

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

HOUARI BOUMEDIENE

Faculté de Chimie



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Option : CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUEE

Par

M^r FERRADJ Abdelhak

Sujet

**DOSAGE DES COMPOSES TENSIOACTIFS DANS LES
REJETS INDUSTRIELS**

Soutenu publiquement le 12/05/2011, devant le Jury composé de :

M^{me}. A. TAZEROUTI	<i>Professeur</i>	<i>à l'U.S.T.H.B</i>	<i>Président</i>
M^r. M. IDOUHAR	<i>Maître de Conférences/A</i>	<i>à l'U.S.T.H.B</i>	<i>Directeur de Thèse</i>
M^{me}. F.SADI	<i>Professeur</i>	<i>à l'U.S.T.H.B</i>	<i>Examineur</i>
M^r. N.YASSAA	<i>Professeur</i>	<i>à l'U.S.T.H.B</i>	<i>Examineur</i>

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de chimie organique appliquée de la Faculté de Chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B.) et sous la direction de Monsieur **IDOUHAR Madjid**, Maître de Conférences à la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B, auquel je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup de patience, pour sa compréhension, son aide précieuse ainsi que pour ses perpétuels conseils et encouragements et pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée.*

*Je tiens particulièrement à remercier Madame le Professeur **A. TAZEROUTI** Directrice du Laboratoire de Chimie Organique Appliquée (Synthèse Organique) de la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B. de m'avoir accueilli dans son laboratoire, sans oublier son aide précieuse et ses encouragements et également d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Je suis particulièrement reconnaissant à Madame **F .SADI** Professeur à L'U.S.T.H.B, pour l'honneur qu'elle me fait d'être examinatrice de ce mémoire.*

*Je voudrais également adresser mes sincères remerciements à Monsieur **N.YASSAA** Professeur à l'U.S.T.H.B, pour avoir accepté de siéger au jury de cette thèse.*

*Toute ma gratitude va vers, Monsieur **O. SOUILAH** Maître de Conférences à l'USTHB pour son conseil et son aide.*

*J'adresse un remerciement particulier à Madame **Z. HACHAICHI** Maître de Conférences à l'USTHB pour son conseil et son aide.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **B. HADJEDJ** chef de service dans la direction des ressources hydrauliques et de l'économie de l'eau pour m'avoir permis de faire une campagne d'échantillonnage au sein de la station d'épuration des eaux usées de BARAKI.*

J'exprime mes remerciements à M. CHEROUK ainsi qu'à toute l'équipe de la station d'épuration de BARAKI, pour l'aide et l'atmosphère amicale qu'ils ont su créer et pour les encouragements qu'ils m'ont toujours manifestés.

C'est un plaisir autant qu'un devoir d'exprimer mes gratitudee à toutes les personnes de laboratoire qui ayant contribué, chacune à sa manière, pour le bon déroulement de ma formation, et la réalisation de ce travail et en particulier à LATIFA, RADIA, AMEL, HADDA.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à ma famille, je pense très fort à vous tous en écrivant ces mots et en particulier à mes parents. J'espère pourvoir un jour vous rendre un peu de tout ce que vous m'avez apporté. Merci de m'avoir toujours laissé libre dans mes choix et de m'avoir soutenu jusqu'au bout, c'est en grande partie grâce à vous que je suis arrivé là. Votre courage sera toujours un exemple pour moi.

Je tiens à remercier en particulière D. Karima, K .Ouzna et B .Sofiane qui m'ont supporté dans tous les sens du terme et sur qui j'ai toujours pu compter pendant la thèse. Leurs bonnes humeurs, leurs sens de l'amitié et leurs énergies m'a beaucoup aidée.

Finalement J'adresse sincèrement un très grand Merci pour tous mes amis et surtout à Said, Wassim, Madjid, Kamel, Yasmine, Younes, Rafik, Malika, Hassiba, Imane, Wassila, Samira, Hafida, Ahmed, Merieme.

TAA :	Tensioactifs anioniques.
TAC :	Tensioactifs cationiques.
TANI :	Tensioactifs non ioniques.
TAamp :	Tensioactifs amphotères.
SDS :	Dodécylsulfate de sodium.
Manoxol OT :	Dioctylsulfosuccinate de sodium.
CTAB :	Bromure du Céthyltriméthylammonium.
VM:	Violet de méthyl.
STPP :	Tripolyphosphate.
ANS :	1,8-anilinonaphtalène sulfonate.
HLB :	Balance hydrophile-lipophile.
CMC :	Concentration micellaire critique.
FIA:	flow injection analysis.
ERS :	Erreur relative standard.
DBO :	Demande biologique en oxygène.
DCO :	Demande chimique en oxygène.
MES :	Matières en suspensions.

Tableau 1	Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire.....	05
Tableau 2	Domaines d'application des tensioactifs.....	10
Tableau 3	Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe et dans le monde.....	11
Tableau 4	Calculs de précision dans l'eau distillée.....	38
Tableau 5	Calculs de la limite de détection.....	39
Tableau 6	Interférences causées par les ions.....	41
Tableau 7	Calculs de précision dans l'eau de mer.....	44
Tableau 8	Calcul du taux de récupération.....	45
Tableau 9	Données de base de la station d'épuration de BARAKI.....	49
Tableau 10	Débit d'eau usée à l'entrée de la station.....	49
Tableau 11	La charge polluante à l'entrée de la station.....	50

Fig. 1	Schéma d'une molécule tensioactif.....	04
Fig. 2	Exemple de tensioactif anionique [linéaire alkyle benzène sulfonate de sodium].....	06
Fig. 3	Exemple de tensioactif anionique [dodécylsulfate de sodium (SDS)].....	06
Figure 4	Exemple de tensioactif cationique.....	06
Figure 5	Exemple de tensioactif non ionique.....	07
Fig. 6	Exemples de tensioactifs amphotères.....	07
Fig. 7	Formation de micelles.....	09
Fig. 8	Évolution de la structure des micelles en fonction de la concentration en tensioactif.....	09
Fig. 9	Montage de la technique <i>FIA</i>	17
Fig. 10	Principe de dosage des composés tensioactifs anioniques par spectrophotométrie UV- Visible.....	25
Fig. 11	Spectre d'absorption d'une solution de violet de méthyle à $5.10^{-4}M$	29
Fig. 12	Spectre d'absorption UV-Vis de : 1-Solution de [VM] $10^{-3} M$. 2-Solution de ([VM] $10^{-3}M$, [SDS] $8.10^{-4} M$). 3-Solution de ([VM] $10^{-3}M$, [Manoxol OT] $8.10^{-4} M$).....	30
Fig. 13	Spectres d'absorption de : 1- Solution de Violet de Méthyle à $10^{-3} M$. 2- Paire d'ions extraite dans le toluène ([Manoxol OT]= $5.10^{-4}M$, [VM]= $10^{-3} M$).....	31
Fig. 14	Effet du pH sur l'extraction de la paire d'ions ([VM]= $10^{-3}M$, [Manoxol OT]= $5.10^{-4}M$).....	32
Fig. 15	Variation de volume de solvant sur l'extraction de la paire d'ion (([VM]= $10^{-3}M$, [Manoxol OT]= $5.10^{-4}M$).....	33
Fig. 16	lavage de la phase organique avec l'eau distillé ([Manoxol OT]= $5.10^{-4}M$, [V.M]= $10^{-3}M$) : 1-T= 5min. 2-T= 10min.....	34
Fig. 17	Droite d'étalonnage réalisé avec l'eau distillée.....	37
Fig. 18	Principe des interférences.....	40
Fig. 19	Spectre d'absorption de la paire d'ion (T.A.A-V.M) extraite dans l'eau de mer ([V.M] = $10^{-3}M$, [Manoxol OT] = $10^{-4}M$).....	42
Fig. 20	Droite d'étalonnage réalisé dans l'eau de mer.....	43
Fig. 21	Carte géographique de la wilaya d'Alger.....	48

Fig. 22	Station d'épuration de BARAKI.....	52
Fig. 23	Emplacement des sites de prélèvement.....	54
Fig. 24	Spectre UV-Vis de la paire d'ions extrait dans l'échantillon.....	56
Fig. 25	Variation de la concentration en TAA en fonction du l'horaire de prélèvement en A (avant traitement).....	57
Fig. 26	Variation de la concentration en TAA en fonction du l'horaire de prélèvement en B (pendant le traitement).....	57
Fig. 27	Variation de la concentration en TAA en fonction du l'horaire de prélèvement en C (après le traitement).....	58
Fig. 28	Variation de teneur en TAA en fonction du jour de prélèvement à 8h.....	59
Fig. 29	Variation de teneur en TAA en fonction du jour de prélèvement à 12h.....	60
Fig. 30	Variation de TAA en fonction du point de prélèvement.....	61
Fig. 31	Variation de la concentration des TAA en fonction du point de prélèvement à 8h.....	62
Fig. 32	Variation de la concentration des TAA en fonction du point de prélèvement à 12h.....	62
Fig. 33	Variation de la concentration des TAA en fonction du jour en A.....	63
Fig. 34	Variation de la concentration des TAA en fonction du jour en B.....	64
Fig. 35	Variation de la concentration des TAA en fonction du jour en C.....	64
Fig. 36	Variation de la concentration moyenne en TAA en fonction du jour de prélèvement.....	65

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	01
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	03

PARTIE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

LES COMPOSÉS TENSIOACTIFS

I.1	Introduction.....	04
I.2	Définition.....	04
I.3	Classification.....	05
1.3.1	Les tensioactifs anioniques.....	06
I.3.2	Les tensioactifs cationiques.....	06
I.3.3	Les tensioactifs non ioniques.....	07
I.3.4	Les tensioactifs amphotères	07
I.4	Propriétés physico-chimiques des tensioactifs.....	08
I.4.1	Adsorption des tensioactifs aux interfaces.....	08
I.4.2	Notion de tension superficielle	08
I.4.3	Formation des micelles.....	08
I.5	Applications des tensioactifs.....	10
I.6	Biodégradabilité des tensioactifs.....	11
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	13

CHAPITRE II

DOSAGE DES COMPOSÉS TENSIOACTIFS ANIONIQUES

II.1	Introduction.....	14
II.2	Techniques Spectrophotométriques	15
II.2.1	Spectrophotométrie UV-VIS	15
II.2.2	Colorants organiques utilisés pour le dosage des TAA	16
II.2.3	L'automatisation de la technique.....	17
II.2.4	L'extraction et dosage sans solvant	17
II.3	Dosage par Spectrofluorimétrie.....	18

II.4	Titration à deux phases.....	19
II.5	Spectrométrie à Absorption atomique.....	20
II.6	Les techniques Chromatographiques.....	20
II.7	Dosages potentiométriques.....	21
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	22

PARTIE II

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET APPLICATIONS

CHAPITRE I

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

I.	Introduction	24
II.	Principe du dosage des TAA.....	25
III.	Appareillage et Réactifs.....	27
III.1	Appareillage.....	27
III.2	Les Réactifs.....	27
III.2.1	Le colorant cationique.....	27
III.2.2	Tensioactif anionique standard.....	27
III.2.3	Solution tampon.....	27
III.2.4	Sulfate de sodium.....	27
III.2.5	Solvant organique.....	28
IV.	Procédure d'extraction et de dosage.....	28
IV.1	Nettoyage de la verrerie.....	28
V.	Résultats et discussions.....	28
V.1	Le colorant cationique.....	28
V.2	Tensioactif anionique.....	29
V.3	Agitation.....	30
V.4	Extraction de la paire d'ion	31
V.5	Influence de tampon	32
V.6	Variation de volume de solvant d'extraction	33
V.7	Lavage de la phase organique	34
V.8	Courbe d'étalonnage	35
V.8.1	Étalonnage avec l'eau distillée	36

V.8.2	Calculs de précision	37
V.8.2.1	Calculs de précision dans l'eau distillée	38
V.8.3	Limite de détection	39
V.9	Les interférences	40
V.9.1	Définition des interférences	40
VI.9.2	Étude des interférences	41
V.9.3	Étalonnage avec l'eau de mer	42
V.9.4	Calculs de précision dans l'eau de mer	44
V.10	Taux de récupération	44
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	46

CHAPITRE II

APPLICATIONS

I.	Introduction	47
II.	Description du lieu d'échantillonnage	47
II.1	Données de base de la station	49
II.2	Principe de fonctionnement de la station.....	51
III.	Échantillonnage	53
III.1	Premier point de prélèvement A (avant traitement)	53
III.2	Deuxième point de prélèvement B (pendant traitement)	53
III.3	Troisième point de prélèvement C (après traitement)	53
IV.	Traitement des échantillons	54
V.	Extraction et dosage	55
VI.	Eude de la variation des concentrations en TAA	56
VI.1	Variation de la teneur en TAA en fonction du l'horaire de prélèvement	56
VI.2	Variation de la teneur en TAA en fonction du jour de prélèvement	59
VI.3	Variation de la teneur en TAA en fonction du lieu de prélèvement	60
VI.4	Variation de la concentration des TAA en fonction du l'heure durant le même jour.....	63
VI.5	Variation de la teneur moyenne en TAA en fonction du jour de Prélèvement.....	65
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	67
	CONCLUSION GÉNÉRALE.....	68

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE :

Les agents de surface, ou composés tensioactifs sont utilisés depuis longtemps par l'homme. L'usage du savon remonte aux civilisations sumérienne et égyptienne. Pendant plusieurs siècles, il a satisfait la demande en ce qui concerne l'hygiène et la propreté. 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 obtenue 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 [1].

Actuellement, les tensioactifs sont largement utilisés que ce soit à des fins domestiques ou industrielles, notamment dans les préparations détergentes. Aussi, après utilisation, les tensioactifs sont-ils susceptibles d'aboutir dans le milieu naturel via les effluents industriels ou domestiques.

Leur présence dans le milieu naturel a suscité un intérêt 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 leurs niveaux de concentration, à leur devenir dans le milieu naturel et à leur toxicité. Il faut noter que leur forte consommation ou utilisation a des conséquences malheureusement néfastes sur l'environnement.

Pour protéger l'environnement, les législations en vigueur obligent les fabricants de détergents à n'utiliser que des tensioactifs à chaîne hydrocarbonée linéaire et à réduire la teneur en tripolyphosphate de sodium (STPP) dans leurs formulations [2].

Les concentrations en tensioactifs 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 suivi nécessite donc des méthodes sensibles et suffisamment sélectives pour éviter les interférences potentielles avec d'autres produits. Plusieurs techniques ont été également développées dans le but d'analyser et de doser ces composés [3-6].

Dans le souci de compléter les travaux déjà réalisés dans ce domaine [7,8], nous avons dans le présent travail utilisé une technique de dosage des composés tensioactifs anioniques, pour le suivi des différents teneurs déduites dans les eaux de rejets industriels et urbains.

Le présent manuscrit est constitué de trois parties. La première partie est subdivisée en deux chapitres, le premier fait un rappel de quelques généralités sur les composés tensioactifs, leurs utilisations et consommation. Le deuxième chapitre détaille les techniques de dosage et d'analyse des composés tensioactifs anioniques.

La deuxième partie de ce travail est consacrée au développement et à l'utilisation de la méthode de dosage des tensioactifs anionique (TAA) par Spectrophotométrie UV-Visible.

Le dosage dans l'eau distillée ainsi que dans l'eau de mer est réalisé avec des études de précisions, de limite de détection et des études d'interférences.

La troisième partie de ce travail est l'application de technique à des cas réelles, les applications ont été réalisées avec un échantillonnage systématique au niveau de la station d'épuration de BARAKI, les différents résultats obtenus ont été interprétés et mis en forme.

L'ensemble de ces travaux sera paraphé par une conclusion générale.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. T.Guy, Reperes Ocean, Les Tensioactifs dans les Eaux Douces et Marines Analyse, Comportement, Ecotoxicologie, N° 9,10, [1995].
2. G. Bressan, La Rivista Della Sostanz Grasse, LXIV, 7, (1987).
3. O. V. Stepanets, G. Yu. Solov'eva, A. M. Mikhailova, A. I. Kulapin, J. Anal Chem.; 56, 3, 327–330, (2001).
4. S. A. Dolenko, E. Yu. Alekseenko, N. F. Kushevskaya, J. Anal. Chem.; 65, 3, 235–239, (2010).
5. M. Idouhar, A. Tazerouti, J. Surfact. Deterg.; 11, 263–267, (2008).
6. K. Agrawal, G. Agnihotri, K. Shrivastava, G. L. Mundhara, K. S. Patel, P. Hoffmann, Microchim. Acta.; 147, 273–278, (2004).
7. M. Idouhar, Thèse de Magister, USTHB, Alger, (1992).
8. M. Idouhar, A. Tazerouti, Chimica Oggi, Chemistry Today, 2, 62-64, (2007).

PARTIE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

LES COMPOSÉS TENSIOACTIFS

I.1 Introduction :

Parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Il tire d'ailleurs son nom du premier centre européen de cette fabrication : Savona en Italie du Nord. En fait le plus ancien mode opératoire de fabrication du savon a été trouvé dans les ruines de Sumer, sur une tablette d'argile, datée de 2500 avant J.C. [1,2]. La fabrication nécessitait alors une graisse animale ou végétale et de la cendre de bois.

C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le «Nekal a», dérivé du naphthalène, du propane -2ol et de l'acide sulfurique, fut créé en Allemagne. Entre temps le processus de fabrication des savons et des tensioactifs a considérablement évolué. Les progrès de la chimie et le développement des processus de fabrication industriels ont permis une croissance très rapide des tensioactifs synthétiques.

Ces derniers interviennent directement dans notre vie quotidienne sous forme de produits de grande consommation mais aussi de façon plus discrète dans les processus de mise en œuvre de procédés industriels (exemple : extraction des pétroles) [3].

I.2 Définition :

Les tensioactifs, également appelés agents de surface ou surfactants, sont des molécules amphiphiles, d'origine naturelle ou synthétique, dont la structure chimique est constituée de deux parties de polarités différentes : une tête polaire à caractère hydrophile (polaire ou chargée) liée à une chaîne hydrocarbonée à caractère hydrophobe, comme l'illustre la figure 1.

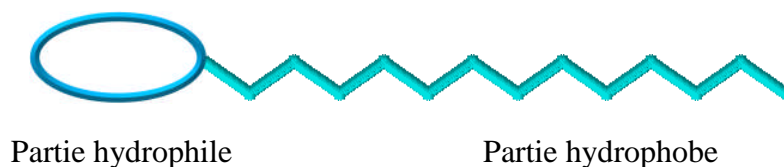


Figure 1 : Schéma d'une molécule tensioactif

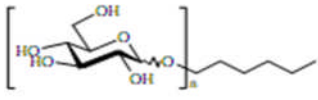
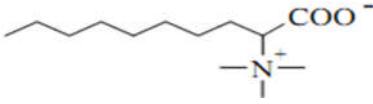
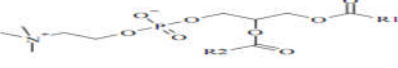
Ces composés sont caractérisés par des propriétés particulières lors de leur mise en solution aqueuse. L'antagonisme au sein d'une même molécule entre les effets hydrophobe et hydrophile est à l'origine des contraintes locales qui provoquent l'adsorption de molécules de tensioactifs sur diverses surfaces ou à diverses interfaces (air-eau, huile-eau).

Il se forme alors un film superficiel de molécules orientées qui modifie les propriétés de surface en diminuant la tension superficielle entre l'eau et l'air, d'où le nom donné à ces produits : agents de surface ou produit tensioactifs [4].

I.3 Classification :

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur pôle hydrophile en quatre grandes familles [2] : les tensioactifs anioniques chargés négativement, les cationiques chargés positivement, les zwitterioniques possédant à la fois une charge positive et une charge négative et les non ioniques, non chargés (Tableau 1).

Tableau 1 : Classification des composés tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire

Classe	Exemple de tensioactifs	Propriétés principales et applications
Anionique	Savons (RCOO^-) Sulfates (ROSO_3^-) Sulfonates (RSO_3^-)	Détergents Agents moussants
Non ionique	Alcools éthoxylés ($\text{R}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$) Alkylpolyglycosides (APG) 	Émulsifiants Mouillants Non irritants pour les tissus vivants (produits de soin de la peau)
Cationique	Ammoniums quaternaires (R_4N^+) Esters d'ammonium quaternaire	Adoucissants textiles Émulsionnants bactéricides Shampooing
Amphotère	Bêtaines  Phospholipides 	Moussants Détergents Peu irritants pour les tissus vivants (hygiène corporelle)

1.3.1 Les tensioactifs anioniques :

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour donner des ions chargés négativement. Ces composés peuvent être subdivisés en trois principaux groupes [5] :

- les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique $R-COO^- Na^+$.
- les composés sulfonés de formule générale $RSO_3^- Na^+$ qui constituent la première matière active la plus utilisée dans les formulations détergentes.



Figure 2 : Exemple de tensioactif anionique [linéaire alkyl benzène sulfonate de sodium]

- les composés sulfatés proviennent de la sulfatation d'un alcool. Ils ont un pouvoir moussant très élevé mis à profit dans la préparation des shampoings et des bains moussants. Les alcools gras sulfatés ont pour formule générale $ROSO_3^- Na^+$



Figure 3 : Exemple de tensioactif anionique [dodécylsulfate de sodium (SDS)].

1.3.2 Les tensioactifs cationiques :

Ces composés se dissocient en solution aqueuse, en donnant un cation organique et un anion généralement de type halogénure. La grande majorité de ces tensioactifs sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire de la forme :

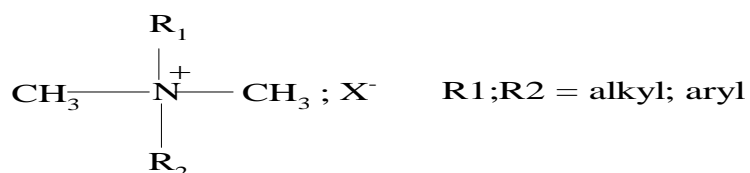


Figure 4 : Exemple de tensioactif cationique.

I.3.3 Les tensioactifs non ioniques :

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse [6]. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine.

90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile, selon la réaction générale :

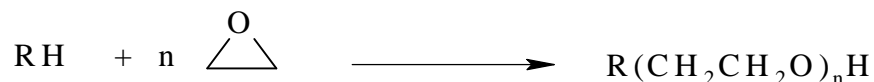


Figure 5 : Exemple de tensioactif non ionique.

Les autres produits tensioactifs non ioniques sont principalement :

- des esters de polyols : esters de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol, de sucre.
- des éthers de polyols : éthers de glucose.
- des alcanolamines.
- des alkylpolyglucosides (APG).

I.3.4 Les tensioactifs amphotères :

La recherche de nouveaux produits a naturellement conduit le chimiste à associer les charges anionique et cationique dans une seule et même espèce chimique appelée « zwitterionique ». Selon le pH, elles peuvent libérer un ion positif ou négatif. Les tensioactifs amphotères ont une balance hydrophile-lipophile (HLB) élevée. Ils sont donc utilisés comme détergents. Ils présentent un caractère moins agressif que les tensioactifs anioniques et sont recommandés pour les peaux fragiles. Les dérivés de la bétaine et les phospholipides sont les tensioactifs zwitterioniques les plus rencontrés (Figure 6).

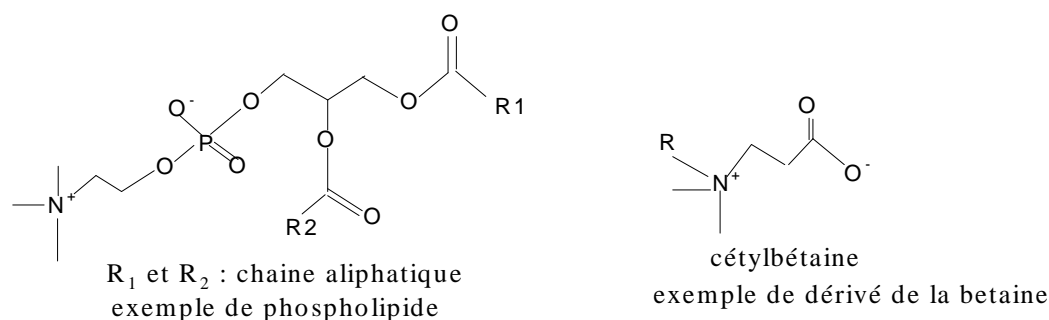


Figure 6 : Exemples de tensioactifs amphotères

I.4 Propriétés physico-chimiques des tensioactifs :

La présence simultanée d'une partie hydrophile et une partie hydrophobe dans la molécule d'un tensioactif entraîne une modification de certaines propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses, même diluées de ces composés.

En particulier, les tensioactifs agissent sur les interfaces liquide-gaz, liquide-liquide et liquide-solide modifiant la tension superficielle ou interfaciale [7,8].

I.4.1 Adsorption des tensioactifs aux interfaces :

Un tensioactif est un composé chimique qui, dissous ou dispersé dans un liquide, possède la propriété de s'adsorber aux interfaces, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques d'intérêt pratique. En effet, cette adsorption conduit à deux types d'effets distincts intervenant séparément ou simultanément : diminution d'une ou plusieurs forces de liaisons aux interfaces du système d'une part, stabilisation des interfaces par formation de couches adsorbées qui s'opposent mécaniquement à toute diminution de l'aire interfaciale et à leur disparition d'autre part. Ces deux facteurs provoquent habituellement un abaissement de la tension superficielle du solvant [6].

I.4.2 Notion de tension superficielle :

La tension superficielle, appelée aussi énergie libre superficielle représente la quantité de travail à fournir, pour augmenter la surface libre d'une unité d'un liquide de façon isotherme et réversible.

I.4.3 Formation des micelles :

A faibles concentrations le composé tensioactif se trouve sous forme de monomère. Au-delà d'une certaine concentration, un nouveau phénomène apparaît, c'est l'agrégation des molécules de tensioactifs sous forme de micelles (figure 7). La concentration à laquelle se produit ce phénomène est appelée concentration micellaire critique (cmc) [9].

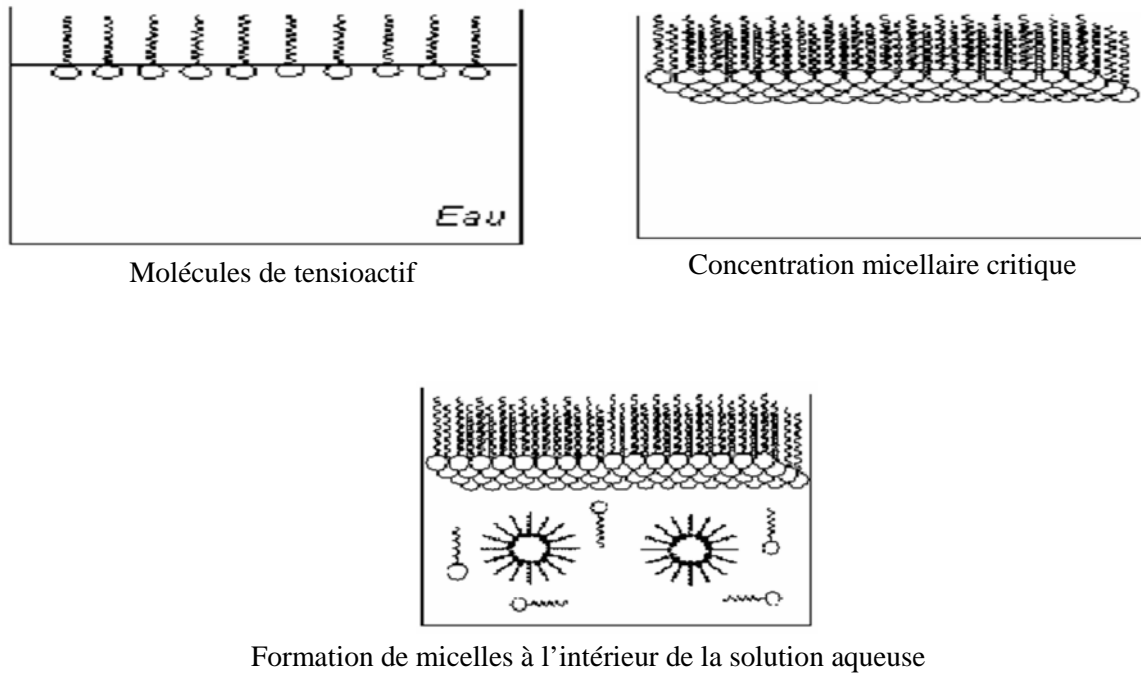


Figure 7 : Formation de micelles

Lorsque la concentration en agent de surface augmente, on observe une évolution de la taille et de la forme des micelles [10].

La figure 8 représente les différentes structures des micelles.

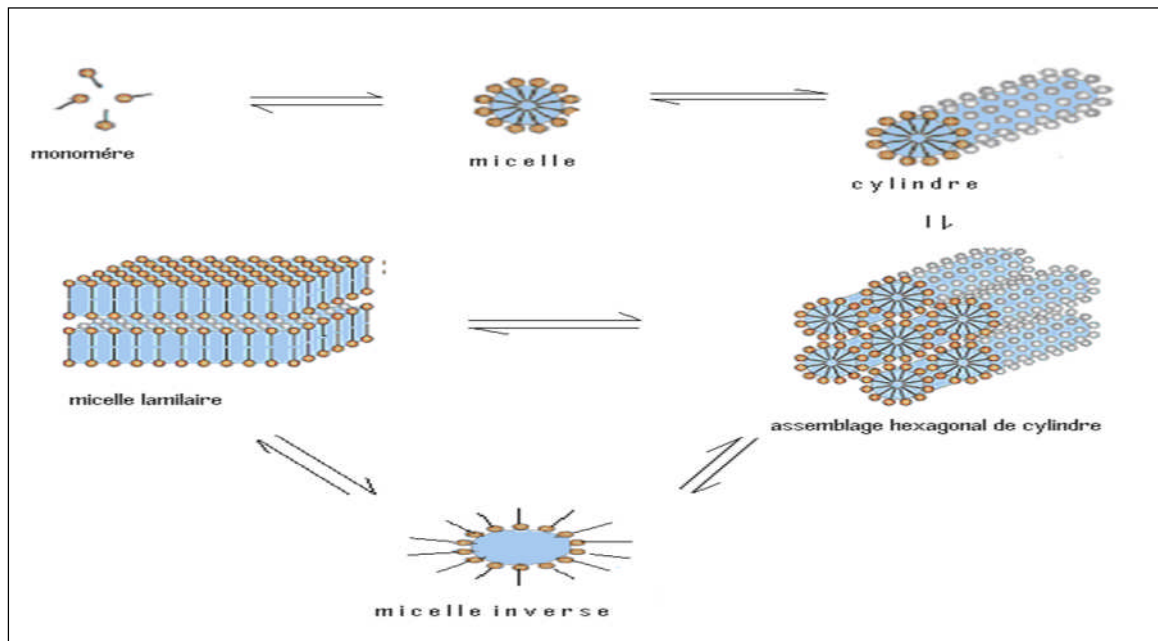


Figure 8 : Evolution de la structure des micelles en fonction de la concentration en tensioactif

I.5 Applications des tensioactifs :

Les tensioactifs trouvent leurs applications dans divers domaines comme le montre le tableau 2.

Tableau 2 : Domaines d'application des tensioactifs

tensioactifs	Domaine de l'application
<u>Tensioactif anionique</u>	
	* Détergents.
savons	* Plastiques. * Anti corrosion
sulfates	* Moussants, détergents, insecticides. * Pharmacie.
Ethers sulfates	* Cosmétiques. * Détergents, anti-statiques, agents moussants dispersants dans divers domaines.
Sulfosuccinates	* Emulgateurs dans la polymérisation, en cosmétique (souvent en combinaison avec des éthersulfates ou sulfates). * Émulsifiants.
<u>tensioactif cationique</u>	
	* Adoucissants pour cheveux et cuir chevelu. * Antistatiques, désinfectants. (bactéricide fongicide). * Agents hydrotropes, adoucissants pour fibre textiles.
<u>Tensioactif nonionique</u>	
	* Détergents, dégraissants, émulsifiants. * Insecticides, cosmétiques, mouillants.
<u>Tensioactif amphotère</u>	
	* Cosmétiques, détergents. * Adoucissants pour textiles. * Inhibiteurs de corrosion.

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 (tableau 3). Les tensioactifs non ioniques, sur le plan du tonnage, sont moins importants mais rassemblent une variété bien plus large d'espèces chimiques.

Tableau 3 : Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe et dans le monde [12].

Classe	Volume de la production en Europe (10 ³ tonnes)	Pourcentage en Europe (%)	Pourcentage dans le monde (%)
Anionique	970	40	>60
Non ionique	1245	51	30
Cationique	179	7	<10
Amphotère	59	2	<10
Total	2451	100	100

Les tensioactifs se retrouvent sans traitement et en grandes quantités dans les effluents industriels ou domestiques. Il est donc nécessaire de procéder au traitement des rejets contenant des composés tensioactifs pour des raisons économiques et environnementales.

I.6 Biodégradabilité des tensioactifs :

Le critère primordial pour l'évaluation du comportement écologique des produits tensioactifs est leur biodégradabilité.

Lorsque ces produits se trouvent dans les eaux usées, ils devraient perdre leurs principales propriétés telles que :

- propriétés tensioactives.
- capacité de produire de la mousse.
- toxicité vis-à-vis de la faune et de la flore aquatique.

La dégradation des molécules devrait se faire naturellement à l'aide des microorganismes de l'eau ou du sol et se poursuivre jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des produits naturels tels le dioxyde de carbone, l'eau ou des sels. La biodégradabilité est représentée par le pourcentage de la quantité de substance initiale qui s'est transformée. Ce pourcentage dépend de plusieurs facteurs, en particulier du temps, de la température du milieu et de la concentration en microorganismes [13].

La biodégradabilité des tensioactifs anioniques et non ioniques est réglementée. Selon cette réglementation, le taux de biodégradabilité des tensioactifs présents dans les détergents ou produits de lessive doit être en moyenne au moins de 90 % [13].

Pour les tensioactifs cationiques il n'y a pas encore de réglementation. On peut cependant remarquer que ces derniers ne représentent environ que 7 % de l'utilisation des tensioactifs.

D'autre part ils se trouvent toujours dans les eaux usées en présence de tensioactifs anioniques avec lesquels ils réagissent pour former des précipités et se trouvent donc ainsi éliminés en grande partie au cours du traitement des eaux dans la station d'épuration.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Histoire des détergents, Praxis, 37, 2, 5, (1988).
2. B.Fabry, Fat. Sci. Technol.; 92, 287, (1990).
3. Tensioactifs : des auxiliaires indispensables, Information Chimie, 293, 135, (1988).
4. K.L, Mittal, Solution chemistry of surfactants, plenum pres., vol. 1, 2^{ed} , New York (1979).
5. C.Bonnive, Chamberg, École Supérieure de chamberg, Université de Savoie, Thèse de doctorat, (1998).
6. C.Larpent, Tensioactifs, Technique de l'ingénieur, K 342, 1-15, (1993).
7. ASPA. Syndicat National de Fabrication d'Agent de Surface et des Produits Auxiliaires Industriels, (1990).
8. C.I.D, Comité International des Dérives Tensioactifs, Commission de Terminologie 2nded, (1972).
9. A.M.Schwartz, J.W.Perry, Surface Active Agent and Detergents, Knieger, R, E publishing company New York, (1977).
10. F.M.Menger, Accounts of Chemical Research, 12, 4, 111-117, (1979).
11. G.Bognolo, Surfactants Market Trends in Europe, CESIO, Paris, (2008).
12. ADEME, Tensioactifs et Oléagineux, Étude sur les Matières Premières Oléagineuses Disponibles sur le Marché Européen, 10, (2001)
13. A. Mathis, Bulletin de l'Union des Physiciens, 86, 1487-1501, (1992).

CHAPITRE II

DOSAGE DES COMPOSES TENSIOACTIFS ANIONIQUES

II.1 Introduction :

La forte consommation ou utilisation des composés tensioactifs a des conséquences néfastes sur l'environnement. En effet, des impacts directs sur les différents milieux récepteurs sont constatés tels que l'apparition de pollutions dus aux différents rejets industriels et urbains qui drainent des quantités importantes de ces composés vers les eaux marines. Les quantités de tensioactifs anioniques rejetées après utilisation, viennent en première position dans l'ordre d'importance. Ceci est attribué au développement et l'utilisation de plus en plus croissante de ces composés.

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapide, moins onéreuses et plus adaptées et dans le souci de trouver une solution au problème de la détermination des teneurs en tensioactifs anioniques, contenus dans les eaux de rejets (industriels et marines), que plusieurs chercheurs se sont penchés sur la question et chacun apporta sa contribution pour mettre au point une méthode de dosage de ces composés.

Différents moyens d'analyse et de suivi ont été mis au point depuis 1950 [1]. Plusieurs techniques de dosage ont été proposées et utilisées (spectrophotométriques, chromatographiques, potentiométriques ...), certaines à caractère qualitatif et d'autres à caractère quantitatif. Un support bibliographique est là pour attester de l'importance accordée aux différentes méthodes utilisées pour le dosage des composés tensioactifs anioniques.

II.2. Techniques Spectrophotométriques :

II.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie est une méthode physico-chimique permettant de déterminer la concentration d'une solution en mesurant l'intensité lumineuse absorbée par cette solution à la longueur d'onde d'absorption maximale.

Le dosage des composés tensioactifs anioniques, est basé sur le principe de la formation d'une paire d'ions entre le tensioactif anionique et un colorant cationique, extraite dans un solvant organique puis dosée par spectrophotométrie à la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant, la méthode colorimétrique la plus ancienne est la méthode standard au Bleu de Méthylène [1].

Les tensioactifs anioniques forment avec le bleu de méthylène une paire d'ions colorée extractible au chloroforme en milieu basique. Pour éliminer les interférences dues à d'autres substances qui réagissent avec le bleu de méthylène, l'extrait chloroformique est lavé par une solution acide de bleu de méthylène. Il est ensuite dosé par spectrophotométrie. La concentration en tensioactif est déterminée par rapport à une courbe d'étalonnage réalisée avec un tensioactif anionique de référence. La précision de la méthode est de 5 à 10 % pour des concentrations supérieures à 100 $\mu\text{g/l}$, et de l'ordre de 20 % pour des concentrations comprises entre 50 et 100 $\mu\text{g/l}$. La limite de détection est de 10 $\mu\text{g/l}$ [2].

La technique est facile à élaborer et peu onéreuse. Cependant, elle présente certains inconvénients, tels que le temps et la quantité de solvant organique très importante. Pour palier à ces limitations, des travaux ont été réalisés au sein de notre laboratoire [3], utilisant la méthode au Bleu de Méthylène modifié, malgré les améliorations apportées à cette technique plusieurs chercheurs continuent à l'utiliser sous sa forme standard [4-6].

Cette technique a été simplifiée. La méthode simplifiée réduit non seulement la quantité de solvant utilisé dans l'extraction de la paire d'ions, mais aussi le temps et la quantité d'échantillon, en éliminant l'étape de filtration [7].

II.2.2. Colorants organiques utilisés pour le dosage des TAA :

Plusieurs colorants autre que le Bleu de Méthylène ont été mise à l'essai et ce dans le souci d'améliorer l'extraction et le dosage des teneurs en TAA. Une revue bibliographique nous permet de citer certains colorants.

Le Violet d'Éthyle : Il est utilisé en spectrophotométrie UV-Visible, pour l'extraction et le dosage des teneurs en TAA dans divers échantillons réels [8].

L'utilisation de la méthylisobutylcétone comme solvant d'extraction avec le Violet d'Éthyle ne rend pas compte de la sensibilité de la technique, mais en utilisant le benzène ou le toluène, la méthode est améliorée et donne des résultats plus significatifs avec moins d'interférences et une limite de détection de $(1,5 \cdot 10^{-7} \text{M})$ [9,10].

Le Violet de Méthyle (Crystal Violet) : l'introduction de ce colorant dans le dosage des TAA suit les performances du Violet d'Éthyle qui offre des possibilités d'extraction avec différents solvants [9]. Ce colorant a été utilisé pour déterminer des teneurs réelles en TAA présentes dans les eaux marines de la baie d'Alger avec une limite de détection de l'ordre de $1,11 \cdot 10^{-8} \text{M}$ [11].

Le Vert d'Éthyle : a été utilisé dans l'extraction des TAA avec le chloroforme comme solvant d'extraction [12]. La technique utilisée peut être comparée à la méthode standard au Bleu de Méthylène, qui offre l'avantage de l'extraction en une seule étape mais avec une consommation plus importante en solvant et en temps.

L'Acridine Orange : est d'utilisation récente dans l'extraction et le dosage des TAA avec le toluène comme solvant d'extraction. La technique pourrait être appliquée aux eaux de rejets [13].

D'autres colorants ont été également testés dans l'extraction et le dosage des TAA par spectrophotométrie UV-Visible, tels que L'Azure A [14] et le Vert de Méthyle. Les résultats obtenus étaient non reproductibles, avec une mauvaise sensibilité et la présence d'interférences [12,15].

II.2.3. Automatisation de la technique :

Le développement actuel de la technique, aboutie à une méthode automatisée pour la détermination des teneurs en tensioactifs anioniques, appelée *flow injection analysis* « *FIA* » (figure 7) basée sur la méthode standard au bleu de méthylène [16,17].

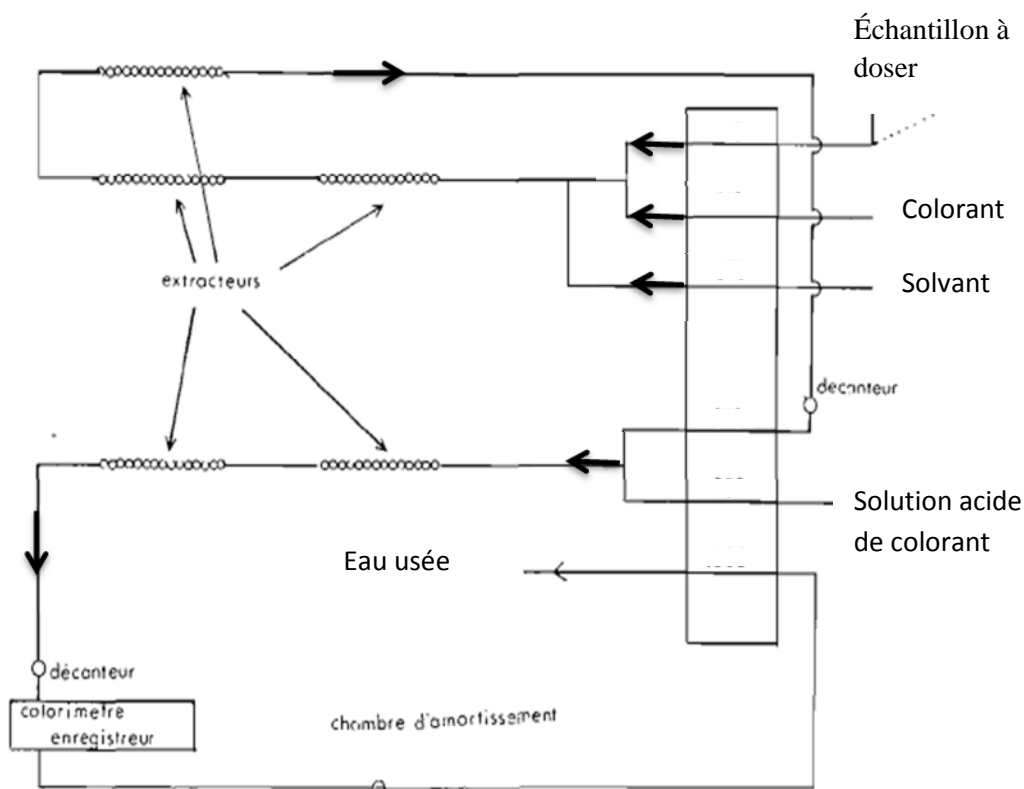


Figure 9 : Montage de la technique *FIA*

La méthode automatisée offre l'avantage d'une analyse rapide et simple, et applicable aux échantillons réels tels que les eaux de rivières. Parmi les colorants testés avec la technique *FIA* on trouve le Vert de Malachite qui a été utilisé avec la méthylisobutylcétone comme solvant d'extraction, la technique a été appliquée aux eaux de rivière. Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus avec la méthode standard au Bleu de Méthylène et présente des limites de détection de l'ordre de 10^{-4} M [16] jusqu'à 10^{-7} M [17-19].

II.2.4. Extraction et dosage sans solvant :

La tendance actuelle est dans l'utilisation des colorants qui donnent une paire d'ions stable et extraite sans solvant. Parmi ces colorants, le Violet de Méthyle a montré de bonnes dispositions pour le dosage des TAA par la technique *FIA* avec une limite de détection de l'ordre de 10^{-8} M [18].

D'autres colorants ont été également testés pour l'extraction des TAA sans solvant, tels que la Rhodamine 6G [20], L'aniline bleu thiosulfate [21] et L'Orange de Méthyle [22].

C'est une méthode d'analyse rapide et facile à mettre en œuvre pour une utilisation conséquente. Cependant, son application au dosage d'échantillons d'eau est sujet à critique essentiellement en raison de sa sensibilité aux interférences en milieu très dilué.

D'autres techniques sont également utilisées dans le dosage des TAA.

II.3. Dosage par Spectrofluorimétrie :

Cette technique est basée sur le même principe que la précédente. Il suffit de prendre une solution aqueuse contenant des TAA à laquelle on ajoute une solution de colorant cationique fluorescent. La combinaison est extraite par un solvant organique, et dosée par fluorimétrie à la longueur d'onde maximale d'émission du colorant fluorescent.

La Safranine T [23] et la Rhodamine B [24,25] ont été utilisés comme agents fluorescents pour l'extraction et le dosage des composés tensioactifs anioniques en présence de benzène ou de chloroforme comme solvant. Les résultats obtenus sont très encourageants, prometteurs et montrant une précision assez importante et une limite de détection très significative.

Les Rhodamines 6G et 800 ont été également utilisées comme colorants fluorescents capable d'extraire et doser les TAA en utilisant le chloroforme comme solvant organique, mais peu de travaux sont signalés dans la littérature [25,26].

D'autres techniques récentes de détermination quantitative des TAA par fluorescence sans extraction au solvant ont été élaborées, comme celle utilisant les interactions en milieu micellaire anionique avec le 1,8-anilino-naphtalène sulfonate (ANS), étudiées par fluorimétrie et suivie d'une titration en utilisant la méthode FIA [27,28].

L'intégration de la technique automatisée pour le dosage des TAA a été réalisée en utilisant l'o-toluidine [29], néanmoins la technique est coûteuse du point de vue expérimental.

II.4. Titration à deux phases :

Le problème de la présence des composés tensioactifs à des teneurs moyennement concentrées dans les eaux douces et marines a poussé plusieurs chercheurs à essayer de trouver des méthodes de suivi et contrôle de ces teneurs. Parmi ces méthodes, la titration à deux phases revêt un caractère particulier quant à son utilisation. Cette technique a été utilisée en parallèle avec la spectrophotométrie UV-Visible. Elle repose sur le principe d'extraction des TAA sous forme de paire d'ions avec un colorant cationique dans un solvant organique. Le dosage se fait par titration avec une solution aqueuse de tensioactifs cationique. L'avantage de la technique réside dans le fait de sa simplicité de mise en œuvre et son domaine d'application.

La titration à deux phases utilisant le Bleu de Méthylène a été mise en œuvre en 1950 par WEATHERBURN [30], où le TAA est traité en premier lieu avec une solution de Bleu de Méthylène et de chloroforme. Après l'extraction de la paire d'ions (TAA-C⁺), la couleur bleu apparaît dans la phase organique. L'échantillon traité est alors dosé avec une solution de chlorure d'Alkyltriméthylammonium (TAC) avec une forte agitation jusqu'à ce que la couleur bleu disparaisse de la phase chloroformique.

Cette méthode a été modifiée en remplaçant le Bleu de Méthylène par l'Azophloxine et le Benzène remplaça le chloroforme et la solution titrante par le bromure du Cetyltriméthylammonium [31].

Le point final de la titration est atteint quand la couleur disparaît de la phase organique. Une solution alcaline de Bleu de Méthylène a été utilisée, le chloroforme comme solvant et l'Hyamine 1622 comme solution titrante pour l'amélioration de la méthode [32]. REID adopta l'Hyamine 1622 comme titrant cationique pour le dosage, en utilisant un mélange d'indicateurs le bromure de dimidium et le bleu de disulphine (colorant cationique / colorant anionique) [33, 34].

Par la suite plusieurs systèmes ont été mis à l'essai pour le dosage des TAA par titration à deux phases à l'exemple de :

L'Azure A/ Chlorure du Cétaldiméthylbenzylammonium / TAA, l'azure A qui est un colorant dérivé de Bleu de Méthylène a été également testé mais sans améliorer la technique [35].

Le Rouge Neutre a été utilisé pour l'extraction des TAA dans le chloroforme avec le CTAB comme titrant [36].

II.5. Spectrométrie à Absorption atomique :

Ce type de méthode fait intervenir la formation d'une paire d'ions entre l'agent tensioactif anionique et un composé contenant un ion métallique. Après l'extraction de la paire d'ions par un solvant organique, le complexe organométallique est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique en mesurant l'absorbance de la phase organique à la longueur d'onde maximale d'absorption [3].

Les premiers essais furent réalisés en 1970, en utilisant l'orthophénanthroline, qui donne un complexe très stable avec les métaux de transition, et en particulier avec le cuivre (Cu). Ce complexe est extrait dans le chloroforme, et présente l'avantage d'être aisément dosable par spectrophotométrie à absorption atomique [37].

En absorption atomique, le nébuliseur joue un rôle très important dans le dosage, qu'il s'agisse d'une flamme [3] ou d'un four à graphite [38] ou d'une torche à plasma [39].

La technique a été modifiée par l'intégration de la méthode automatisée « FIA » [40]. Cette technique n'est pas souvent utilisée à cause du manque de sensibilité des détecteurs utilisés.

II.6. Les techniques Chromatographiques :

Les méthodes chromatographiques présentent des caractéristiques communes au niveau de l'injection, de la séparation et de la détection. L'injection directe d'échantillon est parfois réalisée, notamment dans le cas d'eaux de rivière, après filtration ou centrifugation [41]. Cependant, dans la plupart des cas, une préconcentration sur résine ou sur silice greffée est mise en œuvre. Ceci permet évidemment d'augmenter la sensibilité de la méthode.

Les phases stationnaires utilisées pour la séparation sont des silices greffées avec des chaînes alkyles de type C₈ ou C₁₈. Ces chaînes alkyles rendent la phase stationnaire apolaire. La phase mobile est un mélange binaire eau - solvant organique comme le méthanol ou l'acétonitrile.

L'élution peut être réalisée en mode isocratique, les proportions du mélange restant constantes pendant l'analyse. Néanmoins, la réalisation d'un gradient d'élution permet d'améliorer la séparation des différents composés.

Le dosage quantitatif des tensioactifs nécessite l'utilisation de détecteurs sensibles et performants afin de détecter des traces de TAA dans différents échantillons d'eaux [42-46]. La détection est généralement réalisée par UV ou par fluorescence. La détection UV après dérivatisation des TAA sous forme de paire d'ions est employée pour le dosage des naphthalènesulfonates aux faibles teneurs de l'ordre du $\mu\text{g/l}$ [47]. Les produits issus de la fabrication industrielle du dodécylbenzènesulfonate sont dosés en utilisant les détecteurs fluorimétriques [48]. Le suivi de la biodégradation des TAA durant le recyclage des eaux usées se fait par chromatographie en utilisant un détecteur conductimétrique [49].

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS a été utilisée pour la détermination d'une famille des TAA à l'exemple du LAS. Cette technique permet d'éliminer les interférences positives et négatives trouvées par la méthode standard au Bleu de Méthylène. Cette dernière est sensible à la détermination des TAA, et présente une limite de détection inférieure à 10 ppb [50].

Le couplage de la chromatographie liquide avec la spectrométrie de masse a été également utilisé pour la détermination des teneurs en TAA [51, 52].

II.7. Dosages potentiométriques

Ces dosages sont réalisés par utilisation d'électrodes spécifiques appelées électrodes à ions sélectifs qui jouent le rôle de détecteurs. Ces électrodes sont conçues avec des matériaux sélectifs intégrés dans des membranes en PVC contenant la molécule « sonde » [53, 54]. En utilisant le *Flow Injection Analysis* « FIA » dans les dosages potentiométriques, la technique permet le dosage de teneurs en TAA aussi bien dans les produits détergents que les eaux marines et de rivière avec une limite qui ne dépasse pas les 10^{-7} M en TAA [54].

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. J.Longwell, W.D.Maniece, *Analyst*, 80, 67-171, (1955).
2. D.Cossa, Évaluation de la Pollution par les Détergents Anioniques en cinq zones du Littoral Français, 37, 3,429-469, (1973).
3. M.Idouhar, Thèse de Magister, USTHB, Alger, (1992).
4. Q. Zhu, A. Qiu, *Wuxi Quingong Daxue Xuebao*, 21, 3, 310-311, (2002).
5. L.Cui, H. Ma, J. Sun, *Huaxue Fenxi Jiliang*, 12, 3, 31-32, (2003).
6. E.Jurado, M. Fernandez-Serrano, J.nunez-olea, G.Luzon, M.Lechuga,*Chemosphere*, 65,278-285, (2006).
7. T.Hong-ni, L.Chun-hua, *Quigdan Keji Daxue Xuebao Ziran Kexueban*, 24, 1, 8-11, (2003).
8. K.Ueno, E.Kobayashi, T.Hobo, S.Suzuki, *Bunseki Kagaku*, 36, 740-744, (1987).
9. K.Yamamoto, S. Motomizu, *Analyst*, 112, 1405-1408, (1987).
10. S. Motomizu, S. Fujiwara, A.Fujiwara, K.Tôei, *Anal. Chem.*; 54, 392-397, (1982).
11. M.Idouhar, A.Tazerouti, *Chimica Oggi, Chemistry Today*, 2, 62-64, (2007).
12. W.Allan Moore, R.A. Colbeson, *Anal. Chem.*, 2, 161-164, (1956).
13. A. Adak, A. Pal, M. Bandyopadhyay, *Indian J. of Chem. Tech.*; 12, 2, (2005).
14. L. K.Wang, P. J. Panzardi, *Anal. Chem.*, 47, 8, 1472-1475, (1975).
15. S. Motomizu, M. Oshima, T. Kuroda, *Analyst*, 113, 747-753, (1988).
16. S.Fan, Z.Fang, *Fresenius' J. of Anal. Chem.*; 357, 4, 416-419, (1997).
17. L.Jing-fu, J.Gui-bin, *Microchem. Journal*, 68,29-33, (2001).
18. S.Motomizu, M.Oshima, T.Kuroda, *Analyst*, 113, 747-753, (1988).
19. T.Sakai, H. Haradaa, X.Liua, N.Uraa, K.Takeyoshib, K.Sugimotob, *Talanta*, 45, 3, 543-548, (1998).
20. M.Kamaya, Y.Tomizawa, K.Nagashima, *Anal. Chim. Acta.*; 362, 157-161, (1998).
21. N.Pourreza, Z.Sadra-Irani, *Anal. Letters*, 35, 13, 2199-2206, (2002).
22. Q.He, H.Chen, J.Fresenius, *Anal. Chem.*, 367, 3, 270-274, (2000).
23. S. Bubio-Barroso, M.Gomez –Rodriguez, L.M.Polo-Diez, *Anal. Chim. Acta.*, 206, 351-355, (1988).
24. S.Rubio-Barroso, M. Gomez –Rodriguez, L.M.Polo-Diez, *Microchem. Journal*, 37, 93-98, (1988).
25. M.Idouhar, Thèse de Doctorat d'état, USTHB, Alger, (2007).
26. R.K.Hindocha, J.N Miller, N.J. Seare, *Anal. Proceedings*, 30,129-131, (1993).

27. C. A. Lucy, J.S.W. Tsang, *Talanta*, 50, 1283-1289, (2000).
28. S. Taguchi, K. Takahashi, N. Hata, I. Kasahara, *Analyst*, 126, 11, 2078-2081, (2001).
29. J.G. March, M. Gual, A.D. Frontera, *Anal. Chim. Acta.*; 539, 305-310, (2005).
30. A.S. Weatherburn, *J. Am. Oil Chem. Soc.*; 28, 233-237, (1950).
31. G.R. Edwards, M.E. Ginn, *Sewage and Wastes*, 26, 945-948, (1954).
32. M.E. Turney; D.W. Carnell, *J. Am. Oil Chem. Soc.*; 42, 544-550, (1965).
33. V.W. Reid, G.F. Longman, E. Heirth, *Tenside*, 4, 9, 292-298, (1967).
34. V.W. Reid, G.F. Longman, E. Heirth, *Tenside*, 5, 3-4, 90-98, (1968).
35. L. K. Wang, P. J. Panzardi, *Anal. Chem.*; 47, 8, 1472-1475, (1975).
36. V. Kuban, J. Jurasova, *Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Purk. Brun.*; 18, 3-4, 159-166, (1988).
37. A. le bihan, J. Courtot-coupez, *Anal. Letters*, 10, 759-767, (1977).
38. S. Kiyoshi, I. Shigehiro, G. Bukichi, *Talanta*, 30, 3, 155-159, (1983).
39. B. Pressouyre, *Analysis*, 17, 6, 346-354, (1989).
40. M. Gallego, M. Silva, M. Valcarel, *Anal. Chem.*; 50, 11, 2265-2269, (1986).
41. A. Nakae, k. Tsuji, M. Yamanaka, *Anal. Chem.*; 52, 2275-2277, (1980).
42. Y. Yukio, K. Mie, S. Hisakuni, *J. Chrom.*; 643, 169-172, (1993).
43. P.L. Desbene, C. Rony, B. Desmazieres, J.C. Jacquier, *J. Chrom.*; 608, 375-383, (1992).
44. L. Wen-Chung, L. Shaw-Tao, S. Shwu-ling, *J. Surf. Deterg.*; 3, 1, 67-71, (2000).
45. P.A. Lara-Martin, A. Gomez-Parra, E. Gonzalez -Mazo, *J. of Chrom.*; A, 137, 2, 188-197, (2006).
46. S. Wangkarn, P. Soisungnoen, M. Rayanakorn, K. Grudpan, *Talanta*, 67, 686-695, (2005).
47. R.A. Gimeno, R.M. Marce, F. Barull, *Chromatographia*, 53, 1-2, 22-25, (2001).
48. J.J. Morelli, S. Gerald, *J. Surf. Deterg.*; 3, 4, 539-552, (2000).
49. L.H. Levine, J.E. Judkins, J.L. Garland, *J. Chroma.*; A, 874, 207-215, (2000).
50. Mehmet Akyuz, *Talanta*, 71, 471-478, (2007).
51. M. Barco, C. Planas, O. Palacios, F. Ventura, J. Rivera, J. Caixach, *Anal. Chem.*; 75, 19, 5129-5136, (2003).
52. L. Lunar, S. Rubio, D. Prez-Bendito, *J. Chroma.*; A, 1031, 17-25, (2004).
53. S. Martinez-Barranchina, J. Alonso, L. Matia, R. Prats, M. Del Valle, *Anal. Chem.*; 71, 17, 3684-3691, (1999).
54. Y. Wang, S. Guan, D. Hao, *Fenxi Huaxue*, 30, 12, 1455-1458, (2002).

PARTIE II

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET APPLICATIONS

CHAPITRE I

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

I. Introduction :

Généralement, les différentes teneurs en TAA sont déterminées par Spectrophotométrie UV-Visible, 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. 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. Le Bleu de Méthylène est le premier colorant testé dans l'extraction et dosage des TAA par spectrophotométrie [1]. Cette technique n'offre pas l'avantage d'une analyse rapide du fait de temps nécessaire à la procédure d'extraction de la paire d'ions et de l'étape de lavage de la phase organique après extraction. Par la suite, d'autres colorants ont été mis à l'essai en remplaçant le Bleu de Méthylène, comme l'Azure A avec le benzène [2] ou bien le Vert de Méthyle avec le chloroforme. Les résultats obtenus étaient non reproductibles, donnant une mauvaise sensibilité et un problème d'interférences [3] par rapport à d'autres colorants cationiques testés récemment tel que la Pararosaniline le Violet d'Éthyle [4], le Violet d'Hoffmann, le Vert Malachite et le Vert Brillant [5].

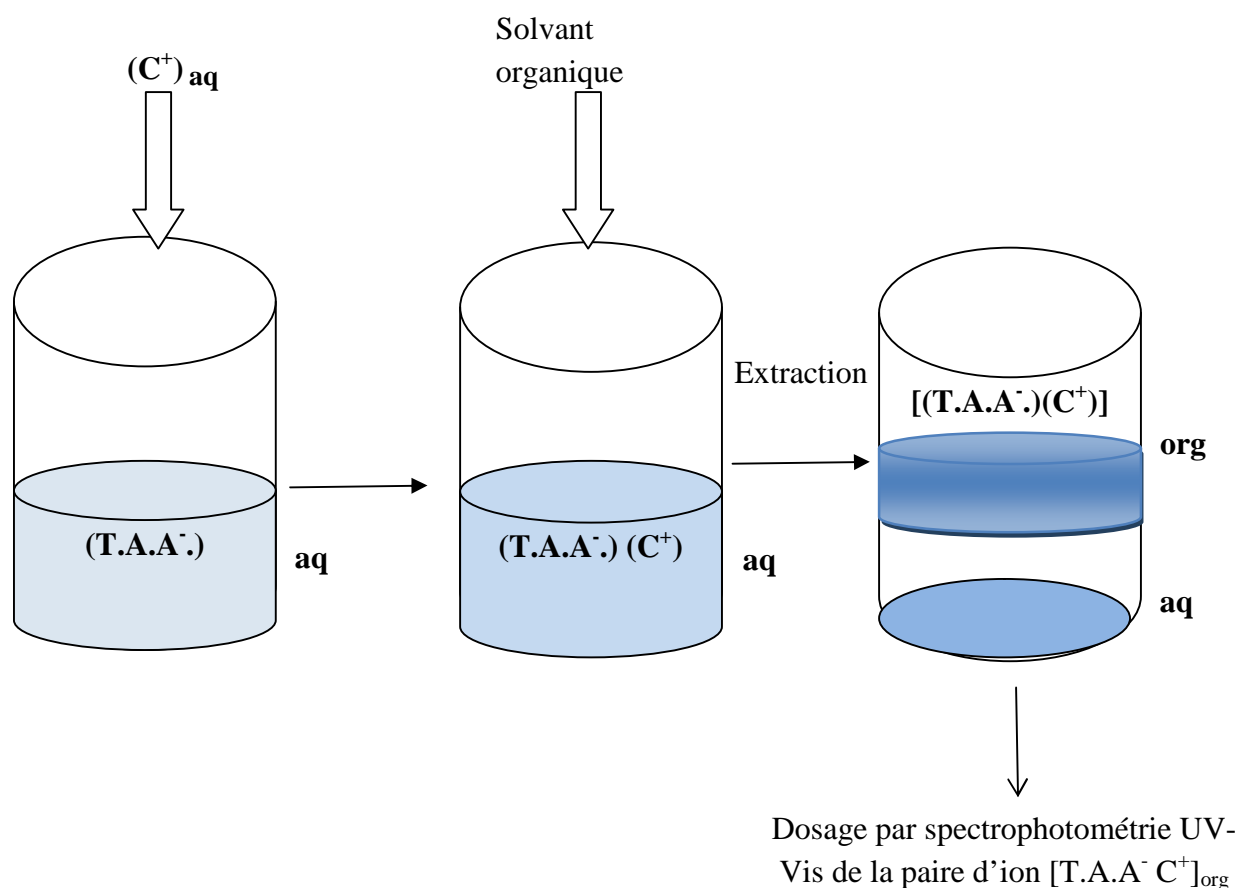
Le Violet d'Éthyle offre une large possibilité d'extraction des TAA avec différents solvants organiques tel que le benzène et le toluène. Il donne une paire d'ion stable extraite en une seule étape, et il a été utilisé pour le dosage des teneurs en TAA dans les eaux marines [6]. L'introduction du Violet de Méthyle dans cette technique, offre une large possibilité de dosage des tensioactifs anioniques dans les eaux marines. Le Violet de Méthyle (*Crystal Violet*) a été utilisé avec le toluène pour le dosage des TAA dans la baie d'Alger et aboutit à une limite de détection très significative [7].

En se basant sur des travaux réalisés au laboratoire [7], et les données de la littérature concernant l'extraction des composés TAA par le Violet de Méthyle [4], et dans le but de généraliser la technique, nous nous sommes intéressé dans ce travail au développement et à l'utilisation de la méthode du dosage des TAA dans les rejets industriels et urbains.

II. Principe du dosage des TAA :

Cette technique est basée sur le principe de formation d'une paire d'ion, entre une charge anionique (tensioactif anionique) et une charge cationique (colorant cationique). La combinaison formée (paire d'ions) est extraite à l'aide d'un solvant organique, puis dosée par Spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde maximale d'absorption de l'extrait organique.

Le principe repose sur le schéma suivant (figure 10) :



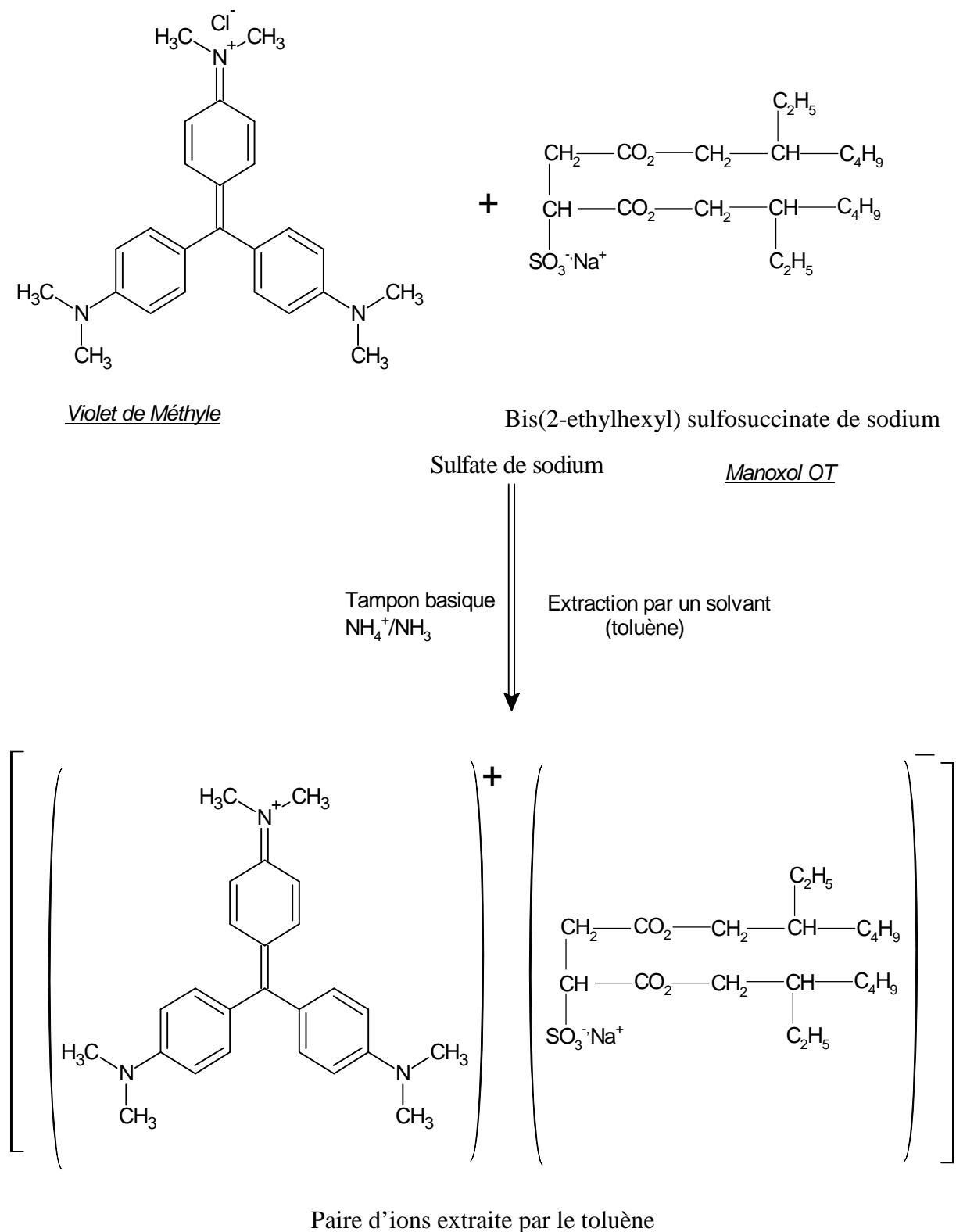
C⁺ : Colorant organique cationique

T.A.A⁻ : Tensioactif anionique

Figure 10 : Principe de dosage des composés tensioactifs anioniques par spectrophotométrie UV- Visible.

La réaction générale entre le colorant organique cationique et le tensioactif anionique est représenté dans le schéma suivant.

Schéma 1 : schéma de réaction entre le Violet de Méthyle et le Manoxol OT pour l'obtention de la paire d'ions



III. Appareillage et Réactifs :

III.1. Appareillage :

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

III.2. Les Réactifs :

III.2.1. Le colorant cationique :

Une solution en colorant cationique été préparée en dissolvant 0,203 g de Violet de Méthyle ($C_{25}H_{30}N_3, Cl$) (FLUKA Chemie) dans 500 mL d'eau distillée. Cette solution doit être stockée à l'abri de la lumière pour éviter sa dégradation. Le Violet de Méthyle choisi est de grande qualité analytique et est utilisé sans purification au préalable.

III.2.2. Tensioactif anionique standard :

Pour notre étude nous avons utilisé le dioctylsulfosuccinate de sodium (Manoxol OT) ($C_{20}H_{37}NaO_7S$) comme tensioactif anionique de référence (pureté 98%, FLUKA Chemie). Une solution mère de $2,24 \cdot 10^{-3} M$ a été préparée par dissolution de 1g de tensioactif dans un litre d'eau distillée, celle-ci a été stockée au réfrigérateur afin d'éviter toute dégradation. Les solutions standard de Manoxol OT ont été préparées à partir de la solution mère par dilution.

III.2.3. Solution tampon :

Le tampon utilisé est basique (NH_4Cl/NH_3). Le pH est ajusté entre 8 et 8,2 avec un pH-mètre. La préparation de la solution tampon se fera en dissolvant 26,75 g de NH_4Cl dans un litre d'eau distillée et en ajoutant 3,6 mL de NH_3 .

III.2.4. Sulfate de sodium :

Une solution de sulfate de sodium à 0,5 M est utilisée afin d'accélérer la séparation des phases aqueuse et organique après extraction. La préparation de la solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 à 0,5 M se fera en dissolvant 35,54 g de Na_2SO_4 dans 500 mL d'eau distillée.

III.2.5. Solvant organique :

Le solvant d'extraction choisi est le toluène (FLUKA, Chemie) utilisé sans purification.

IV. Procédure d'extraction et de dosage :

Transférer un volume de 100 mL d'échantillon contenant le tensioactif anionique dans un erlenmeyer, ajouter :

- 5 mL de la solution de sulfate de sodium.
- 5 mL de la solution tampon phosphaté.
- 2,5 mL de la solution de Violet de Méthyle.
- 10 mL de toluène.

Couvrir l'erlenmeyer et agiter vigoureusement avec une agitation magnétique pendant 15 minutes. Laisser les phases se séparer dans une ampoule à décanter. Laver la phase organique avec de l'eau distillée en agitant vigoureusement. Récupérer la phase organique et mesurer son absorbance à la longueur d'onde d'absorption maximale du Violet de Méthyle par rapport au toluène pris comme référence.

IV.1. Nettoyage de la verrerie :

Comme nous travaillons avec des concentrations diluées, la moindre impureté dans la verrerie risque d'influer sur l'extraction de la paire d'ion et les valeurs de l'absorbance. Pour cela, le matériel à utiliser doit être soigneusement lavé avec une solution Hydrochlorique alcoolique, afin d'empêcher tout phénomène d'absorption.

V. Résultats et discussions :

V.1. Le colorant cationique :

Le colorant organique choisi est le Violet de Méthyle de formule brute $C_{25}H_{27}N_3Cl$, de masse moléculaire égale à 402.99 g/mol. Son spectre d'absorption présente une bande d'absorption caractéristique à 589 nm, et de formule développée représenté dans la figure 11 suivante.

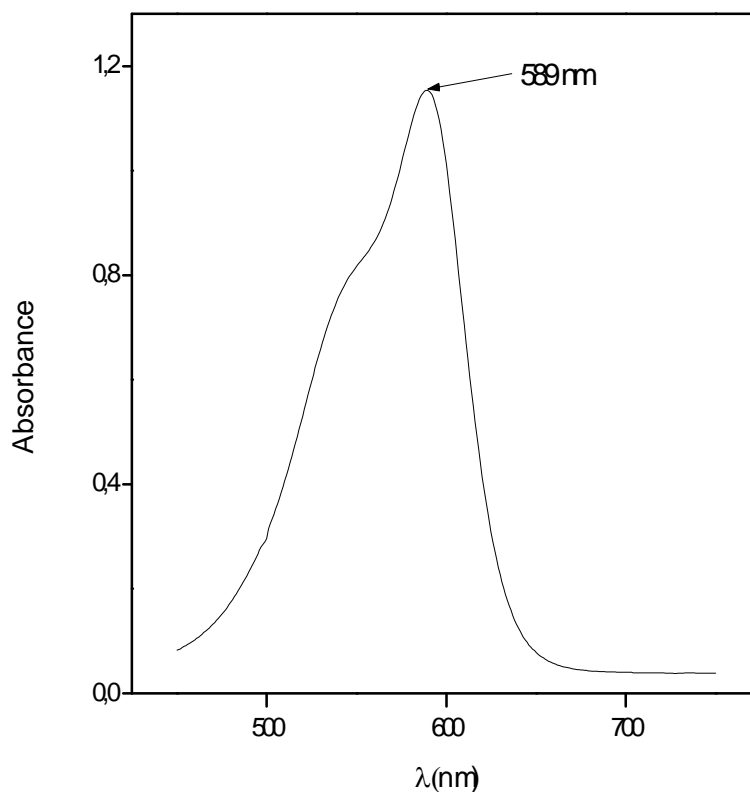


Figure 11 : Spectre d'absorption d'une solution de Violet de Méthyle à $5.10^{-4}M$

V.2. Tensioactif anionique :

Le dioctylsulfosuccinate de sodium ou le Manoxol OT de formule brute $C_{20}H_{30}NaO_7S$ et de formule développée représentée dans le schéma 1, de masse molaire 444,57 g/mol, a été retenu comme tensioactif anionique de référence grâce à sa réponse stable donnée par rapport aux autres tensioactifs anioniques habituellement utilisés tel que le dodécylsulfate de sodium (SDS), ce dernier a été testé avec le Manoxol OT en prenant les mêmes concentrations . La figure 12 suivante présente les spectres d'absorption de la paire d'ion avec des tensioactifs anioniques des références.

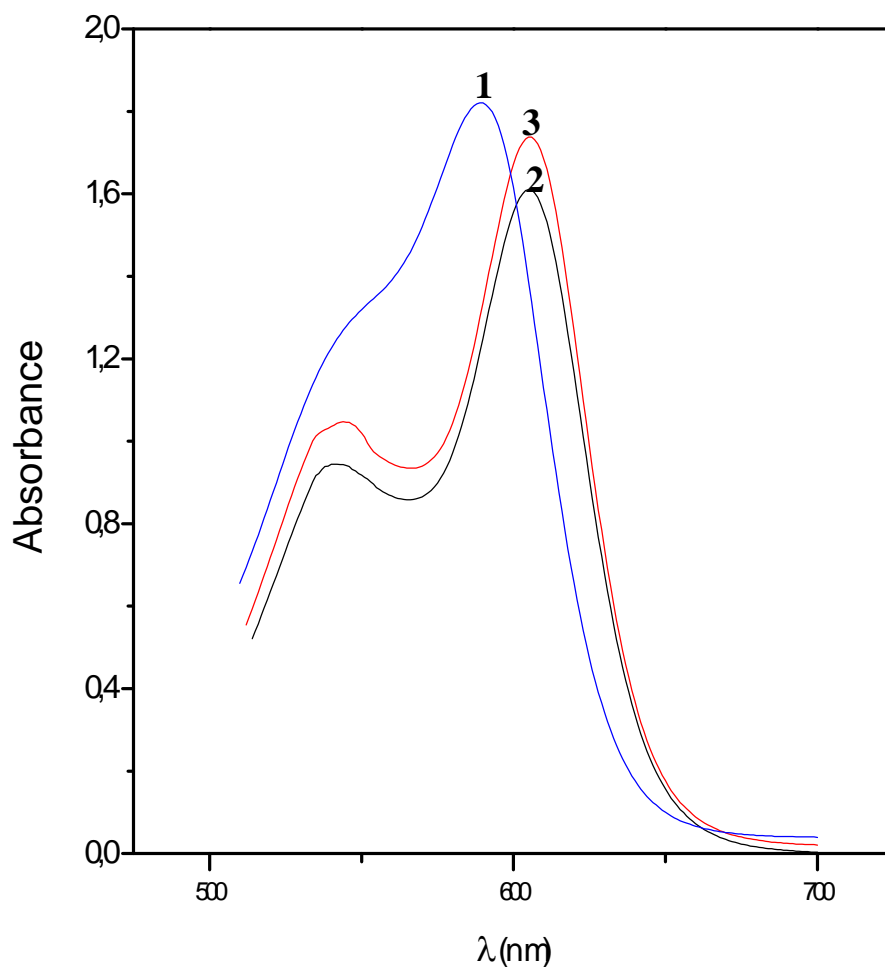


Figure 12 : Spectre d'absorption UV-Vis de :

1. Solution de $[VM] 10^{-3} M$.
2. Solution de ($[VM] 10^{-3} M$, $[SDS] 8.10^{-4} M$).
3. Solution de ($[VM] 10^{-3} M$, $[Manoxol OT] 8.10^{-4} M$).

D'après la figure, nous avons constaté que le Violet de Méthyle a été beaucoup plus complexé avec le Manoxol OT qu'avec le SDS.

V.3. Agitation :

L'agitation est un facteur influent sur le rendement de l'extraction. En effet celui-ci dépend du mode et de la durée d'agitation. La vitesse d'agitation est réglée de façon à ce que le toluène soit dispersé dans toute la phase aqueuse et de ne pas former d'émulsion dans la solution. La durée d'agitation est aussi importante.

On se basant sur des travaux réalisés au laboratoire, nous constatons que la paire d'ions n'est pas extraite totalement quand le temps est inférieur à 15 min. Par contre, quand on dépasse les 15 min d'agitation celui-ci n'a pas d'effet sur l'extraction de la paire d'ions [7].

V.4. Extraction de la paire d'ions :

Dans la méthode retenue, en utilisant la procédure d'extraction avec le toluène dans un tampon basique, la paire d'ions formée entre le tensioactif anionique (Manoxol OT) et le colorant cationique (Violet de Méthyle) présente un spectre d'absorption illustré dans la figure 13.

Le maximum d'absorption de la paire d'ions dans le toluène apparaît à 605 nm. Il est à remarquer que la quantité initiale de Violet de Méthyle diminue à cause de son association avec le tensioactif anionique dans un rapport molaire de 1/1, avec l'apparition d'une nouvelle bande caractéristique de la paire d'ions.

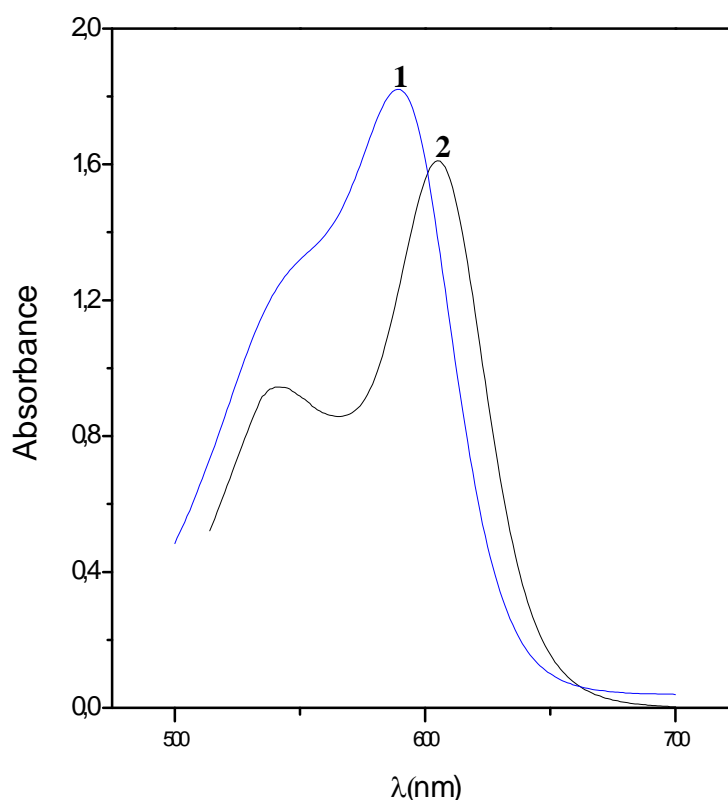


Figure 13 : Spectres d'absorption de :

1- Solution de Violet de Méthyle à 10^{-3} M.

2- Paire d'ions extraite dans le toluène ($[\text{Manoxol OT}] = 5 \cdot 10^{-4}$ M, $[\text{VM}] = 10^{-3}$ M).

V.5. Influence de tampon :

La paire d'ions [(T.A.A.) (V.M)] est extraite en présence d'un tampon basique, et cela afin d'éviter la formation des produits de dégradation du Violet de Méthyle, et l'élimination de certaines interférences. Nous avons examiné l'effet du pH du tampon basique sur la procédure d'extraction et de dosage.

Comme le montre la figure 14, le maximum d'absorbance est obtenu entre 8 et 8,2, et reste sensiblement constant dans cet intervalle. L'absorbance décroît en dessous de pH= 8 et au dessus de 8,2. Dans le présent travail, l'extraction des tensioactifs anioniques avec le Violet de Méthyle est fixée à pH = 8,1 (en utilisant une solution tampon ammoniacal).

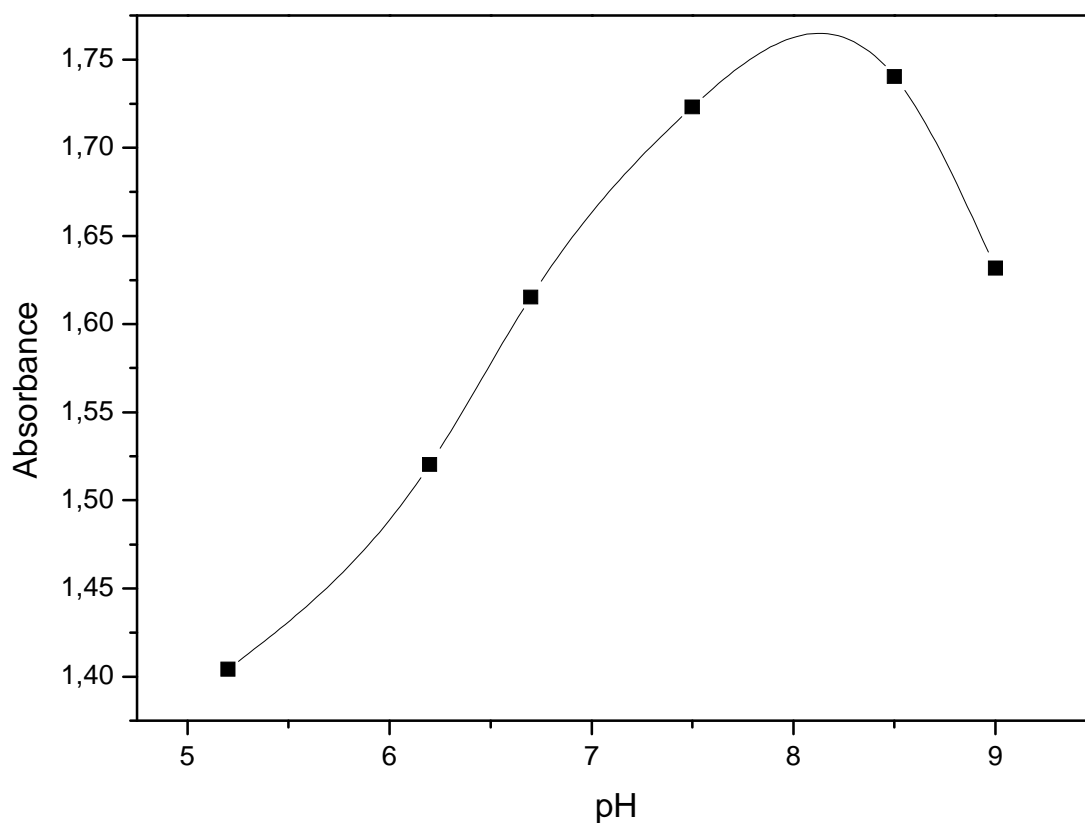


Figure 14 : Effet du pH sur l'extraction de la paire d'ions ($[VM]=10^{-3}M$,

$[Manoxol OT]= 5.10^{-4}M$).

V.6. Variation du volume de solvant d'extraction :

Pour réussir une extraction quantitative, il est très important de déterminer la quantité optimale de solvant d'extraction à utiliser. Tous les essais d'extraction ont été réalisés avec le toluène.

Pour cela, nous avons fait varier la quantité de solvant en fonction des conditions initiales ($[\text{Manoxol OT}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $[\text{V.M}] = 10^{-3} \text{M}$). Comme le montre la figure 15, nous avons noté que l'extraction est maximale pour un volume de solvant de 15 mL de toluène.

En dessous de 15 mL, la paire d'ions n'est pas complètement extraite (volume de solvant insuffisant pour l'extraction), et au dessus de 15 mL c'est la dilution de la paire d'ions dans le solvant qui fait diminuer l'absorbance.

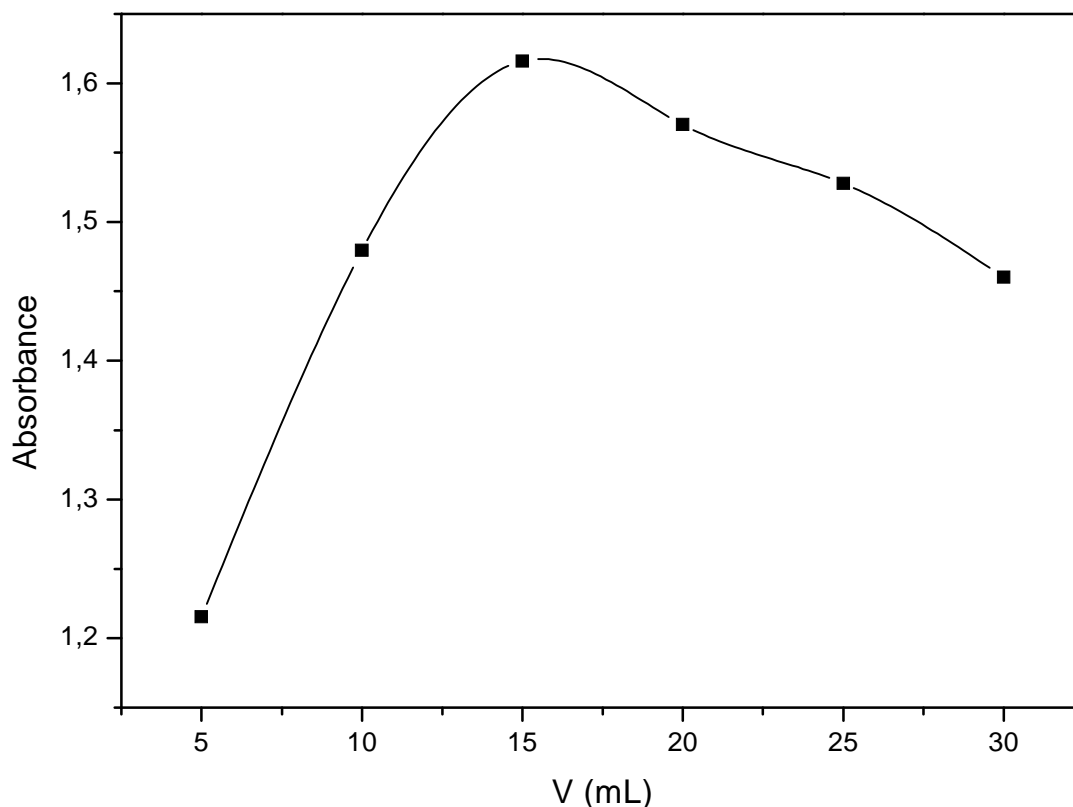


Figure 15 : Variation de volume de solvant sur l'extraction de la paire d'ion ($[\text{VM}] = 10^{-3} \text{M}$, $[\text{Manoxol OT}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$).

V.7. Lavage de la phase organique :

L'étape de lavage est très importante dans la mesure où elle permet de séparer l'extrait contenant la paire d'ions [(T.A.A.) (V.M)] de toutes les autres associations ioniques possibles qui peuvent être présentes dans la phase organique et ceci par entraînement à l'eau distillée. Nous avons repris une solution de Manoxol OT de 5.10^{-4} M pour laquelle nous avons appliqué la procédure d'extraction suivie d'une étape de lavage de la phase organique.

Pour cela, nous avons considéré des volumes différents d'eau distillée destinés à l'étape de lavage. Un premier volume maximum d'eau distillée équivalent au volume de la phase organique (10 mL), un second volume réduit de moitié (5 mL), et le troisième et quatrième volume supérieurs au volume de la phase organique (15 mL) et (20 mL). Nous avons étudié l'effet pour deux temps de lavage correspondant à 5 et 10 minutes. La figure 16 illustre les résultats obtenus.

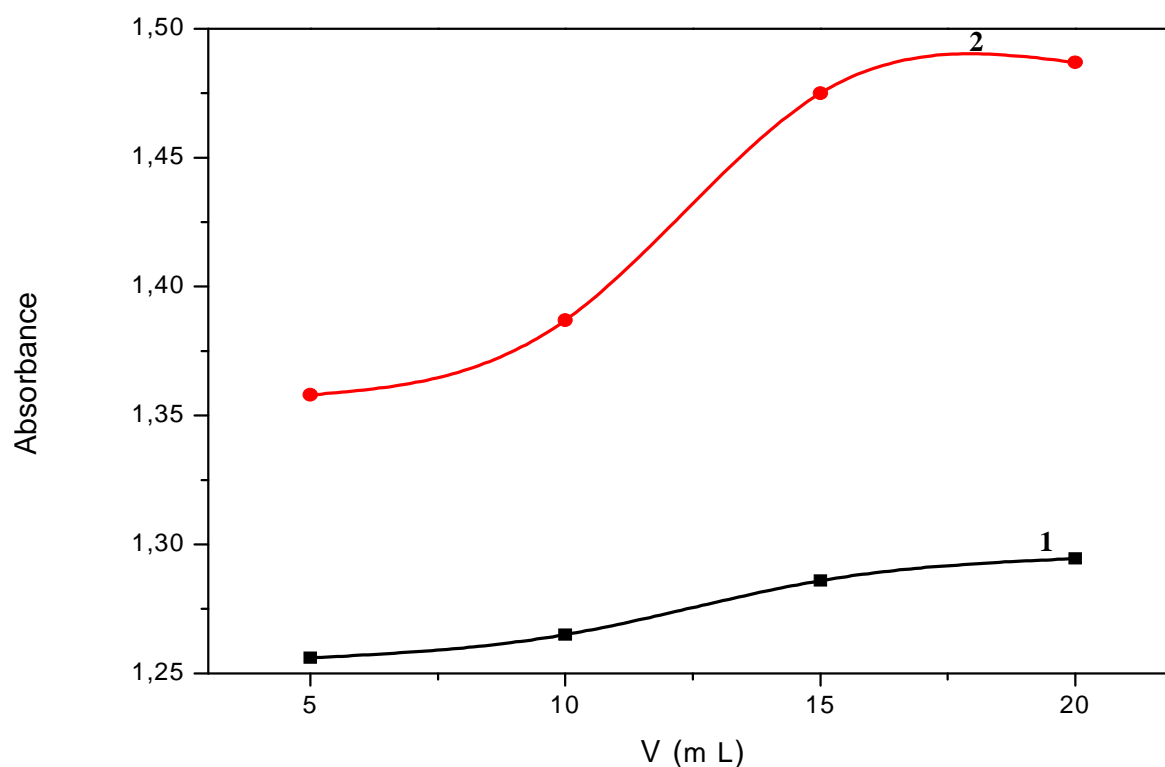


Figure 16 : Lavage de la phase organique avec l'eau distillée ($[\text{Manoxol OT}] = 5.10^{-4}$ M, $[\text{V.M}] = 10^{-3}$ M)

- 1- Pour 5 min de lavage
- 2- Pour 10 min de lavage

Nous avons remarqué que la différence entre les valeurs d'absorbance obtenues pour 5 et 10 min est très importante, ce qui nous laisse dire que le lavage avec 5 minutes reste insuffisant pour éliminer tous les interférences.

Pour ce qui est des volumes d'eau distillée nécessaires à utiliser, nous avons noté que le volume minimum est de 15 ml.

V.8. Courbe d'étalonnage :

En colorimétrie, tous les travaux s'appuient sur l'utilisation d'une courbe d'étalonnage établie à partir de solutions étalons [8-9]. En utilisant la loi de *BEER LAMBERT* nous avons une relation directe entre l'absorbance de la solution et la concentration de la solution selon l'équation suivante :

$$A = \log (I_0 / I)^\lambda = \epsilon_\lambda \cdot L \cdot C + \text{Constante}$$

A : Absorbance ou densité optique.

ϵ_λ : Coefficient d'extinction molaire.

L : Longueur de trajet optique.

I : Intensité du faisceau de lumière monochromatique.

I_0 : Intensité du faisceau émergent.

C : Concentration de la solution.

Si A varie linéairement en fonction de C, le tracé de la courbe d'étalonnage donne une droite de la forme :

$$A = aC + b$$

a : pente de la droite d'étalonnage.

b : Ordonnée à l'origine.

La détermination de a et b se fait par la méthode des moindres carrés basée sur le calcul des paramètres suivants :

\bar{X} : moyenne des X_i .

\bar{Y} : moyenne des Y_i .

$t = \sum (x_i - \bar{X})^2$: somme des carrés des écarts en X.

$v = \sum (y_i - \bar{Y})^2$: somme des carrés des écarts en Y.

$u = \sum (x_i - \bar{X})(y_i - \bar{Y})$ somme des produits des écarts en X et en Y.

La pente de la droite se déduit de la relation suivante :

$$a = u / t$$

Et l'ordonnée à l'origine à partir de l'expression suivante :

$$b = \bar{Y} - a \bar{X}$$

Une fois l'équation de la droite Y en fonction de X déterminée, nous avons déterminé la valeur du coefficient de corrélation r qui exprime l'intensité du lien linéaire entre X et Y. Plus r tend vers 1 plus le lien linéaire est important.

En général, on considère qu'une valeur de r comprise entre 0,98 et 0,99 reflète bien l'importance du lien linéaire entre les différents points.

Le calcul de r se déduit de la relation suivante

$$r = u / (t.v)^{1/2}$$

V.8.1. Étalonnage avec l'eau distillée :

La courbe d'étalonnage obtenue en utilisant la procédure d'extraction et de dosage pour une série de solutions étalons allant de 0 à 10^{-6} M en Manoxol OT est représentée dans la figure 17.

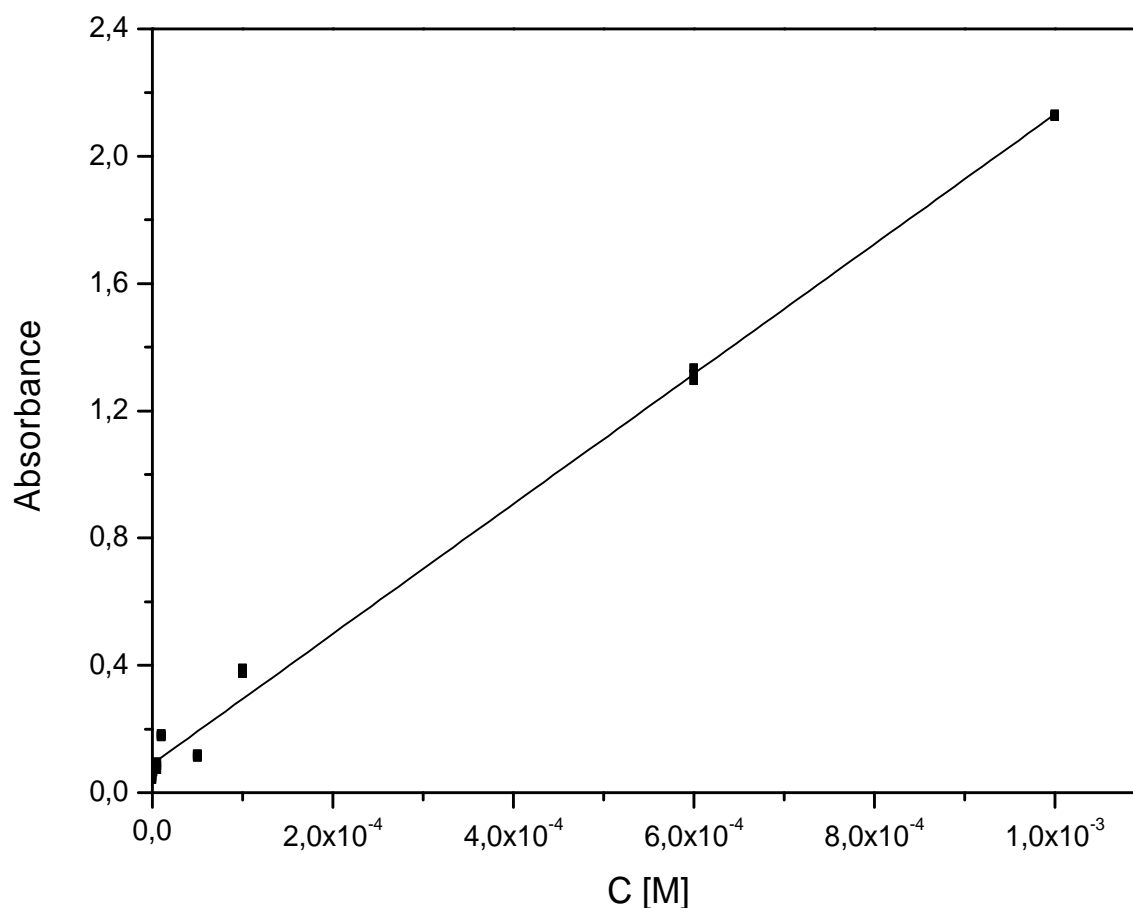


Figure 17 : Droite d'étalonnage réalisé avec l'eau distillée

La variation de l'absorbance en fonction de la concentration est donnée par l'équation suivante :

$$y = 2042,8x + 0,0903 \quad (1)$$

avec une valeur de coefficient de corrélation $r = 0,997$.

V.8.2. Calcul de précision :

Tout dosage spectrophotométrique est caractérisé par un certain nombre de données relatives à son application. En effet les calculs de précision, de sensibilité et de limite de détection sont le plus souvent les paramètres influant quand au choix de la méthode de dosage.

La précision est évaluée par le calcul de certains paramètres tels que la variance et l'écart type, donnés par les relations suivantes :

$$\text{Variance : } \sigma^2 = \frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}$$

$$\text{Écart type : } \sigma = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

$$\text{Précision : } \frac{\Delta X}{\bar{X}} = \frac{t \sigma}{\bar{X}}$$

n : nombre d'essais.

X : l'absorbance.

$\frac{\Delta X}{\bar{X}}$: La précision ou l'erreur relative standard (ERS).

t : représente le coefficient de *Student*.

t= 2.23 pour une probabilité de présence de 95% et pour un nombre d'essais n= 10 [10].

D'où l'erreur relative standard ERS (%) = $\frac{2.23 \sigma}{\bar{X}}$

V.8.2.1. Calculs de précision dans l'eau distillée :

Le calcul de précision a été fait en procédant au dosage de trois teneurs afin de cerner tout le domaine de concentration avec un ensemble de dix essais pour chaque teneur.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4 :

Tableau 4 : Calcul de précision dans l'eau distillée

Concentration (M)	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
Absorbance moyenne	0.10803	1.1146	2.1407
Variance	$7.75681 \cdot 10^{-7}$	$5.16284 \cdot 10^{-3}$	$2.93423 \cdot 10^{-3}$
Écart type	$8.8072 \cdot 10^{-3}$	$7.18529 \cdot 10^{-2}$	$5.41685 \cdot 10^{-2}$
ERS ^a (%)	18.17	14.37	5.64

a : erreur relative standard

Les résultats obtenus sont en accord avec les résultats donnés par la littérature [10, 11].

En effet, le calcul fait ressortir qu'aux concentrations très faibles, la précision est moins grande du fait des faibles valeurs de l'absorbance, celle-ci variant généralement entre 10 et 20%. Par contre pour des teneurs plus élevées, elle est meilleure et avoisine les 5% d'erreur.

V.8.3. Limite de détection :

La limite de détection correspond à la plus faible valeur de concentration à l'état de trace que nous pouvons détecter par un procédé analytique, qui correspond à une réponse non nulle de l'appareil de mesure.

La valeur de la limite de détection est déterminée par rapport à l'essai à blanc selon la relation suivante :

$$C_L = \frac{3 \cdot \delta}{a}$$

C_L : limite de détection.

δ : Écart type calculée pour 10 essais réalisés avec l'essai à blanc (appelé aussi le zéro).

a : est la pente de la droite d'étalonnage.

3 : représente un facteur constant en fonction du nombre d'essais.

Le tableau 5 montre les calculs obtenus pour la limite de détection.

Tableau 5 : Calcul de la limite de détection

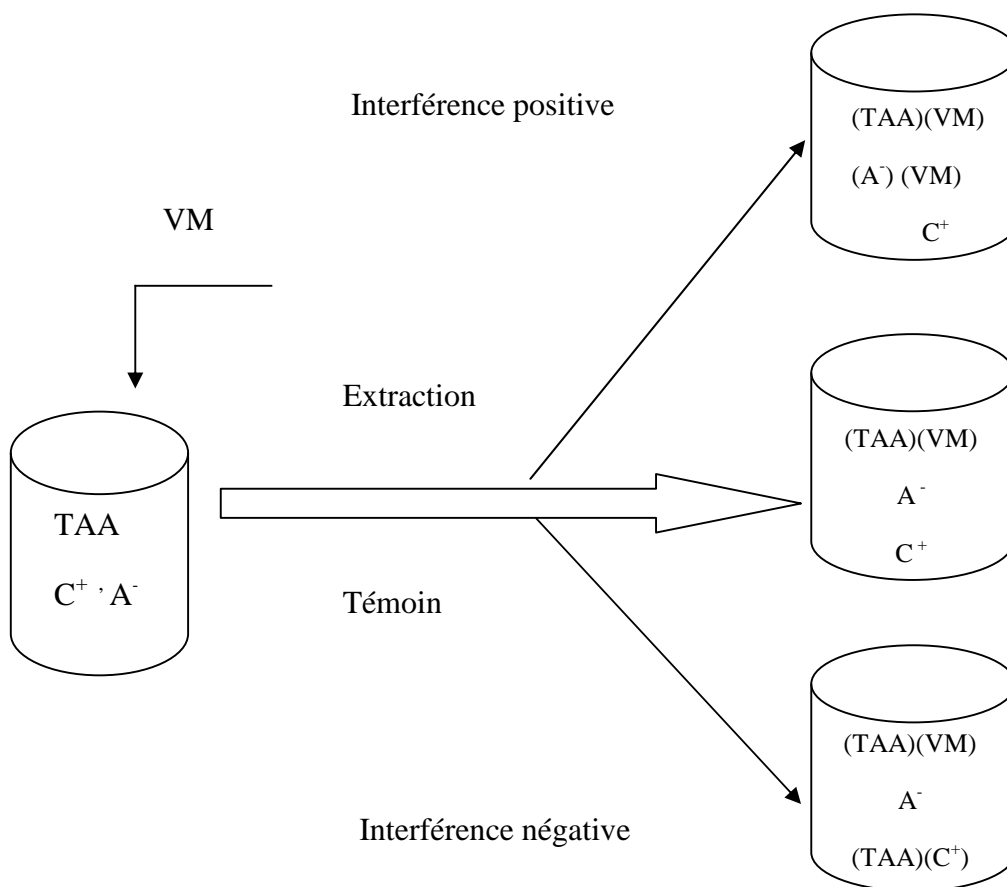
Concentration (M)	0
A_{moy}	0.0513
a	2042,8
Variance	$2.9 \cdot 10^{-6}$
Écart type	$1.70293 \cdot 10^{-3}$
$C_L(M)$	$2.5 \cdot 10^{-6}$

Nous remarquons que la limite de détection atteinte est très significative, nous arrivons quand même à détecter des teneurs de l'ordre de microgramme ($2.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$).

V.9. Les interférences :

V.9.1. Définition des interférences :

Les combinaisons anion-cation ne sont pas spécifiques aux T.A.A seulement car toute molécule contenant un groupement anionique, pourrait aussi être capable de former une combinaison avec un colorant organique cationique. Une interférence est une possibilité de réaction entre des ions étrangers et l'association ionique (VM-TAA). Une schématisation du phénomène permet de montrer clairement ce qui se passe lors de l'extraction de la paire d'ions (VM-TAA)]. La figure 18 présente une schématisation du phénomène.



TAA : Tensioactif anionique. VM : Violet de Méthyle. C^+ , A^- : ions positifs et négatifs

Figure 18 : Principe des interférences.

Les ions A^- complexant le colorant organique, sont extraits avec la combinaison (V.M-T.A.A) dans la phase organique en donnant des valeurs supérieures au taux réel en TAA.

Les ions C^+ complexant le T.A.A donnent des complexes incolores et diminuent la quantité de T.A.A complexable.

L'effet de ses interférences dépend du choix du colorant organique et du mode opératoire. Les interférences causées par certaines espèces peuvent être partiellement ou complètement éliminées, selon les conditions opératoires.

V.9.2. Étude des interférences :

Parmi les espèces gênantes présentes dans un échantillon d'eau qui peuvent interférer avec l'extraction de la paire d'ions (V.M-T.A.A), on trouve en grande partie les sels minéraux et à un degré moindre les composés organiques.

Les effets des différents constituants d'une eau de mer ont été étudiés en utilisant la procédure d'extraction et de dosage adoptée. Pour cela, nous avons ciblé certains ions minéraux avec différentes concentrations présentes dans une eau de mer aux concentrations données dans le tableau 6.

Une espèce est interférente si elle cause une erreur de lecture d'absorbance à plus de 5 %. Pour éliminer les interférences, nous avons étudié l'effet des certains ions sur l'extraction de la paire d'ions, le tableau 6 donne un aperçu sur les résultats obtenus [4].

Tableau 6 : Interférences causées par les ions

Ions interférents	Ca^{2+} ($CaCl_2$)	Mg^{2+} ($MgCl_2$)	SO_4^{2-} (Na_2SO_4)	Cl^- ($NaCl$)	Cl^- ($NaCl$)
Concentration (M)	0,003	0,014	0,02	0,1	0,5
Erreur (%) de lecture	17.5	18.44	12.48	2.3	9

D'après les résultats du tableau, on voit bien que les espèces susceptibles d'interférer sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} et les chlorures à partir d'une concentration de 0.5 M, par contre aux concentrations faibles (0.1M) celle-ci rend compte de la sensibilité de la technique.

Afin de palier à ce problème et d'éliminer ces interférences, nous avons établi un étalonnage dans l'eau de mer. Les solutions aqueuses étalons de Manoxol OT ont été préparées avec des volumes d'eau de mer collectés au large de la baie d'Alger, afin de s'assurer que cette eau ne contienne aucun polluant.

V.9.3. Étalonnage avec l'eau de mer :

L'étalonnage dans l'eau de mer a été réalisé avec une eau de mer recueillie au large de la baie d'Alger, afin d'éviter la présence des composés étrangers à l'eau de mer.

Nous avons repris le même raisonnement que dans le cas de l'eau distillée, c'est-à-dire de confirmer l'existence de la paire d'ions après extraction. La figure 19 présente le spectre d'absorption de la paire d'ion extraite dans l'eau de mer.

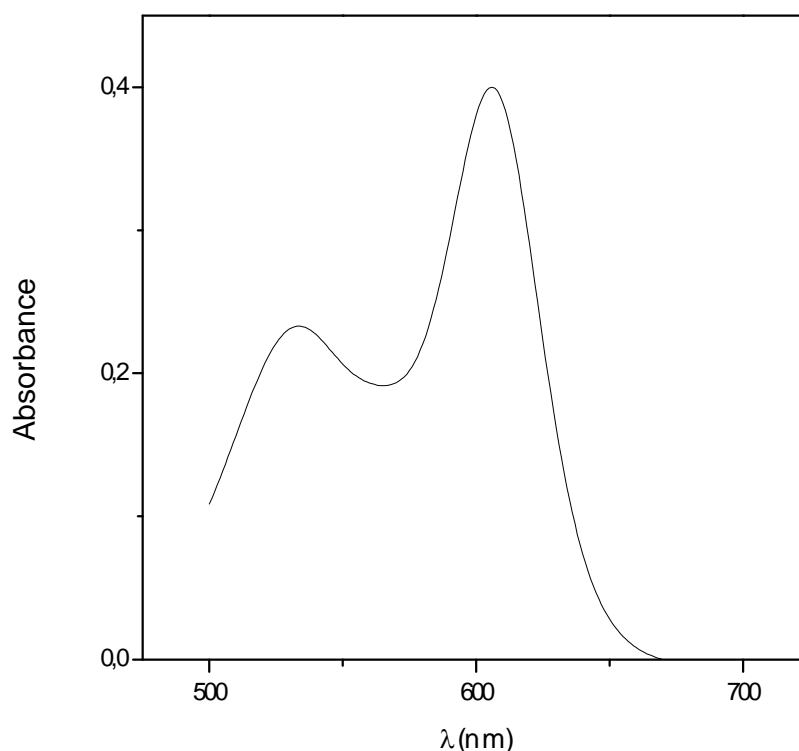


Figure 19 : Spectre d'absorption de la paire d'ion (T.A.A-V.M) extraite dans l'eau de mer

$$([\text{V.M}] = 10^{-3}\text{M}, [\text{Manoxol OT}] = 10^{-4}\text{M})$$

Le spectre UV-Visible de la combinaison [(T.A.A-V.M)] extraite dans l'eau de mer présente les mêmes bandes caractéristiques que celle obtenues dans l'eau distillée.

La courbe d'étalonnage obtenue en utilisant la procédure d'extraction et de dosage pour une série de solutions étalons allant de 0 à 10^{-5} M en Manoxol OT donne une droite représentée dans la figure 20 :

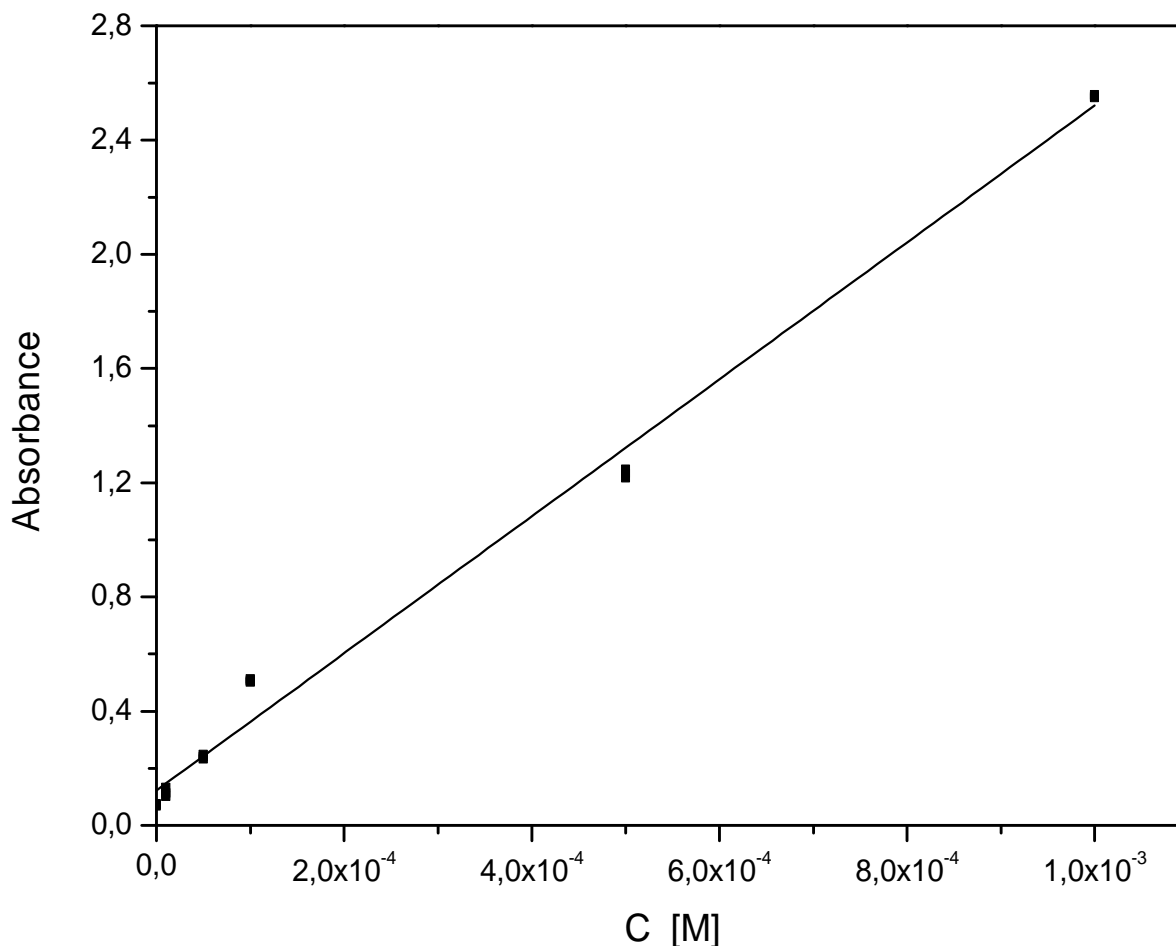


Figure 20 : Droite d'étalonnage réalisé dans l'eau de mer

La courbe d'étalonnage obtenue est une droite représentée par l'équation suivante :

$$y = 2399,2x + 0,123 \quad (2)$$

avec une valeur de coefficient de corrélation $r = 0,996$

Nous notons une valeur plus importante du blanc, ceci est dû au fait que l'eau de mer contient beaucoup d'espèces susceptibles de se combiner avec le colorant.

V.9.4. Calculs de précision dans l'eau de mer :

La précision de la technique est estimée par la détermination de l'erreur relative standard (ERS %). Pour cela nous avons procédé au dosage de deux teneurs extrêmes afin de couvrir tout le domaine de concentration. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Calcul de précision dans l'eau de mer

Concentration (M)	2.10^{-5}	8.10^{-4}
Absorbance moyenne	0.1619	2.2446
Variance	$1.601.10^{-4}$	$2.9538.10^{-3}$
Écart type	$1.2653.10^{-2}$	$5.4349.10^{-2}$
ERS (%)	17.42	5.4

Les résultats obtenus, notamment en ce qui concerne la précision, montrent la même logique que dans le cas de l'eau distillée.

L'erreur relative standard aux faibles teneurs reste importante, par contre elle est faible aux fortes teneurs.

V.10. Taux de récupération :

Une mise à l'essai de la technique pour des cas simples, permet de rendre compte de la fiabilité de dosage quant à son application. Dans ce cas l'évaluation du taux de récupération s'avère nécessaire.

Afin de vérifier la fiabilité de la droite d'étalonnage pour les eaux douces, nous avons procédé au dosage de trois échantillons aux teneurs différentes.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 8 :

Tableau 8 : Calcul de taux de récupération

Concentration initial en Manoxol OT	Absorbance moyenne	Concentrations moyennes déduits en Manoxol OT
10^{-4}	0.265	$8.551 \cdot 10^{-5}$
$6 \cdot 10^{-4}$	1.449	$6.651 \cdot 10^{-4}$
$1.3 \cdot 10^{-3}$	2.673	$1.262 \cdot 10^{-3}$

Teneur (M)	10^{-4}	$6 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
Taux de récupération (%)	85	111	97

Au vu des teneurs déduites, nous remarquons que le taux de récupération varie avec la précision, aux faibles teneurs les résultats sont incertains (85 % et 111 %) à cause de présence des interférences par rapport aux teneurs moyennes (97 %).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. P.N.Degens, H.Vanderzee, J.D.Kommer, A.H. Kamphuis, j. Proc. Inst. Sewage pun.; 1, 63-68, (1950).
2. L. K.Wang, P. J.Panzardi, Anal. Chem.; 47, 8, 1472-1475, (1975).
3. W.Allan Moore, R.A.Colbeson, Anal. Chem.; 2, 161-164, (1956).
4. S.Motomizu, S.Fujiwara, A.Fujiwara, K.Toel, Anal.Chem.; 54, 392-397, (1982)
5. M.Oshima, S.Motomizu, H.Dio, Analyst, 117, 1643-1646, (1992).
6. K.Ueno, E.Kobayashi, T.Hobo, S.Suzuki, Bunseki Kagaku, 36, 740-744, (1987).
7. M.Idouhar, A.Tazerouti, Chimica Oggi, Chemistry Today, 2, 62-64, (2007).
8. M.Idouhar, thèse de Doctorat d'état, USTHB, Alger, (2008).
9. W.A.Moore, R.Akolbeson, Anal.Chemistry, 2, 228, (1956).
10. P.N.Degens, H.C.Evaans, J.D.Kommer, J.Applied.Chem.; 3, 54, (1953).
11. D.Cossa, B.Averty, Rev.Trav.Inst.Peches marit.; 3, 37, 429, (1973).
12. L.K.Wang, W.W.Shuster, P.J.Panzardi, Journal of American Water Works Association, 5, 182, (1975).

CHAPITRE II

APPLICATIONS

I. Introduction :

Une fois la méthode mise au point avec les différents paramètres justifiant son application (étalonnage, précision, étude des interférences et limite de détection,...), la suite du travail est réservée à la partie application.

En effet, pour compléter les travaux antérieurs réalisés dans cette optique qui est le tracé d'une carte de la pollution de la baie d'Alger, il est important de suivre les variations des concentrations en TAA avant leur arrivée vers les eaux marines, par le biais de l'Oued El Harrach qui drain les quantités importantes d'eaux usées vers la mer. Ces eaux sont traitées dans une station d'épuration avant leur arrivée dans l'Oued.

Le choix du site justifie le but fixé, c'est-à-dire suivre les variations des concentrations en TAA dans les eaux usées avant, pendant et après leur traitement dans les stations d'épuration et qui sont déversées par la suite dans l'Oued El Harrach. Il est donc logique de s'intéresser à la station d'épuration de BARAKI, car la majorité des produits détergents utilisés (domestique ou industriel) sont directement rejetés par le biais des égouts vers la station.

La station ciblée présente des caractéristiques particulières quant à sa situation géographique (centre de la wilaya d'Alger) et son débit. Pour cela, une méthodologie d'échantillonnage a été adoptée afin de pouvoir doser les différents types d'échantillons.

II. Description du lieu d'échantillonnage :

La station d'épuration de BARAKI a été réalisée dans le cadre du schéma général d'assainissement de la wilaya d'Alger qui prévoyait la réalisation des collecteurs principaux longeant l'Oued El Harrach et ses affluents afin de collecter tous les rejets des eaux usées urbaines et industrielles pour les acheminer, par le biais des stations de relevage, à la station de BARAKI.

Le bassin versant de l'Oued El Harrach abrite 1.125.238 habitants, représentant une vingtaine de communes. Il englobe :

- Zone industrielle d'Oued Smar (210 unités).
- Zone industrielle d'El Harrach (53 unités).
- Zone industrielle de Gue de Constantine.
- Zones industrielles de Dar el Beida, Eucalyptus, Birtouta, Oued Chebel,...etc.

Au total, près de 300 unités industrielles déversent dans l'un des effluents de l'Oued sans aucun traitement préalable représentant au total 52 points de rejets identifiés. La station d'épuration de BARAKI reçoit les 2/3 des eaux usées urbaines et 1/3 d'eaux usées industrielles, qui une fois traitées seront déversées dans l'Oued El Harrach et qui les chemine vers la mer.

La station d'épuration de BARAKI est de type boues activées avec une capacité nominale de 900 000 Équivalent par habitants. Elle est dimensionnée pour recevoir une quantité d'eau usée estimée à 114 000m³/j. L'arrivée principale des eaux usées (70%) provient de la station de pompage d'El-Harrach appelé (SRG2) et les 30% arrivent gravitairement dans un collecteur de Baba Ali.

La figure 21 montre la situation géographique de la station dans la wilaya d'Alger.



Figure 21 : Carte géographique de la wilaya d'Alger

1. Station d'épuration de BARAKI
2. Oued El-Harrach

II.1 Données de base de la station :

La station d'épuration des eaux usées de BARAKI, a été conçue et dimensionnée dans l'objectif d'assurer une qualité d'effluent traité répondant aux valeurs suivantes [1] (tableau 9) :

Tableau 9 : Données de base de la station d'épuration de BARAKI.

	<i>Moyenne sur 24 heures par temps sec</i>	<i>Moyenne sur 24 heures par temps de pluie</i>	<i>Maximum par temps sec</i>	<i>Maximum par temps de pluie</i>
DBO ₅ (mg/l)	20	30	30	40
DCO (mg/l)	100	120	120	150
MES (mg/l)	20	30	30	40

Ces valeurs limites sont données dans les prescriptions techniques du contrat de management. La capacité de la population raccordée est estimée à environ 900.000 équivalents par habitant. Les principales données pour la partie urbaine sont consignées dans les tableaux 10 et 11 :

a) Débit d'eau usée :

Tableau 10 : Débit d'eau usée à l'entrée de la station.

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>
Équivalent Habitant (E.H)	900 000
Débit moyen journalier (m ³ /j)	149 040
Débit moyen horaire - temps sec (m ³ /h)	6 210
Débit moyen horaire diurne (m ³ /h)	7 200
Débit moyen horaire nocturne (m ³ /h)	5 580
Débit de pointe horaire - temps sec (m ³ /h)	7 920
Débit de pointe horaire - temps de pluie (m ³ /h)	15 840

b) Charge polluante :

Tableau 11 : La charge polluante à l'entrée de la station.

<i>Désignation</i>	<i>Valeur du paramètre</i>	
	<i>Kg/j</i>	<i>mg/l</i>
Charge massique de MES à l'entrée de la Station	67 500	450
Charge massique de DBO ₅ à l'entrée de la Station	45 000	300
Charge massique de DCO à l'entrée de la Station	75 000	500

MES Les matières en suspension : Ce sont des matières solides contenues dans les eaux usées qui sont séparables par filtration ou décantation ou centrifugation. Elle s'exprime en (mg/l).

DBO Demande biologique en oxygène : La DBO est la quantité d'oxygène consommée en (mg₀₂/l) pour assurer la dégradation (par voie bactérienne) des matières organiques contenues dans un échantillon d'eaux usées, à l'obscurité et à une température de 20 °C.

DCO La demande chimique en oxygène : Elle représente la quantité d'oxygène consommée par oxydation chimique de la totalité des matières organiques et minérales dissous dans l'eau. Elle s'exprime en (mg₀₂/l).

La plupart des effluents polluants sont des mélanges complexes dont la description par les voies d'analyse chimique classique est impossible pour des raisons de durée et de moyens à mettre en œuvre. C'est le cas des effluents urbains, c'est aussi le cas de plusieurs effluents industriels.

En général, la pollution d'un effluent est constituée de :

- de matières organiques ou minérales, biodégradables ou non, pouvant être toxiques ou inhibitrices pour la microflore et la faune du milieu récepteur.
- de matières colloïdales ou émulsionnées (graisses ; huiles solubles ;...) ou même associées sous formes de films superficiels (hydrocarbures ou de mousses (détergents)).
- de substances en suspension plus ou moins spontanément décantables, minérales ou organiques (certains pouvant être biodégradables).

II.2 Principe de fonctionnement de la station :

La station d'épuration des eaux usées d'El Harrach située dans la ville de BARAKI, englobe les 10 arrondissements du Grand Alger, de Baba Ali, ainsi que les unités industrielles de l'agglomération d'Alger.

Les eaux brutes de l'Oued EL Harrach et de Baba Ali arrivent dans deux collecteurs (un gravitaire et l'autre en refoulement) qui se rejoignent dans un regard placé à l'entrée de la station avant de passer au poste de relevage.

Le système de traitement retenu pour l'épuration des eaux usées de BARAKI est l'aération à moyenne charge.

La chaîne de traitement est composée de deux lignes : une ligne d'eau et une ligne de boue. Le débit est divisé parallèlement sur certains ouvrages afin d'améliorer la fiabilité du traitement, les opérations de maintenance et la souplesse de fonctionnement de la station.

La filière de traitement comprend ainsi en totalité et successivement :

- Relevage des eaux entrant à la station, comprenant :
 - La Station de relevage PR1.
 - La Station de relevage PR2.
- Un Prétraitement mécanique constitué de :
 - Chenal d'échantillonnage et d'analyses.
 - Dégrillage grossier mécanisé.
 - Dégrillage fin mécanisé.
 - Canal de by-pass général de la Station.
 - Ouvrage de Dessablage & déshuilage.
- Traitement biologique constitué de :
 - Deux bassins d'aération avec aération de fond au moyen des Turbocompresseurs.
- Décantation secondaire et pompage des boues actives constitué de :
 - Quatre décanteurs secondaires circulaires.
 - Ouvrage de pompage des boues en excès et de recirculation des boues.
- Ouvrage de sortie et de rejet constitué de :
 - Bassin tampon.
 - Ouvrage d'analyses et d'échantillonnage.

- Canal de comptage des eaux by-passées.
- Ligne de boues constituée de :
 - Deux épaisseurs de boues.
 - Quatre digesteurs de boues.
 - Système de chaufferie formé par O_2 chaudières et O_2 échangeurs de chaleur.
 - Traitement de biogaz formé d'un Gazomètre et torchère.
 - 06 lignes de déshydratation mécanique des boues digérées.
 - 02 Silos de stockage en variance un aire de stockage des boues déshydratées.

la figure 22 représente un vue spatiale de la station.



Figure 22 : Station d'épuration de BARAKI.

- 1 : Station de relevage PR1.
- 2 : Station de relevage PR2.
- 3 : Dégrillage grossier mécanisé et dégrillage fin mécanisé.
- 4 : Ouvrage de Dessablage & déshuilage.
- 5 : Bassin de décantation primaire.
- 6 : Deux bassins d'aération avec aération de fond au moyen des Turbocompresseurs.
- 7 : Quatre décanteurs secondaires circulaires.
- 8 : Sortie de l'eau traitée vers Oued el Harrach.
- 9 : Oued El Harrach.

III. Échantillonnage :

Un échantillonnage systématique a été réalisé en ciblant trois (3) points de prélèvement, choisis d'une façon à suivre la variation de la concentration des TAA avant, pendant et après le traitement des eaux usées dans la station. Nous avons noté que les effluents sont des systèmes poly-phasiques, pouvant contenir, outre la phase liquide, des solides en suspension, des colloïdes et des liquides non miscibles en émulsion ou en film superficiel...

III.1 Premier point de prélèvement A (avant traitement) :

Les effluents bruts relevés sont collectés dans un canal ouvert comprenant une mesure du niveau et un ensemble de mesures de la qualité d'eau, soit le pH, la conductivité et la teneur en Hydrocarbures avant d'arriver sur l'ouvrage de dégrillage.

III.2 Deuxième point de prélèvement B (pendant traitement) :

L'épuration biologique a pour but d'éliminer la matière polluante biodégradable contenue dans l'eau domestique (décantée ou non) en la transformant en matières en suspension : micro-organismes et déchets correspondants, plus facilement récupérables.

Le traitement consiste à dégrader les impuretés grâce à l'action d'une biomasse épuratrice, à laquelle doit être fourni l'oxygène nécessaire à son développement

III.3 Troisième point de prélèvement C (après traitement) :

Le but de cette opération est la séparation de l'eau épurée des boues qu'elle contient. L'eau clarifiée déborde en périphérie dans une double goulotte de reprise et les boues décantées se déposent sur le radier et seront raclées vers le centre de l'ouvrage où elles s'épaississent légèrement. Les eaux épurées et traitées dans la station sont évacuées dans l'Oued EL HARACH.

La figure 23 montre une vue des trois points de prélèvement.



Figure 23 : Emplacement des sites de prélèvement

La période d'échantillonnages a duré deux semaines, avec deux horaires de prélèvement différents durant la même journée (8h, 12h).

IV. Traitement des échantillons :

L'échantillon recueilli doit être soigneusement filtré sur membrane (0,45 μm) afin de séparer le filtrat à doser de toute matière en suspension (si nécessaire filtrer plus d'une fois).

Avant de procéder au dosage, la prise d'essai doit être traitée par une solution d'eau oxygénée (10 mL de H_2O_2) avec une agitation pendant 10 min, ceci afin d'éliminer les matières organiques et protéines.

V. Extraction et dosage :

La procédure d'analyse a été rigoureusement appliquée sans modification pour tous les échantillons. Une fois l'échantillon recueilli et traité, nous avons procédé au dosage de chaque échantillon à raison de trois essais pour chacun.

Nous avons déduit les teneurs correspondantes par extrapolation sur la droite d'étalonnage réalisée avec l'eau distillée.

L'exploitation de ces résultats d'une manière significative et logique, nous a permis de suivre l'évolution des teneurs en tensioactifs anioniques au niveau de la station d'épuration pendant le traitement des eaux usées.

Pour cela, cette variation doit tenir compte d'un certain nombre de paramètres tels que :

- L'horaire de prélèvement.
- Le jour de prélèvement.
- Le point de prélèvement.
- La période de prélèvement.

Avant de commencer l'exploitation des résultats, nous avons d'abord vérifié la présence des tensioactifs anioniques sous la forme combinée avec le colorant cationique.

Le spectre UV-Visible (figure 24) montre les mêmes bandes caractéristiques que celles obtenues pour la paire d'ions.

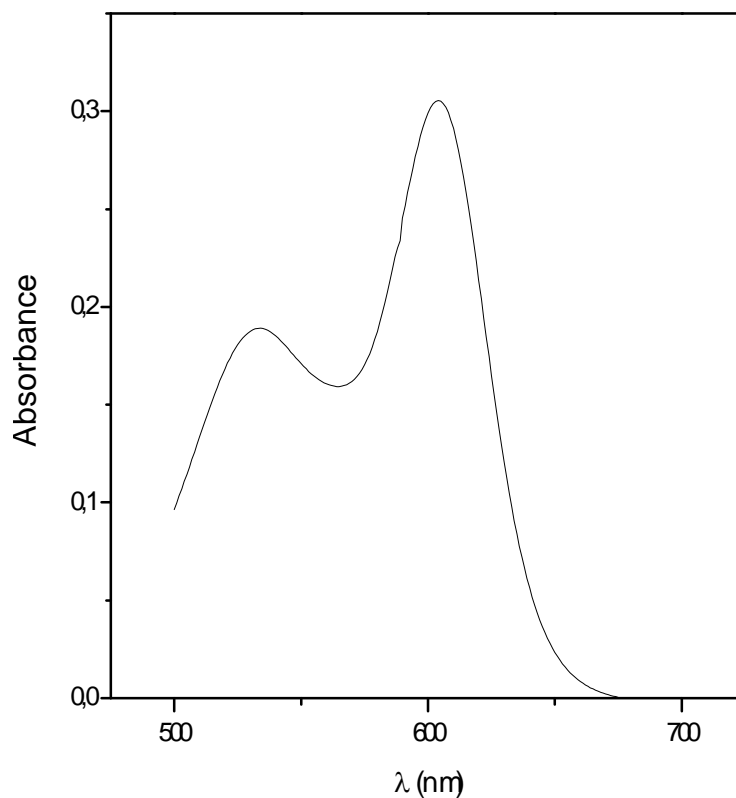


Figure 24 : Spectre UV-Visible de la paire d'ions extraite à partir d'un échantillon.

VI. Étude de la variation des concentrations en TAA

VI.1 Variation de la teneur en TAA en fonction de l'horaire de prélèvement :

La première variation qui était intéressante à considérer, était celle de la variation de concentration en TAA en fonction de l'horaire de prélèvement durant la journée. Pour donner un sens à cette variation, le graphique a été divisé en trois courbes chacune relative à un point de prélèvement (figures 25, 26, et 27).

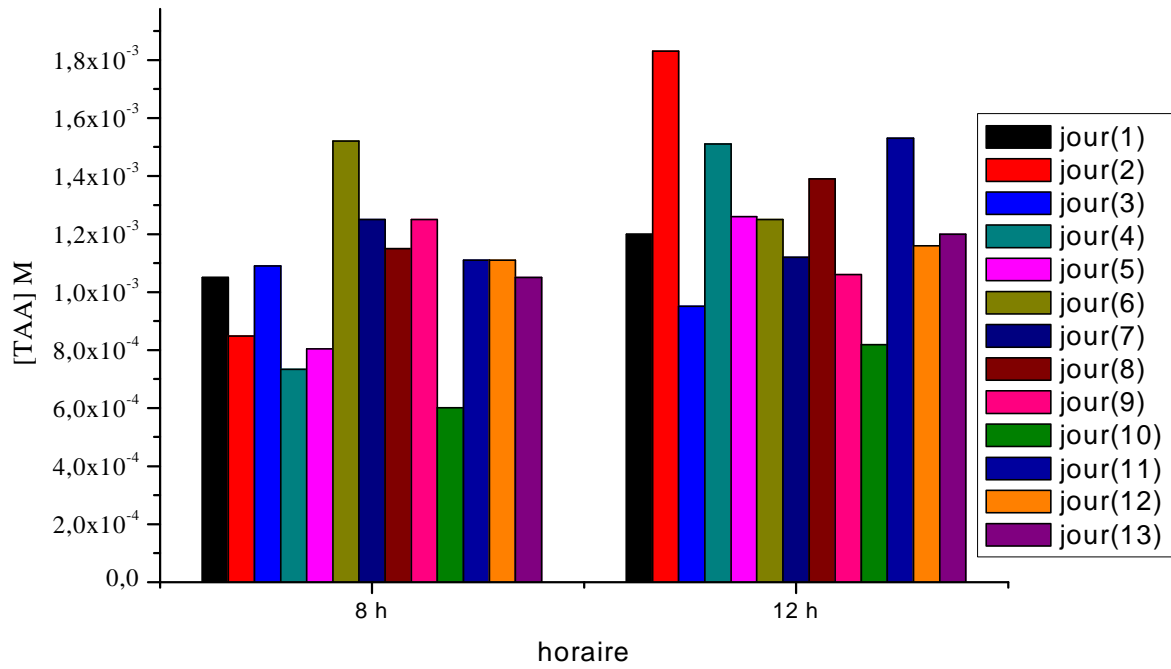


Figure 25 : Variation de la concentration en TAA en fonction du l’horaire de prélèvement au point A

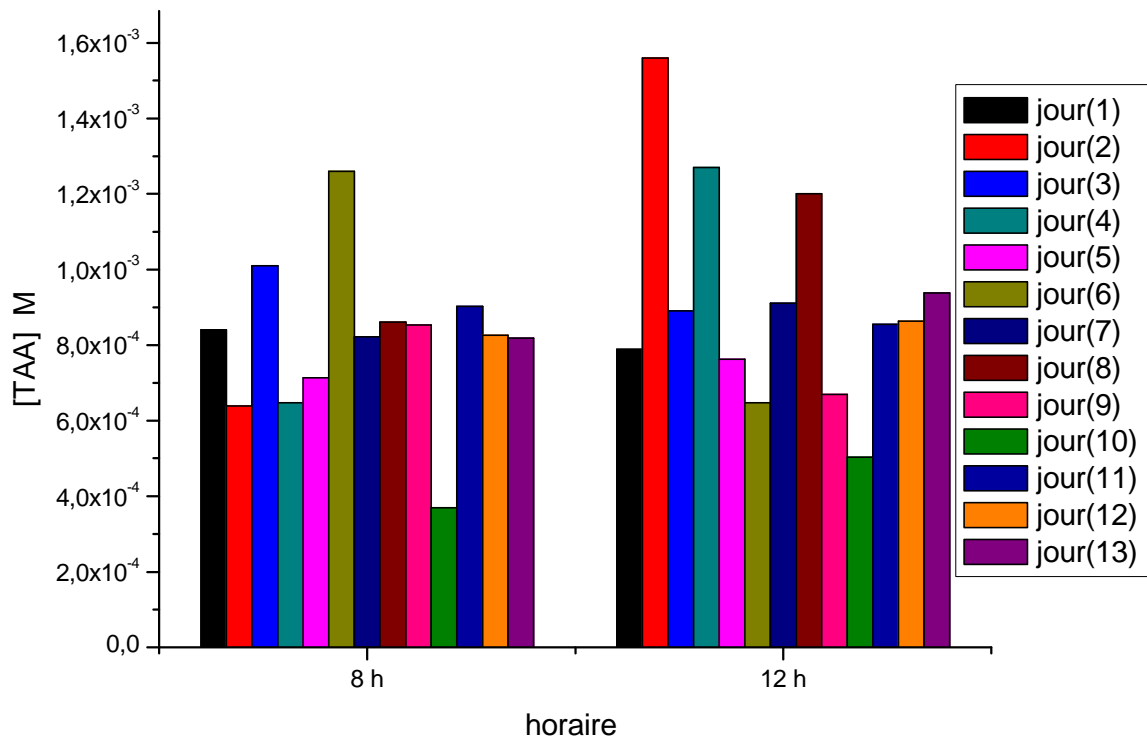


Figure 26 : Variation de la concentration en TAA en fonction du l’horaire de prélèvement au point B

Variation de la concentration en TAA en fonction du l'horaire de prélèvement au point C

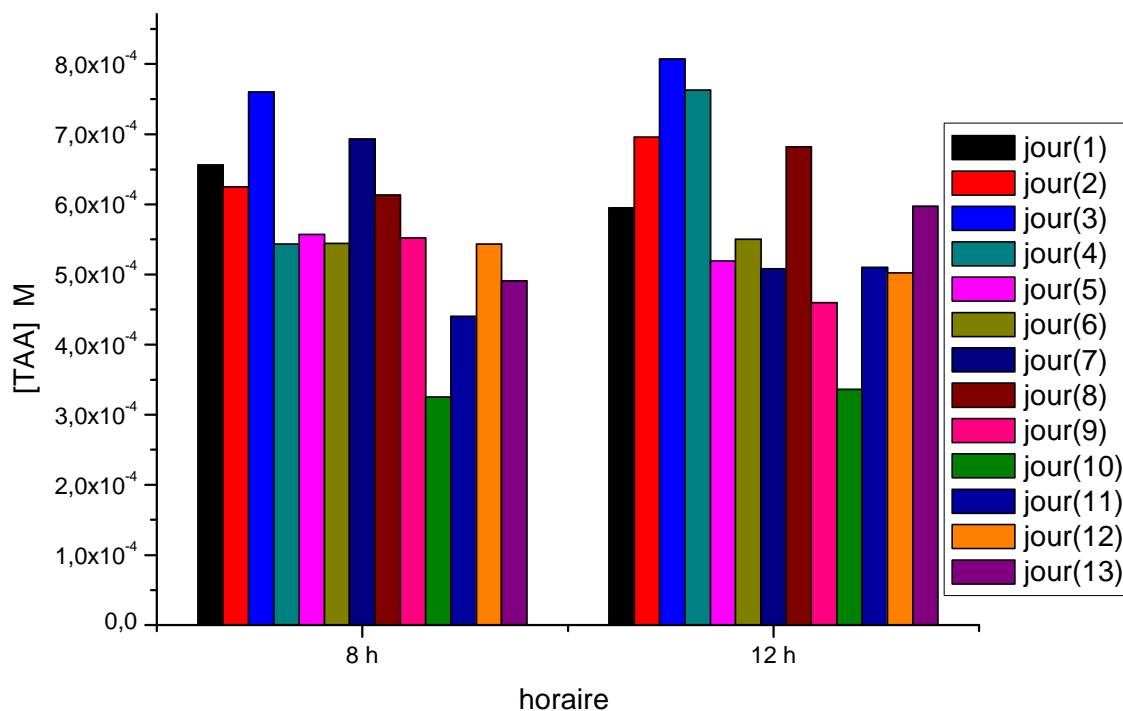


Figure 27 : Variation de la concentration en TAA en fonction du l'horaire de prélèvement au point C

Nous remarquons d'une manière générale, que les teneurs déduites en tensioactifs anioniques augmentent progressivement le long de la journée (de 8h à 12h). La concentration maximale en TAA a été enregistrée au 2^{ème} jour à 12h ($1.83 \cdot 10^{-3}$ M) au point de prélèvement A (figure 25), par contre à 8h la teneur la plus élevée a été enregistrée au 6^{ème} jour ($1.53 \cdot 10^{-3}$ M). Nous notons que la plus faible teneur enregistrée durant toute la campagne d'échantillonnage se retrouve au 10^{ème} jour ($6.02 \cdot 10^{-4}$ M, 8h).

Au point de prélèvement B (figure 26), nous avons noté des variations de la concentration en TAA allant de 6 à $8 \cdot 10^{-4}$ M. Mis à part les deux concentrations importantes enregistrées au 2^{ème} jour ($1.56 \cdot 10^{-3}$ M, 12h) et au 6^{ème} jour ($1.26 \cdot 10^{-3}$ M, 8h), nous avons aussi noté que le 10^{ème} jour représente le minimum ($3.7 \cdot 10^{-4}$ M, 8h).

La figure 27 montre la variation de la concentration en TAA au point de prélèvement C, nous constatons à 8h une variation de la teneur en TAA qui fluctue entre valeur maximale ($7.6 \cdot 10^{-4}$ M) et minimale ($3.25 \cdot 10^{-4}$ M) durent les 13 jours de prélèvement. Durent toute la campagne d'échantillonnage, les plus faibles concentrations sont déduites au point C, aussi bien à 8h qu'à 12h, avec la même tendance observée dans les autres jours, c'est-à-dire une augmentation de la teneur de 8h à 12h.

VI.2 Variation de la teneur en TAA en fonction du jour de prélèvement :

A partir de la figure 28 qui donne la variation de la concentration en fonction du jour de prélèvement à 8h, nous avons noté une teneur maximale déterminée au sixième jour au point de prélèvement A ($1.52 \cdot 10^{-3}$ M). Cela peut s'expliquer par le fait que le sixième jour correspond à la journée de week-end, et que cette forte concentration provient probablement des rejets industriels, qui acheminent leurs eaux usées vers la station les jours de week-end. La plus faible teneur enregistrée ($3.25 \cdot 10^{-4}$ M) au point de prélèvement C était à la 10^{ème} journée qui correspond à une journée fériée (fête du 5 juillet), cette faible teneur est due au fait que la plupart des unités industrielles ne génèrent pas d'eau usées.

Nous avons remarqué que la variation n'est pas uniforme dans la mesure où on ne peut lui assigner un modèle de variation, mais la diminution des points B et C à partir de A semble logique.

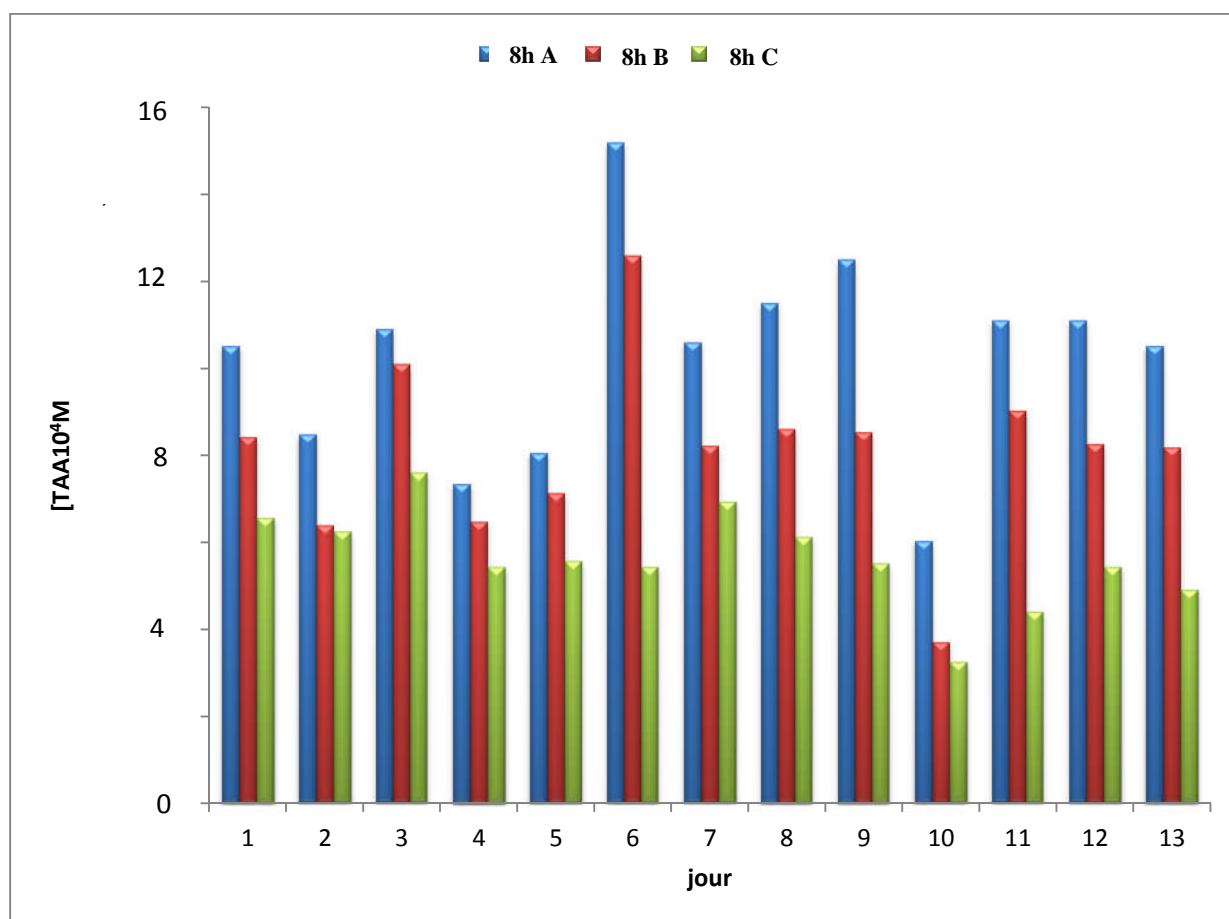


Figure 28 : Variation de teneur en TAA en fonction du jour de prélèvement à 8h

La figure 29 rassemble les variations de la teneur en TAA à 12 h, nous remarquons que la deuxième journée présente le maximum $1.83 \cdot 10^{-3}$ M durant toute la campagne d'échantillonnage cette concentration varie selon la journée, est le 10^{ème} jour semble être le moins concentré ($3.36 \cdot 10^{-4}$ M) (jour férie).

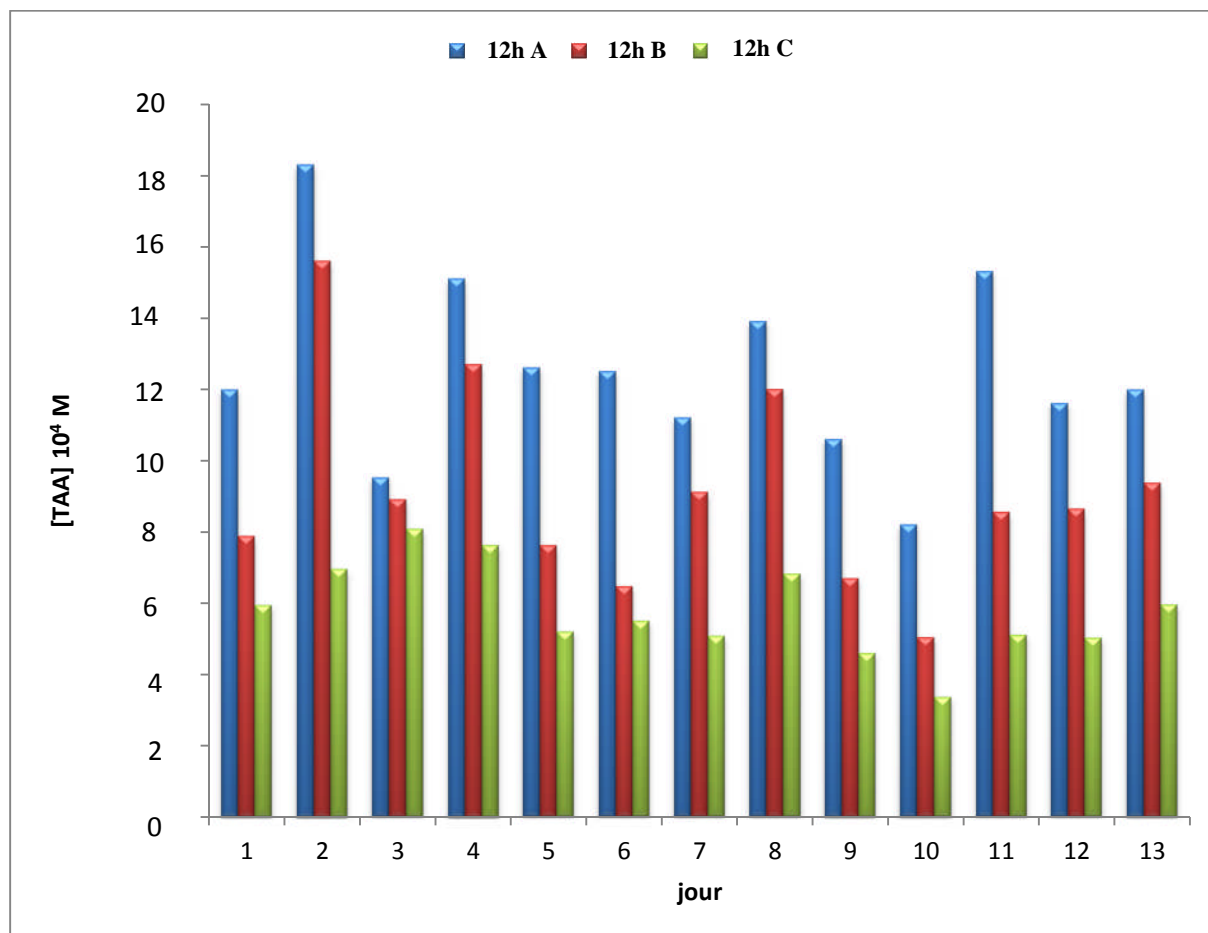


Figure 29 : Variation de teneur en TAA en fonction du jour de prélèvement à 12 h

VI.3 Variation de la teneur en TAA en fonction du lieu de prélèvement :

La figure 30 représente la variation de concentration en TAA en fonction de point de prélèvement, nous remarquons que la teneur en TAA diminue en fonction du point pendant la même journée et quelque soit l'horaire de prélèvement. Nous avons constaté qu'à l'entrée des eaux usées au point A les concentrations en TAA sont à l'ordre de 10^{-3} M et à la sortie au point C de l'ordre de 10^{-4} M pour toute la période d'échantillonnage, cette diminution est dû au traitement biologique qui se fait par aération à l'oxygène où les composés tensioactifs anioniques peuvent subisse une oxydation (dégradation).

Nous pouvons aussi expliquer cette diminution par la durée (5 à 6h) nécessaire pour la circulation des eaux dans la station, qui nécessite le passage d'une étape à une autre pendant les prétraitements physiques, et qui permet aux composés tensioactifs anioniques de se dégrader.

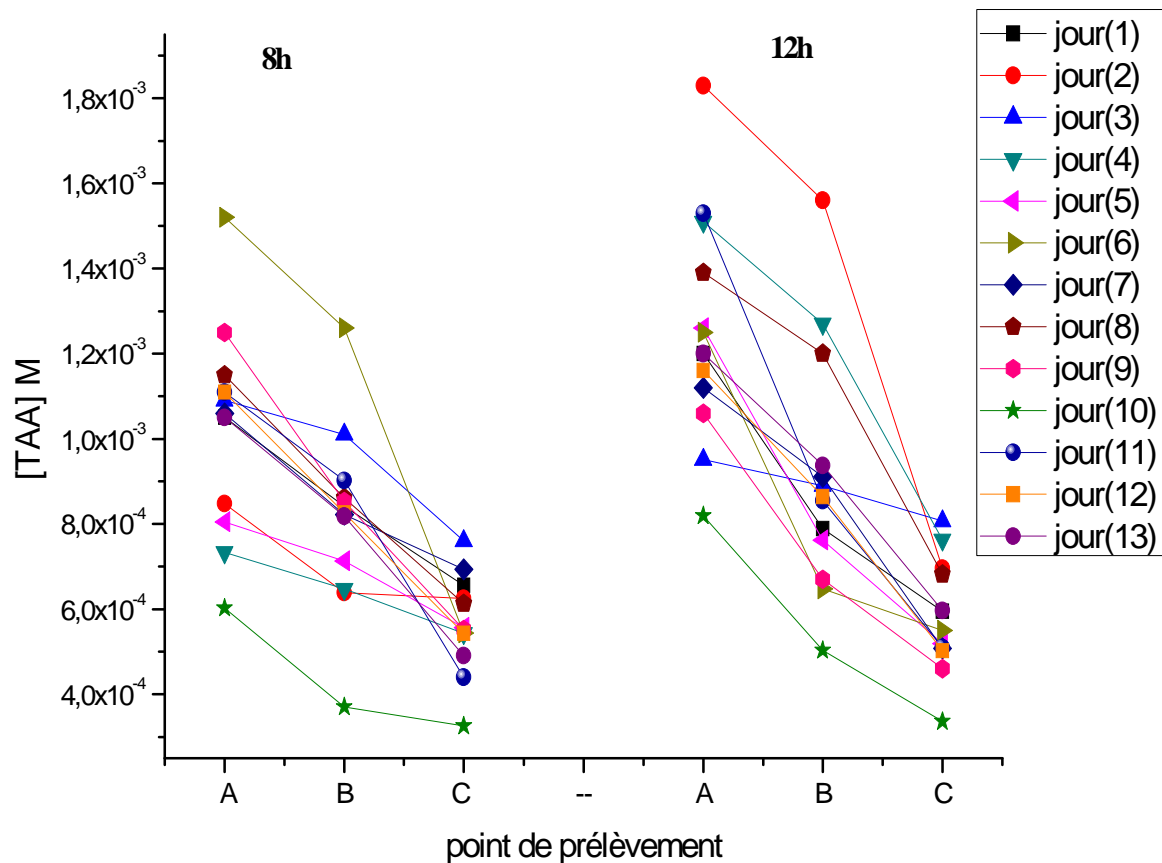


Figure 30 : Variation de la concentration en TAA en fonction du point de prélèvement.

En comparant les teneurs en TAA pendant les mêmes horaires et aux mêmes points (figures 31, 32), nous remarquons le même type de variations durant les deux semaines, avec un maximum atteint au 6^{ème} jour de la première semaine à 8h ($1,52 \times 10^{-3}$ M point A).

Ce qui apparaît clairement c'est la diminution de la teneur lorsqu'on passe respectivement du point A (arrivée de eaux usées) vers le point B (traitement des eaux usées) et enfin vers le point C (sortie des eaux après traitement).

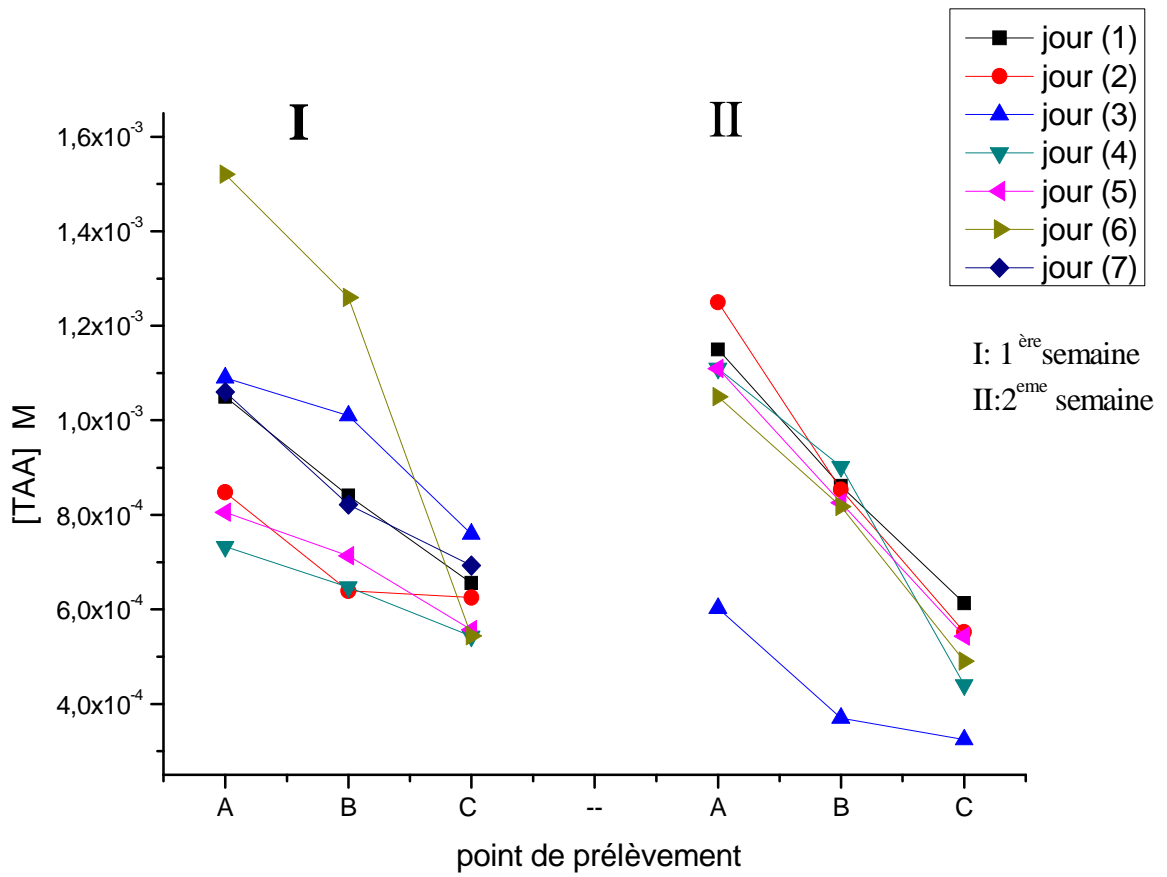


Figure 31 : Variation de la concentration en TAA en fonction du point de prélèvement à 8 h.

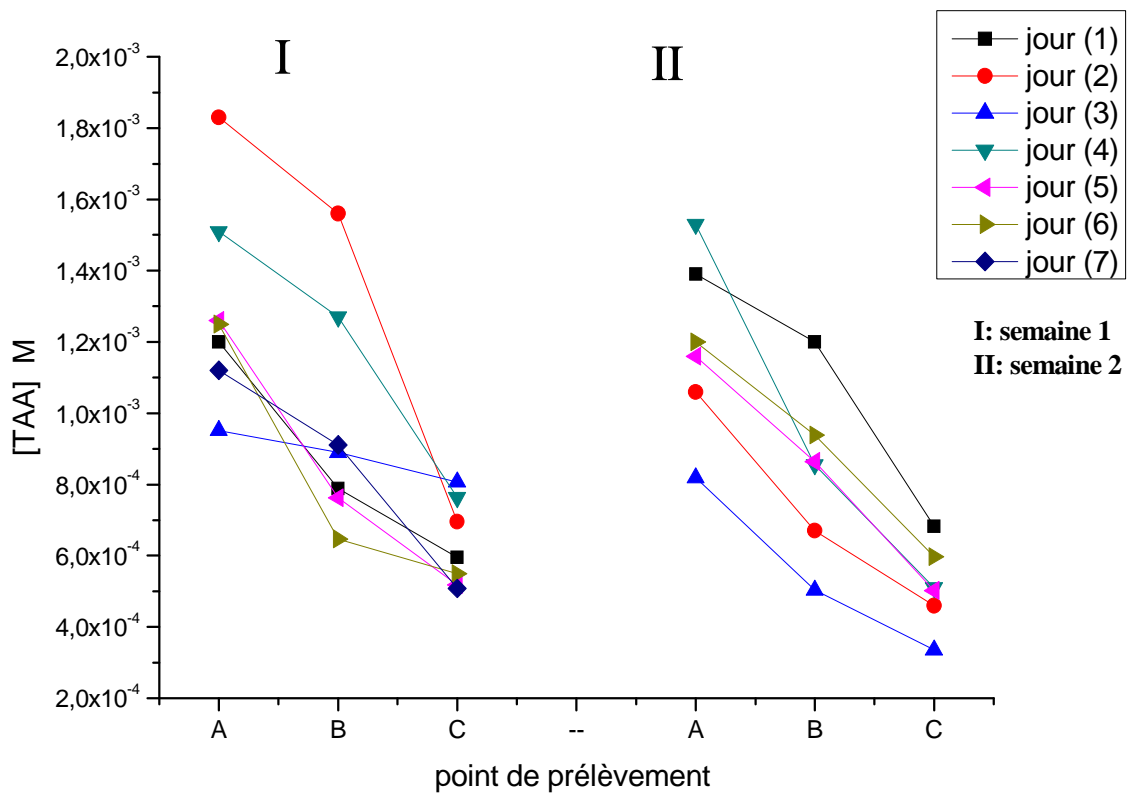


Figure 32 : Variation de la concentration des TAA en fonction du point de prélèvement à 12 h.

VI.4 Variation de la concentration des TAA en fonction de l'horaire durant le même jour :

Avant le traitement des eaux usées dans la station (figure 33), nous avons remarqué une tendance qui commençait toujours par la détection d'une faible teneur en TAA en début de journée (8h), et la quantité allait progressivement augmenter jusqu'en milieu de journée (12h) pour atteindre une valeur qui pourrait être la teneur maximale de la journée. A partir de cette variation, nous avons déduit une teneur maximale pour toute la période d'échantillonnage ($1.83 \cdot 10^{-3}$ M, le 2^{ème} jour de prélèvement à 12h, par contre la plus faible teneur a été enregistrée au 10^{ème} jour à 8h ($6.02 \cdot 10^{-4}$ M) correspondant à une journée fériée (fête du 5 Juillet).

Durant le traitement des eaux usées (point B), nous avons enregistré une teneur maximale de $1.56 \cdot 10^{-3}$ M (figure 34) correspondant au 2^{ème} jour à 12h, et une très faible teneur ($3.7 \cdot 10^{-4}$ M, 10^{ème} jour, 8h) probablement dûe aux seuls rejets urbains.

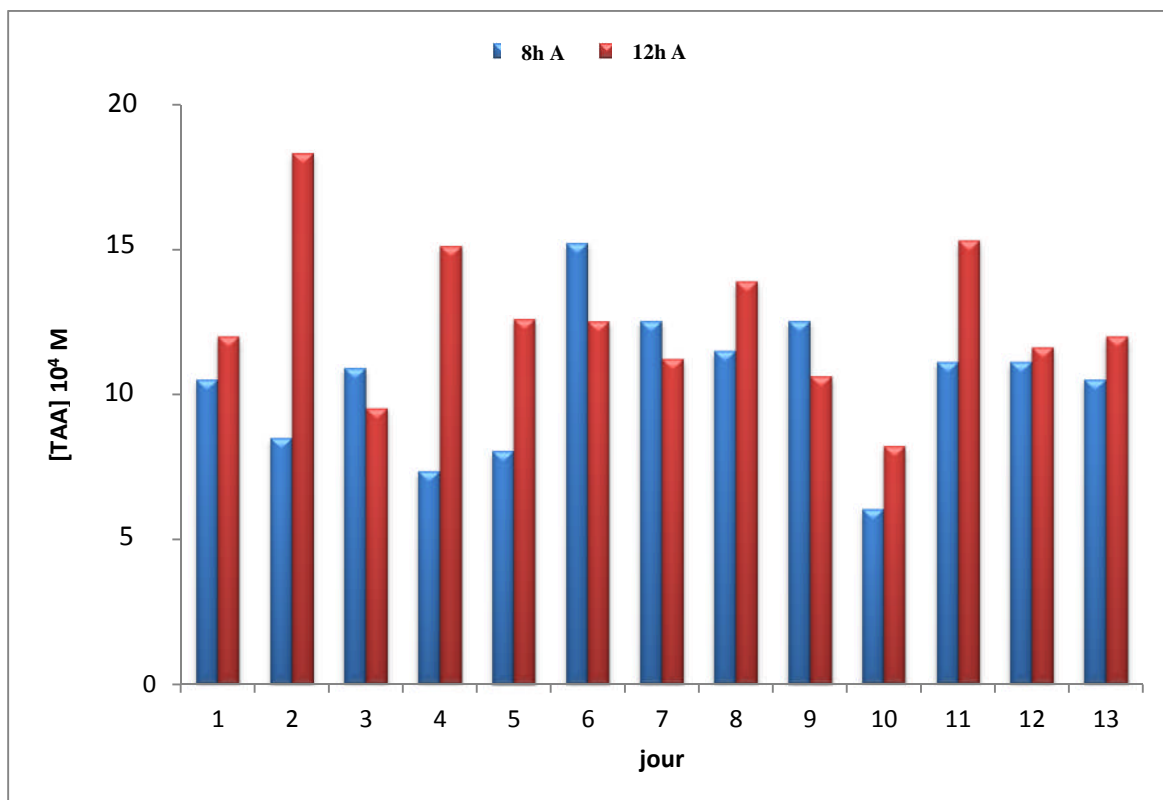


Figure 33 : Variation de la concentration en TAA en fonction du jour au point de prélèvement A.

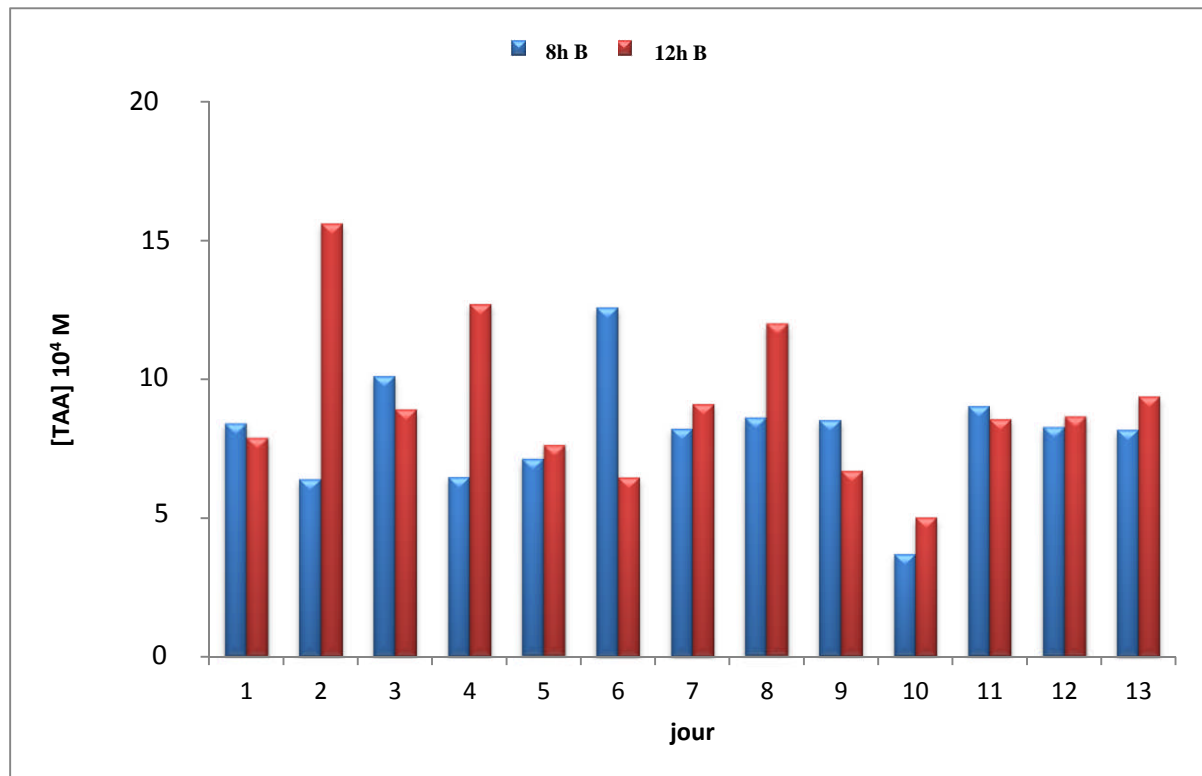


Figure 34 : Variation de la concentration en TAA en fonction du jour au point de prélèvement B

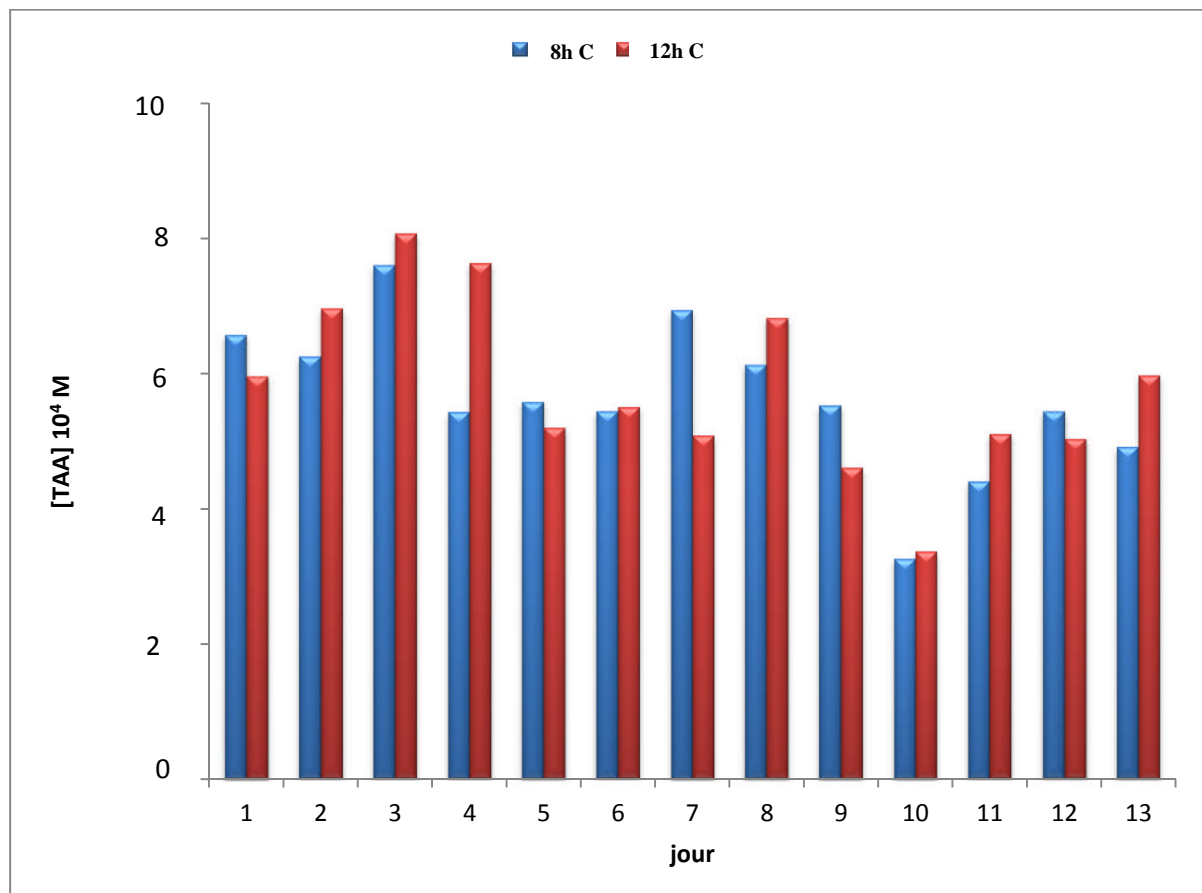


Figure 35 : Variation de la concentration en TAA en fonction de jour au point de prélèvement C.

La figure 35 rassemble les variations de la teneur en TAA au point C sur les 13 jours de prélèvement aussi bien à 8h qu'à 12h, les plus faibles teneurs en TAA se trouvent au point C, ceci est le résultat du traitement des eaux usées qui fait diminuer la teneur en TAA.

VI.5 Variation de la teneur moyenne en TAA en fonction du jour de prélèvement :

La teneur moyenne par jour nous renseigne sur l'importance de quantités rejetées, cette teneur moyenne est déduite à partir de la relation suivante :

$$[TAA]_{Moy} = ([TAA]_{8h} + [TAA]_{12h}) / 2$$

Au point A, nous avons noté que la teneur moyenne maximale enregistrée durant toute la campagne est au 6^{ème} jour ($1.39 \cdot 10^{-3}$ M) et la plus faible au 10^{ème} jour ($7.11 \cdot 10^{-4}$ M) comme le montre la figure 36. Pour le point B nous avons constaté les mêmes observations avec un maximum atteint au 2^{ème} jour ($1.1 \cdot 10^{-3}$ M) et un minimum pour le 10^{ème} jour ($4.37 \cdot 10^{-4}$ M). Par contre au point C, nous avons enregistré la teneur moyenne la plus élevée au 3^{ème} jour ($7.84 \cdot 10^{-4}$ M) et la plus basse au 10^{ème} jour ($3.31 \cdot 10^{-4}$ M).

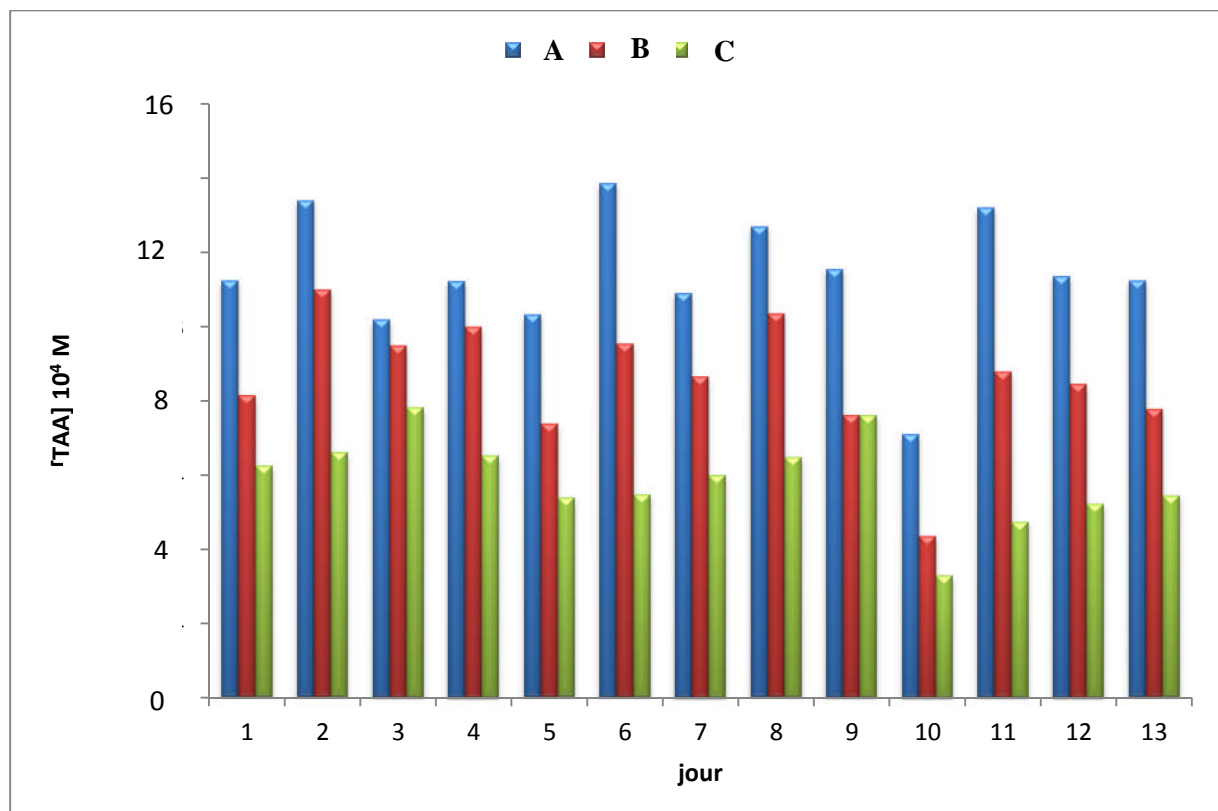


Figure 36 : Variation de la concentration moyenne en TAA en fonction du jour de prélèvement

A partir de ces résultats nous avons constaté que pendant toute la période d'échantillonnage les teneurs en TAA qui sont détectées au niveau de la station sont à l'ordre de 10^{-4} M, les molécules de TAA vont être acheminées vers l'Oued El Harrach où elles vont encore subir une dégradation ou dilution avant leur arrivée en eaux de mer. Comparativement aux résultats obtenus lors d'un travail similaire réalisé en eau de mer, nous pouvons confirmer que les faibles teneurs trouvées dans les rejets marins sont de l'ordre de 10^{-6} M.

Il est aussi à remarquer que les teneurs en TAA à l'entrée de la station sont de l'ordre de 10^{-3} M, ce qui explique la forte utilisation des produits détergents et de nettoyage par une forte population et la proximité des unités industrielles (la station reçoit les 2/3 des eaux usées urbaines et 1/3 d'eaux usées industrielles).

Nous pouvons dire que la station d'épuration de BARAKI ne traite pas ce type de composé (tensioactif anionique). Ces composés sont éliminés pendant le traitement biologique (subir à l'oxydation), ou par dégradation au cours des prétraitements dans la station. Par contre les composés aromatiques difficiles à dégrader ou oxyder (à l'exemple des tensioactifs anioniques qui comportent un cycle aromatique tel que le benzène) passent les étapes de traitement et se retrouvent telles que, à la fin du traitement.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. Description de fonctionnement et d'exploitation de la STEP de BARAKI, donnée recueillies de la direction des ressources hydrauliques et de l'économie de l'eau, [2010].

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail qui s'inscrit dans un axe de recherche déjà initié au laboratoire constitue une suite aux différents travaux réalisés dans ce sens, à savoir le suivi et le dosage de teneurs en composés tensioactifs anioniques dans différents milieux récepteurs tels que les eaux de rejets urbains et industriels et les eaux marines.

Ce travail contribue à pouvoir tracer les cartes de pollution de la baie d'Alger. Nous nous sommes intéressés à l'extraction et au dosage de différentes teneurs en composés tensioactifs anioniques présentes dans les eaux de rejets urbains et industriels se déversant dans une station d'épuration d'eaux usées en l'occurrence la station de BARAKI et acheminées enfin vers les eaux de mer par le biais de l'Oued El Harrach.

Dans cette étude, nous avons décrit la méthode spectrophotométrique pour le dosage des composés tensioactifs anioniques, où nous nous sommes intéressés au développement et à l'utilisation de la méthode de dosage des TAA par le Violet de Méthyle et son application pour le dosage d'échantillons d'eaux inconnues.

La méthode mise au point a été étudiée avec les différents paramètres, telle que l'effet de tampon sur l'extraction de la paire d'ion, le volume de solvant nécessaire à l'extraction ainsi que le lavage de la phase organique en fonction du temps.

Les dosages dans l'eau distillée sont réalisés avec de bonnes précisions et une limite de détection significative. Le problème des interférences a été éliminé en étudiant les erreurs causées par chaque ion susceptible d'interférer et en procédant au dosage direct dans une eau de mer. Les résultats obtenus sont satisfaisants avec de bonnes précisions.

Le deuxième volet dans ce travail a été consacré à l'application de la technique pour le dosage des échantillons prélevés lors d'une campagne d'échantillonnage effectuée au niveau de la station d'épuration des eaux usées urbaines et industrielles de BARAKI et ce afin de suivre les différentes concentrations en TAA avant, pendant et après le traitement.

L'exploitation des différents résultats nous a permis de montrer que :

- des teneurs fortes sont déduites au point A (avant traitement) de l'ordre de 10^{-3} M pendant toute la période d'échantillonnage, ceci s'explique par le fort débit journalier (environ de $149\,040\text{ m}^3/\text{j}$), réparti sur 2/3 d'eaux usées urbaines et 1/3 d'eaux usées industrielles et par une forte consommation en produits détergents.

- Les faibles teneurs enregistrées au point C (après traitement) sont de l'ordre de 10^{-4} M durant toute la campagne d'échantillonnage, ceci s'explique par le traitement biologique (dégradation par oxydation) subi par les molécules de tensioactif durant la phase de traitement (point B).

Ces concentrations sous l'effet d'entraînement dans les eaux de rejets vont être charriées vers l'Oued El Harrach qui les déversera dans les eaux marines avec des teneurs de l'ordre de

10^{-6} M.

A partir des résultats obtenus, nous pouvons dire que la méthode répond favorablement au dosage des différentes teneurs en TAA avec des précisions satisfaisantes. Parmi les composés organiques, les tensioactifs anioniques sont ceux que l'on retrouve en grande quantité dans les eaux usées (industrielles et urbaines).

Ce travail doit être poursuivi de façon systématique afin de tracer des cartes de pollution de la baie d'Alger.