutes les applications des tensioactifs représentent, à travers le monde, une consommation de 11 millions de tonnes par an dont environ 3 millions pour l'Europe contre 2,6 millions de tonnes en 2002, ce qui représente une augmentation de 3% par an [11]. Les composés anioniques représentent la plus grande part de la production mondiale. Les tensioactifs non ioniques, sur le plan du tonnage, sont moins importants mais rassemblent une variété bien plus large d'espèces chimiques.

La consommation combinée de tensioactifs aux États-Unis, dans l'UE-27, en Inde, au Japon, en Chine et en Asie du Sud, représentait environ 12 millions de tonnes en 2012. En cette année, les polymères adoucissants, les antimicrobiens et les émulsifiants ont particulièrement bien performé sur le marché des ingrédients cosmétiques. Un cabinet d'étude international (Kline) prévoit un taux de croissance annuel composé (TCAC) de 2,6% de 2013 à 2017.

Les polymères adoucissants devraient connaître la croissance la plus dynamique au sein des 8 familles de produits couverts par la recherche, et devraient enregistrer une croissance d'environ 5% TCAC de 2013 à 2017. La plus forte croissance est attendue en Inde, où les polymères adoucissants afficheront des taux à deux chiffres au cours de la période. De son côté, l'Asie du Sud devrait afficher des taux de croissance élevés, alors que l'Europe, les États-Unis, le Japon et la Chine connaîtront une croissance plus modeste.

Aujourd'hui, le marché européen des tensioactifs s'élève à plus de 2,5 millions de tonnes. Durant les trois dernières décennies, les tensioactifs non ioniques ont pris chaque jour plus

d'importance, jusqu'à représenter aujourd'hui plus de 35 % de la production mondiale. A l'heure actuelle, le marché est dominé par les produits dont le groupe hydrophile est une chaîne d'oxyde d'éthylène, en général, fixée sur une fonction hydroxyle. Ces produits, en particulier les alcools polyéthoxylés, sont utilisés dans tous les domaines industriels, de la détergence domestique au textile, dans les préparations pharmaceutiques et dans l'agriculture. Leurs bonnes propriétés toxicologiques, leur position avantageuse par rapport aux réglementations en vigueur, leur facilité d'approvisionnement, leur bon rapport coût/efficacité, la large variété des produits disponibles, leur compatibilité avec toutes les autres classes de tensioactifs et l'importance de leurs propriétés physico-chimique sont à l'origine de leur emploi toujours croissant.

I.2.7. Utilisation des tensioactifs :

Les tensioactifs sont utilisés dans la plupart des actes de la vie courante. L'application la plus connue est la détergence. En 2001, l'Europe consommait 50% de sa production en tensioactifs pour des formulations de nettoyage ou de lavage. Mais leurs applications aujourd'hui ne se limitent pas à ceux-ci. On les retrouve dans de nombreux secteurs. Ainsi, la cosmétologie et l'hygiène corporelle représentent 10% de la production de tensioactifs. Par ailleurs, 40% des besoins sont liés au développement de secteurs industriels aussi variés que l'industrie textile, le forage et le raffinage du pétrole, les industries métallurgiques et minières, l'émulsification des bitumes, etc.

- Secteur de la détergence :

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition. Il convient de distinguer la détergence ménagère et la détergence industrielle, cette dernière concernant en grande partie le secteur de l'agroalimentaire. La détergence ménagère quant à elle regroupe plusieurs classes de produits tels que les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. Le secteur des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché.

- Secteur de la cosmétique :

Les tensioactifs sont des acteurs et des vecteurs irremplaçables en cosmétique, du fait de leurs propriétés interfaciales et de leur capacité à constituer et stabiliser les assemblages. On distingue deux grands domaines, la cosmétique rincée (produits d'hygiène lavants tels que les shampooings, gels douches, dentifrices) et la cosmétique blanche (produits de beauté tels que les crèmes, laits, maquillages et autres produits de soin). La cosmétique rincée utilise les tensioactifs pour leur propriété détergente tandis que la cosmétique blanche privilégie le pouvoir adoucissant et émulsifiant. Des applications aussi diverses nécessitent une grande variété d'agents de surface. La nature et la structure des tensioactifs sont donc modulées en fonction de l'application visée.

- Autres utilisations :

Outre la détergence et la cosmétique, les domaines d'application des tensioactifs sont nombreux : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, du phytosanitaire et engrais, également la métallurgie et le textile.

I.2.8. Biodégradabilité des tensioactifs :

La dégradation biologique ou la biodégradation peut être définie comme la destruction des composés chimiques par l'action de microorganismes vivants. Ceux-ci sont présents dans les milieux extérieurs recevant les eaux usées.

La structure chimique des parties hydrophobes des tensioactifs est un facteur primordial dans le contrôle de la biodégradabilité : un haut degré de ramification, spécialement à l'extrémité du groupement alkyle, nuit à la biodégradation, tandis que la nature des groupes hydrophiles n'influence pas beaucoup la biodégradation [11]. On distingue deux stades de biodégradation des tensioactifs :

- la biodégradation primaire, qui correspond à une biodégradation partielle de la structure moléculaire de la substance conduisant à la perte d'une ou des propriétés caractéristiques ;
- la biodégradabilité ultime, qui correspond à une biodégradation complète de la structure moléculaire avec formation de dioxyde de carbone, d'eau, de dérivés minéraux, ou de constituants des micro-organismes.

Aujourd'hui, la réglementation relative à la biodégradabilité des tensioactifs est régie par plusieurs directives afin d'éviter des effets défavorables sur le plan de la santé et de l'environnement. Cependant, de nouvelles directives plus strictes devraient être mises en place en vue d'un élargissement de leur champ d'application et d'un renforcement des critères environnementaux.

De nombreux tensioactifs non ioniques présentent un meilleur impact sur l'environnement et des propriétés toxicologiques supérieures à celles des tensioactifs anioniques, cationiques et à celles de certains amphotères. Leurs produits de dégradation ont un effet relativement faible sur l'environnement, ce qui est à l'origine de l'accroissement de leur utilisation. Les tensioactifs anioniques à chaîne hydrophobe ramifiée doivent subir beaucoup d'étapes de dégradation ce qui demande un temps et un budget considérables. En revanche, ils sont les plus utilisés par rapport à leur prix moins important comparé au TAA non ramifiés.

I.2.9. Impact sur l'environnement :

Avec l'avènement de la société industrielle, de nouveaux agents tensioactifs ont été élaborés, tandis que de nouvelles techniques de lavage et de nouvelles exigences en matière d'hygiène ont été adoptées. Initialement réalisée à partir de matières premières issues d'organismes vivants (huiles végétales, graisses animales), la fabrication industrielle des tensioactifs fait aujourd'hui largement appel aux produits dérivés du charbon et du pétrole. Actuellement, les agents de surface sont largement utilisés que ce soit à des fins domestiques ou industrielles. Aussi, après utilisation, les tensioactifs sont-ils susceptibles d'aboutir dans le milieu naturel via les effluents industriels ou domestiques. On a commencé à s'intéresser à leur présence dans le milieu naturel à partir des années soixante lorsque des problèmes de formation de mousse et de toxicité vis-à-vis des organismes aquatiques sont apparus. Depuis, ils ont fait l'objet de nombreux travaux relatifs à leur niveaux de concentration, à leur devenir dans le milieu naturel et à leur toxicité. Leurs présences dans les cours d'eau peuvent avoir trois origines :

- urbaine, due à l'utilisation permanente des détergents pour des usages ménagers et autres types de nettoyage ;
- agricole, due à l'entraînement par les eaux pluviales des agents mouillants entrant dans la composition des insecticides et des germicides ;

- industrielle, provenant des usines de fabrication des détergents et de certaines industries où l'emploi de produits détersifs est important (textile, teinture, tannerie).

Les nuisances des tensioactifs vont dépendre du milieu considéré. Nous allons citer ci-dessous, sans être exhaustive, les impacts les plus fréquents des tensioactifs sur notre environnement.

- Impact sur les eaux de rivières : La présence des tensioactifs dans les eaux de rivière conduit à la formation d'un film plus ou moins imperméable à la pénétration de l'oxygène de l'air au sein du liquide : cela réduit le coefficient de dissolution de l'oxygène dans l'eau.

-Impact sur les eaux d'égouts : La présence des tensioactifs dans les eaux d'égouts est due à la consommation ménagère croissante. La mousse qui se forme dans les tuyauteries d'évacuation est l'ennemi le plus sérieux et le plus spectaculaire du bon fonctionnement des systèmes d'égouts.

-Impact sur la végétation : Il y a une quarantaine d'années, scientifiques italiens et français sonnent l'alarme, constatant que les tensioactifs reviennent sous formes d'embruns marins sur tout le littoral méditerranéen. Ils dissolvent la cire protectrice des aiguilles des pins et laisse le champ libre à l'air marin, chargé de sel qui brûle alors les arbres.

-Impact sur les stations d'épuration : Dans Le tableau 1.5, sont cités les différents impacts de la présence des composés tensioactifs dans les stations d'épuration.

Tableau 1.5. Impact des composés tensioactifs dans les stations d'épuration

Traitement de la station	Impact de la présence des composés tensioactifs
Décantation primaire	Réduisent la vitesse de décantation en augmentant la stabilité de la suspension.
Floculation	Gênent la floculation en affectant l'hydratation de la particule par orientation de leurs têtes ioniques
Traitement biologique	Réduisent le coefficient de transfert de

	l'oxygène
Boues activées	S'associent aux particules solides et échappent aux traitements des stations d'épuration, par adsorption sur les boues

-Impact sur la flore marine : Quand les tensioactifs sont rejetés dans la mer, la force ionique du milieu provoque une chute de leur concentration micellaire critique et par conséquent, leur solubilité est réduite, provoquant ainsi leur accumulation dans les sédiments. Pour la flore marine, une croissance très forte des algues par manque d'oxygène peut apparaître.

-Impact sur la faune marine : Les quantités importantes des composés tensioactifs non dégradés ont un impact nefaste sur l'écosystème soit par leur effet toxique ou mortel (flore et faune aquatique). D'une manière générale les tensioactifs utilisés sont faiblement absorbés dans l'organisme humain et possèdent une faible toxicité tant aiguë que chronique sur l'homme. Ces composés sont pour la plupart des irritants cutanés et oculaires. Cependant, ce n'est pas le cas chez les organismes aquatiques. Les poissons semblent être les organismes souffrant le plus de la pollution, notamment à cause de leur propriété à accumuler les toxiques dans leur vésicule biliaire. Les crustacés, bien que réputés comme étant plus résistants aux tensioactifs, s'avèrent également être sensibles à ces polluants. La propriété des surfactants à s'accumuler sur les surfaces et les interfaces engendre leur fixation sur les épithéliums des poissons, augmentant ainsi la sécrétion de mucus qui réduit les échanges gazeux et ioniques et affecte la fonction respiratoire ainsi que le métabolisme de l'urée.

Après avoir cité les impacts et la toxicité des composés tensioactifs dans l'environnement et sur la santé humaine, il se justifie nécessaire de vérifier leur présence et de suivre leur quantité pour pouvoir prendre des initiatives et décider quant à leur élimination si nécessaire (présence en quantités importantes).

I.3. MÉTHODES D'ANALYSE ET DE DOSAGE DES COMPOSÉS TENSIOACTIFS :

Les concentrations des agents de surface dans les effluents domestiques et surtout dans les eaux douces et marines sont relativement faibles par rapport à celle de l'ensemble de la matière organique. Leur dosage nécessite donc des méthodes sensibles et suffisamment sélectives pour éviter les interférences potentielles avec d'autres produits. On distingue deux catégories de méthodes. La première regroupe les techniques analytiques qui permettent le dosage quantitatif d'une famille de tensioactifs (anioniques, non-ioniques...), telles que les méthodes colorimétriques, les méthodes de dosage par absorption atomique, les méthodes polarographiques et les méthodes potentiométriques. La seconde comprend les techniques analytiques à caractère qualitatif, qui permettent le dosage individuel des différents composés appartenant à une famille de tensioactifs (les isomères et les homologues des LAS...), telles que la chromatographie liquide haute performance (CLHP), la chromatographie en phase gazeuse (CPG) souvent associée à la spectrométrie de masse (SM) et la spectrométrie de masse.

I.3.1.Méthodes colorimétriques :

La méthode colorimétrique la plus connue et la plus employée est la méthode au Bleu de Méthylène, le colorant cationique qui fût le premier à être utilisé. Initialement mise au point par Evans en 1950 et Degens en 1953 pour l'analyse des effluents d'égout, elle a été améliorée et appliquée aux eaux de rivière par Longwell et Maniece en 1955 [12]. Les détergents anioniques forment avec le Bleu de Méthylène une paire d'ions colorée extractible au chloroforme. Pour éliminer les interférences dues à certaines substances qui réagissent avec le Bleu de Méthylène (protéines...), l'extrait chloroformique est lavé par une solution acide de Bleu de Méthylène. Il est ensuite dosé par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant. La concentration en tensioactif est déduite à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée avec un composé standard de référence. La précision de la méthode est de 5 à 10 % pour des concentrations supérieures à 100 µg/L et de l'ordre de 20 % pour des concentrations comprises entre 50 et 100 µg/L. Le seuil de détection est de 10 µg/L [12].

La méthode au Bleu de Méthylène est facile à mettre en œuvre et peu onéreuse. Cependant, elle présente certains inconvénients. Ainsi, une chaîne en C₈ réagit encore très faiblement alors qu'une chaîne en C₆ ne réagit pratiquement plus. Par ailleurs, cette méthode est sensible à la présence de divers produits organiques. Si les sulfures peuvent être éliminés

par addition d'eau oxygénée, il n'en est pas de même pour les sulfonates, sulfates, phosphates organiques, phénols, cyanates, thiocyanates, etc., qui réagissent avec le Bleu de Méthylène et qui contribuent à donner des résultats par excès. Les amines et d'autres substances chargées positivement telles que les protéines peuvent donner lieu à des résultats par défaut puisqu'elles entrent en compétition avec le Bleu de Méthylène pour la formation de paires d'ions avec les anioniques.

D'autres colorants que le Bleu de Méthylène ont été utilisés pour le dosage des tensioactifs anioniques, le Violet d'Ethyle par Motomizu en 1982 et le Crystal Violet par Ahmia et *al.* [13]. Ces méthodes sont plus sensibles que la méthode au Bleu de Méthylène. Cependant, les interférences n'ont pas été étudiées de manière exhaustive. Le Bleu Patenté V a été appliqué dans la détermination des quantités en tensioactifs cationiques dans des eaux usées industrielles par Idouhar et *al.* [14]. Le procédé est basé sur l'introduction du Bleu Patenté V en tant que colorant anionique et sur la formation d'une association de paires d'ions avec les TAC dans le chloroforme sous des conditions d'extraction bien étudiées.

I.3.2. Méthodes Fluorimétriques :

La spectrofluorimétrie est une technique basée sur le même principe que les précédentes. Elle a été introduite afin de pouvoir doser des teneurs en TAA et des TAC dans divers milieux récepteurs. Ce qui distingue la spectrofluorimétrie de l'UV-Visible, c'est le fait de doser l'extrait organique contenant la paire d'ions formée entre le TAA (TAC) et le cation (anion) organique fluorescent, à la longueur d'onde maximale d'émission en donnant une intensité relative.

Les premiers essais d'extraction des TAA ont été entrepris avec l'utilisation de la Rhodamine B et la safranine T comme colorants fluorescents qui ont montré des possibilités réelles de dosage des TAA dans les eaux usées ménagères. D'autres techniques récentes de détermination quantitative par fluorescence sans extraction au solvant ont été élaborées, comme celle utilisant les interactions en milieu micellaire anionique avec le 1,8-anilinonaphtalène sulfonate (ANS), étudiées par fluorimétrie suivie d'une titration avec la méthode FIA [12].

I.3.3. Méthodes par absorption atomique :

Ce type de méthode fait intervenir la formation de paire d'ions entre l'agent tensioactif et un composé contenant un ion métallique. Après extraction de la paire d'ions par un solvant

organique, le métal complexé est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique. La concentration en TA est déterminée par rapport à une courbe d'étalonnage réalisée avec un produit de référence. Les dosages absorptiométriques ne sont pas fréquemment utilisés à cause du manque de sensibilité des détecteurs utilisés. Néanmoins, cette technique a été modifiée par l'intégration de la méthode automatisée (FIA) et a permis le dosage de différentes teneurs en tensioactifs en utilisant un spectrophotomètre à absorption atomique à flamme.

Deux méthodes ont été notamment mises au point : celle de Le Bihan (1977) et Courtot-Coupez (1983) et celle de Gagnon (1978). Le solvant d'extraction utilisé dans la méthode de Le Bihan et Courtot-Coupez est la méthylisobutylcétone. Cette méthode est actuellement préconisée pour la surveillance des eaux marines. Le solvant d'extraction utilisé dans la méthode de Gagnon, développée à partir des travaux de Crisp et al. (1975) est le chloroforme. Selon les auteurs, les résultats ne sont affectés que par la présence de matières réductrices telles que les sulfures, ces derniers pouvant être éliminés par l'addition d'eau oxygénée [12].

I.3.4. Méthode de titration à deux phases :

La titration à deux phases est une technique très intéressante vue son utilisation en parallèle avec la spectrophotométrie UV-Visible. Elle repose sur le principe d'extraction des composés TAA (TAC) sous forme de paire d'ions avec un colorant cationique (anionique) dans un solvant organique et le dosage se fait par titration avec une solution aqueuse de composé tensioactif cationique (anionique). Sa spécificité réside dans le fait de sa simplicité de mise en œuvre et son domaine d'application qui correspond à la détection des fortes teneurs. Son utilisation est limitée au domaine du contrôle de qualité de formulations censées contenir des tensioactifs anioniques [12]. Différents systèmes TAA/colorant/TAC ont été utilisés, à l'exemple de :

- TAA/ Bleu de Méthylène/ Bromure du Céthyltriméthylammonium.
- TAA/ Bleu de Méthylène/ Hyamine 1622.

I.3.5. Méthodes polarographiques :

Différentes techniques polarographiques permettent de mesurer toutes les substances présentant des propriétés tensioactives en milieu aqueux, qu'elle soit anionique, cationique, non ionique ou amphotères. Ces méthodes présentent l'avantage de ne pas détruire l'échantillon et d'être relativement rapides puisque la mesure est réalisée directement dans

l'eau prélevée. Par ailleurs, la polarographie à tension sinusoïdale surimposée est suffisamment sensible pour mesurer les faibles concentrations rencontrées en eau de mer. Leur non-sélectivité est cependant un inconvénient majeur car ces méthodes ne permettent pas de différencier les différents types de tensioactifs (anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères) [12].

I.3.6. Méthode par spectrométrie de masse :

Les tensioactifs anioniques et cationiques sont des produits trop polaires pour être directement analysés par spectrométrie de masse lorsque la méthode d'ionisation par impact électronique est utilisée. D'autres techniques, plus récentes, sont mises en œuvre. L'intérêt de ces méthodes qualitatives est qu'elles permettent d'identifier directement les différents composés appartenant à un mélange de tensioactifs.

I.3.7. Méthodes chromatographiques :

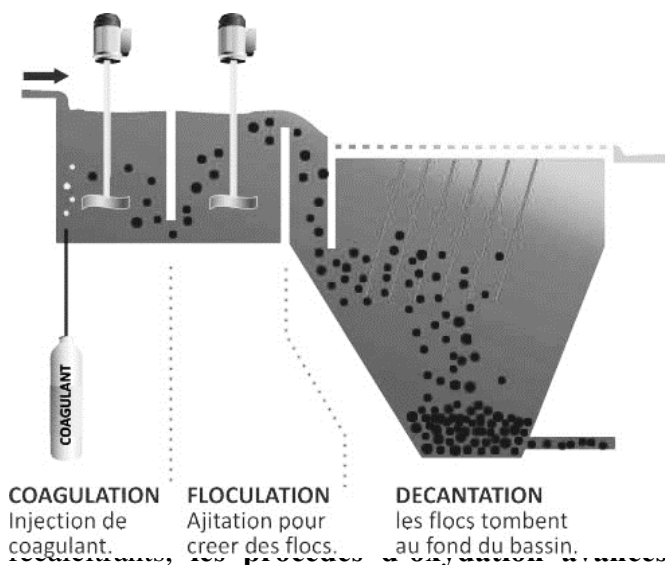
Il existe deux méthodes chromatographiques pour le dosage des composés tensioactifs, la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et la chromatographie en phase gazeuse (CPG). Les méthodes utilisant la CPG ou de la CLHP sont suffisamment sensibles pour détecter de très faibles concentrations de tensioactifs dans le milieu naturel. Il est à noter que les limites de détection de ces méthodes ne représentent pas la sensibilité des appareils. Elles prennent en compte l'ensemble du processus analytique, de l'étape de préconcentration à l'injection finale. Quand cela est possible d'un point de vue pratique, une augmentation de la quantité initiale d'échantillon traitée permet donc d'abaisser le seuil de détection.

I.4. MÉTHODES D'ÉLIMINATION DES COMPOSES TENSIOACTIFS :

Après avoir évoqué les méthodes de quantifications des composés tensioactifs qui ont souvent montrés des quantités importantes dans les eaux de rejet, il s'avère évident que leur élimination représente un enjeu inévitable pour la préservation de notre faune et flore marine. Ci-dessous sont citées les méthodes les plus utilisées pour la réduction, voir l'élimination complète des tensioactifs dans les eaux contaminées.

I.4.1. Coagulation-Floculation :

La turbidité et la couleur d'une eau sont principalement causées par des particules très petites, dites particules colloïdales. Ces particules, qui peuvent rester en suspension dans l'eau durant de très longues périodes, peuvent même traverser un filtre très fin. Par ailleurs, du fait de leur grande stabilité, elles n'ont pas tendance à s'accrocher les unes aux autres. Pour éliminer ces particules, on a recours aux procédés de coagulation et de floculation. La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire de faciliter leur agglomération. En pratique, ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion de produits chimiques. Ces particules s'agglutinent pour former un floc qu'on pourra facilement éliminer par décantation (figure 1.7).



ation et de floculation

obtenus lors du traitement des eaux par tifs tels que les akybenzène sulfonates du coagulant utilisé [14].

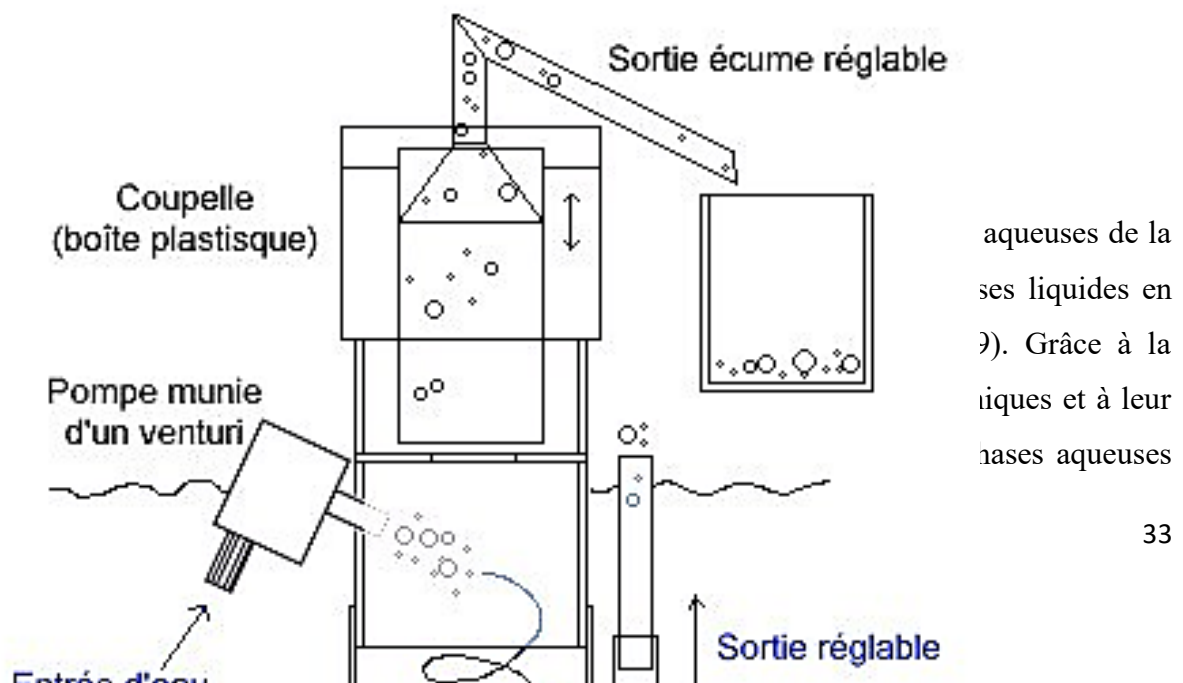
capable de minéraliser des composés **AOPs** (Advanced Oxidation Processes) apportent une solution. Ils permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques et non biodégradables. Ces procédés reposent sur la production de radicaux libres non sélectifs et très réactifs tels que $^{\circ}\text{OH}$ (hydroxyle), HO_3° , HO_4° , et O_2^- (superoxyde). Parmi ceux-ci, l'hydroxyle est l'un des agents d'oxydation les plus efficaces avec un potentiel d'oxydation de 2,7 V/ENH [15]. Ces radicaux sont produits au moyen des POA pour le traitement de rejets industriels complexes contenant des phénols, nitrophénols, phényles polychlorés, produits et colorants [16, 17]. Les radicaux hydroxyles sont des oxydants non toxiques, non corrosifs pour les équipements, simples de leurs manipulations. Parmi les méthodes d'éliminations des composés tensioactifs par oxydation, nous citons les procédés fenton [18, 19], l'ozonation [20, 21], la photochimie [22, 23], la photolyse [22], la photo-catalyse [23, 24, 25], etc.

I.4.3. L'élimination par biodégradation :

Les tensioactifs anioniques, malgré leur origine synthétique, sont susceptibles d'être plus ou moins rapidement biodégradés. Les paramètres conditionnant la biodégradation sont le système bactérien, les éléments nutritifs, la température et la concentration en oxygène dissous. La température a un effet décisif sur la vitesse de biodégradation. Il a été montré que le taux de biodégradation des tensioactifs à la température de 20-25°C dépasse 90% en moins de 10 jours tandis qu'à -10°C, celui-ci est insignifiant et ne dépasse pas 5% en 21 jours [24]. Il a également été démontré que l'utilisation d'un bioréacteur à membrane aérée contenant des *Citrobacter Braaki* est capable d'éliminer les tensioactifs injectés. Le traitement des eaux usées riches en tensioactifs par cette souche performante est entrepris à l'échelle industrielle [24].

I.4.4. Le fractionnement de mousse :

Le fractionnement de mousse est un procédé chimique lors duquel des molécules hydrophobes sont séparées sélectivement d'une solution liquide en utilisant des colonnes montantes de mousse. Ce procédé est communément utilisé, à une petite échelle, pour l'élimination des déchets organiques des aquariums. Ces appareils sont connus sous le nom d'écumeurs (figure 1.8). Cependant, le fractionnement de mousse a des applications bien plus vastes dans l'industrie chimique et peut être utilisé pour l'élimination de contaminants tensioactifs des eaux usées en plus de l'enrichissement des produits biologiques [25].



(extraction par point de trouble ou par coacervat) peut être réalisée et appliquée à des opérations de dépollution d'effluents industriels ou à la concentration ou encore à la séparation de substances à haute valeur ajoutée. Cette technique de dépollution peut donc conduire à un procédé de "Chimie verte", c'est-à-dire non polluant et peu coûteux en énergie [25].

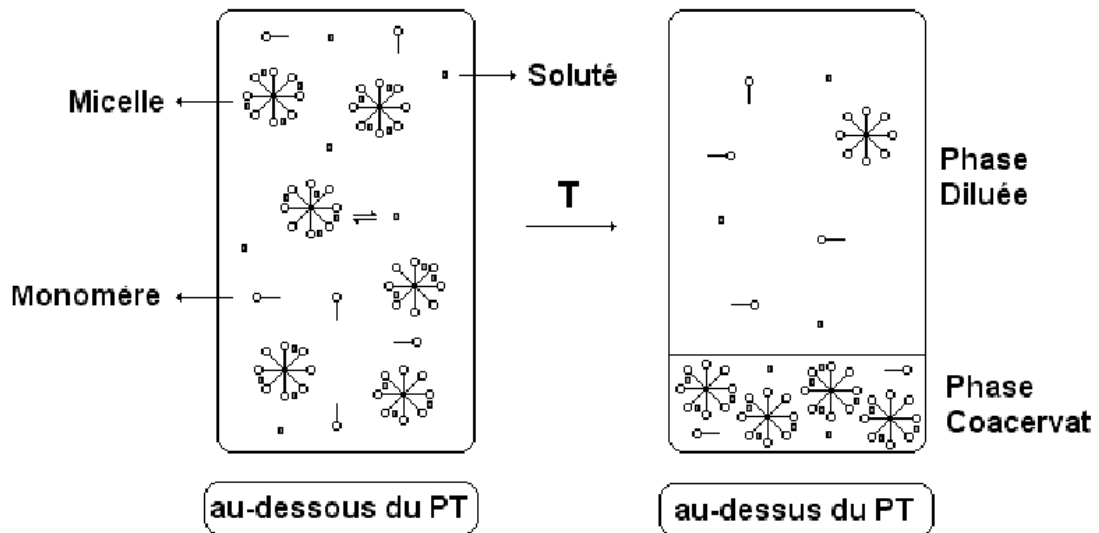


Figure 1.9. Extraction par coacervat

I.4.2. Élimination par adsorption :

Au cours du processus d'adsorption les molécules du liquide, appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide (sable, argile, membrane, etc), appelé adsorbant (figure 1.10). Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y a donc un transfert de matière de la phase aqueuse vers la surface solide [14].

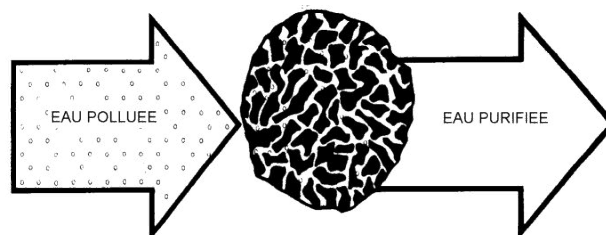


Figure 1.10. Elimination par adsorption

- La filtration sur sable :

C'est une méthode d'épuration biologique qui consiste à faire passer l'eau à traiter à travers un lit dont le matériau filtrant est le sable. Le processus de filtration permet de séparer la phase continue (liquide) de la phase dispersée (solide) en fixant les matières en suspension ayant des diamètres jusqu'à 10 micromètres [26]. Son objectif est essentiellement la réduction de la turbidité par piégeage des matières en suspension (MES) dans la masse granulaire afin de produire une eau dépolluée. Si elle est correctement appliquée elle permet de produire une eau de haute qualité.

- La filtration sur l'argile :

Les smectites (ensemble d'argiles gonflantes) ont des capacités d'adsorption très poussées et elles sont très employées pour filtrer les boissons et les jus, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés. Ces dernières années plusieurs travaux ont porté sur l'utilisation des argiles dans le traitement des eaux usées.

D. Samake et al. ont étudié le traitement d'effluents d'une tannerie au Mali pour l'élimination du chrome en utilisant une argile locale [27].

Cheknane et al. ont étudié les performances relatives à l'adsorption de certaines argiles et leur une grande affinité envers tous les solutés utilisés. L'étude de l'adsorption en système discontinu a montré que les argiles modifiées se caractérisent par des capacités d'adsorption importantes, surtout à pH = 6 avec des rétentions de l'ordre de 250 et 600 mg/g pour des concentrations résiduelles de 70 mg/L [28].

Meçabih et al. ont étudié l'adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur une bentonite modifiée par Fe(III), Al(III) et Cu(II). La bentonite de Maghnia (ouest d'Algérie) composée principalement de la montmorillonite, a été purifiée, saturée au sodium (Na^+) et modifiée par Fe^{3+} , Al^{3+} et Cu^{2+} . Ces ions métalliques ont été insérés par couple (Fe-Al, Fe-Cu et Al-Cu) dans l'espace inter-feuillets de la bentonite. L'argile modifiée a été appliquée pour l'adsorption de la matière organique des eaux usées de la ville de Sidi Bel-Abbés. Ces eaux sont très chargées et elles présentent de forts paramètres de pollution. Les systèmes utilisés adsorbent bien les matières organiques des eaux usées. Les taux de fixation des MO sont 76,0, 82,6 et 87,7 % pour Al-Cu/argile, Fe-Cu/ argile et Fe-Al/ argile comparativement à la bentonite seule, ce taux est de 67,1 % [29].

L'ultrafiltration est une opération qui concerne la rétention macromoléculaire (protéines, polysaccharides, etc.) et d'autres espèces de taille analogues comme des virus et

des particules colloïdales. Des espèces de plus grande dimension peuvent également être retenues par l'ultrafiltration.

-La filtration membranaire :

La membrane est une structure poreuse permettant le passage sélective des substances dissoutes ou pas par rapport aux autres. Son principe repose sur l'action d'une force motrice pouvant être un gradient de potentiel électrique (électrodialyse), un gradient de concentration (dialyse), un gradient de température (thermo-dialyse) ou encore de pression (microfiltration, ultrafiltration, nano-filtration et osmose-inverse).

La différence majeure entre l'ultrafiltration et les autres procédés de filtration membranaire réside dans les mécanismes de transport mise en jeu et les propriétés des fluides. Les membranes d'ultrafiltration sont probablement celles pour lesquelles on trouve la plus grande variété de matériaux et de géométries. Des modules tubulaires, à fibres creuses, plans et spiralés sont employés en ultrafiltration. Ces membranes sont caractérisées par leur perméabilité et par leur seuil de coupure qui remplace la taille de pores lorsque les membranes sont classées par la sélectivité.

I.5. LES TENSIOACTIFS ET LE TRANSFERT DE MATIERE GAZ/LIQUIDE :

L'opération de transfert de matière gaz/liquide est une étape essentielle en chimie industrielle. Elle conditionne directement les performances des contacteurs gaz/liquide en représentant bien souvent l'étape limitant l'efficacité du procédé. On retrouve l'opération unitaire de transfert de matière gaz/liquide dans de nombreux procédés tels que les réacteurs d'oxydation du cyclohexane pour la production des précurseurs du nylon, les réacteurs d'oxydation catalytique des industries pétrolières, les fermenteurs aérobies pour la production des levures, les bassins d'ozonation des industriels de l'eau potable et les bassins d'aération des industries du traitement des eaux résiduaires urbaines et industrielles.

Dans la partie qui suit nous présenterons quelques notions sur l'hydrodynamique des bulles générées par les réacteurs d'aération dans les bassins de traitement biologique des stations d'épuration des eaux usées. Nous révélerons ensuite l'influence des composés tensioactifs sur la génération, l'hydrodynamique et l'aire interfaciale des bulles. Nous

finirons cette partie par une étude bibliographique sur le transfert de matière gaz/liquide et les paramètres l'influencent.

I.5.1. Principe de fonctionnement d'une station d'épuration d'eaux usées :

Une station d'épuration (STEP) est une unité de traitement des eaux usées destinée à les rendre propres à être rejetées sans inconvénients majeurs dans le milieu naturel et rejoindre le cycle de l'eau. Il ne s'agit en aucun cas d'une usine de traitement des eaux naturelles, de surface ou issues d'un captage, en vue de leur potabilisation et de leur fourniture aux besoins des hommes.

La majorité des effluents sont d'origine domestique et industrielle, bien que ces derniers doivent normalement être traités dans des stations propres à l'usine qui les produit. Les eaux domestiques sont constituées pour l'essentiel des eaux vannes (matières fécales, urine, composés ammoniacaux, etc.), des eaux de lavage et d'hygiène corporelle. Les eaux industrielles sont principalement constituées de produits chimiques souvent dangereux pour l'environnement. Les eaux de rejet contiennent donc une part importante de matières organiques plus ou moins émulsionnées par des détergents et des matériaux insolubles. La chaîne de traitement de ces eaux est schématisée sur la figure 1.11.

Les premiers traitements (prétraitement) que l'on trouve obligatoirement en tête d'une station d'épuration consistent à débarrasser les eaux usées des matériaux qui forment une phase reconnaissable de celle de l'eau, à savoir les substances insolubles et décantables comme les sables, les substances émulsionnées et flottables comme les graisses, et enfin les substances floculables de nature colloïdale. Ces traitements dits primaires ou encore traitements mécaniques consistent en une grille destinée à retenir les plus gros déchets (procédé de dégrillage), un dessableur où les matériaux insolubles d'origine tellurique précipitent au fond de l'ouvrage où ils sont récupérés (procédé de dessablage) et d'un dégraisseur où les graisses, souvent mélangées à des bulles d'air insufflé, sont récupérées en surface (procédé de déshuilage ou dégraissage). Les déchets de ces ouvrages sont traités comme des ordures ménagères fermentescibles et mis en décharge ou incinérés. Les eaux ainsi prétraitées sont acheminées vers un décanteur pour subir un traitement primaire qui consiste en une simple décantation avec récupération des boues et écrémage des flottants.

Le traitement secondaire est de nature microbiologique. Ces traitements font appel à des bactéries qui vont « respirer » la pollution dissoute ou colloïdale organique et la minéraliser.

Cette minéralisation sera plus ou moins aboutie selon le temps de séjour des effluents au contact des bactéries de la décomposition dans le bassin dit d'aération. Le transfert de la pollution dissoute à la biomasse bactérienne nécessite de l'oxygène lequel est apporté par différents dispositifs. Le traitement biologique est suivi par une décantation secondaire qui consiste à séparer les eaux traitées des boues bactériennes auxquelles elles sont mélangées. Pour cela, on utilise le plus souvent une technique gravitaire qui consiste à attendre que les boues décantent naturellement au fond d'un ouvrage (décanteur) pour les soutirer et récupérer les eaux traitées dans le haut de l'ouvrage par surverse. Les eaux traitées dont on mesure le débit peuvent être rejetées dans le milieu naturel, le plus souvent sans traitement supplémentaire.

Les boues récupérées, et qui contiennent encore des matières fermentescibles, doivent subir des traitements plus ou moins importants (épaississement, déshydratation, etc.), selon leur stabilité, jusqu'à ce qu'elles soient aptes à être épandues dans les champs.

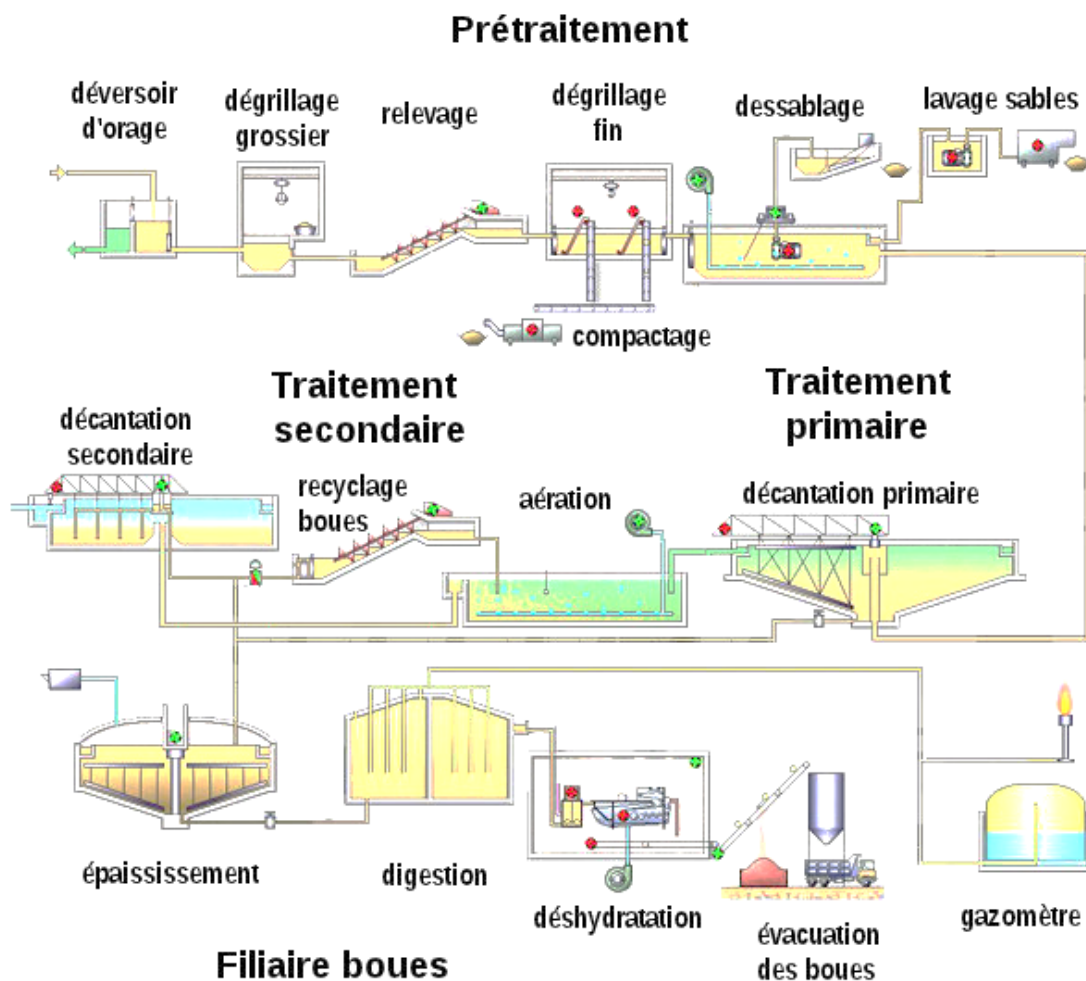


Figure 1.11. Principe de fonctionnement d'une station d'épuration d'eaux usées

I.5.2. Procédé de traitement biologique et transfert d'oxygène :

La plupart des stations d'épuration d'eaux usées industrielles et urbaines sont constituées d'installations de traitement biologique (boues activées), dans lesquelles une culture microbienne aérobie en suspension dégrade la charge polluante des eaux usées en présence d'oxygène. Ce dernier est consommé lors des réactions d'oxydation des pollutions carbonées et azotées qui se déroulent au sein du bassin aérobie. La matière organique est donc en partie éliminée lors de la minéralisation du carbone dans ce procédé.

Le transfert de l'oxygène de l'air au sein du mélange eau-boue biologique dans les bassins d'aération peut être réalisé au moyen de différents dispositifs d'aération. On distingue trois grandes catégories d'aérateurs : Les aérateurs de surface, les aérateurs de volume, et les aérateurs fonctionnant grâce à des pompes. Les aérateurs de surface fonctionnent par projection d'eau dans l'air sous forme de films et de gouttelettes grâce à des turbines ou à des ponts brosses. Si leur maintenance est assez aisée, le rendement est relativement faible. Les aérateurs de volume peuvent être des systèmes à insufflation d'air, des systèmes éjecteurs ou des jets de liquide. Les systèmes à insufflation d'air introduisent l'air surpressé en profondeur des bassins sous forme de bulles de diamètres plus ou moins grands. On parle de bulles moyennes pour des bulles dont le diamètre initial varie de 4 à 6 mm et on parle de bulles fines pour des bulles de diamètre initial de l'ordre de 3 mm. Le rendement d'oxygénation est d'autant plus élevé que la taille moyenne des bulles est faible.

Depuis une trentaine d'années se développent des systèmes d'aération associant des diffuseurs fines bulles à membranes microperforées et des agitateurs lents à grandes pales (figure 1.12). Cette dissociation des fonctions d'aération et de brassage offre plusieurs avantages dont une meilleure élimination de la charge polluante et un accroissement du rendement énergétique du dispositif d'aération. Les performances de ces systèmes sont communément déterminées selon la technique de réoxygénation d'eau claire.



Figure 1.12 : Aérateur associant des diffuseurs fines bulles à membranes microperforées et un agitateur lent à grandes pales

Le manque de données validées concernant les capacités d'oxygénation réelles des systèmes d'aération rend le dimensionnement des aérateurs délicat. Pourtant, celui-ci est primordial d'abord au regard des performances de la station d'épuration et ensuite vis à vis de l'énergie requise. La part la plus importante de la consommation énergétique d'une station d'épuration est due à l'aération du bassin [30]. Dans la plus part des filières aérobies, l'apport d'oxygène représente entre 50 et 70% de la consommation d'énergie électrique des stations d'épuration [31]. Pour associer des capacités de production importantes et la réduction des coûts de production, l'enjeu consiste aujourd'hui en l'intensification des performances des réacteurs. Il est par ailleurs parfaitement établi que l'obtention de hautes performances résulte des interactions entre les processus biologiques et les transferts multiphasiques au sein du réacteur.

Dans le cas d'un réacteur aéré par bullage, il est primordial d'appréhender correctement le phénomène de formation des bulles afin d'accéder à des valeurs précises des coefficients de transfert et bien comprendre l'effet du milieu sur le coefficient de transfert volumique. La partie suivante est consacrée à l'étude du phénomène de bullage et du transfert de matière gaz/liquide

I.5.3. Génération et hydrodynamique des bulles :

La dispersion d'un gaz dans une phase liquide est assurée par des systèmes d'aération qui génèrent des bulles par passage du gaz à travers des orifices immergés dans la phase liquide. Selon le domaine d'applications, différents types de distributeurs de gaz sont utilisés à savoir les distributeurs de gaz à orifices rigides et flexibles.

Les membranes flexibles sont des nouveaux distributeurs de gaz développés depuis une vingtaine d'années, utilisés dans le domaine du traitement des eaux. Ces membranes caoutchoutées souples sont utilisées comme distributeurs dans les bassins d'aération à la place des plaques percées et des poreux. Elles ont l'avantage de ne pas avoir de problèmes d'encrassement des pores par des particules, problèmes couramment rencontrés avec des distributeurs de type plaque percée ou poreux. De plus, elles produisent une population uniforme de petites bulles augmentant ainsi l'aire interfaciale (a) et maintenant la rétention de gaz à son niveau optimal pendant une durée plus importante.

Deckwer (1992) et Hébrard et al. (1996) ont étudié le rôle essentiel du distributeur de gaz, en particulier son impact sur l'hydrodynamique, dans l'approche globale du réacteur. Pour l'approche locale, le phénomène de formation de bulles générées selon la nature de l'orifice a été étudié par Loubière et al. (2002) [32].

Le phénomène de formation de bulles à partir d'un seul orifice submergé est caractérisé en termes de régimes de bullage. Ces régimes de bullage sont influencés par deux types de facteurs, à savoir le débit de gaz injecté au travers de l'orifice et le système d'injection du gaz [32].

I.5.4. Génération et hydrodynamique des bulles générées par des membranes flexibles :

Les distributeurs de gaz de type membranes flexibles sont déformables. Sous l'effet de la pression appliquée, la membrane se gonfle provoquant un agrandissement de l'orifice d'où la génération de la bulle. Ce comportement d'élasticité les différencie fondamentalement des distributeurs à orifices rigides. Différents modèles d'élasticités sont utilisés comme outils de caractérisation des membranes flexibles.

Après leur détachement, les différentes formes et régimes de bullage vont conditionner la forme de l'écoulement du gaz au sein de la phase liquide (phase continue) et donc l'aire

interfaciale d'échange ainsi que les performances de transfert de matière dans le contacteur gaz/liquide.

I.5.5. Diamètre, fréquence et aire interfaciale des bulles générées par une membrane flexible :

A un même débit de gaz, les bulles générées par un orifice flexible sont nettement plus petites que celles générées par un orifice rigide de même taille. Cependant, les fréquences de formation des bulles avec un orifice flexible sont plus élevées que celles avec un orifice rigide [32]. L'aire interfaciale peut être déduite à l'aide du système d'acquisition et de traitement d'image en mesurant les valeurs du diamètre de bulle, de fréquence de la formation et de vitesse d'ascension associées. De tels les différences de comportements observées sur la taille et la fréquence de formation de bulle auront des conséquences évidentes sur l'aire interfaciale générée, et donc sur le transfert de matière [32].

I.5.6. Paramètres influençant la formation des bulles générées par une membrane flexible :

Pour un système de génération de bulles à orifices flexibles submergés, plusieurs paramètres influent sur le processus de formation. Les paramètres qui influencent la formation des bulles peuvent être classés en trois types :

- **Les variables d'équipement** : Type de distributeur, diamètre et nombre d'orifice et volume de chambre ;
- **Les variables du système** : Tension superficielle (σ_L), densité (ρ_G et ρ_L), viscosité (μ_G et μ_L) et viscosité cinématique des phases gaz et liquide ;
- **Les variables opératoires** : Débit de gaz, perte de charge et hauteur de liquide.

I.5.7. Influence des composés tensioactifs sur la génération, l'hydrodynamique et l'aire interfaciale des bulles :

Contrairement en eau claire, en condition réelle, l'effet des propriétés physicochimiques peut modifier significativement la génération et l'hydrodynamique des bulles ainsi que l'aire interfaciale développée par ces bulles. Il est alors essentiel d'étudier l'influence des propriétés physicochimique du liquide pour bien appréhender les performances du transfert de matière entre les bulles générées et la phase liquide présente dans le contacteur à bulles.

Des conséquences notables sur la taille des bulles formées et donc sur l'aire interfaciale (a) ont été observées si la propriété physicochimique «tension superficielle» du liquide est modifiée. Cette dernière est généralement modifiée par la présence des composés tensioactifs dans le liquide.

Hughes et al. (1955), Davidson et schüler (1960), Ramahrishnan et al. (1969), Satyanarayan et al. (1969), Kumar et Kuloor (1970) et Georgescu (1999) ont étudié les effets de la tension superficielle des composés organiques sur les bulles générées dans différents régimes de bullage [32].

Loubière (2002) a étudié localement l'influence des tensioactifs sur la dynamique de formation et sur les bulles générées par des distributeurs de gaz à orifice rigide et flexible. Elle a justifié que la présence des molécules tensioactives à l'interface peut avoir des effets sur le comportement des bulles générées et sur la fréquence de formation associée, même si la concentration est très faible. Ces impuretés ont aussi une influence sur la vitesse d'ascension des bulles [32].

Painmanakul (2005) souligne l'influence de la physicochimie sur l'aire interfaciale d'échange développée par réduction de la taille des bulles et augmentation de la fraction de gaz. Il révèle aussi un effet certain des tensioactifs sur l'hydrodynamique locale des bulles et sur le taux de recouvrement des bulles à l'interface gaz/liquide [33].

En conclusion, en présence des composés tensioactifs, le diamètre des bulles est réduit et est dépendant du débit de gaz.

I.5.8. Transfert de matière gaz/liquide :

Lorsque l'on met en œuvre l'absorption d'une espèce gazeuse dans une solution liquide, outre les phénomènes de transport au sein des deux phases par diffusion moléculaire, et par convection, se produisent des phénomènes de transfert de la phase gazeuse vers la phase liquide au niveau de l'interface.

- Aire interfaciale d'échange (a) :

L'aire interfaciale d'échange est un paramètre important pour prédire et dimensionner un contacteur à bulles. Elle s'exprime en m^2 de surface de bulle de gaz développée par m^3 de liquide. Cette valeur permet de rendre compte de l'évolution de la surface d'échange offerte au transfert de matière. Dans le cas d'un train de bulles, cette valeur de a dépend

principalement de la taille des bulles et de l'hydrodynamique associée (le phénomène de rupture et de coalescence de bulles, la forme de bulle générée, la vitesse d'ascension...).

Pour déterminer l'aire interfaciale, les techniques basées respectivement sur les sondes résistives ou optiques et sur la transmission ou la réflexion d'ondes lumineuses ou sonores sont utilisées (Wolff et al. 1990). Elles permettent d'obtenir la valeur locale de l'aire interfaciale. Des méthodes chimiques proposées par Márquez et al. (1994) permettent aussi d'accéder aux valeurs de α mais elles modifient généralement la qualité du liquide [32].

Painmanakul (2005), exprime l'aire interfaciale développée par un train de bulles en mesurant par caméra rapide et traitement d'image, le diamètre des bulles (d_B), la vitesse ascensionnelle (U_B) et la fréquence de formation associée (f_B). La mesure du débit de gaz (q) est réalisée sur son installation expérimentale par un débitmètre à bulles de savon ; elle permet à partir du volume calculé d'une bulle de déterminer également la fréquence de formation (f_B). En conséquence, le nombre de bulles (N_B) présent dans la colonne peut être calculé à partir de la fréquence de formation, de la hauteur d'eau H_L présente dans la cuve, et la vitesse d'ascension des bulles (U_B) [33] :

$$N_B = f_B \cdot \frac{H_L}{U_B} \quad (1)$$

A partir des valeurs de diamètre de bulles, de fréquence de formation et de vitesse ascensionnelle déterminées expérimentalement, il est possible de calculer la valeur de l'aire interfaciale α :

$$\alpha = N_B \times \frac{S_B}{V_{total}} = f_B \times \frac{H_L}{U_B} \times \frac{S_B}{V_{total}} \quad (2)$$

S_B :représente la surface des bulles

V_{totale} : représente le volume du liquide + le volume des bulles

Les incertitudes de mesure sur l'aire interfaciale calculée dépendent de l'erreur commise sur le débit de gaz, la taille de bulle et la vitesse d'ascension. Dans les cas les plus défavorables l'erreur calculée est voisine de 15 % [33].

- Coefficient volumique de transfert de matière (K_{La}) :

Le coefficient de transfert volumique d'oxygène en eau claire est classiquement utilisé pour caractériser globalement le transfert de matière dans les contacteurs à bulles. La mesure des coefficients de transfert volumique d'oxygène en eau claire des bassins d'aération est

aujourd'hui normalisé AFNOR (CEMAGREF). Elle repose sur le suivi de la remontée de concentration en oxygène au cours du temps lors d'une opération d'aération. La mesure des k_{La} en laboratoire repose sur le même principe. Ci-dessous, les méthodes de mesure des valeurs de k_{La} sont présentées.

La méthode classique est basée sur le bilan matière établi sur la molécule d'oxygène en régime transitoire sur la phase liquide. Elle est très couramment utilisée et peut s'appliquer en réacteur ouvert ou fermé sur le liquide.

En premier lieu, la méthode consiste à **oxygéner de façon complète** le milieu grâce à une alimentation d'air dans la cuve. La concentration en oxygène dissous tend alors vers une valeur de saturation C^* correspondant à l'équilibre thermodynamique des fugacités côté gaz et liquide comme précisé précédemment.

En deuxième lieu, une **désoxygénation** préalable de la phase liquide est faite. Elle est obtenue par bullage d'azote et correspond à l'obtention d'une valeur nulle de concentration en oxygène dissous mesurée par une sonde à oxygène placée dans le réacteur.

L'étape suivante associée au régime transitoire, consiste à remettre **l'aération** et à suivre au cours du temps l'évolution de la concentration en oxygène dissous dans l'eau. Le transfert d'oxygène se fait donc sous l'action du gradient de concentration en oxygène en l'absence de réaction chimique et sous **l'hypothèse du réacteur parfaitement mélangé**. L'expression de la variation au cours du temps de la concentration d'oxygène est alors :

$$k_L \cdot a \cdot (C^* - C) = \frac{dC}{dt} \quad (3)$$

Par l'intégration de cette équation différentielle sur la période transitoire, il est possible d'exprimer l'évolution de la concentration d'oxygène dissous en fonction du temps :

$$C(t) = C^* - C^* \exp(-k_L \cdot a \cdot t) \quad (4)$$

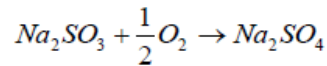
avec : $C(t)$: teneur en oxygène dans le liquide à l'instant t (kg.m⁻³)

k_{La} : coefficient volumique en l'absence de réaction (h⁻¹)

Pour une condition opératoire de débit de gaz donnée, la détermination du k_{La} est obtenue en calculant la pente de la droite d'équation :

$$\ln(C^* - C) = \ln C^* - k_L \cdot a \cdot t \quad (5)$$

La méthode de Painmanakul (2005) est basée sur le bilan matière établi sur la quantité de sulfite de sodium ayant réagi avec l'oxygène est initiée par Painmanakul [33]. Cette méthode est basée sur un bilan matière réalisé sur une quantité de sulfite introduite dans le liquide et réagissant avec l'oxygène transféré selon l'équation suivante :



La quantité de sulfite consommée sur une durée de bullage définie est estimée à l'aide d'un dosage en retour par le thiosulfate de Sodium. Elle permet de calculer la quantité d'oxygène transférée et de remonter au calcul du k_{La} .

Seul le transfert d'oxygène correspondant au train de bulles est considéré au cours de l'étape d'aération, le transfert associé à la surface libre est inactivée par injection continue d'azote dans le ciel gazeux. La figure 1.13 rend compte de l'évolution observée de la concentration en oxygène de la phase liquide au cours du temps en respectant le protocole opératoire défini précédemment.

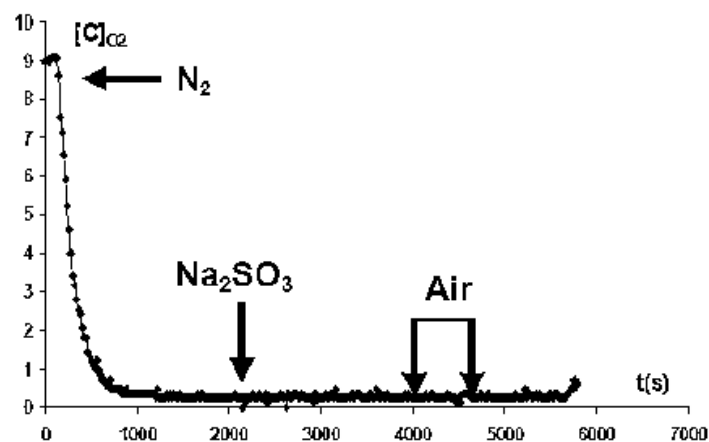


Figure 1.13. Evolution de la concentration en oxygène dans la phase liquide au cours du temps.

La quantité de sulfite ayant réagi avec l'oxygène au cours du bullage notée M_S est obtenue par différence entre la quantité initiale de sulfite introduite M_T mesurée par pesée et la quantité de sulfite restante mesurée par dosage. La masse d'oxygène transférée au cours du bullage est calculée par l'équation suivante [33] :

$$m_{O_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{M_{O_2}}{M_{Na_2SO_3}} \cdot M_S \quad (6)$$

Connaissant le volume liquide de la colonne V_L et la valeur de C^* le calcul de $k_L a$ devient possible [33] :

$$k_L \cdot a = \frac{\frac{1}{2} \cdot \frac{M_{O_2}}{M_{Na_2SO_3}} \cdot M_S}{t_{a\acute{e}ration} \cdot V_L \cdot C^*} \quad (7)$$

- **Coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L) :**

L'apport d'oxygène sous forme gazeuse dans le bassin d'aération est régi par la théorie du transfert de matière à l'interface gaz-liquide. Toute la résistance au transfert est localisée coté liquide. La détermination des valeurs de k_L peut se faire à partir de modèles de transfert, de corrélations empiriques ou de méthodes expérimentales. Les valeurs du coefficient de transfert côté liquide noté k_L sont accessibles par [33] :

$$k_L = \frac{k_L \cdot a}{a} \quad (8)$$

I.5.9. Paramètres influençant le transfert de matière gaz/liquide :

Le coefficient de transfert gaz-liquide peut être affecté par des paramètres, qui caractérisent la qualité de l'eau tels que la température, la viscosité, la teneur en sel, les composés organiques dissous ou colloïdaux, les métabolites produits par l'activité biologique, les matières en suspension inertes ou biologiquement actives [32].

I.5.10. Influence des composés tensioactifs sur le transfert de matière gaz /liquide :

La présence des molécules tensioactives réduit le coefficient de transfert. A ce jour deux propositions permettraient d'expliquer cette réduction, l'effet barrière et l'effet hydrodynamique [32].

- **L'effet barrière** suppose que les surfactants forment une monocouche à l'interface, ce qui offre une résistance supplémentaire au transfert des molécules de gaz. Cette résistance dépend de nombreux paramètres liés aux interactions gaz-surfactant-liquide, dont la polarité du groupe hydrophile, la masse molaire du composé, la longueur de la chaîne hydrophobe et l'organisation de la molécule à l'interface gaz/liquide.

- **L'effet hydrodynamique** suppose que les surfactants (et les électrolytes) tendent à organiser l'interface. Cette organisation crée une barrière énergétique qui va limiter la régénération de l'interface, rendant le transfert plus difficile et donc réduisant la valeur de k_L . Plusieurs quantifications de l'énergie supplémentaire à fournir pour régénérer l'interface ont été proposées, basées sur la pression de surface (différence entre la tension de surface sans et avec surfactants), la force ionique, le potentiel électrique d'interface ou la tension de surface.

Parmi les tensioactifs, les agents antimousses (HLB 0 à 3) sont nécessaires dans beaucoup de fermentations pour éviter un débordement par les mousses. Ils sont aussi utilisés dans certains procédés comme la fabrication du papier pour diminuer l'air occlus dans le milieu qui peut détruire la formation de la feuille et diminuer la performance de la machine. On trouve plusieurs produits : les bases eaux, les bases huiles et les bases silicones. Ce sont des agents de surface qui ont la double propriété de favoriser la coalescence et de baisser la tension interfaciale. Ces deux effets s'opposent : d'un côté l'action coalescente (qui permet de briser la mousse) réduit l'aire interfaciale au sein du liquide, mais de l'autre côté la baisse de la tension interfaciale provoque la diminution de la taille des bulles, et tend donc à augmenter l'aire interfaciale. L'effet sur K_L et K_{La} est donc à déterminer au cas par cas.

Hwang (1979) a considéré l'effet de TA anionique (Dodecyl Sulfite de Sodium) sur les valeurs de k_{La} obtenues par différents systèmes d'aération. Il a montré que ces coefficients mesurés sur de l'eau claire sont plus élevés que ceux mesurés sur de l'eau en présence de composés tensioactifs [33].

Hébrard et al. (1998) ont étudié l'évolution de l'aire interfaciale obtenue pour différentes phases liquides en colonne à bulles en fonction de la vitesse superficielle du gaz pour un distributeur de type membrane flexible. Ils ont trouvé que quelle que soit la phase liquide, l'aire interfaciale augmente avec la vitesse superficielle du gaz. Les valeurs de a obtenues pour des solutions aqueuses à base de tensioactifs sont supérieures à celles obtenues pour de l'eau propre.

(Morão et coll. 1999) ont montré que l'agitation (400 à 2000 rpm) semble avoir peu d'effet sur le rapport des K_{La} calculés avec et sans tensioactifs de type antimousse, ce qui tend à discréditer la thèse de cinétique de contamination de l'interface (effet barrière et effet hydrodynamique), puisqu'à forte agitation les interfaces de bulles étant renouvelées vite, les surfactants n'auraient pas le temps de les contaminer [33].

(Morão et coll., 1999) ont trouvé qu'à des faibles concentrations (< 50 ppm) l'addition de polypropylène glycol (PPG), de silicone ou d'huile de soja ralentit le transfert de matière. Cette diminution est attribuée, pour le PPG à la diminution de k_L , mais pour le silicone et l'huile de soja à l'amplification de la coalescence [33].

Hébrard et al. (2000) ont étudié les valeurs de k_{LA} obtenues pour différents types d'eaux et un distributeur de type membrane souple en fonction de la vitesse superficielle du gaz. Ils ont aperçu que l'effet de la nature de la phase liquide sur les valeurs de k_{LA} est déterminant. Aux fortes vitesses superficielles de gaz, les k_{LA} mesurés sur de l'eau de clarificateur sont trois fois plus élevés que ceux mesurés sur de l'eau d'entrée de la station d'épuration contaminée certainement par les composés tensioactifs [31].

Loubière (2002) a prouvé que la présence de molécules d'impuretés comme les tensioactifs à l'interface peut avoir des effets sur le comportement des bulles générées et sur la fréquence de formation associée, même si la concentration est très faible. Elle a aussi démontré que les TA ont une influence sur la vitesse d'ascension de bulle, en particulier en termes de rigidité d'interface et de coefficient de traînée [32].

Linek et coll. (2005) ont trouvé que l'effet sur K_{LA} est complexe, par exemple l'addition de 100 ppm (en masse) de PEG permet de doubler l'aire interfaciale mais réduit k_L d'un facteur 4. Ils ont donc confirmé que ni la pression de surface seule, ni la tension de surface seule, ne permettait de corréler l'effet des surfactants sur k_L . A l'opposé, en réduisant la tension de surface σ , les agents de surface ont tendance à réduire le diamètre des bulles et donc à augmenter l'aire interfaciale [33].

Painmanakul (2005) a étudié les transferts gaz/liquide en présence de tensioactifs. Il a démontré que la diminution des coefficients k_{La} et k_L en présence de TA est vraisemblablement due à la conséquence de la modification de la nature de l'interface gaz-liquide (taille et forme de bulles générées) couplée avec un changement de l'hydrodynamique locale des bulles (vitesse d'ascension et coefficient de traînée des bulles). Ses résultats ont ouvert des perspectives de recherche sur l'effet du milieu liquide et sa contribution sur l'opération de transfert de matière [33].

Sardeing (2006) a également investigué dans ce contexte. Ses travaux confirment l'effet direct du taux de recouvrement des tensioactifs sur le coefficient de transfert côté liquide k_L en proposant une modélisation de ce coefficient basée sur deux valeurs distinctes du coefficient de transfert en absence et présence de tensioactifs [34].

Hébrard et al. (2009) révèle un lien direct entre coefficient de transfert côté liquide k_L et coefficient de diffusion de l'oxygène en présence de tensioactifs. Les valeurs mesurées des coefficients de diffusion de l'oxygène en présence de tensioactifs diminuent pour atteindre la valeur de $0,55 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ lorsque le tensioactif est pur [35].

Jamnongwong (2010) a vérifié que les valeurs mesurées des coefficients de diffusion de l'oxygène en présence des composés tensioactifs diminuent de 65% avec l'augmentation de la concentration en TA de 0 à $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour la concentration micellaire critique, le coefficient de diffusion de l'oxygène est à peu près égal à 0,4 fois la valeur de l'eau pure. Jamnongwong a expliqué la diminution « très soudaine » du coefficient de diffusion de l'oxygène par « une colonisation » très rapide de l'interface par les tensioactifs lorsque la concentration augmente [36].

Jimenez (2013) a étudié les comportements hydrodynamiques et de transfert de matière de trois tensioactifs, du liquide vaisselle (PAIC Citron), du monoglycéride d'heptanoate et du monoglycéride de caprylate. Elle a conclu que suivant les tensioactifs étudiés, l'effet sur l'hydrodynamique diffère. Cependant, pour des concentrations supérieures à la CMC, les vitesses restent sensiblement constantes pour les trois surfactants. La tension superficielle du liquide n'est donc pas être une information suffisante pour caractériser l'interaction entre tensioactifs et l'interface de la bulle. Bien que les vitesses soient nettement plus faibles en présence de tensioactifs, celles-ci ne suffisent pas à expliquer la diminution drastique des quantités transférées des bulles. Jimenez a proposé le scénario suivant pour expliquer ce phénomène : en présence de tensioactifs, les conditions de glissement à l'interface sont modifiées de sorte à diminuer la vitesse de la bulle. Pour des concentrations en tensioactifs élevées, la bulle est complètement contaminée, sa vitesse reste sensiblement la même quelle que soit la concentration en tensioactifs. Toutefois, plus cette concentration est élevée, plus l'encombrement à l'interface de la bulle est supposé important. La mobilité des molécules d'oxygène est amoindrie par cet encombrement, diminuant ainsi la capacité de la bulle à transférer. Une fois cette barrière de tensio-actifs franchie, les molécules d'oxygène se déplacent dans une phase principalement constituée de molécules d'eau avec donc un coefficient de diffusion inchangé.

Pour conclure, nous pouvons constater que la présence des composés tensioactifs dans les phases liquides, même en très faible quantité, a un effet significatif sur les coefficients de

transfert de matière. Il induit donc des modifications importantes des performances de transfert de matière dans les générateurs de bulles utilisés dans les bassins d'aérations.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] Carson R., *Silent Spring* (1962)
- [2] Boeglin JC., *Propriétés des eaux naturelles* (2001)
- [3] Neto ELB., Thèse de doctorat « Extraction liquide-liquide à deux phases aqueuses : systèmes phénol tensio-actifs polyéthoxylés », INP Toulouse (1999)
- [4] Dong K., Zhang S., Wang D., Yao X., *J. Physical Chemistry A*. 110 (2006) 9775-9782.
- [5] Larpent, C., & Meignan, G., *Chemistry in water-Part VI Catalytic isomerization and stereochemistry of reduction of acetylenics mediated by water-soluble phosphines. Tetrahedron letters*, 34 (27) (1993) 4331-4334.
- [6] R. B. Laughlin, *Quantized Hall conductivity in two dimensions*, *Phys. Rev.* 23 (1981) 5632
- [7] E.Strauss, D.Golodnitsky, E.Peled, *Study of phase changes during 500 full cycles of Li/composite polymer electrolyte/FeS₂ battery*, *Electrochimica Acta*, 3 (2000) 1519-1525
- [8] T.Abra, R.Chfaira, *Etude de la solubilisation micellaire ionique d'un polluant organique, cas du phénol*, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2) (2015) 491-498
- [9] Zana R., *Tetrabutylammonium Alkyl Carboxylate Surfactants in Aqueous Solution: Self-Association Behavior, Solution Nanostructure, and Comparison with Tetrabutylammonium Alkyl Sulfate Surfactants*, *Langmuir* 21(25) (2006) 11628-36,
- [10] Davies J. T., Rideal E. K., *J. Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York. 134 (1961) 1611-1612
- [11] Ahmia A.C., Iduouhar M., Wongwailikit K., Dietrich N., Hébrard G., *Impact of Cellulose and Surfactants on Mass Transfer of Bubble Columns*, *Chem. Eng. Tech.* 42 (11) (2019) 2465-2475
- [12] M. Iduouhar, « Dosage des tensioactifs anioniques en milieu très dilué et marin ». Thèse de Magister de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Alger (1992).

[13] A.C. Ahmia, M. Idouhar, O. Arous, K. Sini, A. Ferradj, A. Tazerouti, Monitoring of Anionic Surfactants in a Wastewater Treatment Plant of Algiers Western Region by a Simplified Spectrophotometric Method, *J Surfact Deterg.* 19 (2016) 1305-1314

[14] M. Idouhar, A. Tazerouti, Spectrophotometric Determination of Cationic Surfactants Using Patent Blue V: Application to the Wastewater Industry in Algiers, *J Surfact Deterg.* 11 (2008) 263-267

[15] Buxton G.U., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O⁻) in aqueous solution. *Journal of physical chemistry.*, 17(1988) 513-759.

[16] Rivas F.J., Beltran F.J., Frades J., Buxeda P. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent, *Journal of Water Research.*, 35 (2001) 387-396.

[17] Goi A., Trapido M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere.*, 46 (2002) 913-922.

[18] Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Journal of Water Research.*, 35 (2001) 1338-1343.

[19] DE Heredia J.B., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent, *Journal of Chemosphere.*, 45 (2001) 85-90

[20] Hoigné J., Bader H. Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach, *Journal of Progress in Water Technology.*, 10 (1978) 657-671.

[21] Hoigné J., Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds, *Journal of Water Research.*, 17 (1983) 173-183.

[22] Wan B.H, Wong K.M, Mok C.Y, Comparative study on the quantum yield of direct photolysis of organophosphorus pesticides in aqueous solution, *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 42 (1994) 2625-2630.

[23] Kochany J, Maguire R.J, Sunlight photodegradation of metolachlor in water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 42 (1994) 406-412.

[24] Dhouib, Abdelhafidh, Hdiji, Nadia, Hassaïri, Ilem, et al. Large scale application of membrane bioreactor technology for the treatment and reuse of an anionic surfactant wastewater. *Process Biochemistry*, 40 (8) (2005) 2715-2720.

[25] Le Phuong Thu, thèse doctorat « Oxydation en voie humide des effluents des distilleries d'alcool à partir de canne à sucre en présence de catalyseurs Ru et Pt supportés sur TiO₂ et ZrO₂ », université Claude Bernard - Lyon 1 (2013)

[26] Diard P., Thèse de Doctorat « Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de la station d'épuration – mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant », INSA de Lyon (1996).

[27] Drissa Samak, Thèse de Doctorat "Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile", Bamako, Mali (2008)

[28] Kir O., Lechelah Ahmed F., Mémoire de Master "Caractérisation des eaux usées urbaines de la ville d'El oued et élimination de leur pollution à l'aide de matériaux à base d'argile", Université de Kasdi Merbah, Ouargla (2013)

[29] Z. Meçabih, S. Kacimi et B. Bouchikhi, "Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe(III), A(III) et Cu(II)", Rev. Sci. Eau 19 (2005) 23-31

[30] Brogdon J., Mcentyre Cl., Whitehead L.. Enhancing the Energy Efficiency of Wastewater Aeration. In : WEFTEC, Water Environment Federation, (2008) 444-451.

[31] Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 104 – 2013 ISSN: 1775-335X ; ISBN: 978-2-910239-78-7, Ed. SFGP, Paris

[32] Even S., Lindley Nd., Loubière P et al., Dynamic response of catabolic pathways to autoacidification in *Lactococcus lactis*: transcript profiling and stability in relation to metabolic and energetic constraints. *Molecular microbiology*, 45 (4) (2002) 1143-1152.

[33] P. Painmanakul, K. Loubière, G. Hébrard, M. Mietton-Peuchot, and M. Roustan, "Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients," *Chem. Eng. Sci.*, 60 (22) (2005)6480–6491

[34] R. Sardeing, P. Painmanakul, and G. Hébrard, "Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients in gas–liquid systems: A first step to modeling," *Chem. Eng. Sci.*, 61(19) (2006)6249–6260

[35] G. Hebrard, J. Zeng, and K. Loubiere, "Effect of surfactants on liquid side mass transfer coefficients: A new insight," *Chem. Eng. J.*, 148 (1) (2009)132–138

[36] M. Jamnongwong, K. Loubiere, N. Dietrich, and G. Hébrard, "Experimental study of oxygen diffusion coefficients in clean water containing salt, glucose or surfactant: Consequences on the liquid-side mass transfer coefficients," *Chem. Eng. J.*, vol. 165 (3) (2010) 758–768

LISTE DES FIGURES :

Figure 1.1. Représentation schématique d'une molécule de tensioactif

Figure 1.2. Pouvoir mouillant des tensioactifs

Figure 1.3. Pouvoir moussant des tensioactifs

Figure 1.4. Pouvoir dispersant des tensioactifs

Figure 1.5. Pouvoir émulsifiant des tensioactifs

Figure 1.6. Différentes structures des agrégats

Figure 1.7. Procédés de coagulation et de floculation

Figure 1.8. Procédé de fractionnement de mousse

Figure 1.9. L'extraction par coacervat

Figure 1.10. Élimination des tensioactifs par adsorption

Figure 1.11. Principe de fonctionnement d'une station d'épuration d'eaux usées

Figure 1.12. Aérateur associant des diffuseurs fines bulles à membranes microperforées et un agitateur lent à grandes pales

Figure 1.13. Evolution de la concentration en oxygène dans la phase liquide au cours du temps.

Chapitre II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre est consacré à la description expérimentale réalisée. Il comprend trois parties distinctes. La première concerne l'étude de l'impact des composés tensioactifs sur le transfert de matière gaz/liquide en milieu pollué. La seconde est consacrée à l'optimisation et l'utilisation de la technique de dosage des composés tensioactifs en milieu aqueux. La dernière partie fera l'objet de l'utilisation d'une technique de filtration pour l'élimination des composés tensioactifs.

II.1. ÉTUDE DE L'IMPACT DES COMPOSÉS TENSIOACTIFS SUR LE TRANSFERT DE MATIÈRE GAZ/LIQUIDE EN MILIEUX POLLUÉS

II.1.1. Préparation des phases liquides :

Pour comprendre l'effet des tensioactifs sur le coefficient de transfert de masse, plusieurs phases liquides ont été préparées et caractérisées. Pour se faire, deux types de composés ont été combinés avec de l'eau distillée: (i) une cellulose microcristalline (MCC); (ii) un tensioactif anionique représenté par le Dodécylsulfate sodium (SDS), appelé aussi Laurylsulfate de sodium (SLS). Ils ont été sélectionnés car sont généralement trouvés dans les bassins biologiques des stations de traitement des eaux usées. Le SDS utilisé (numéro CAS 151-21-3) et la MCC (numéro CAS: 9004-34-6) sont fournis par Sigma Aldrich.

Trois solutions de SDS, quatre solutions de MCC et quatre solutions de combinaison SDS/MCC ont été testées. Le tableau 2.1 présente la composition des solutions utilisées.

Tableau 2.1. Composition des solutions utilisées

Solution	SDS (g/L)	MCC (g/L)
SDS 1	1	0
SDS 2	2	0
SDS 2.59	2.59	0
MCC 0.5	0	0.5
MCC 1	0	1
MCC 2	0	2
MCC 5	0	5
SDS/MCC 0.5	1	0.5
SDS/MCC 1	1	1
SDS/MCC 2	1	2
SDS/MCC 5	1	5

Etant donné que les phases liquides étudiées sont des solutions aqueuses diluées, on peut supposer que leur densité est égale à celle de l'eau du robinet (997 kg/m^3). La viscosité des solutions de SDS peut également être supposée être égale à celle de l'eau du robinet (10^{-5} Pas) [1].

La caractérisation des phases liquides consistera à déterminer les tensions superficielles statiques, la concentration micellaire critique (CMC) et les paramètres d'adsorption pour les solutions de SDS. Elle consistera également à déterminer la rhéologie des solutions MCC et la concentration en oxygène dissous à la saturation (C^*) pour l'inégalité des solutions.

Un grand soin a été pris pour la procédure de nettoyage et de rinçage des récipients pour éviter la contamination du tensioactif.

L'air comprimé et l'azote des lignes de laboratoire sont les phases gazeuses utilisées dans nos travaux.

II.1.2. Caractérisation des phases liquides :

II.1.2.a. Mesure de la tension superficielle (σ) :

Les méthodes de mesure de la tension superficielle peuvent être assemblées en deux groupes : les méthodes statiques effectuées avec une surface à l'équilibre et les méthodes dynamiques effectuées sur des systèmes hors équilibre.

La méthode statique de Du Noüy par arrachement d'un anneau est utilisée pour la mesure de la tension superficielle. L'appareillage utilisé est un tensiomètre de type « KRÜSS K6 Force Tensiometer » présenté dans la figure 2.1. Ce tensiomètre à anneau est un instrument manuel fiable pour des mesures rapides et faciles. Le cœur de l'instrument est un fil de torsion qui est relié à un anneau de mesure. La méthode consiste à immerger l'anneau dans l'échantillon et lentement le retirer en abaissant le liquide. Pendant que l'anneau est retiré, la tension superficielle fait tordre le fil et sa déflexion est indiquée sur une échelle calibrée pour la tension superficielle en mN/m.

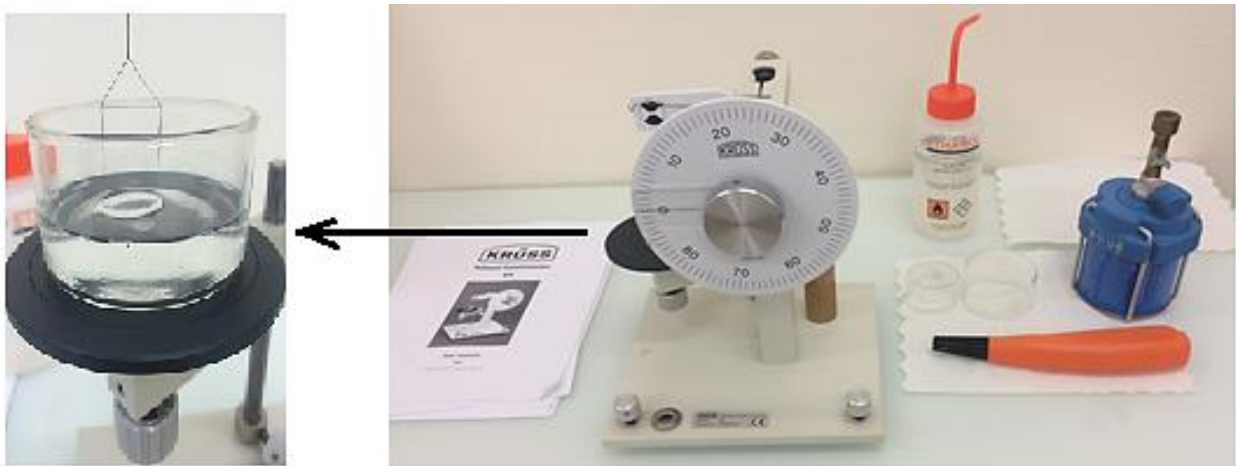


Figure 2.1. Mesure de la tension superficielle par la méthode statique de Du Noüy

La méthode statique de la goutte pendante a également été utilisée pour la mesure de la tension superficielle. Le matériel utilisé est un « KRÜSS DSA25 Drop Shape Analyzer » montré sur la figure 2.2. Cet analyseur de forme de goutte est un instrument fiable et facile à utiliser pour la mesure de la tension superficielle, des simples tests de mouillage (mesure des angles de contact) et des mesures précises de l'énergie libre en surface (SFE). L'instrument robuste offre aussi des options flexibles pour analyser le mouillage et l'adhérence sur les surfaces solides.

Ce dispositif expérimental est construit autour d'une goutte liquide formée à l'extrémité d'une seringue. Cette goutte doit être éclairée de la manière la plus homogène possible par une source de lumière blanche, afin de former une image très contrastée sur la webcam microscope. Un ordinateur équipé d'un logiciel d'acquisition et de traitement d'image complète le matériel nécessaire afin de réaliser cette mesure. Une fois l'image d'une goutte enregistrée, la méthode reposant sur l'analyse de la forme de la goutte va permettre de déduire la valeur de la tension superficielle.

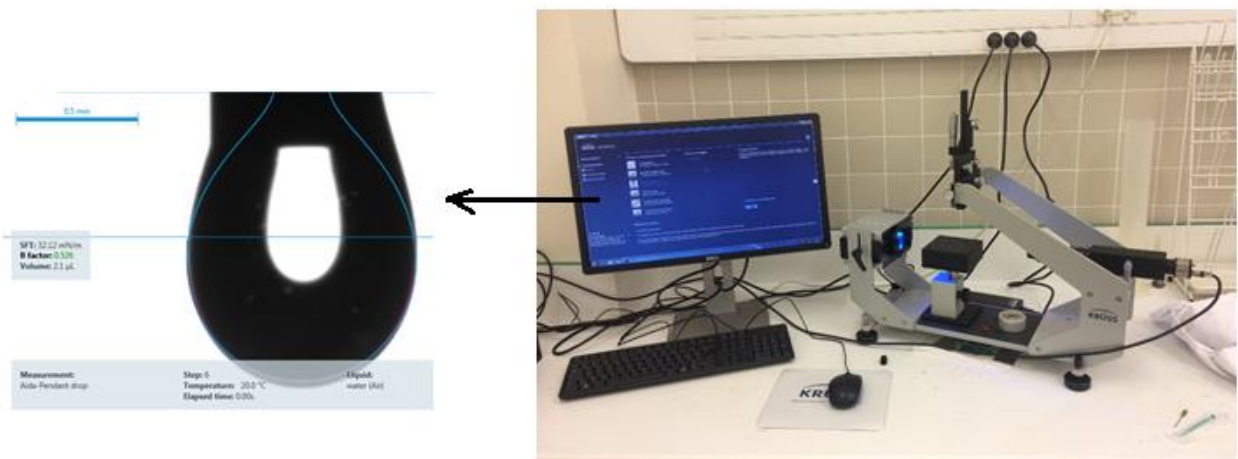


Figure 2.2. Mesure de la tension superficielle par la méthode statique de la goutte pendante

II.1.2.b. Détermination de la Concentration micellaire critique (CMC) :

Pour déterminer la CMC, il faut tracer la courbe d'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en TA dans la solution, comme le montre la figure 2.3.

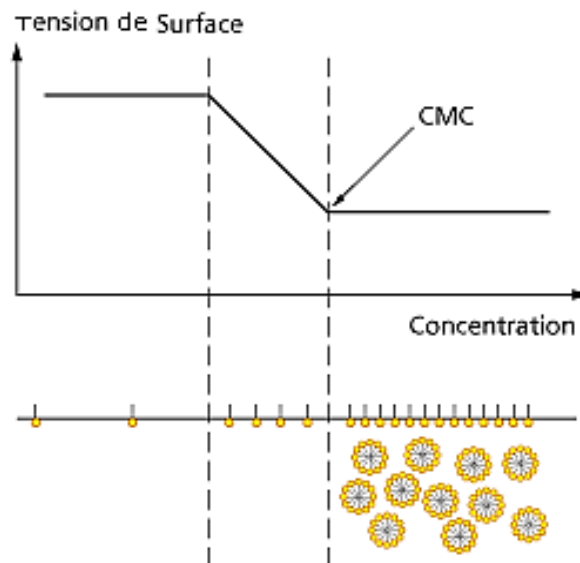


Figure 2.3. Courbe d'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en TA

La CMC est déterminée par une rupture de pente sur la courbe représentant la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactif.

II.1.2.c. Détermination des paramètres caractéristiques d'adsorption :

- **La concentration de la surface à saturation (Γ_∞)** : elle correspond à la pente de la courbe représentant la tension superficielle en fonction du Log de la concentration en TA (figure 2.4).

- **La constante d'adsorption à l'équilibre (K)** : elle correspond à l'intersection de la pente de la courbe représentant la tension superficielle en fonction du Log de la concentration en TA, avec l'asymptote horizontale $\sigma = \sigma_0$ quand [TA] tend vers zéro (figure 2.4).

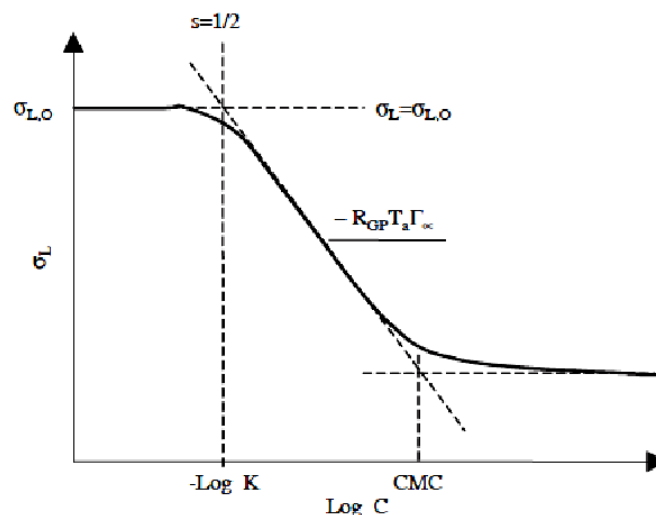


Figure 2.4. Détermination des paramètres caractéristiques d'adsorption

II.1.2.d. Rhéologie des phases liquides :

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée. Le rhéomètre utilisé dans ce travail est un **HAAK Mars III-Thermo Scientific** basé sur l'utilisation de deux cylindres rotatifs concentriques. L'appareillage utilisé est présenté sur la figure 2.5. Dans ce rhéomètre, les phases liquides étudiées sont cisainées entre deux surfaces solides développées par des cylindres, l'une au repos et l'autre mobile.

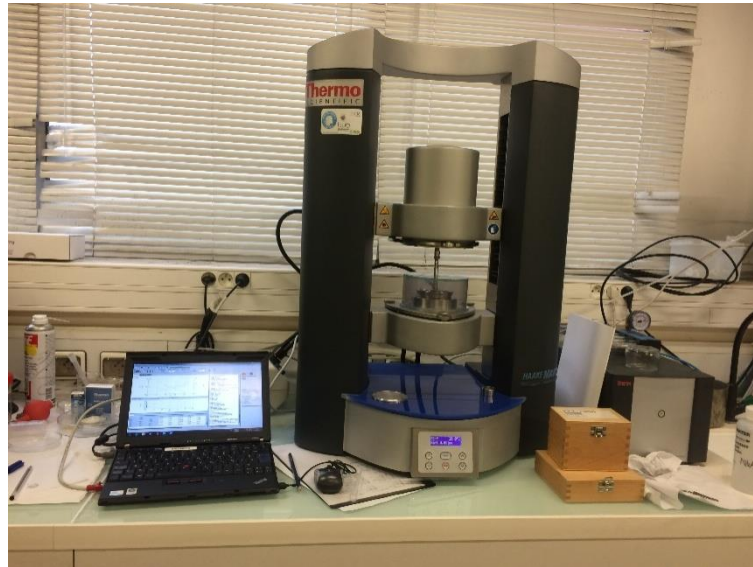


Figure 2.5. Rhéomètre HAAK Mars III-Thermo Scientific

II.1.3. Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation de l'hydrodynamique des bulles générées par un orifice flexible est présenté sur la figure 2.6.

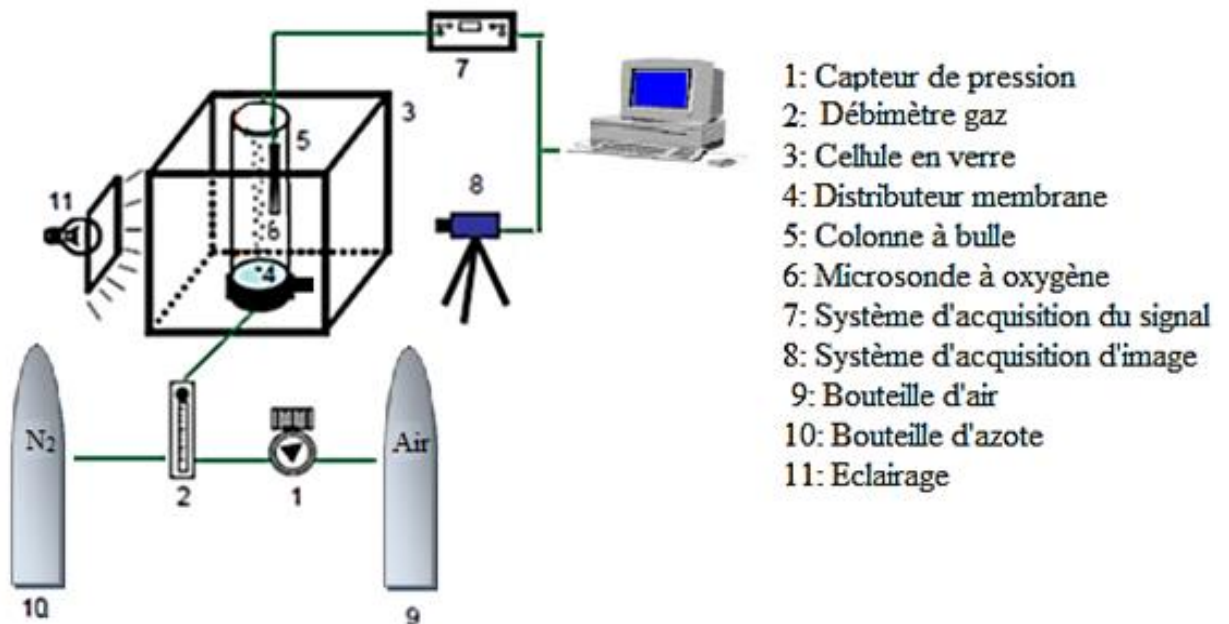


Figure 2.6. Dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation de l'hydrodynamique des bulles générées par un orifice flexible

Une petite colonne transparente de 35 cm de hauteur et 5 cm de diamètre (5) est immergée dans une cellule d'eau (3) pour l'élimination de la distorsion optique. Dans ce système, un train de bulles est généré en continu dans un volume défini de liquide et le débit de gaz est injecté par un distributeur de type membrane flexible (4) via un seul orifice. Un débitmètre (2) est utilisé pour mesurer le débit de gaz passant par l'orifice alimentant le train de bulles. Un débit d'azote (2) est utilisé pour éliminer l'oxygène dans la phase liquide et à la surface de la colonne à bulles. La pression d'air et d'azote est fixée à 1 bar à l'aide d'un capteur de pression (1). Une acquisition d'images (8) suivie ultérieurement d'un traitement d'image est utilisée pour atteindre les tailles de bulles et vitesses d'ascension nécessaires au calcul de l'aire interfaciale d'échange. Une source de lumière (11) est introduite dans le dispositif pour permettre une bonne acquisition d'images. Une microsonde à oxygène de type UNISENSE (6) reliée à un multimètre (7) est placée pour mesurer la concentration en oxygène dans les phases liquides et permettre le calcul du coefficient volumétrique K_{La} .

II.1.4. Présentation de la membrane flexible utilisée :

La membrane utilisée pour générer les bulles est faite à partir d'un morceau de chambre à air de camion. Elle est perforée par une aiguille de 0,8 mm de diamètre, verticalement et dans le sens intérieur – extérieur (sens du gaz). Sa forme est circulaire avec un diamètre de 6 cm adaptable sur le support de la cellule de mesure (figure 2.7).



Figure 2.7. Schéma de la fixation de la membrane

La membrane est fixée par un clamp circulaire de 6 cm de diamètre composé de deux mâchoires. Le serrage des mâchoires est réalisé grâce à un tournevis dynamométrique.

II.1.5. Méthode de visualisation et de traitement d'images :

Les méthodes de visualisation et de traitement d'images utilisées permettent d'accéder aux grandeurs caractéristiques qui sont utilisées dans le calcul de l'aire interfaciale.

Durant leur formation, les bulles sont photographiées avec une caméra rapide de type **Pylon Viewer 64 bit [acA1920-155um]** pouvant filmer jusqu'à 390 images par seconde. L'éclairage est réalisé par une lumière d'écran plat de **LED 24V/28W**. L'introduction, dans le réacteur, d'une plaque en contreplaqué blanc améliore le contraste des images (figure 2.8).

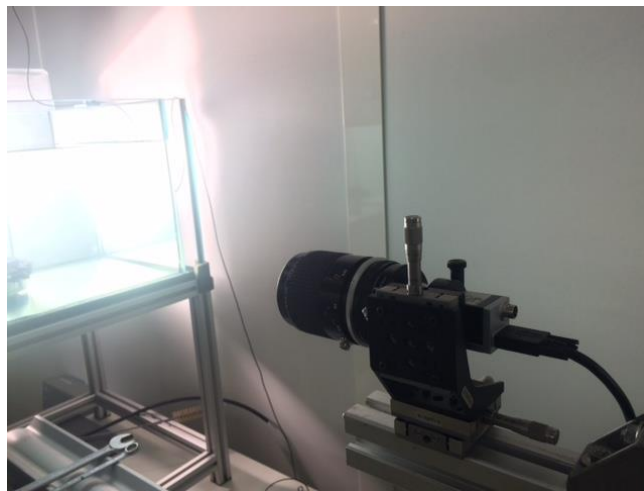


Figure 2.8. Méthodes de visualisation du train de bulles

Les images sont traitées en utilisant le logiciel de traitement d'images **ImageJ**. L'analyse des images obtenues conduit aux diamètres équivalents des bulles, aux coordonnées du centre de gravité des bulles au cours de leur formation et aux fréquences de formation.

II.1.6. Mesure du diamètre des bulles (D_B) :

Le traitement d'image réalisé par le logiciel ImageJ implanté sur la station de traitement est basé sur un seuillage des niveaux de gris (binarisation de l'image) et sur l'application d'opérateurs arithmétiques et géométriques. La figure 2.9 présente une séquence typique de traitement à partir d'une image en niveau de gris.

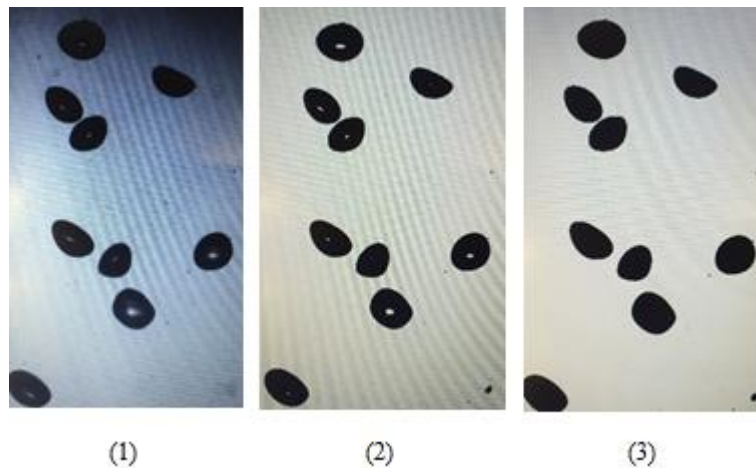


Figure 2.9. Séquence typique de traitement d'image sous ImageJ ; (1) Image en niveau de gris, (2) Binarisation de l'image, (3) Remplissage des trous

Généralement, deux formes des bulles sont générées suivant le débit de gaz : des sphères ou des ellipsoïdes. Chaque forme a sa propre formule de détermination du diamètre de bulle (figure 2.10).

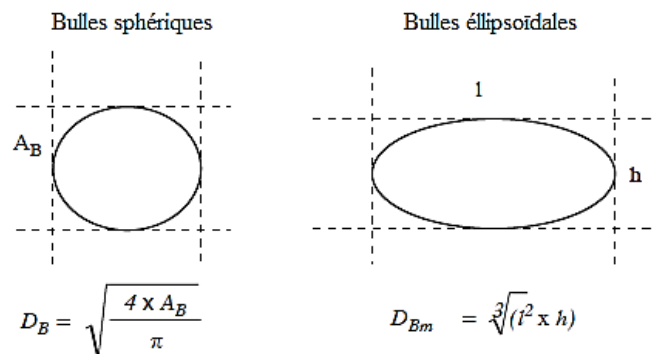


Figure 2.10. Formes et formules de calcul du diamètre des bulles

A_B représente l'aire de du cercle.

Pour chaque condition opératoire, 40 bulles ont été mesurées afin de calculer le diamètre moyen. Dans le cas du distributeur membrane souple perforé d'un seul trou, ce nombre de bulles est suffisant pour être représentatif de la population de bulles étudiée [1].

II.1.7. Mesure de la fréquence de formation de bulles (f_B) :

La fréquence de formation de bulles est le nombre de bulles formées à l'orifice du distributeur par unité de temps. Dans le cas d'un seul orifice, elle peut être calculée par :

$$f_B = \frac{q}{V_B} \quad (9)$$

V_B est le volume moyen de la bulle et q le débit moyen de gaz sortant de l'orifice.

$$V_B = \frac{\pi \cdot d_{BE}^3}{6} \quad (10)$$

II.1.8. Mesure de la vitesse moyenne ascensionnelle de bulle (U_B) :

La distance ΔD parcourue par une bulle entre deux images est mesurée directement en considérant les deux images. Dans la première image, les coordonnées de la bulle sont x_1 et y_1 . Dans l'image qui la suit, les coordonnées de la bulle sont x_2 et y_2 (figure 2.11). ΔD est calculé en appliquant le théorème géométrique de Pythagore $\Delta D^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2$

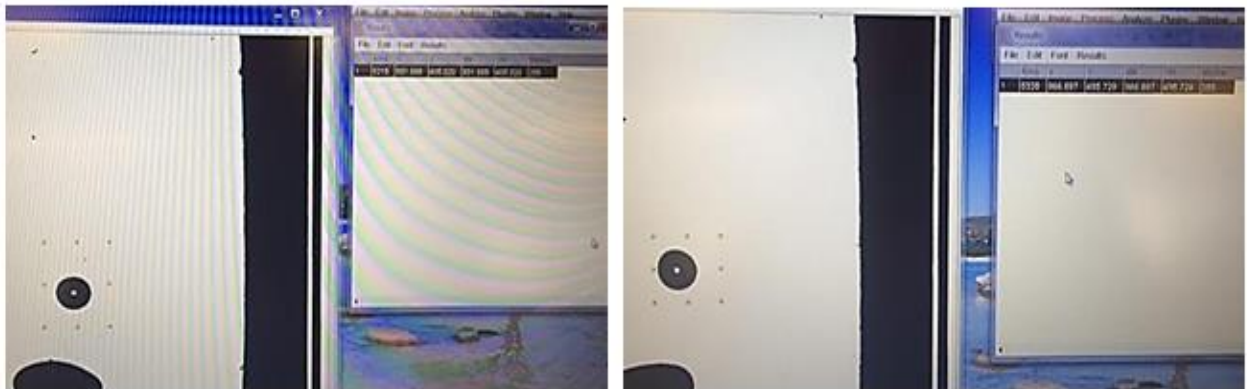


Figure 2.11. Coordonnées d'une bulle dans deux images successives

La vitesse moyenne ascensionnelle de bulle est donnée par la relation :

$$U_B = \frac{\Delta D}{T_{images}} \quad (11)$$

Le temps entre deux images est fixé par la vitesse d'acquisition (la cadence) : $T_{images} = 1/100s = 10 \text{ ms}$ et qui veut tout simplement dire que la caméra effectue une prise d'image chaque 10 milliseconde, autrement dit, 100 images par seconde.

II.1.9. Détermination de l'aire interfaciale (a) :

L'aire interfaciale (a) est comme déjà défini, un paramètre clé caractéristique de la performance du contacteur à bulles. Sa valeur traduit la surface d'échange totale des bulles par unité de volume de réacteur. Elle s'exprime par la relation :

$$a = N_B \times \frac{S_B}{V_{total}} \quad (12)$$

Où N_B représente le nombre de bulles et S_B la surface d'échange d'une bulle

Le temps que les bulles passent dans la phase liquide est proportionnel à la hauteur d'eau (H_L) et à la vitesse ascensionnelle (U_B). En conséquence, le nombre de bulles (N_B) est calculé à partir de la fréquence de formation associée ainsi qu'à la durée passée par la bulle dans la phase liquide :

$$N_B = f_B \times \frac{H_L}{U_B} \quad (13)$$

Selon les formes de bulle générées, sphérique ou ellipsoïdale, la surface d'échange d'une bulle S_B est calculée par :

$$S_B = \pi \cdot d_B^2 \quad (14) \quad \text{Pour une sphère}$$

$$S_B = 2 \cdot \pi \cdot \left[\frac{l^2}{4} + \left(\frac{l^2}{4} \times \frac{1}{2 \cdot \bar{E}} \cdot \ln \left(\frac{1 + \bar{E}}{1 - \bar{E}} \right) \right) \right] \quad (15) \quad \text{Pour une ellipse}$$

Où E est le rapport de la hauteur (h) sur la largeur (l) des bulles générées : $E=h/l$

Le volume total correspond au volume du liquide plus le volume des bulles. Il est calculé comme suit : $V_{total} = A H_L + N_B V_B$

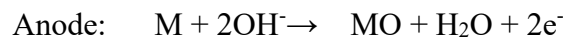
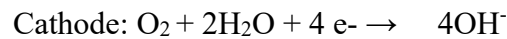
Ou A est la surface de la section circulaire de la colonne à bulle ($A = \pi \times r^2$) et V_B représente le Volume de la bulle.

II.1.10. Détermination du coefficient volumétrique de transfert de masse ($k_L a$) :

La méthode utilisée dans notre travail pour la détermination du coefficient volumétrique de transfert de masse est la méthode classique définie auparavant. Elle est basée sur le bilan matière établi sur la molécule d'oxygène en régime transitoire sur la phase liquide. Après

désoxygénation du liquide à l'azote, le k_La est obtenu par suivi de la remontée de la concentration en oxygène de la phase liquide lorsque l'interface est soumise à un écoulement d'air. Le suivi de l'évolution de la concentration au cours du temps est réalisé à l'aide d'une sonde à oxygène. Les détails de l'expérimentation sont présentés ci-dessous.

- **Sonde à oxygène** : Le principe de la sonde est celui de l'électrode de Clark. L'électrode se compose d'une cathode en or et d'une anode, plongeant dans un électrolyte. En établissant une différence de potentiel (ddp) entre les deux électrodes, l'oxygène présent dans l'électrolyte est réduit. Ce système est séparé du milieu à étudier par une membrane de polymère permettant la diffusion sélective de l'oxygène vers son intérieur. Les réactions d'oxydoréduction ayant lieu sont :



Ces réactions d'oxydoréductions créent une tension entre les deux électrodes. Le courant est proportionnel à la vitesse de diffusion des molécules d'oxygène à travers la membrane, donc à la pression partielle en dioxygène dans le milieu et il est converti en signal par le multimètre.

La sonde à oxygène répond linéairement dans la gamme 0% à 100% d'oxygène dissous et ce signal peut être converti linéairement en pression partielle. Pour convertir le signal S (traduisant une pression partielle) en concentration en oxygène équivalente, il faut donc brancher le multimètre.

La figure 2.12 présente la microsonde à oxygène de marque « **UNISENSE** » utilisée dans ce travail. Elle est couplée avec un multimètre du même constructeur. Le temps de réponse de la sonde à oxygène utilisée est inférieur à 50 ms, il permet de mesurer au cours du temps la concentration en oxygène dissous sans erreur importante.



Figure 2.12. Sonde à oxygène et multimètre utilisés pour la détermination du coefficient volumique de transfert k_La

- **Protocole opératoire :** La méthode consiste en premier lieu à oxygéner de façon complète le milieu grâce à une alimentation d'air dans la cuve. La concentration en oxygène dissous tend alors vers une valeur de saturation C^* . A l'aide d'une vanne à trois voix placée en amont, le débit d'air est remplacé par un débit d'azote. Le bullage d'azote ainsi créé permet d'atteindre une valeur nulle de la concentration en oxygène dissous dans la phase liquide. Lorsque le signal de la sonde à oxygène (S) atteint une valeur minimale et stationnaire, l'injection d'azote est arrêtée. L'injection en surface d'un débit d'air constant est introduite alors directement dans le ciel gazeux. Le schéma du montage expérimental utilisé est présenté sur la Figure 2.13.

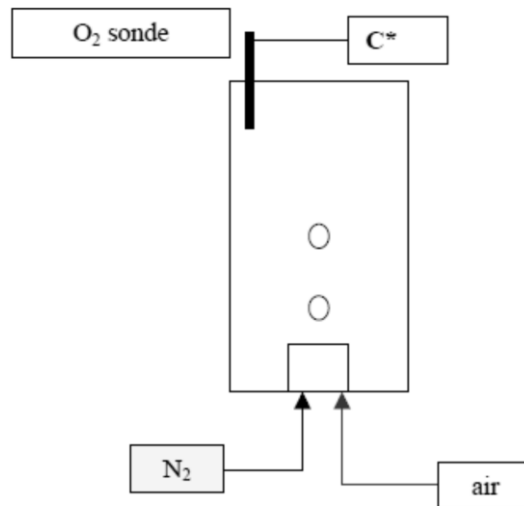


Figure 2.13. Schéma du montage expérimental utilisé pour la détermination du coefficient volumique de transfert k_{La}

Après l'injection d'un débit d'air constant, le signal (S) remonte progressivement pour atteindre finalement une valeur constante correspondant à la valeur initiale de concentration en oxygène à saturation. L'acquisition des données est alors arrêté, le signal est sauvegardé et exploité afin de déterminer la valeur du coefficient volumique de transfert d'oxygène k_{La} .

- **Exploitation des données :** La figure 2.14 reporte l'évolution observée de la concentration en oxygène de la phase liquide au cours du temps en respectant le protocole opératoire défini précédemment. La partie de la courbe correspondant à la remontée en oxygène est utilisée pour calculer le coefficient volumétrique de transfert de masse k_{La} .

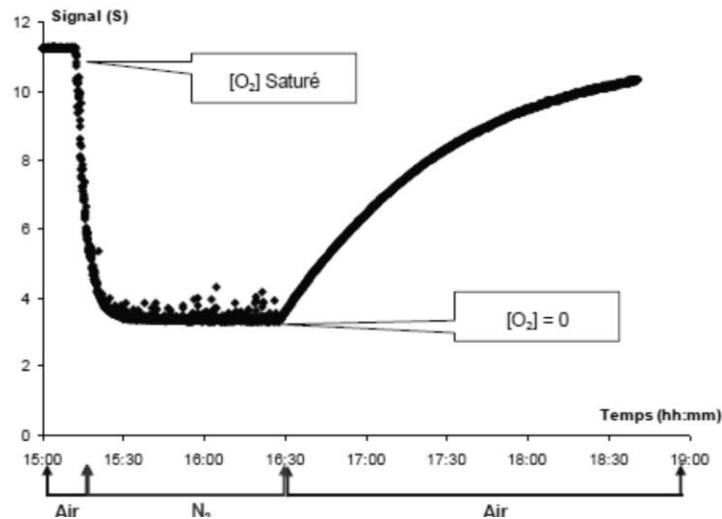


Figure 2.14. Evolution observée de la concentration en oxygène dans la phase liquide au cours du temps

Pour un réacteur fermé contenant un certain volume de liquide, avec un débit de gaz constant et sans présence de réaction chimique, le bilan matière peut s'écrire :

$$k_L \cdot a \cdot (C_L^* - C_L) = \frac{dC}{dt} \quad (16)$$

Pour une condition opératoire de débit de gaz donnée, la détermination du kLa est obtenue en calculant la pente de la droite d'équation :

$$\ln(C^* - C) = -k_L a \cdot t \quad (17)$$

Pour se faire, il faut convertir le signal S mesuré par la sonde en concentration d'oxygène équivalente, et donc effectuer une conversion linéaire. La concentration en oxygène dans le liquide à l'instant t est donc déterminé par la droite d'étalonnage $C = A S + B$. Ou S représente le signal à l'instant t .

En 2010, pour convertir le signal S en concentration d'oxygène équivalente, Jamnongwong a effectué une conversion linéaire en multiplier par la solubilité (α) de l'oxygène, la concentration en oxygène dans le liquide à l'instant t est donc déterminé par :

$$C = \alpha \cdot \frac{S - S_0}{S^* - S_0} \quad (18)$$

Puisque α est une constante pour une solution donnée à une température opératoire, le calcul de kLa devient possible sans connaître les valeurs quantitatives des concentrations en oxygène. Le kLa est égal à la pente de la droite :

$$\ln \frac{S^* - S}{S^* - S_0} = -k_L a \cdot t \quad (19)$$

Il est déterminé à partir des seules variations du signal (S) donné par la sonde au cours du temps.

II.1.11. Détermination des coefficients de transfert côté liquide (k_L) :

Le calcul du coefficient de transfert côté liquide (k_L) est obtenu tout simplement en divisant le coefficient de transfert volumique d'oxygène ($k_L a$) par l'aire interfaciale d'échange (a).

$$k_L = \frac{k_L \cdot a}{a} \quad (20)$$

II.2. ÉTUDE DE LA MÉTHODE DE DOSAGE DES COMPOSÉS TENSIOACTIFS ANIONIQUES (TAA) ET CATIONIQUE (TAC) PAR spectrophotométrie UV-VISIBLE :

II.2.1. Principe du dosage des TAA par UV-Visible :

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur le principe d'extraction des TAA sous forme de paires d'ions dans un solvant organique approprié en utilisant un colorant organique cationique [2]. La concentration en TAA est déduite par la mesure de l'absorbance de la phase organique à la longueur d'onde maximale d'absorption du colorant. Parmi les colorants testés, le Bleu de Méthylène, considéré comme le premier et le plus utilisé des colorants organiques[3], n'offre pas l'avantage d'une analyse rapide du fait du temps nécessaire à la procédure d'extraction de la paire d'ions et de l'étape de lavage de la phase organique après extraction.

La tendance actuelle est dans l'utilisation de colorants qui donnent des paires d'ions stables extraites en une seule étape. Parmi ces colorants, le Violet d'Ethyle offre de larges

possibilités d'extraction des TAA avec différents solvants tels que le benzène et le toluène. Le colorant a été utilisé dans le dosage de teneurs en TAA dans les eaux marines [4]. En parallèle, l'introduction du Violet de Méthyle (VM) (appelé aussi Crystal Violet) offre la possibilité d'extraction des TAA en milieu aqueux dilué [5]. La figure 2.15 représente le principe de la méthode de dosage :

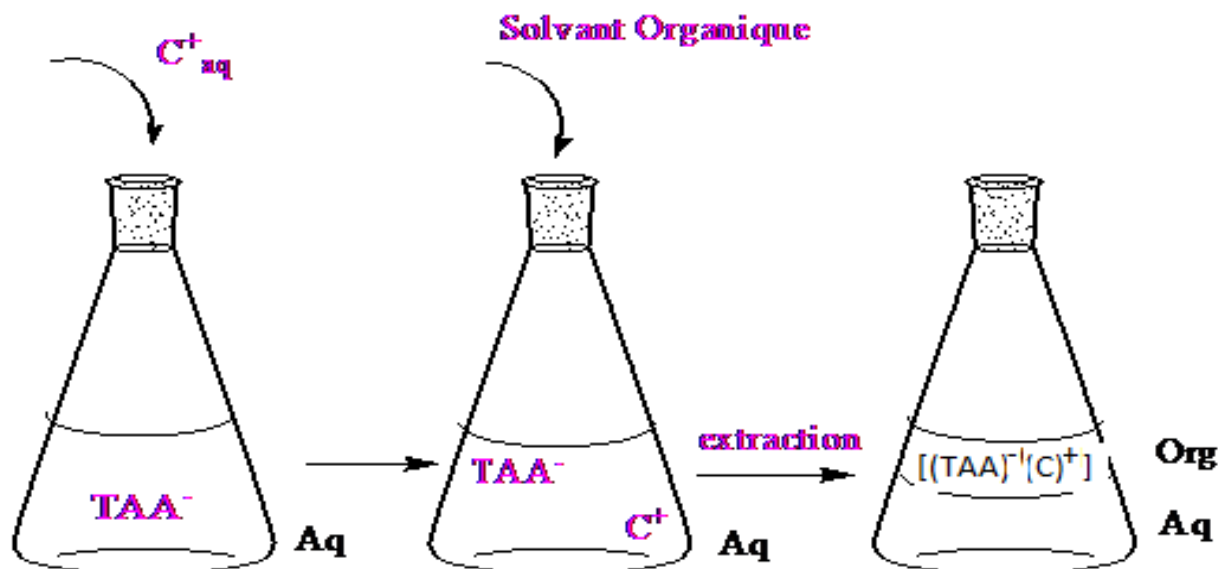


Figure 2.15. Principe d'extraction des composés tensioactifs anioniques par Spectrophotométrie UV- Visible.

II.2.2. Matériel et réactifs utilisé pour le dosage des TAA par UV-Visible :

Pour notre étude, nous avons utilisé un **Spectrophotomètre UV- visible de type JASCO.V 530** avec des cellules en quartz de 1 cm de trajet optique. Un pH mètre de type **TACUSSEL** avec électrode au calomel a été utilisé pour l'ajustement des valeurs de pH. Pour l'agitation nous avons utilisé des agitateurs magnétiques de type **VELP SCIENTIFICA**.

Le TAA utilisé est le Dioctylsulfosuccinate de sodium ou **Manoxol-OT** de formule générale $C_{20}H_{27}O_7S, Na$ (pureté 98%, FLUKA Chemie, AG). Une solution mère de $2,24 \cdot 10^{-3}$ M a été préparée par dissolution de 1g de Manoxol OT dans un litre d'eau distillée.

Le colorant cationique utilisé est le **Violet de Méthyle ou Crystal Violet** de formule générale $C_{25} H_{30}N_3, Cl$ (FLUKA Chemie, AG). Une solution à 10^{-3} M en colorant a été préparée par dissolution de 0,203 g de Violet de Méthyle dans un litre d'eau distillée. Le

Violet de Méthyle choisi est de grande qualité analytique et est utilisé sans purification au préalable.

Le tampon utilisé est un **tampon ammoniacal** basique. $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$. Le pH est ajusté avec un mètre entre 8 et 8,2. Une solution a été préparée en dissolvant 26,75 g de NH_4Cl dans un litre d'eau distillée en ajoutant 3,6 mL de NH_3 .

Une solution de **sulfate de sodium** à 0,5 M est utilisée afin d'accélérer la séparation des phases aqueuse et organique après extraction. Elle a été préparée en dissolvant 35,54 g de Na_2SO_4 dans 500 mL d'eau distillée. Le solvant d'extraction choisi est le Toluène (FLUKA, Chemie, AG) utilisé sans purification.

II.2.3. Montage expérimental du dosage des TAA :

Le montage expérimental est représenté sur la figure 2.16. Sachant que la densité du toluène est inférieure à celle de l'eau, la phase organique se situera au-dessus de la phase aqueuse.

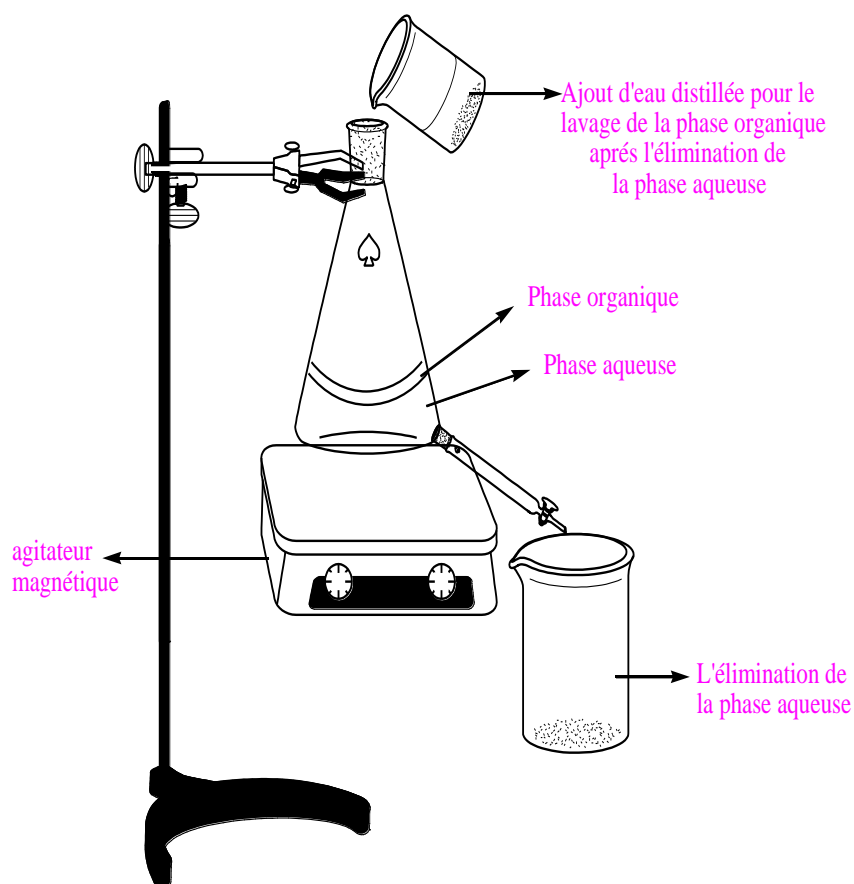


Figure 2.16. Schéma du montage expérimental

II.2.4. Procédure d'extraction et de dosage des TAA :

Un volume de 100 mL d'échantillon contenant le tensioactif anionique a été transféré dans l'erenmeyer de 250 mL modifié. 5 mL de solution de sulfate de sodium, 5 mL de solution de tampon ammoniacal, 2,5 mL de solution de Violet de Méthyle et 10 mL de Toluène ont été ajoutés. Le contenu de l'erenmyer est agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 15 minutes. Le mélange est laissé reposer jusqu'à séparation de deux phases. La phase organique est recueillie et lavée avec 15 mL d'eau distillée. L'extrait organique est recueilli dans un tube à essais et son absorbance est mesurée à la longueur d'onde maximale d'absorption du colorant (592 nm) par rapport au Toluène pris comme référence.

II.2.5. Lavage de la verrerie :

Dans ce type de manipulations, il est à noter que le lavage de la verrerie joue un rôle non négligeable et cela est due que nous travaillons en milieu dilué donc la moindre trace d'impuretés présente dans la verrerie un risque d'influer sur la valeur de l'absorbance. Le matériel est donc soigneusement rincé avec de l'acétone, ce dernier nous permet aussi de sécher la verrerie rapidement par son caractère volatile.

II.2.6. Dosage des composés tensioactifs cationiques (TAC) par UV-Visible :

Pour la détermination des tensioactifs cationiques, la méthode de dosage est basée sur l'introduction d'un colorant anionique, suivie par l'extraction d'une paire d'ions dans des conditions optimales [9].

Le TAC utilisé est le Le bromure de cétyltriméthylammonium également appelé **bromure de cétrimonium** (CTAB) de formule générale $C_{19}H_{42}BrN$ (pureté 98%, FLUKA Chemie, AG). Une solution mère de $2,74 \cdot 10^{-3}$ M a été préparée par dissolution de 1g de CTAB dans un litre d'eau distillée.

Le colorant cationique utilisé est le **Bleu patenté V** de formule générale $C_{27}H_{31}N_2NaO_7S_2$ (FLUKA Chemie, AG). Une solution à $1,7 \cdot 10^{-3}$ M en colorant a été préparée par dissolution de 1 g de Bleu patenté V dans un litre d'eau distillée.

Le tampon utilisé est un **tampon ammoniacal** basique. $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$. Le pH est ajusté avec un mètre entre 8 et 8,2. Une solution a été préparée en dissolvant 26,75 g de NH_4Cl dans un litre d'eau distillée en ajoutant 3,6 mL de NH_3 .

Une solution de **sulfate de sodium** à 0,5 M est utilisée afin d'accélérer la séparation des phases aqueuse et organique après extraction. Elle a été préparée en dissolvant 35,54 g de Na_2SO_4 dans 500 mL d'eau distillée. Le solvant d'extraction choisi est le chloroforme (FLUKA, Chemie, AG) utilisé sans purification.

La méthode a été optimisée et validée par Idouhar et al. [9]. Les conditions optimales sont les mêmes que ceux de la méthode de dosage des TAA.

Pour le dosage des TAC, nous avons utilisé un **Spectrophotomètre UV- visible de type JASCO.V 530** avec des cellules en quartz de 1 cm de trajet optique. Un pH mètre de type **TACUSSEL** avec électrode au calomel a été utilisé pour l'ajustement des valeurs de pH. Pour l'agitation nous avons utilisé des agitateurs magnétiques de type **VELP SCIENTIFICA**.

II.2.7. Procédure d'extraction et de dosage des TAC:

Un volume de 100 mL d'échantillon contenant le tensioactif cationique a été transféré dans l'erlenmeyer de 250 mL modifié, similaire à celui utilisé dans le dosage des TAA. 5 mL de solution de sulfate de sodium, 5 mL de solution de tampon ammoniacal, 2,5 mL de solution de Bleu patenté V et 10 mL de chloroforme ont été rajoutés. Le contenu de l'erlenmeyer est agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 15 minutes. Le mélange est laissé reposer jusqu'à séparation de deux phases. La phase organique est recueillie et lavée avec 15 mL d'eau distillée. L'extrait organique est recueilli dans un tube à essais et son absorbance est mesurée à la longueur d'onde maximale d'absorption du colorant (627 nm) par rapport au chloroforme pris comme référence [9]. Le montage expérimentale est le même que celui utilisé pour le dosage des TAA.

II.3. ÉTUDE DE LA MÉTHODE D'ÉLIMINATION DES COMPOSÉS TENSIOACTIFS PAR ULTRAFILTRATION PRÉCÉDÉE D'UNE FILTRATION SUR DU SABLE ET DE L'ARGILE LOCAUX :

II.3.1. Echantillonnage:

La première station d'épuration (A) est située à **Ain Benian** à environ 30 km à l'ouest d'Alger, dans une agglomération d'environ 250 000 habitants. La deuxième station d'épuration (B) est située à **Baraki** à environ 20 km à l'est d'Alger, au milieu d'une importante zone industrielle. Afin d'étudier la contribution des stations d'épuration des eaux usées dans le traitement des aux rejets avant leur déversement dans la Méditerranée, deux points d'échantillonnage ont été convenus.

Le premier lot d'échantillons est celui des **eaux non traitées (UWA pour la station A et UWB pour la station B)**. Il a été recueilli à partir du réservoir d'entrée des eaux usées dans la STEP, avant tout traitement. Le deuxième lot d'échantillons celui des **eaux traitées (TWA pour la station A et TWB pour la station B)**. Il a été prélevé dans le réservoir de sortie des eaux usées de la STEP après achèvement des traitements.

En période de printemps, ou la température avoisine les 25°C, environ 1,5 L d'eaux usées ont été échantillonnées à 50 cm de profondeur et recueillies dans des bouteilles en polyéthylène. Les échantillons ont été stockés à 4 ° C, transportés au laboratoire et conservés au réfrigérateur pour éviter leur dégradation jusqu'au traitement.

III.3.2. Caractérisation des échantillons:

Un ensemble de paramètres de qualité de l'eau ont été déterminés. Les méthodes utilisées pour la détermination des Chlorures, des Nitrates, des Nitrites et de la Dureté de l'eau sont conformes aux méthodes standard [6].

La Turbidité (T) a été mesurée en utilisant un turbidimètre **HANNA INSTRUMENTS HI88703**.

La Demande Biochimique en Oxygène (DBO5) a été mesurée à l'aide d'un système de capteur **VELP SCIENTIFICA BOD**.

La Conductivité (C), le potentiel Hydrogène (pH), la Résistivité (R) et les Solides Totaux Dissous (TDS) ont été mesurés à l'aide de l'analyseur multi-paramètres **CONSORT**.

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) a été déterminée par **VELP SCIENTIFICA**.

III.3.3. Caractérisation du sable et de l'argile:

L'argile utilisée dans ce travail provient d'**El Menia** (anciennement El Golea), situé à 267 km au sud-ouest de Ghardaia. L'argile de cette région est caractérisée par sa nature vierge étant donné l'absence de toute industrie minière.

Le sable utilisé provient d'une station d'épuration de sable située à 22 km à l'ouest de **Mostaganem**.

L'étude morphologique a été déterminée avec un microscope électronique à balayage **Quanta 250** (MEB) couplé à une microanalyse par radiographie à dispersion d'énergie (EDX).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) équipée d'expériences ATR (Attenuated Total Reflectance) a été réalisée avec un **FTIR BRUKER**. Les données ont été recueillies pour les spectres de 300 à 4000 cm^{-1} .

L'analyse thermogravimétrique-calorimétrie à balayage différentiel (TGA-DSC) a été réalisée avec un instrument **SDT Q600 TA** sous air atmosphérique. Le débit variait de 50 ° C à 795 ° C à une vitesse de 5 ° C/min.

Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre a été recueilli par un diffractomètre **D8 ADVANCE A25 BRUKER** en utilisant un rayonnement CuK α monochromaté. Les échantillons ont été dégazés à 150 ° C.

La composition des principaux éléments chimiques du sable local et de l'argile a été déterminée par fluorescence X.

La détermination de la perte au feu (IL) a été obtenue en chauffant du sable et de l'argile à 1000 ° C.

Les concentrations en métaux lourds ont été déterminées par Spectroscopie d'Absorption Atomique (AAS) en utilisant un spectromètre **Perkin-Elmer A700** (flamme air / acétylène). Les longueurs d'onde utilisées pour la détermination du plomb (Pb), du cadmium (Cd) et du nickel (Ni) étaient de 220,4, 226,5 et 232 nm, respectivement. La dilution devrait

être faite si un échantillon a des concentrations supérieures à la norme la plus élevée. Puisque les concentrations peuvent être égales ou inférieures à la limite de quantification (LOQ) du SAA, il est utile de définir ces limites. L'étalonnage à blanc est exécuté dix fois à la fin de l'analyse. La variation des signaux d'intensité provenant des analyses répétées de l'ébauche est utilisée pour déterminer les LOQ.

III.3.4. Procédure expérimentale :

Afin d'étudier la capacité du sable, de l'argile et du mélange sable-argile à éliminer les composés tensioactifs principalement ainsi que d'autres polluants des échantillons ciblés, trois colonnes d'extraction de 500 mL en verre ont été utilisées dans l'expérimentation (figure 2.17). Tout d'abord, les colonnes ont été préconditionnées avec 10 mL d'éthanol et lavées avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'elles soient exemptes de matières organiques.

-15 g de sable ont été transférés dans la première colonne.

-15 g d'argile ont été transférés dans la seconde colonne.

-7,5 g de S + 7,5 g de C (combinaison 50:50) ont été transférés dans la troisième colonne. Les trois colonnes ont été bloquées par du coton à la fin afin d'éviter la perte du matériau pendant le chargement de l'échantillon.

Après le processus de préparation des colonnes, 500 mL d'échantillons ont été transférés dans les colonnes et laissés passer à travers le sable, l'argile et le mélange sable-argile.

Dans notre travail, la méthode spectrophotométrique de détermination des composés tensioactifs anioniques présenté auparavant a été appliquée (paragraphe II) [7-8].

Pour la détermination des tensioactifs cationiques (CS), la méthode est basée sur l'introduction du colorant anionique, suivie par l'extraction d'une paire d'ions dans des conditions optimales. Le Bromure de Cétyltriméthylammonium appelé aussi **Bromure de Cétrimonium** (CTAB) a été choisi comme tensioactif cationique de référence dans cette méthode [9].

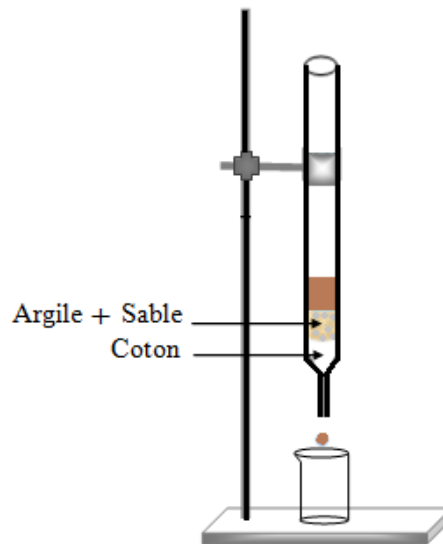


Figure 2.17. Colonne expérimentale de la filtration

Les solutions filtrées par l'argile et le sable ont été placées dans un montage d'ultrafiltration en appliquant une pression modérée de 5 bars (figure 2.18).

Une membrane à base de polysulfone synthétisée au Laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire de l'USTHB a été utilisée dans notre travail.

La membrane a été préparée par la méthode d'inversion de phase (thermally induced phase separation (TIPS)). 0.5 grammes de polysulfone (PSu) ont été dissout dans 20 ml de tétrahydrofurane (THF) et laisser sous agitation pendant 4 heures à une température de 80°C. Après dissolution complète du polymère, la solution homogène obtenue a été versée dans une boîte de pétri d'un diamètre de 9 cm et laisser le solvant s'évaporer lentement pendant au moins 24 heures. La membrane formée est ensuite détachée en rajoutant quelques gouttes d'eau distillée, puis séchée avec un papier absorbant.

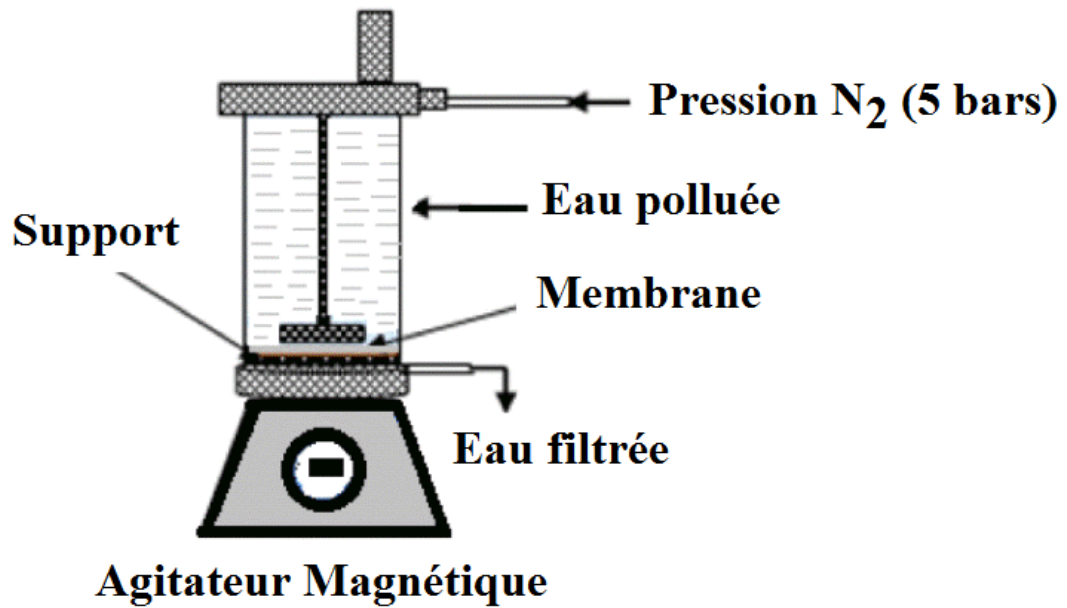


Figure 2.18. Schéma de principe d'une cellule de microfiltration.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] P. Painmanakul, K. Loubière, G. Hébrard, M. Mietton-Peuchot, and M. Roustan, "Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, no. 22, pp. 6480–6491 (2005).
- [2] M. Idouhar, « Dosage des tensioactifs anioniques en milieu très dilué et marin ». Thèse de Magister de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Alger (1992).
- [3] Ueno K.; Kobayashi E.; Hobo T.; Suzuki S., *Bunseki Kagaku*, 36, 740-744 (1987).
- [4] Motomizu S.; Fujiwara S.; Fujiwara A.; Tôei K., *Anal. Chem.*, 54, 392-397 (1982).
- [5] M.Idouhar ; A.Tazerouti. *Chimica Oggi, Chemistry Today*, 2, 62-64 (2007).
- [6] AWWA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20, APHA, AWWA, WEF, Washington, D.C, (1998).

- [7] Bogdan W, Zgoła-Grzeskowiak A. Continuous Flow Methylene Blue Active Substances Method for the Determination of Anionic Surfactants in River Water and Biodegradation Test Samples. *J Surfact Deterg* 17, 191–198 (2014)
- [8] A.C. Ahmia, M. Idouhar, O. Arous, K. Sini, A. Ferradj, A. Tazerouti, Monitoring of Anionic Surfactants in a Wastewater Treatment Plant of Algiers Western Region by a Simplified Spectrophotometric Method, *J Surfact Deterg.* 19, 1305-1314 (2016)
- [9] M. Idouhar, A. Tazerouti, Spectrophotometric Determination of Cationic Surfactants Using Patent Blue V: Application to the Wastewater Industry in Algiers, *J Surfact Deterg.* 11, 263-267 (2008)

LISTE DES FIGURES :

Figure 2.1. Mesure de la tension superficielle par la méthode statique de Du Noüy en utilisant un « KRÜSS K6 Force Tensiometer »

Figure 2.2. Mesure de la tension superficielle par la méthode statique de la goutte pendante en utilisant un « KRÜSS DSA25 Drop Shape Analyzer »

Figure 2.3. Courbe d'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en TA

Figure 2.4. Détermination des paramètres caractéristiques d'adsorption

Figure 2.5. Rhéomètre HAAK Mars III-Thermo Scientific

Figure 2.6. Dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation de l'hydrodynamique des bulles générées par un orifice flexible

Figure 2.7. Schéma de la fixation de la membrane

Figure 2.8. Méthodes de visualisation du train de bulles

Figure 2.9. Séquence typique de traitement d'image sous ImageJ ; (1) Image en niveau de gris, (2) Binarisation de l'image, (3) Remplissage des trous

Figure 2.10. Formes et formules de calcul du diamètre des bulles AB représente l'aire de du cercle.

Figure 2.11. Coordonnées d'une bulle dans deux images successives

Figure 2.12. Sonde à oxygène et multimètre utilisés

Figure 2.13. Schéma du montage expérimental utilisé pour la détermination du coefficient volumique de transfert kLa

Figure 2.14. Evolution observée de la concentration en oxygène dans la phase liquide au cours du temps

Figure 2.15. Principe d'extraction des composés tensioactifs anioniques par Spectrophotométrie UV- Visible.

Figure 2.16. Schéma du montage expérimental.

Figure 2.17. Colonne expérimentale

Figure 2.18. Montage de l'ultrafiltration de l'eau par membrane

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Une fois la partie expérimentale réalisée, nous avons recueilli différents résultats pour chaque partie que nous avons mis en forme et discuté. La première partie est consacrée aux résultats de l'étude de l'impact des composés tensioactifs sur le transfert de matière gaz/liquide en milieux pollués. La deuxième partie concerne les résultats de l'optimisation de la technique de dosage des composés tensioactifs anioniques par spectrophotométrie UV-Visible. La dernière partie est consacrée aux résultats de la méthode de filtration utilisée pour l'élimination des composés tensioactifs des eaux usées prélevées dans la région d'Alger.

III.1. IMPACT DES COMPOSÉS TENSIOACTIFS SUR LE TRANSFERT DE MATIÈRE GAZ/LIQUIDE EN MILIEUX POLLUÉS :

III.1.1. Caractérisation des phases liquides :

Les concentrations des solutions étudiées et leur caractérisation sont reportées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Propriétés des solutions étudiées

Phase liquid	C (g/L)		M (g/mol)	σ_L (mN/m)	CMC (mol/L)	C* (mg/L)	K (m ³ /mol)	Γ_∞ (mol/m ²)	Se
	SDS	MCC							
Eau du robinet	0	0	18	72.2	-	8.81	-	-	0
SDS 1	1.00			43.5		9.18			0.9
SDS 2	2.01	0	288,37	39	$7 \cdot 10^{-3}$	9.13	6.25	$3.50 \cdot 10^{-6}$	1
SDS 2.59	2.59			39		9.12			1
MCC 0.5		0.50		72		8.98			
MCC 1		1.00		72.2		9.01			
MCC 2	0	2.00	162.14	72	-	8.89	-	-	-
MCC 5		5.00		72.1		8.86			
SDS/MCC 0.5		0.5		43.7		9.06			
SDS/MCC 1	1	1	-	43.8	-	9.15	-	-	-
SDS/MCC 2		2		43.6		9.18			
SDS/MCC 5		5		43.7		9.20			

Selon les valeurs expérimentales de la tension superficielle et compte tenu des incertitudes expérimentales, les tensions de surface des solutions MCC ne varient pas de celles de l'eau du

robinet ($\sigma_L = 72,2 \text{ mNm}^{-1}$).

Contrairement à l'addition de substances inorganiques [1][2], l'addition de tensioactifs à l'eau du robinet diminue fortement les tensions superficielles ($\sigma_L = 39,0\text{-}43,5 \text{ mNm}^{-1}$). Lorsque la concentration en tensioactif augmente, la tension superficielle a tendance à diminuer jusqu'à saturation de la surface avec les molécules de tensioactifs. A ce stade on atteint la CMC et la tension de surface reste pratiquement constante.

On pense que le changement de la tension superficielle des solutions SDS et SDS / MCC affecte l'hydrodynamique et le transfert de masse d'oxygène. La CMC de SDS trouvée (2,01 g / L) est légèrement supérieure à celle trouvée dans la littérature (1,9 g / L) [1][3][4].

On suppose que la valeur du rapport de couverture de surface (Se) est égale à 0 dans le cas de l'eau. Cependant, Se augmente avec la concentration du tensioactif dans la phase liquide. Il est égal à 1 lorsque la concentration est égale ou supérieure à la CMC. Par le fait que l'interface est saturée.

III.1.2. Rhéologie des liquides contenant la cellulose microcristalline:

Pour des concentrations de MCC comprises entre 0,5 et 5 g/L, la variation de la viscosité apparente des liquides en fonction du taux de cisaillement appliqué est illustrée dans la figure 3.1. Les paramètres rhéologiques d'Ostwald-de Waele obtenus sont présentés dans le tableau 3.2.

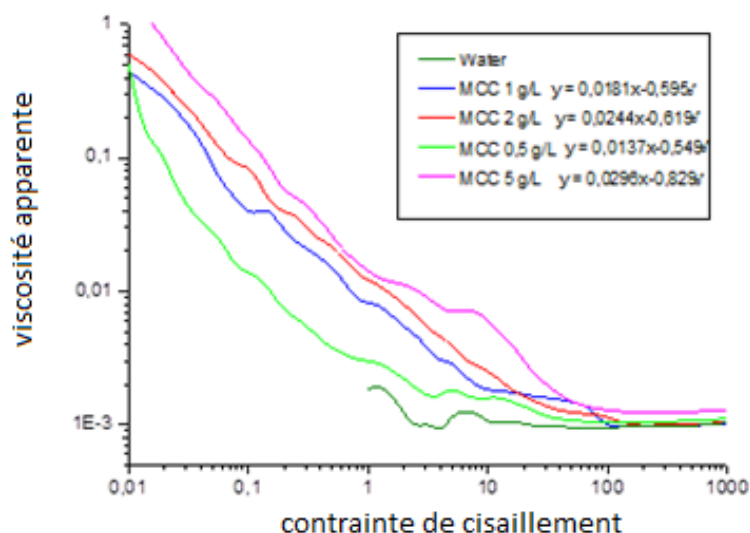


Figure 3.1. Rhéologie des liquides contenant la cellulose microcristalline

Tableau 3.2. paramètres rhéologiques d'Ostwald-de Waele

paramètres	MCC0.5	MCC1	MCC2	MCC5
l'indice de consistance (k)	0.013	0.018	0.024	0.029
l'indice de flux (n)	0.549	0.595	0.619	0.829
La viscosité dynamique (μ) (mPas,s)	42,23	33,05	25,76	28,58

Les résultats montrent que la viscosité apparente du liquide diminue lorsque la contrainte de cisaillement appliquée augmente. On peut également montrer que la viscosité apparente liquide de la cellulose microcristalline et l'indice de consistance (K) augmentent simultanément avec la concentration en MCC. Ce résultat peut s'expliquer par un nombre plus élevé d'interactions entre les particules de cellulose qui se déplacent moins librement et exercent une plus grande résistance à l'écoulement.

A l'opposé, on observe que l'indice de flux (n) diminue lorsque la concentration en MCC augmente, mettant ainsi en évidence le caractère d'amincissement par cisaillement du liquide MCC (diminution de la viscosité avec une augmentation du taux de cisaillement). A partir des valeurs de n obtenues pour toutes les concentrations ($0 < n < 1$), on peut conclure que les phases liquides du MCC sont des solutions pseudo-plastiques très visqueuses.

III.1.3.Effet de la concentration des composés tensioactifs en phase liquide sur la génération de bulles :

III.1.3.a. Diamètre des Bulles (D_B):

La relation entre le diamètre de la bulle détachée et la concentration en phase liquide de chaque solution SDS, MCC et SDS / MCC est illustrée dans la figure 3.2.

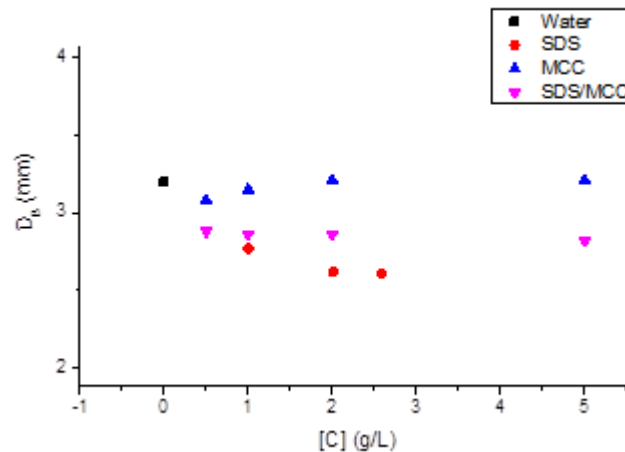


Figure 3.2. Evolution du diamètre de la bulle en fonction de la concentration en phase liquide

Les résultats montrent que les diamètres de bulle obtenus avec les solutions SDS, MCC et SDS / MCC sont inférieurs à ceux obtenus avec l'eau du robinet, sauf pour SDS / MCC à 2 et 5 g / L où le diamètre est supérieur à celui de l'eau. Ce résultat s'explique certainement par la coalescence entre les bulles due à la haute viscosité des solutions.

Pour les solutions de SDS, on observe que le diamètre des bulles diminue à mesure que les concentrations augmentent. Ce résultat serait dû aux différences en terme de tensions de surface dynamiques observées par Loubière et Hébrard [2].

Pour les concentrations de SDS supérieures à la CMC (SDS 2.59), le diamètre des bulles reste pratiquement constant. Pour les solutions MCC et SDS / MCC, le diamètre des bulles semble être indépendant de la concentration.

Le changement de diamètre des bulles par rapport à celui de l'eau est certainement dû aux changements de tension superficielle pour les solutions de SDS, au changement de viscosité pour les solutions de MCC et aux changements combinés de tension superficielle et de viscosité pour les solutions de SDS/MCC.

III.1.3.b. Vitesse ascendante des bulles (U_B):

Les variations de la vitesse de bulle croissante avec le diamètre de bulle généré pour chaque solution SDS, MCC et SDS / MCC sont représentées dans la figure 3.3.

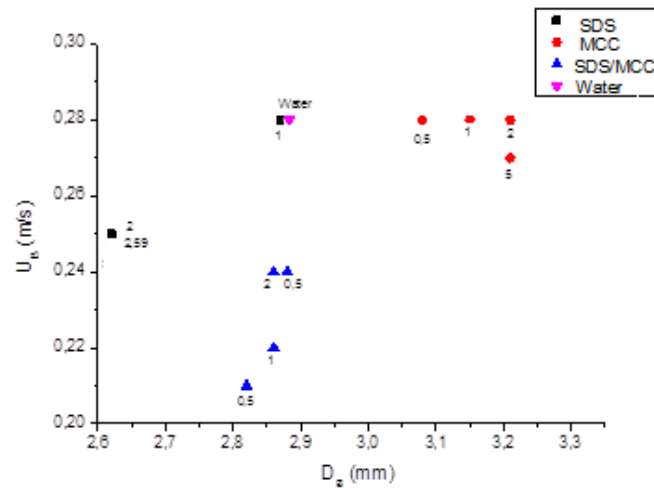


Figure 3.3. Variation de la vitesse terminale de la bulle en fonction de son diamètre

Sur toute la plage de diamètre des bulles (2,62 - 3,2 mm), la vitesse de bulle est de 0,28 m/s, similaires aux résultats de Grace et Wairegi [5]. Ces résultats montrent que la vitesse de bulle ascendante terminale est légèrement affectée par la présence de SDS, de MCC et de leur combinaison.

III.1.3.c. L'aire interfaciale (a):

La relation entre l'aire interfaciale et la concentration pour chaque solution en SDS, MCC et SDS / MCC est illustrée dans la figure 3.4.

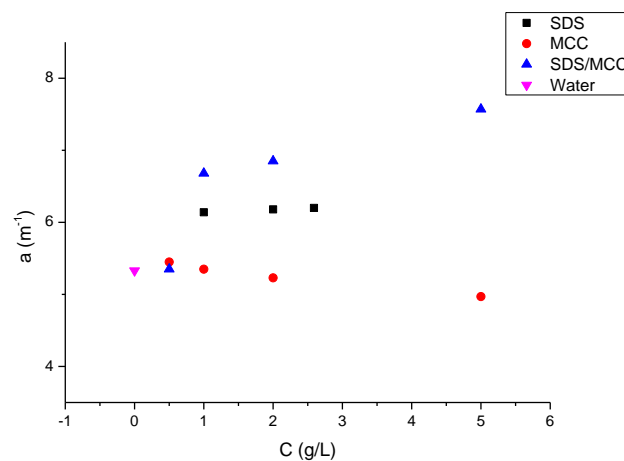


Figure 3.4. Variation de l'aire interfaciale en fonction de la concentration de la phase liquide

Le résultat montre que les valeurs de l'aire interfaciale varient entre 4,97 et 7,97 m^{-1} pour une concentration variant entre 0,5 et 5 g / L.

À l'opposé des liquides MCC, quelle que soit la concentration en SDS et SDS / MCC en phase liquide, la valeur de la surface interfaciale est supérieure à celle de l'eau.

Pour les phases liquides en MCC, l'aire interfaciale diminue lorsque la concentration de MCC augmente. Ce résultat est sans doute lié à l'augmentation de la viscosité de la solution.

Les aires interfaciales retrouvées pour les solutions de SDS sont significativement plus élevées que celles trouvées avec l'eau du robinet. Ce résultat est comparable à celui obtenu par Painmanakul et al [3].

III.1.4. Effet de la concentration des composés tensioactifs en phase liquide sur les paramètres de transfert de masse :

III.1.4.a. Coefficient de transfert de masse volumétrique (k_{La}):

La variation du coefficient de transfert de masse volumétrique avec la concentration en phase liquide pour les différentes solutions est représentée sur la figure 3.5.

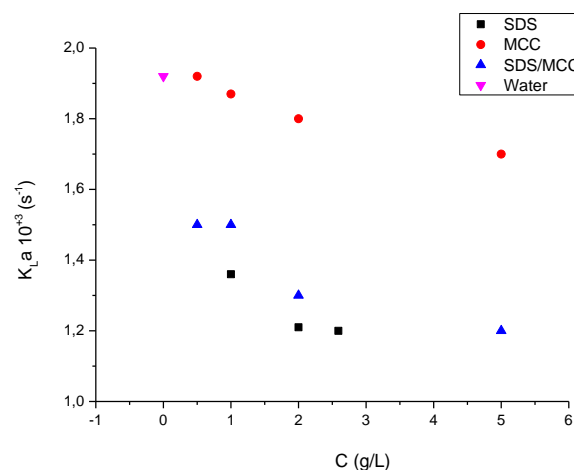


Figure 3.5. Variation du coefficient de transfert de masse volumétrique en fonction de la concentration en phase liquide

Le résultat indique que les valeurs de kLa varient entre $1,20 \times 10^{-3}$ et $1,36 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour les solutions de SDS de $1,70 \times 10^{-3}$ et $1,92 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour les solutions de MCC et $1,20 \times 10^{-3}$ et $1,50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour les solutions SDS / MCC.

Il est clairement démontré que les coefficients de transfert de masse volumétrique de toutes les solutions sont nettement inférieurs à ceux de l'eau du robinet. Pour les solutions MCC et SDS / MCC, le coefficient de transfert volumétrique diminue à mesure que la concentration augmente, certainement en raison de la présence d'antimousse qui favorise la coalescence des bulles et réduit donc la kLa . Des résultats similaires concernant l'effet de la viscosité sur kLa ont été obtenus par Ruen-ngam et al [6] et Duran et al [7].

Pour les solutions SDS, les valeurs les plus faibles sont obtenues avec le taux de couverture surfacique à l'équilibre égal à 1, ce qui prouve que la présence de tensioactifs, même en petites quantités, a des effets importants sur le transfert de masse d'oxygène. Pour bien comprendre ces phénomènes, le coefficient de transfert de masse côté liquide (k_L) doit être effectué.

III.1.4.b. Coefficient de transfert de masse côté liquide (k_L):

La figure 3.6 montre la relation entre le coefficient de transfert de masse côté liquide et la concentration en phase liquide de chaque solution de SDS, MCC et SDS / MCC.

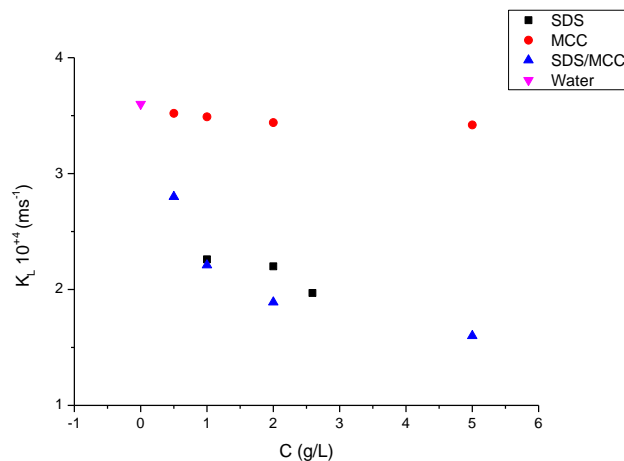


Fig. 3.6. Variation du coefficient de transfert de masse côté liquide en fonction de la concentration en phase liquide

Les valeurs de k_L varient entre $1,97 \times 10^{-4}$ et $2,21 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ pour les solutions contenant SDS, entre $3,42 \times 10^{-4}$ et $3,52 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$ pour les solutions MCC et entre $1,60 \times 10^{-4}$ et $2,80 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ pour les solutions SDS / MCC.

On observe clairement que le coefficient de transfert de masse côté liquide des solutions contenant le surfactant est significativement plus petit que celui de l'eau, ce qui concorde avec la littérature [1] [3] [4]. Cette diminution peut s'expliquer par le fait que le groupe hydrophile est placé à l'intérieur de la bulle d'air et le groupe hydrophobe en dehors de celle-ci. Cette distribution de molécules de tensioactifs interrompt le transfert de masse en modifiant la composition et en augmentant l'épaisseur du film liquide autour des bulles.

Pour les solutions de MCC, il semble que la concentration de la phase liquide n'affecte pas le coefficient de transfert de masse du côté liquide.

III.1.5. Effet de la vitesse superficielle du gaz (U_B) sur la génération de bulles:

III.1.5.a. Diamètre de la bulle (D_B):

Pour des débits allant de 0,55 à 2,5 ml/s, pour l'eau du robinet et pour les phases liquides SDS2.59, MCC0.5 et SDS / MCC0.5, la variation des diamètres de bulles dans les colonnes à bulles en fonction de la vitesse superficielle du gaz est indiquée dans la figure 3.7.

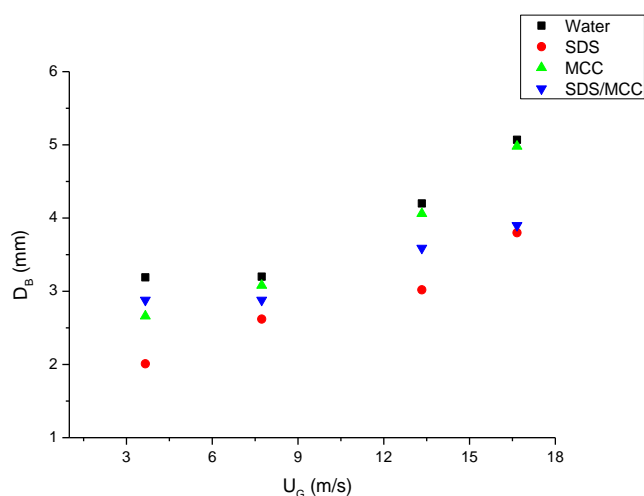


Figure 3.7. Variation du diamètre de la bulle en fonction de la vitesse superficielle du gaz

Les valeurs de D_B obtenues sont comprises entre 2 et 5 mm. Comme on peut le constater sur la figure, quelle que soit la phase liquide, la taille moyenne des bulles augmente avec la vitesse superficielle croissante du gaz. Ce résultat peut s'expliquer par une augmentation de la dispersion de petites bulles dans le système avec une vitesse d'aération croissante et une fréquence de recollement des bulles qui conduit à une vitesse de coalescence plus élevée et par conséquent, à une augmentation du diamètre de la bulle [8].

III.1.5.b. Vitesse de bulle ascendante (U_B):

La figure 3.8 présente la variation de la vitesse de bulle ascendante en fonction de la vitesse superficielle du gaz.

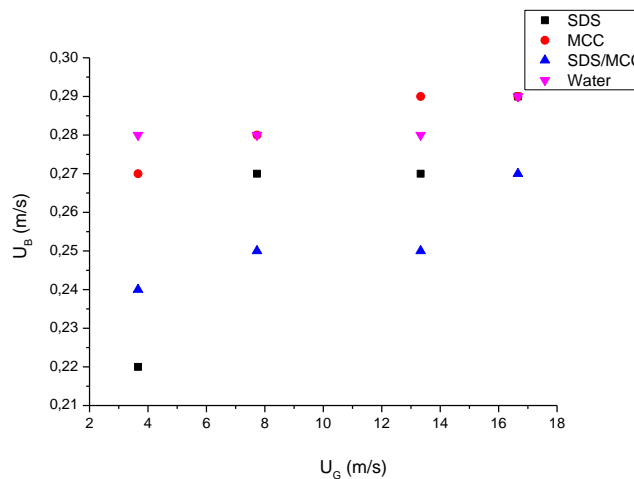


Figure 3.8. Evolution de la vitesse de la bulle ascendante en fonction de la vitesse superficielle du gaz

Comme l'a montré Duran et al. [9], l'analyse de régression multiple n'a pas montré d'impact statistiquement significatif du tensioactif anionique SDS et de la MCC en suspension étudiés sur le coefficient de transfert d'oxygène. Néanmoins, les substances dissoutes peuvent participer à l'épuisement du coefficient de transfert de l'oxygène en réduisant la vitesse d'élévation finale des bulles [4] [10].

III.1.5.c. Aire Interfaciale (a):

La variation de l'aire interfaciale gaz-liquide expérimentale avec la vitesse superficielle du gaz est illustrée dans la figure 3.9.

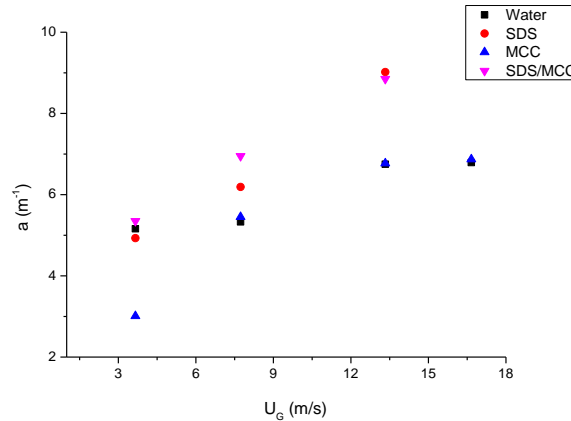


Fig. 3.9. Evolution de l'aire interfaciale en fonction de la vitesse superficielle du gaz

Comme on peut le constater, la surface interfaciale augmente avec l'augmentation de la vitesse superficielle du gaz en augmentant la rétention de gaz.

À l'exception des solutions MCC et SDS à faible vitesse superficielle du gaz, la figure 3.9 révèle que l'aire interfaciale des solutions SDS, MCC et de leur combinaison dans des solutions aqueuses est supérieure à celle de l'eau du robinet.

L'augmentation de la concentration en MCC et en SDS réduit la taille des bulles en raison de la diminution de la tension superficielle. La tension de surface a été liée à l'aire interfaciale par son effet sur la taille des bulles [8].

III.1.6. Effet de la vitesse superficielle du gaz sur les paramètres de transfert de masse:

III.1.6.a. Coefficient de transfert de masse volumétrique (k_La):

La figure 3.10 présente la variation du coefficient de transfert volumétrique de l'oxygène pour les phases liquides étudiées en fonction de la vitesse superficielle du gaz.

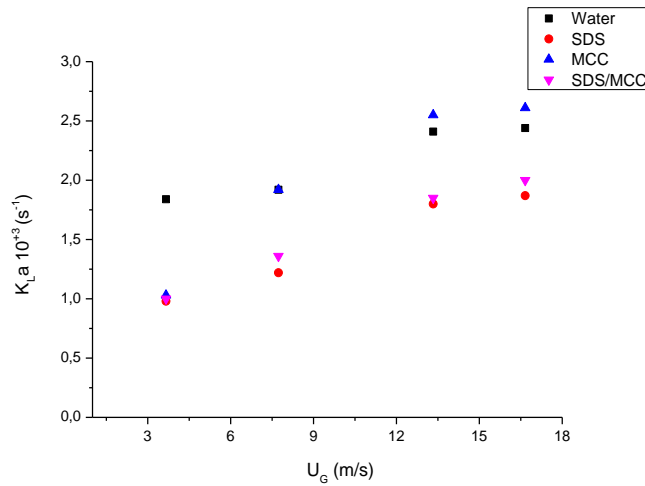


Figure 3.10. Variation du coefficient de transfert de masse volumétrique en fonction de la vitesse superficielle du gaz

A l'exception des solutions MCC à grande vitesse superficielle, les coefficients de transfert volumétrique d'oxygène du SDS, MCC et de leur combinaison dans des solutions aqueuses sont inférieurs à ceux de l'eau du robinet.

Il est également observé que la valeur de k_{La} pour tous les liquides augmente avec la vitesse superficielle du gaz, ce qui peut être expliqué principalement par une augmentation de la rétention de gaz et donc une plus grande surface interfaciale. Ce résultat correspond au régime homogène, où k_{La} augmente avec la vitesse du gaz [11].

Sachant que le débit varie proportionnellement à la vitesse superficielle du gaz, les mêmes résultats sur le k_{La} ont été observés par De Jesus et al en augmentant le débit [12]. En outre, les résultats ont montré que le coefficient de transfert volumétrique d'oxygène était principalement influencé par la concentration de MCC et de SDS et par la vitesse superficielle du gaz.

III.1.6.b. Coefficient de transfert de masse côté liquide (k_L):

La figure 3.10 montre l'effet de la vitesse superficielle du gaz sur le coefficient de transfert de masse côté liquide.

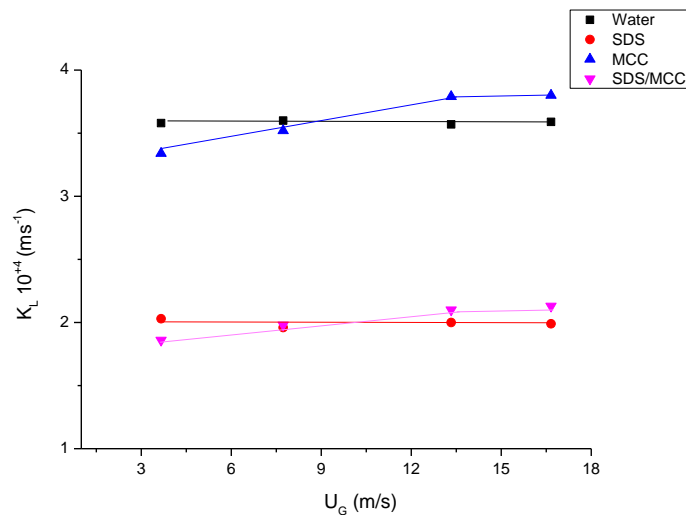


Fig. 3.10. Variation du coefficient de transfert de masse côté liquide en fonction de la vitesse superficielle du gaz

Il semble que pour une phase liquide donnée, la vitesse superficielle du gaz n'affecte pas le coefficient de transfert de masse côté liquide. Comme le montre la figure 3.10, par addition de tensioactif à l'eau, le coefficient de transfert de masse diminue.

La présence des tensioactifs sur une interface gaz – liquide augmente la surface interfaciale en réduisant le diamètre moyen des bulles. Elle diminue le coefficient de transfert de masse en augmentant la résistance au transfert de masse en phase liquide.

En effet, la présence de contaminants tensioactifs entraîne un moindre degré de turbulence dans le film liquide autour des bulles et une réduction du renouvellement du liquide à l'interface, augmentant ainsi la résistance au transfert de masse en phase liquide [13]. L'addition de MCC à l'eau et à la solution SDS ne modifie pas le coefficient de transfert de masse.

Nous pouvons conclure à partir de cette partie que la présence des composés tensioactifs dans les bassins d'aération impacte négativement le fonctionnement de ces derniers en diminuant le coefficient de transfert de masse côté liquide. Il serait intéressant d'étudier la présence des composés tensioactifs dans d'autres milieux pollués en présence d'autres contaminants afin de mieux étudier leur impact sur le fonctionnement des stations d'épuration.

III.2. OPTIMISATION DE LA MÉTHODE DE DOSAGE DES COMPOSÉS TENSIOACTIFS PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE

III.2.1. Extraction de la paire d'ions:

En utilisant la procédure d'extraction à $\text{pH} = 8,1$, la paire d'ions formée entre le tensioactif anionique et le colorant cationique fournit le spectre d'absorption illustré dans la figure 3.12.

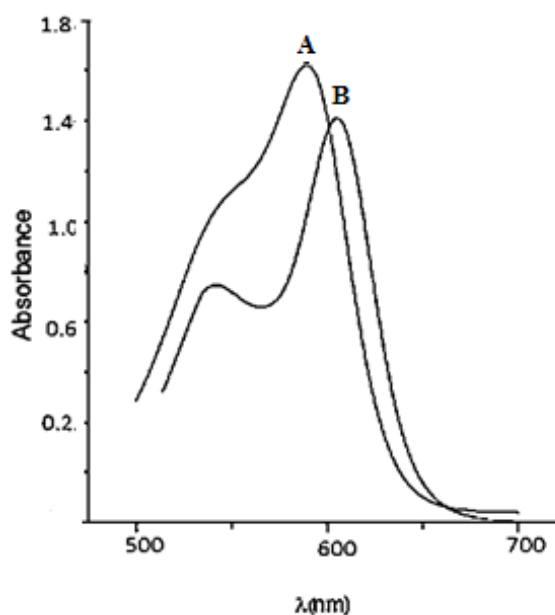


Fig. 4. Spectre d'absorption de: (A) solution aqueuse de CV (B) Paire d'ions extraite en phase organique (Toluène)

Le résultat montre clairement que le spectre d'absorption du colorant CV est affecté par la formation de la paire d'ions. La diminution de la quantité du colorant organique est due à sa combinaison avec le tensioactif. La figure 3.13 montre la formation de la paire d'ions $[(\text{CV}^+), (\text{DS}^-)]$ qui a conduit à l'apparition d'une bande caractéristique de la paire d'ions dans le spectre d'absorption. La longueur d'onde maximale d'absorption de la paire d'ions est de 592 nm.

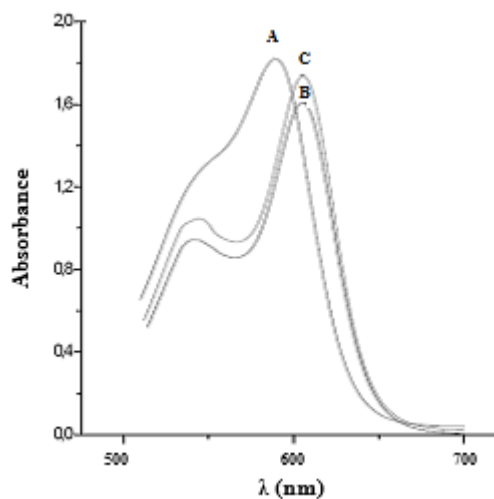


Figure 3.14. Spectres d'absorption de: (A) solution aqueuse de CV (B) paire d'ions extraite avec du DS (C) paire d'ions extraite avec du DBS

III.2.3. Effet du pH:

L'effet du pH de la solution tampon sur l'extraction de la paire d'ions a été examiné en faisant varier le pH de 4 à 9, comme indiqué sur la figure 3.15.

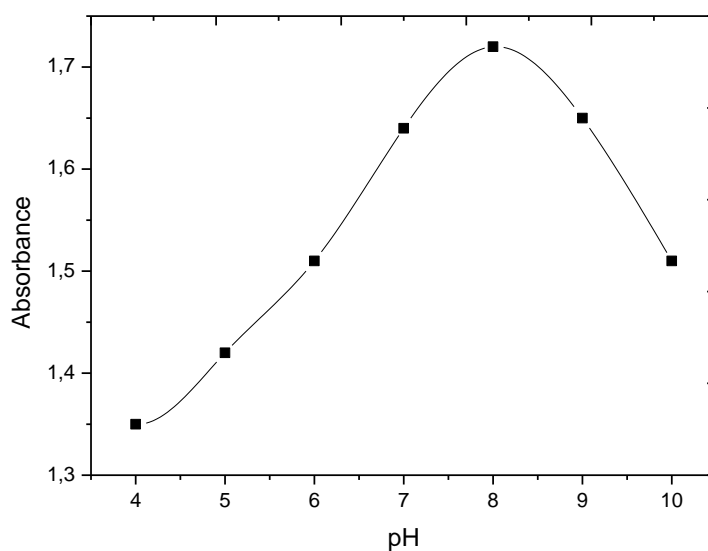


Figure 3.15. Effet du pH sur l'extraction de la paire d'ions

Le résultat montre clairement que l'absorbance maximale est obtenue entre $\text{pH}=7,9$ et $\text{pH}=8,1$ et reste sensiblement constante dans cette gamme. Il est aussi observé une diminution d'absorbance en dessous de $\text{pH}=7,9$. Le pH adéquat pour l'utilisation de la méthode étudiée est comparativement plus élevé que celui retrouvé dans la détermination spectrophotométrique des tensioactifs anioniques en utilisant le DBS ($\text{pH} = 6,8$) [15].

III.2.4. Effet du temps d'extraction:

L'effet du temps d'extraction est étudié en faisant varier le temps d'extraction de la paire d'ions de 5 à 35 min comme l'indique la figure 3.16.

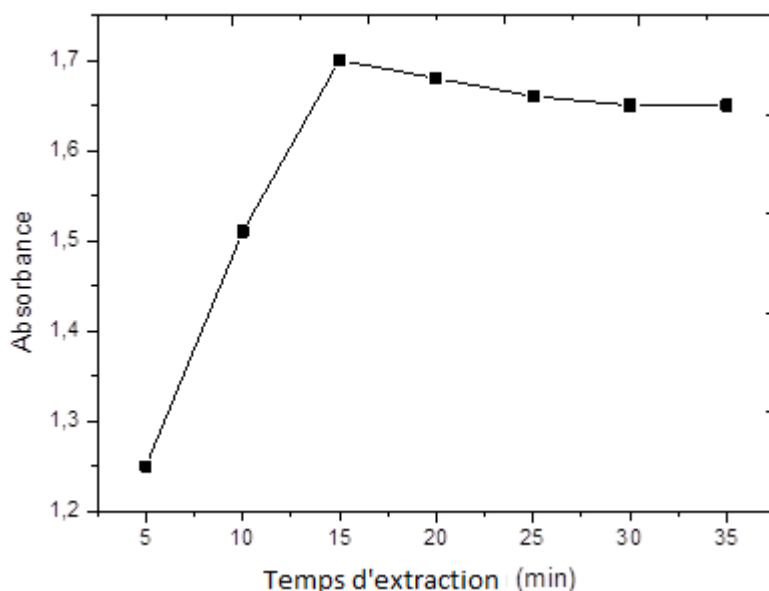


Figure 3.16. Effet du temps d'agitation sur l'extraction de la paire ions

Les résultats montrent que les valeurs d'absorbance augmentent régulièrement de 5 min à 15 min et restent relativement constantes après 15 min d'agitation. Ce résultat peut s'expliquer par le fait qu'en dessous de 15 min d'agitation la paire d'ions n'est pas complètement extraite. Le couple d'ions n'est complètement extrait qu'à partir d'un temps d'extraction égal à 15 min. Ce résultat concorde avec ceux de la littérature [14] [15].

III.2.5. Effet du volume de solvant:

Dans ce travail, il est impératif de déterminer le volume de solvant d'extraction nécessaire pour une extraction quantitative. Pour cela, nous avons fait varier le volume du solvant entre 5 et 30 mL. Les résultats sont présentés dans la figure 3.17.

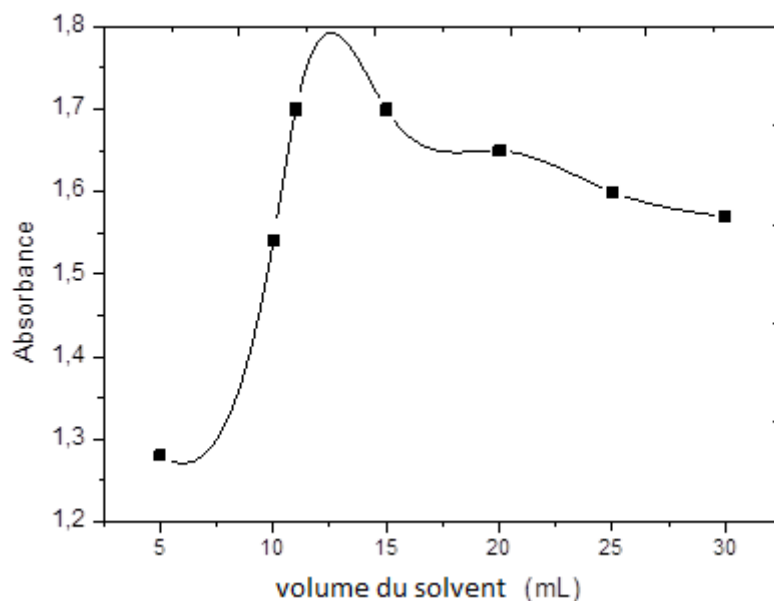


Figure 3.17. Effet du volume de solvant sur l'extraction de la paire d'ions

Les résultats montrent que pour un volume de solvant égal à 11 mL l'extraction est maximale. Au-dessus de ce volume, il y a dilution de la paire d'ions, ce qui entraîne une diminution de l'absorbance. En dessous de 11 mL, le volume de solvant est insuffisant pour extraire complètement les paires d'ions formées. La méthode proposée nécessite un volume de solvant inférieur à celui trouvé dans la littérature [14].

III.2.6. Effet de l'étape de lavage:

L'étape de lavage de la phase organique avec de l'eau distillée suit directement l'extraction du complexe. Des études bibliographiques montrent que l'ajout d'un volume d'eau distillée de lavage inférieur au volume de la phase organique n'a pas donné de résultats satisfaisants. Idouhar et al. [14] ont indiqué qu'il était nécessaire de laver la phase organique avec un volume d'eau distillée égal au volume de la solution de tensioactif utilisée. Pour compléter ce travail, le temps de l'étape de lavage est étudié. Ce dernier variait de 5 à 25 minutes. Si l'on se base sur les résultats de la figure 3.18, 15 minutes suffisent amplement pour un bon lavage de la totalité de la phase organique. Si le complexe n'est pas lavé, la quantité de tensioactif déduite n'est pas représentative du contenu exact de l'échantillon.

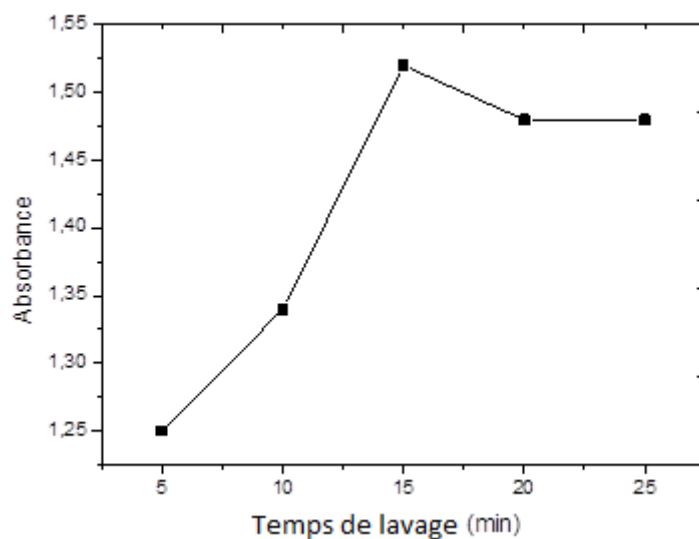


Figure 3.18. Effet de l'étape de lavage

III.2.7. Courbe d'étalonnage:

Après avoir fixé les conditions optimales d'extraction de la paire d'ions, nous avons établi une courbe d'étalonnage dans une gamme de concentration allant de 0 et 10^{-3} M en DS.

La courbe montre un lien linéaire très important de la forme $y = 2106x + 0,083$, où y indique l'absorbance et x la concentration en tensioactif. La valeur du coefficient de corrélation R est de 0,998 (figure 3.19).

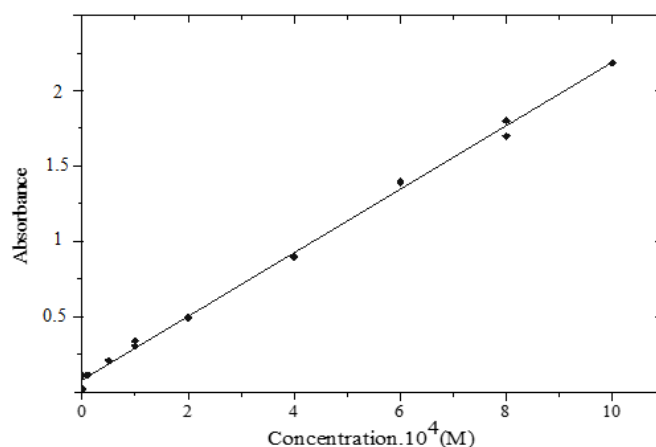


Figure 3.19. Courbe d'étalonnage réalisée avec de l'eau distillée

III.2.8. Précision

La précision de la méthode étudiée est estimée par la détermination de l'écart type relatif appelé aussi Relative StandardDeviation (RSD). Les résultats du tableau 3.3 montrent que les

précisions obtenues sont sur trois niveaux allant de 6,90 à 16,53%. Il est clairement observé que dans le domaine des grandes concentrations, la RSD est relativement faible, ce qui donne de bonnes précisions. Dans le domaine des faibles concentrations, la RSD est importante en raison des faibles valeurs de variance. Ce résultat est relativement meilleur comparé à celui retrouvé par Bo et al [16] mais reste inférieur à celui trouvé par Idouhar et al [14] [15].

Tableau 3.3. Précisions de la technique de dosage des composés tensioactifs

[DS] (M)	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
Variance	$2.8793 \cdot 10^{-5}$	$4.838 \cdot 10^{-4}$	$3.24 \cdot 10^{-3}$
Déviatoin standard	$5.3659 \cdot 10^{-3}$	$2.199 \cdot 10^{-2}$	$5.697 \cdot 10^{-2}$
RSD (%)	16.53	11.22	6.90

III.2.9. Limite de détection :

La limite de détection (C_L) est définie comme la valeur la plus basse pouvant être détectée par une méthode analytique correspondant à une réponse non nulle de l'instrument de mesure. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.4. La limite de détection déduite l'ordre de 10^{-6} M. Ce résultat est très significatif en terme de sensibilité mais reste relativement élevé par rapport à la littérature [14] [15] [16].

Tableau3.4. Limite de détection de la technique de dosage des composés tensioactifs

[DS] (M)	0
Variance	2106
Déviatoin standard	$3.42 \cdot 10^{-6}$
C_L (M)	$2.6343 \cdot 10^{-6}$

Cette étude d'optimisation de la technique de dosage des composés tensioactifs est très importante. La technique sera utilisée pour la détermination des différents teneurs en tensioactifs dans la dernière partie du travail.

III.3. ÉLIMINATION DES COMPOSÉS TENSIOACTIFS PAR FILTRATION SUR SABLE ET ARGILE SUIVI D'ULTRAFILTRATION :

III.3.1. Caractérisation physico-chimique du sable et de l'argile:

III.3.1. a. Analyse thermogravimétrique (TGA):

L'analyse thermogravimétrique est considérée comme une méthode simple et précise pour évaluer la stabilité thermique et la décomposition de différents matériaux. Les thermogrammes de perte de poids de l'argile et du sable purifié Algériens utilisés dans notre travail sont respectivement représentés dans les figures 3.19 et 3.20.

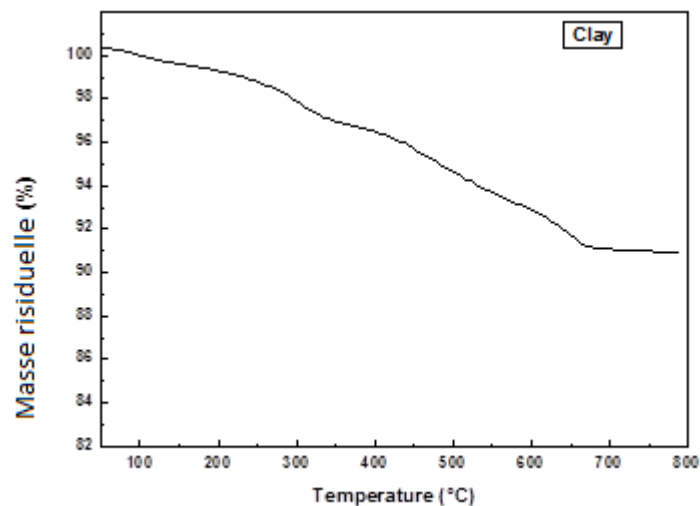


Figure 3.19. Courbe d'analyse thermogravimétrique (TGA) de l'argile

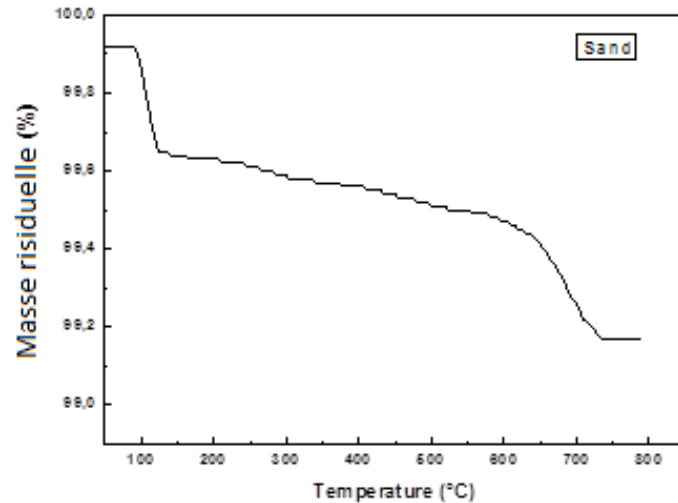


Figure 3.20. Courbe d'analyse thermogravimétrique (TGA) du sable

En général, le comportement de dégradation thermique de l'argile et du sable dépend du type de chaîne latérale d'oxyde constituant les matériaux. La température de dégradation à la vitesse maximale T_{max} , déterminée à partir du maximum du pic de la première courbe dérivée en fonction de la température, est observée à 625°C et à 730°C pour l'argile et le sable, respectivement.

III.3.1.b. Analyse micromorphologique (SEM-EDX):

La morphologie de l'argile étudiée est illustrée dans les figures 3.21 et 3.22 (vue de surface).

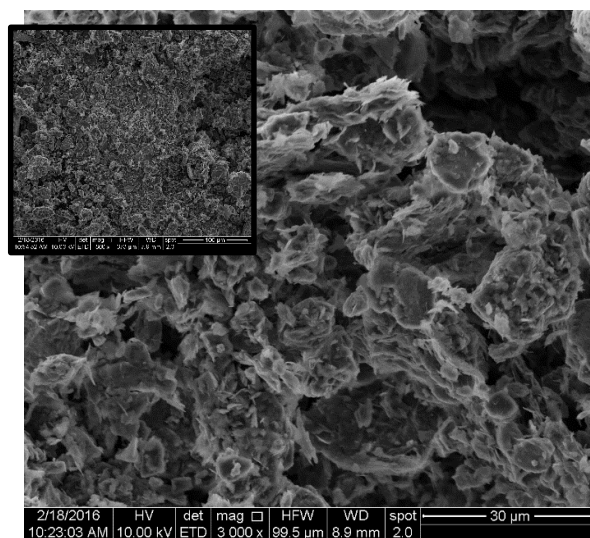


Figure 3.21. Morphologie de l'argile étudiée obtenue par SEM

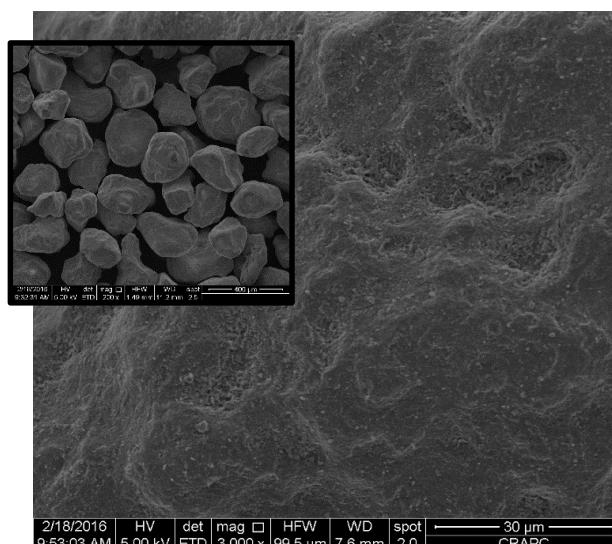


Figure 3.22. Morphologie du sable étudié obtenue par SEM

Le résultat de l'analyse montre que ces matériaux présentent une structure homogène et poreuse. La distribution des différents composants étant pratiquement uniforme.

III.3.1.c. Fluorescence X (XRF):

Le tableau 3.5 présente les résultats de l'analyse chimique obtenue par XRF des échantillons d'argile et de sable évalués après tamisage sur un tamis de 0,02 mm.

Tableau 3.5 Composition chimique de l'argile et du sable utilisés

Composé	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	BaO (%)
Argile	61.23	21.70	0,44	3,10	6,73	0,62	0,12	0,14	0,26	5,58	0,1
Sable	89.45	6.83	0.14	0.08	0.56	-	-	-	1.23	3.67	-

L'analyse des résultats indique que SiO₂ et Al₂O₃ sont les principaux composants présents dans les échantillons d'argile et de sable. Les teneurs en SiO₂ et Al₂O₃ étant respectivement de

61,23% et 21,70% pour l'argile, de 89,45% et de 6,83% pour le sable. Des valeurs similaires de ces oxydes ont été déterminées lors de la caractérisation par analyse chimique de différentes argiles algériennes de la commune de Maghnia [17].

L'argile et le sable présentent une forte teneur en SiO_2 et une faible teneur en Al_2O_3 . Le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ est équivalent à 2,82 pour l'argile et à 13,09 pour le sable.

L'argile d'El Golea présente 6,73% de Fe_2O_3 . Les argiles de bentonite de la municipalité de Maghnia présentent généralement des teneurs en Fe_2O_3 supérieures à 4,5%. Néanmoins, les compositions chimiques de la bentonite varient généralement en raison des nombreuses substitutions isomorphes de la smectite et des impuretés associées (minéraux accessoires) [18].

Les teneurs en CaO pour l'argile et le sable sont d'environ 0,44% et 0,14% respectivement. Ce résultat est en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X.

III.3.1.d. Diffraction de poudre aux rayons X (DRX) :

Dans ce qui suit, la caractérisation des échantillons par DRX vise à vérifier l'existence de minéraux et de minéraux argileux associés. Les figures 3.24 et 3.25 présentent les résultats de diffraction des rayons X des échantillons de l'argile et du sable.

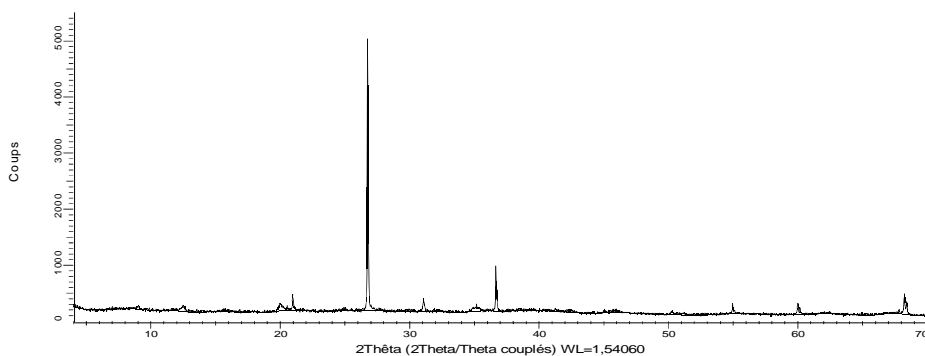


Figure 3.24. Diagramme de diffraction des rayons X de l'argile

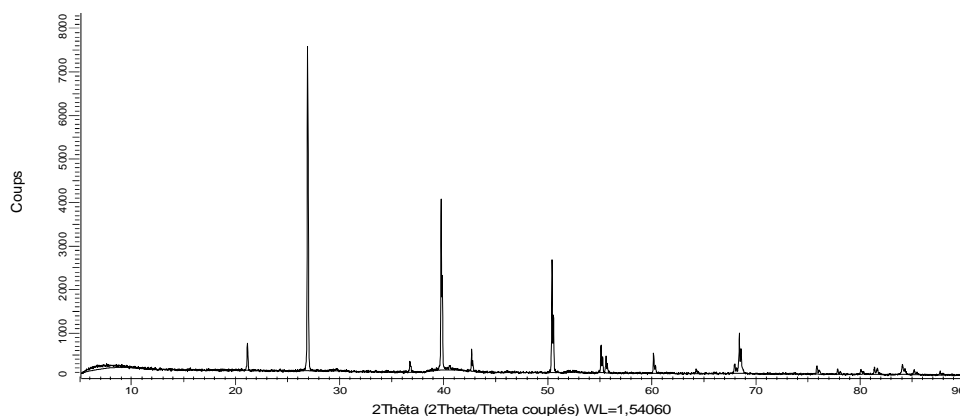


Figure 3.25. Diagramme de diffraction des rayons X du sable.

Le diagramme de DRX de l'argile montre la présence de montmorillonite ($36,86$ et $69,78^\circ$) et de kaolinite ($12,75$, $26,76$, $31,09$, $55,46$ et $60,08^\circ$) en tant que phases majoritaires. Le diagramme montre la présence de pics de diffraction correspondant aux plans (001) et (020), confirmant la présence de montmorillonite dans les échantillons. Les données ont également montré la présence d'impuretés telles que le quartz ($20,92^\circ$) dans l'argile de bentonite évaluée [17].

Le diagramme de la DRX du sable montre la présence de pics de diffraction à $20,88$, $26,95$ et $39,89^\circ$, attribuables à la présence de quartz. Ce pic de diffraction n'est pas observé dans le motif de DRX de l'argile.

III.3.1.e. Spectroscopie Infrarouge (FTIR-ATR):

La Spectroscopie Infrarouge est largement utilisée en analyse qualitative. Elle est également utilisée dans les matériaux organiques et inorganiques pour des applications qualitatives et quantitatives. Les spectres obtenus ont été enregistrés à une résolution de 1 cm^{-1} . Au total, 32 balayages ont été accumulés pour chaque spectre. Les figures 3.26 et 3.27 présentent les spectres FTIR de l'échantillon d'argile et sable étudiés.

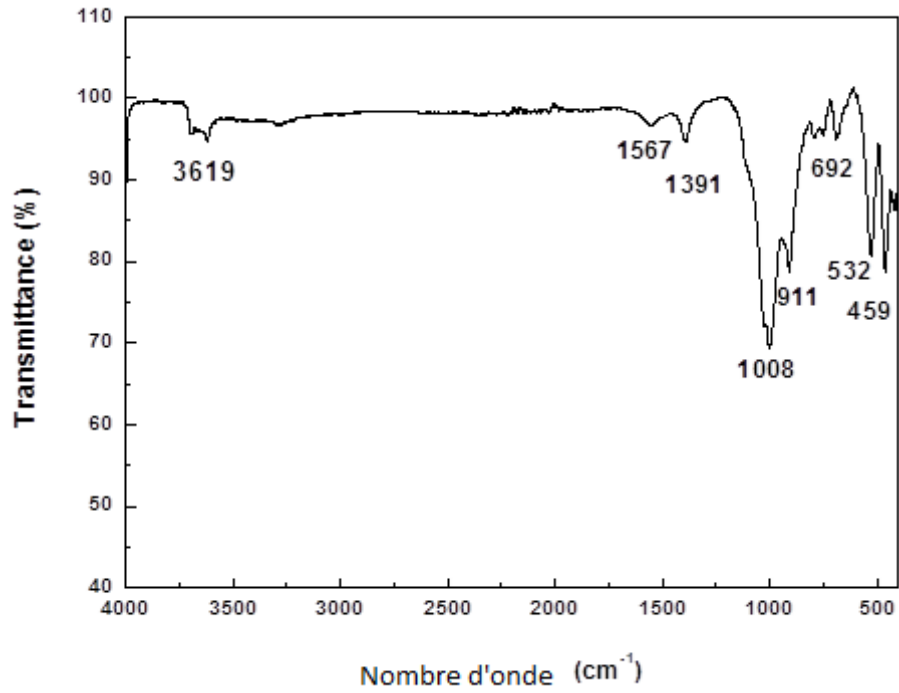


Figure 3.26. Spectre FTIR de l'argile.

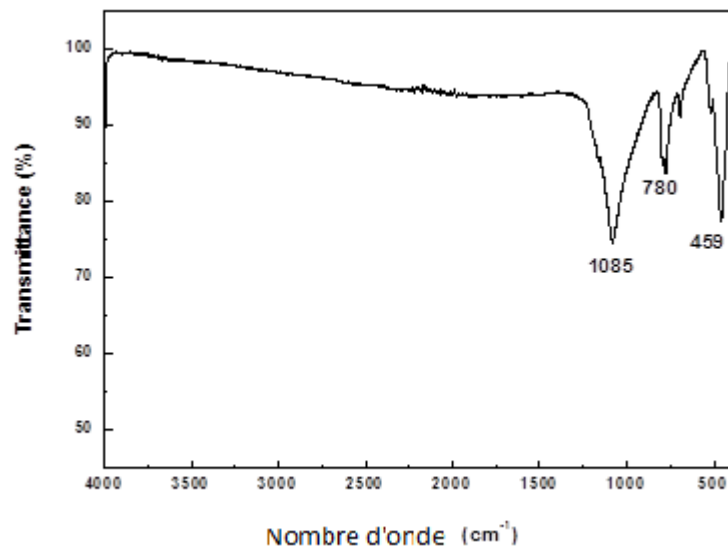


Figure 3.27. Spectre FTIR du sable purifié.

-Les principales caractéristiques du spectre FTIR de l'argile sont :

- Une large bande détectée à 3619 cm^{-1} attribuée aux modes d'étirement de la liaison O-H.

- Une bande moins intense à 1567 cm^{-1} est observée et est attribuée à la déformation angulaire du groupe H – O – H.
 - Une bande d'absorption située autour de 1008 cm^{-1} est attribuée à la déformation angulaire du groupe Si-O-Al.
 - La bande détectée à 911 cm^{-1} correspond au mode d'étirement du groupe Si – O – Si.
 - La bande visible à 692 cm^{-1} correspond au mode d'étirement des liaisons simples Si-O.
 - La bande détectée à 532 cm^{-1} correspond au mode d'étirement des liaisons Fe_2O_3 détectées.
 - La bande large à 459 cm^{-1} est attribuée à la liaison Al – O.
- Les principales caractéristiques du spectre FTIR du sable sont :
- Une bande détectée à 1085 cm^{-1} attribuée à la déformation angulaire du groupe Si-O-Al.
 - La bande à 780 cm^{-1} correspond au mode d'étirement des liaisons simples Si – O.
 - La large bande à 459 cm^{-1} est due au mode d'étirement des liaisons simples Al – O.

La caractérisation physicochimique du sable et de l'argile est une étape très importante qui nous a permis entre autres de vérifier la capacité d'adsorption liée à la surface spécifique. En tenant compte de nos résultats et de la disponibilité locale des adsorbants, nous pouvons conclure qu'il serait intéressant de les valoriser et d'étudier leur capacité à retenir les polluants par filtration.

III.3.3. Caractérisation des eaux usées :

Afin de connaître la nature des eaux usées utilisées, il est très important d'avoir une idée sur les différents paramètres physico-chimiques habituellement enregistrés.

Les résultats obtenus à partir de la caractérisation des échantillons d'eaux usées prélevés dans les deux stations d'épuration A et B (WWTPA et WWTPB) sont présentés dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6. Caractérisation des échantillons d'eaux usées prélevés dans les stations d'épuration:

Echantillon	pH	DBO5 (mg/L)	DCO (mg/L)	DCO/DBO5	C ($\mu\text{s/cm}$)	TDS (ppm)	T (NTU)	NO3- (ppm)	NO2- (ppm)	Cl- (ppm)	TH (°f)
Eau non traitée de la station A (UWA)	6.55	73	710	9.726	4020	3618	31	21.3	0.031	524	182
Eau non	6.4	120	800	6.667	2830	2547	40	24.3	0.035	586	189

traitée de la station B (UWB)											
Eau traitée de la station A (TWA)	7.2	45	370	8.222	3280	2952	15	17.1	0.022	511	175
Eau traitée de la station B (TWB)	6.54	39	120	3.077	2820	2538	29	18.5	0.018	584	184

Les résultats du tableau 3.6 montrent qu'en comparaison avec des échantillons de la station WWTPA, les échantillons de WWTPB ont une DBO5 et DCO intense, une conductivité (C), une grande dureté de l'eau, une haute turbidité (T) et de grandes concentrations de nitrates, nitrites et chlorures. Ces valeurs élevées sont dûes à la qualité des eaux usées rejetées dans le WWTPB provenant de plus de 200 industries [19].

Les valeurs DCO / DBO5 ont été calculées pour donner une indication sur la biodégradabilité des effluents. Plus la valeur de DCO / DBO5 est proche de 1, plus l'échantillon d'eaux usées est biodégradable. Comme prévu, UWA et UWB sont difficilement biodégradables. Les résultats confirment que les échantillons provenant des stations de traitement des eaux usées doivent être traités pour réduire la concentration de contaminants dans les limites du rejet.

III.3.4. Résultats de l'élimination des composés tensioactifs par la technique adoptée :

L'analyse des propriétés d'épuration physico-chimique du filtrat et du filtrant a été réalisée. La technique de dosage des composés tensioactifs optimisée dans la partie III.2 est utilisée comme moyen de suivi des différents teneurs en tensioactifs déduites lors des prélèvements effectués dans les deux stations d'épuration. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7. Résultats de la technique d'élimination des composés tensioactifs

Echantillon	Matériel	TAA avant filtration (M)	TAA après filtration (M)	Réduction du TAA (%)	TAC avant filtration (M)	TAC après filtration (M)	Réduction du TAC (%)
UWA	Argile (C)	0,676	0.268	60,25	0,154	0.049	67,917

	Sable (S)	0,800	0.376	52,92	0,192	0.076	60,000
	Argile/Sable (C : S)	0,411	0.102	75,85	0,054	0.006	88,750
TWA	Argile (C)	0,163	0.028	82,28	0,092	0.024	73,021
	Sable (S)	0,197	0.042	78,58	0,148	0.064	56,598
	Argile/Sable (C : S)	0,112	0.013	87,87	0,008	0.0002	97,654
UWB	Argile (C)	2,378	1.236	48,85	0,452	0.207	54,112
	Sable (S)	2,823	1.712	39,28	0,495	0.252	49,746
	Argile/Sable (C : S)	2,202	1.04	52,64	0,285	0.082	71,066
TWB	Argile (C)	1,262	0.378	69,96	0,258	0.077	70,070
	Sable (S)	1,797	0.761	57,21	0,297	0.102	65,545
	Argile/Sable (C : S)	1,178	0.329	71,95	0,196	0.045	77,262

La combinaison 50:50 des deux matériaux utilisés s'est révélée être la plus performante. Les résultats du tableau montrent que la combinaison de l'argile et du sable est très efficace pour éliminer les composés tensioactifs dans les eaux prélevées.

Le tableau révèle que le taux d'élimination des composés tensioactifs cationiques est plus élevé que celui des composés tensioactifs anioniques pour la combinaison sable / argile. Ce résultat est observé dans les quatre points de prélèvements. 88.75 contre 75.85% pour les eaux non traitées de la station A, 97.65 contre 87.87% pour les eaux traitées de la station A, 71.06 contre 52.64% pour les eaux non traitées de la station B et 77.26 contre 71.95% pour les eaux traitées de la station B.

Le tableau montre également que le taux d'élimination dans les eaux traitées est plus élevé que celui dans les eaux non traitées. Ce résultat est observé dans les deux stations d'épuration (A et B), pour les deux types de tensioactifs (anioniques et cationiques) et pour les trois matériaux utilisés (sable, argile et sable/argile). Ceci peut être expliqué par le fait que plus l'échantillon est chargé en tensioactifs, plus l'élimination s'avère difficile. La surface du filtrat est peut être

saturée et ne peut plus retenir les tensioactifs les laissant passer et faisant diminuer le taux de réduction.

III.3.5. Résultats de l'élimination d'autres polluants par la technique adoptée :

Hormis l'élimination des composés tensioactifs par la méthode de filtration adoptée, nous avons testé l'élimination d'autres polluants par la même méthode. Cette partie est très importante du fait que les eaux polluées des stations d'épuration ne contiennent pas seulement que des composés tensioactifs. Il serait donc intéressant de mettre en œuvre des installations de systèmes de filtration dans les stations d'épuration qui contribuent à la réduction de différents polluants.

Les résultats concernant la demande biochimique en oxygène (DBO), la demande chimique en oxygène (DCO) sont présentés dans le tableau 3.8. Les résultats concernant la conductivité électrique (EC), le total de solutés dissous (TDS), la salinité (en calculant les teneurs en ions chlorure Cl^-) et la dureté de l'eau (titre hydrotimétrique TH) sont présentés dans le tableau 3.9. Les résultats concernant la l'élimination des nitrates (NO_3^-) et nitrites (NO_2^-) sont représentés dans le tableau 3.10. Les résultats concernant la turbidité (T) sont représentés dans le tableau 3.11. Enfin, les résultats concernant les métaux lourds sont représentés dans le tableau 3.12.

Tableau 3. 8. Acidification et matières organiques

Echantillon	Matériel	pH	DCO (mg O ₂ /l)	réduction de la DCO (%)	DBO5 (mg O ₂ /l)	réduction de la DBO5 (%)	DCO/DBO5
UWA	C	6,62	220	69,014	65	10,959	3,385
	S	6,48	500	29,577	40	45,205	12,500
	C : S	6,64	210	70,423	38	47,945	5,526
TWA	C	9,36	310	16,216	29	35,556	10,690
	S	7,59	110	70,270	14	68,889	7,857
	C : S	8,11	200	45,946	7	84,444	28,571
UWB	C	7,24	600	25,000	82	31,667	7,317
	S	6,47	60	92,500	64	46,667	0,938
	C : S	7,52	30	96,250	49	59,167	0,612
TWB	C	7,65	113	5,833	31	20,513	3,645

	S	7,54	115	4,167	16	58,974	7,188
	C : S	7,73	110	8,333	9	76,923	12,222

Si la quantité de matière organique est importante, la dégradation de celles-ci par les microorganismes provoque une augmentation de la consommation d'oxygène. La DBO5 qui mesure la quantité d'oxygène consommée en 5 jours à 20°C par les microorganismes vivant présents dans l'eau est nettement réduite par la méthode de filtration. Une réduction de DBO5 de 84.44% a été déduite après filtration des TWA par le couple sable/argile à 50 :50. Ceci indique que la méthode adoptée a contribué à réduire une partie des polluants organiques présents dans les échantillons prélevés.

La DCO qui mesure la consommation en dioxygène par les oxydants chimiques afin d'oxyder les substances organiques et minérales a également été réduite. Une réduction de DCO de 96.24% a été obtenue après filtration des UWB par le couple sable/argile à 50 :50. Ceci montre que la méthode adoptée a contribué à réduire certains polluants organiques et minéraux présents dans les échantillons prélevés.

Le rapport DCO/DBO5 qui permet de mesurer la biodégradabilité des effluents varie de 0.16 à 28.57 après la filtration. Les valeurs inférieures à 2 représentent les échantillons facilement biodégradables. Les valeurs comprises entre 2 et 4 représentent les échantillons moyennement biodégradables et enfin celles qui sont supérieures à 4 représentent les échantillons difficilement biodégradables.

Certains échantillons difficilement biodégradables avant la filtration sont devenus facilement biodégradables après l'opération.

Tableau 3.9. Minéralisation

Echantillon	Matériel	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TDS (mg/l)	Réduction EC et TDS (%)	Cl ⁻ (mg/l)	Réduction des Cl ⁻ (%)	TH (°f)	Réduction de TH (%)
TWA	C	2850	2565	13,110	421	19,656	175	3,846
	S	2160	1944	34,146	290	44,656	164	9,890
	C : S	2690	2421	17,988	360	31,298	169	7,143
UWA	C	3850	3465	4,229	410	19,765	162	7,429
	S	2890	2601	28,109	268	47,554	148	15,429
	C : S	3510	3159	12,687	344	32,681	157	10,286

TWB	C	2230	2007	20,922	450	23,208	178	5,820
	S	2800	2520	0,709	342	41,638	171	9,524
	C : S	2150	1935	23,759	415	29,181	175	7,407
UWB	C	2790	2511	1,413	472	19,178	171	7,065
	S	2510	2259	11,307	350	40,068	164	10,870
	C : S	2620	2358	38,378	410	29,795	169	8,152

Les résultats du tableau montrent clairement qu'après la méthode de filtration adoptée, la EC, le TDS, la TH ainsi que la quantité des ions chlorure Cl^- ont diminué. Une diminution de la conductivité électrique allant jusqu'à 38,37% a été observée après la filtration des UWB par le sable et argile à 50 :50. Une diminution de la salinité et de la dureté allant jusqu'à 47.55 et 15.42% respectivement a été observée après la filtration des UWA par le sable.

Quand une eau est très conductrice, c'est qu'elle est très chargée en minéraux. Dans ce cas, la TH (qui mesure la quantité de calcium et de magnésium) et le TDS (qui mesure la quantité de tous les minéraux) sont élevés. La salinité proportionnelle à la quantité des ions chlorure dans l'échantillon est également élevée. Les résultats du tableau ont donc montré que la qualité de l'eau de non échantillons a nettement été améliorée.

Tableau 3.10. Nitrate et nitrite

Echantillon	Matériel	NO_3^- (mg/l)	Réduction des NO_3^- (%)	NO_2^- (mg/l)	Réduction des NO_2^- (%)
UWA	C	19,7	7,512	0,014	54,839
	S	15,6	26,761	0,021	32,258
	C : S	15,5	27,230	0,004	87,097

TWA	C	12,9	24,561	0,014	93,636
	S	12,8	25,146	0,015	93,182
	C : S	11,4	33,333	0,004	98,182
UWB	C	21,8	46,914	0,012	65,714
	S	19,7	47,325	0,014	60,000
	C : S	15,5	53,086	0,011	68,571
TWB	C	17,9	30,270	0,003	83,333
	S	17,7	30,811	0,012	33,333
	C : S	0,011	68,571	0,002	88,889

Les résultats du tableau 3.11 montrent une réduction des nitrates allant jusqu'à 68.571% en utilisant la combinaison 50:50 en sable/d'argile. Une réduction allant jusqu'à 98.18% en nitrites a été observée par la même combinaison. Il semble que la capacité d'élimination des nitrites est supérieure à celle des nitrates par la méthode de filtration utilisée et ce quelque-soit le filtrant (sable, argile, sable/argile).

Tableau 3.11. Matières en suspension

Echantillon	Matériel	T (NTU)	Réduction de la turbidité (%)
UWA	C	2,5	91,935
	S	3,3	89,355
	C : S	0,5	98,387
TWA	C	3,6	76,000
	S	8,5	43,333
	C : S	0,5	96,667
UWB	C	2	95,000
	S	7	77,419
	C : S	0,6	98,065
TWB	C	0,75	97,414
	S	0,9	96,897
	C : S	0,3	98,966

La turbidité de l'eau désigne la teneur en particules suspendues qui troublent le milieu. Une réduction allant jusqu'à 98.96% de la turbidité a été observée par la combinaison sable/argile à 50 :50.

Tableau 3.12. Métaux lourds

Echantillon	Matériel	Pb (ppm)	Réduction du Pb (%)	Cd (ppm)	Réduction du Cd (%)	Ni (ppm)	Réduction du Ni (%)
UWA	C	8,94	30,226	0,029	23,684	0,08	11,110
	S	14,33	0	0,038	0	0,09	0
	C : S	6,88	46,292	0,025	34,211	0,06	33,333
TWA	C	7,401	36,959	0,023	32,353	0,07	22,233
	S	12,41	0	0,034	0	0,09	0
	C : S	5,31	54,770	0,019	44,117	0,07	22,233
UWB	C	18,93	0,942	0,034	33,332	0,05	28,571
	S	20,31	0	0,051	0	0,07	0
	C : S	10,33	45,945	0,032	37,255	0,04	42,857
TWB	C	14,37	8,061	0,031	32,609	0,05	16,667
	S	14,37	0	0,046	0	0,06	0
	C : S	12,28	21,433	0,028	39,130	0,05	16,667

La réduction des différentes teneurs en métaux lourds consignées dans le tableau 3.12 montrent clairement que le pourcentage d'élimination varie de 0 % à 57,77% pour le Pb, de 0 % à 44.11% pour le Cd et de 0 % à 42.85% pour le Ni. Nous notons que la combinaison argile-sable est très efficace pour éliminer les métaux lourds dans les eaux relevées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES :

- [1] M. Jamnongwong, K. Loubiere, N. Dietrich, and G. Hébrard, “Experimental study of oxygen diffusion coefficients in clean water containing salt, glucose or surfactant: Consequences on the liquid-side mass transfer coefficients,” *Chem. Eng. J.*, vol. 165, no. 3, pp. 758–768, 2010.
- [2] K. Loubière and G. Hébrard, “Influence of liquid surface tension (surfactants) on bubble formation at rigid and flexible orifices,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 43, no. 11, pp. 1361–1369, 2004.
- [3] P. Painmanakul, K. Loubière, G. Hébrard, M. Mietton-Peuchot, and M. Roustan, “Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, no. 22, pp. 6480–6491, 2005.
- [4] R. Sardeing, P. Painmanakul, and G. Hébrard, “Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients in gas–liquid systems: A first step to modeling,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 19, pp. 6249–6260, 2006.
- [5] “Grace, J.R., Wairegi, T., 1986. Properties and Characteristics of Drops and Bubbles. Encyclopedia of Fluid Mechanics, Cheremisinoff. Gulf Publishing Corporation, Huston, TX, pp. 43 – 57 (Chapter 3).,” vol. 57, no. Chapter 3, p. 1986, 1986.
- [6] D. Ruen-ngam, P. Wongsuchoto, A. Limpanuphap, T. Charinpanitkul, and P. Pavasant, “Influence of salinity on bubble size distribution and gas-liquid mass transfer in airlift contactors,” *Chem. Eng. J.*, vol. 141, no. 1–3, pp. 222–232, 2008.
- [7] C. Durán, Y. Fayolle, Y. Pechaud, A. Cockx, and S. Gillot, “Impact of suspended solids on the activated sludge non-newtonian behaviour and on oxygen transfer in a bubble column,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 141, pp. 154–165, 2016.
- [8] R. Schäfer, C. Merten, and G. Eigenberger, “Bubble size distributions in a bubble column reactor under industrial conditions,” *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 26, no. 6–7, pp. 595–604, 2002.
- [9] C. Durán, Y. Fayolle, Y. Pechaud, A. Cockx, and S. Gillot, “Impact of suspended solids on the activated sludge non-newtonian behaviour and on oxygen transfer in a bubble column,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 141, pp. 154–165, 2016.
- [10] J. M. T. Alves, S. S. Ovalho, S. P., Vasconcelos, “Effect of bubble contamination on rise velocity and mass transfer,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, no. 1, pp. 1–9, Jan. 2005.
- [11] M. Asgharpour, M. R. Mehrnia, and N. Mostoufi, “Effect of surface contaminants on oxygen transfer in bubble column reactors,” *Biochem. Eng. J.*, vol. 49, no. 3, pp. 351–360, 2010.
- [12] S. S. de Jesus, J. Moreira Neto, and R. Maciel Filho, “Hydrodynamics and mass transfer

- in bubble column, conventional airlift, stirred airlift and stirred tank bioreactors, using viscous fluid: A comparative study,” *Biochem. Eng. J.*, vol. 118, pp. 70–81, 2017.
- [13] G. Hebrard, J. Zeng, and K. Loubiere, “Effect of surfactants on liquid side mass transfer coefficients: A new insight,” *Chem. Eng. J.*, vol. 148, no. 1, pp. 132–138, 2009.
- [14] M. Idouhar and A. Tazerouti, “Spectrophotometric determination of cationic surfactants using patent blue v: Application to the wastewater industry in algiers,” *J. Surfactants Deterg.*, vol. 11, no. 4, pp. 263–267, 2008.
- [15] M. Idouhar and A. Tazerouti, “Spectrophotometric determination of anionic surfactants in waste and sea waters in Algiers bay,” *Chim. Oggi .Today.*, vol. 2, no. 62 – 64, p. 2007, 2007.
- [16] L. Bo, L. Feng, J. Fu, X. Li, L. P, and Y. Zhang, “The fate of typical pharmaceuticals in wastewater treatment plants of Xi’an city in China,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, pp. 2203 – 2211, 2015.
- [17] S. Bendou and M. Amrani, “Effect of Hydrochloric Acid on the Structural of Sodic-Bentonite Clay, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering,” vol. 2, pp. 404–413, 2014.
- [18] H. Senoussi, H. Osmani, C. Courtois, and M. Bourahli, “Mineralogical and chemical characterization of DD3 kaolin from the east of Algeria,” *Bol. la Soc. española cerámica*, vol. 55, pp. 121–126, 2016.
- [19] A.C.Ahmia, M.Idouhar, O.Arous, K.Sini, A.Ferradj, and A.Tazerouti, “Monitoring of Anionic Surfactants in a Wastewater Treatment Plant of Algiers Western Region by a Simplified Spectrophotometric Method,” *J. Surfactants Deterg. 1*, 2016.

LISTE DES FIGURES :

Figure 3.1. Rhéologie des liquides de cellulose microcristalline

Figure 3.2. Evolution du diamètre de la bulle en fonction de la concentration en phase liquide

Figure 3.3. Variation de la vitesse terminale de la bulle en fonction de son diamètre

Figure 3.4. Variation de l'aire interfaciale en fonction de la concentration de la phase liquide

Figure 3.5. Variation du coefficient de transfert de masse volumétrique en fonction de la concentration en phase liquide

Figure 3.6. Variation du coefficient de transfert de masse côté liquide en fonction de la concentration en phase liquide

Figure 3.7. Variation du diamètre de la bulle en fonction de la vitesse superficielle du gaz

Figure 3.8. Evolution de la vitesse de la bulle ascendante en fonction de la vitesse superficielle du gaz

Figure 3.9. Evolution de l'aire interfaciale en fonction de la vitesse superficielle du gaz

Figure 3.10. Variation du coefficient de transfert de masse volumétrique en fonction de la vitesse superficielle du gaz

Figure 3.11. Variation du coefficient de transfert de masse côté liquide en fonction de la vitesse superficielle du gaz

Figure 3.12. Spectre d'absorption de: (A) solution aqueuse de CV (B) Paire d'ions extraites dans du toluène

Figure 3.13. Extraction de la paire d'ions

Figure 3.14. Spectres d'absorption de: (A) solution aqueuse de CV (B) paire d'ions extraite avec du DS (C) paire d'ions extraite avec du DBS

Figure 3.15. Effet du pH sur l'extraction de la paire d'ions

Figure 3.16. Effet du temps d'agitation sur l'extraction de la paire ions

Figure 3.17. Effet du volume de solvant sur l'extraction de la paire d'ions

Figure 3.18. Effet de l'étape de lavage

Figure 3.19. Courbe d'étalonnage

Figure 3.19. Courbe d'analyse thermogravimétrique (TGA) de l'argile utilisée

Fig.3.20. Courbe d'analyse thermogravimétrique (TGA) du sable utilisé

Figure 3.21. Morphologie de l'argile étudiée obtenue par SEM

Figure 3.22. Morphologie du sable étudié obtenue par SEM

Figure 3.24. Diagramme de diffraction des rayons X de l'argile

Figure 3.25. Diagramme de diffraction des rayons X du sable

Figure 3.26. Spectre FTIR de l'argile

Figure 3.27. Spectre FTIR du sable purifié

Conclusion et Perspectives

Les composés tensioactifs présents dans les eaux de rejets domestiques et industriels impactent négativement le procédé de traitement des eaux usées par boues activées dans les stations d'épuration. Les performances du transfert d'oxygène, assuré par un bullage à l'air, sont nettement affaiblies dans les eaux usées brutes et en présence de boues en comparaison à celles obtenues dans des eaux traitées. Sachant qu'un transfert en oxygène amoindrit les performances de dégradation de la charge polluante des eaux usées, il est essentiel d'identifier quels sont les mécanismes impactant ce transfert de matière. S'agit-il des matières en suspension tel que la cellulose microcristalline présente dans ces eaux et provenant de la décomposition du papier toilette qui contamineraient les bulles d'air ? Est-ce plutôt lié à la présence seulement des composés tensioactifs dans les eaux usées ? Ou est-ce lié au mélange des polluants organiques et inorganiques présents dans l'eau ? Comment pouvons-nous diminuer la quantité des composés tensioactifs présents dans les bassins d'aération pour diminuer l'impact ?

Il a été démontré que la présence de tensioactif affecte le processus de génération de bulles, d'où la zone interfaciale et les différents paramètres de transfert de masse. En effet, l'ajout des composés tensioactifs à l'eau et à des échantillons d'eaux contenant de la cellulose microcristalline diminue le coefficient de transfert de masse. La valeur de k_{La} pour les solutions de tensioactifs et de cellulose microcristalline et la valeur de k_L des solutions de tensioactifs sont nettement inférieures à celles de l'eau. Il a été démontré que le coefficient de transfert de masse volumétrique augmente avec les vitesses superficielles des gaz, quelles que soient les phases liquides. Cependant, il semble que pour une phase liquide donnée, la vitesse superficielle du gaz n'affecte pas le coefficient de transfert de masse côté liquide. L'ajout de cellulose microcristalline aux phases liquides étudiées n'affecte pas le coefficient de transfert de masse. Dans les travaux futurs, il serait important d'étudier la présence des composés tensioactifs dans

d'autres milieux pollués afin de mieux comprendre leurs effets sur le comportement hydrodynamique et le coefficient de transfert de masse côté liquide.

Afin de diminuer la quantité de tensioactifs présente dans les bassins d'aération et provoquant la diminution des performances du système, une technique de filtration de ces composés sur sable et argile a été proposée. L'argile utilisée provient d'El Menia, situé à 267 km au sud-ouest de Ghardaia. Le sable utilisé provient de l'usine de traitement du sable de Fornaka, située à 22 km à l'ouest de la ville de Mostaganem. Le sable et l'argile ont été caractérisés par plusieurs méthodes analytiques telles que FTIR / ATR, SEM / EDX, TGA / DSC, DRX et FRX.

Les eaux usées provenant de deux stations d'épuration de la région d'Alger ont été traitées par filtration. La capacité d'élimination des tensioactifs a été principalement étudiée. Une méthode de dosage par spectrophotométrie a été optimisée pour permettre de déduire des teneurs en tensioactifs dans les différents échantillons prélevés.

La capacité d'élimination d'autres polluants (nitrates, nitrites, métaux lourds, etc) a été également étudiée. Une partie importante du fait que les eaux polluées des stations d'épuration ne contiennent pas que des composés tensioactifs. Il serait donc judicieux de mettre en œuvre des installations de systèmes de filtration qui contribuent à la réduction de différents polluants et pas que les composés tensioactifs.

Les résultats ont montré une efficacité d'élimination élevée par le mélange sable:argile à 50:50 dans les effluents urbains et industriels. Le sable et l'argile provenant respectivement de Mostaganem et de Ghardaïa sont donc recommandés pour le traitement des eaux usées urbaines et industrielles.

En perspective,

Il faut savoir qu'il est très important de déterminer et d'étudier le devenir des filtrants utilisés pour valider la méthode de traitement et montrer que leur utilisation dans la dépollution des eaux usées n'engendre pas un autre problème de pollution environnementale. Ils pourront probablement être régénérés et réutilisés. Il est également probable qu'ils soient valoriser dans d'autres domaines tel que la production énergétique (biogaz) par exemple .

Des installations de système de filtration peuvent être placées à la sortie des eaux usées des industries pour désencombrer les stations d'épurations des éléments tensioactifs ainsi que d'autres polluants présents dans les eaux usées. Il est aussi possible d'étudier la possibilité d'installer un système de traitement par filtration dans les stations d'épurations étant donnée l'accessibilité aux filtrants utilisés. Ceci peut ouvrir les portes sur de nouvelles investigations dans ce contexte.