

**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*

*Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUEE*

*Par*  
*M<sup>lle</sup> AHMIA Aida Chérifa*

*Sujet*

**ANALYSE ET DOSAGE**  
**DE COMPOSES TENSIOACTIFS**  
**EN MILIEU MARIN.**  
**SUIVI DE LA POLLUTION DANS**  
**LES EAUX MARINES**

Soutenu publiquement le 16/07/2012, devant le Jury composé de :

<b>M<sup>r</sup>. A. KHOUIDER</b>	<i>Professeur</i>	<i>à l'U.S.T.H.B</i>	<i>Président</i>
<b>M<sup>r</sup>. M. IDOUHAR</b>	<i>Maître de Conférences / A</i>	<i>à l'U.S.T.H.B</i>	<i>Directeur de Mémoire</i>
<b>M<sup>me</sup>. Z. HACHAICHI</b>	<i>Maître de Conférences / A</i>	<i>à l'U.S.T.H.B</i>	<i>Examinatrice</i>
<b>M<sup>r</sup>. A. BOUDINA</b>	<i>Professeur</i>	<i>à l'U.S.T.H.B</i>	<i>Examineur</i>

# *Dédicaces*

---

*Du fond du cœur, et de toute mon âme, je dédie cette thèse à la personne la plus chère au monde à mes yeux, une amie, une sœur, un frère, un père, une confidente, une conseillère et avant tout une femme, une femme sans qui ce travail n'aurait pas vu le jour, une femme qui a pu et su jouer le rôle de tout ce que la vie ne m'a pas offert, une femme courageuse et forte, une femme qui a supporté mon caractère et m'a soutenu dans les moments les plus durs, une femme dont je remercie le bon dieu tout puissant de me l'avoir offert, une femme dont je passerai ma vie à la remercier en n'atteignant pas l'un millième de ce qu'elle m'a offert, une femme qui m'a sacrifiée sa vie entière et dont je lui dois la mienne, à **NACERA***

*Ma mère,*

*Ma mère,*

*Et ma mère.*

# *Remerciements*

---

*Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été effectué au sein du 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.).*

*J'adresse, tout d'abord, mes plus vifs remerciements à Monsieur **IDOUHAR Madjid**, Maître de Conférences à la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B pour avoir assuré la responsabilité scientifique de cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour son aide chaleureuse tout au long de ce travail.*

*Je remercie, 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.*

*Je désire exprimer tous mes remerciements à monsieur le professeur **A. KHOUIDER** pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en me faisant l'honneur de présider ce jury.*

*Je tiens à remercier chaleureusement **Mme Z. HACHAICHI, Mr A. BOUDINA** pour l'immense honneur qu'ils me font d'être examinateur de cette thèse.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **FERRADJ Abdelhak** qui n'a cessé de m'aiguiller lors du déroulement relatif à ce travail de thèse.*

*J'exprime mes plus vifs remerciements à toutes les personnes du laboratoire **LATIFA, RADIA, AMAL, IMANE...** pour leurs aides, conseils et surtout leur sympathie qui m'a énormément aidé à m'intégrer au sein du laboratoire.*

*Je remercie vivement **FAROUK** responsable à la station d'épuration des eaux usées de **BENI MESSOUS** pour son aide précieuse et sa gentillesse.*

*Mes remerciements les plus profonds s'adressent à ma mère **NASSOU**, mes tantes **FATY, DALOUL, SAM...** Vous n'avez fait que me gâter le long de ma vie. J'espère pouvoir un jour vous rendre un peu de tout ce que vous avez pu m'apporter.*

*Enfin, Pour leurs aides, Leurs bonnes humeurs, leur compréhension, leur grand cœur, leurs sens de l'amitié je remercie mes amies les plus chères à mon cœur qui n'ont cessé de partager mes peines **SALIM, LAID, AMINA, LILI, MIRA, MYA, WASILA, NESS...***

## Liste des figures

---

Figure 1 : Schéma d'une molécule tensioactive.....	7
Figure 2 : Réaction de saponification.....	8
Figure 3 : schéma représentant la résultante des forces appliquées à une molécule dans un liquide.....	12
Figure 4: Schéma représentant la résultante des forces appliquées à une molécule au voisinage de la surface du liquide.....	12
Figure 5 : Schéma représentant la disposition des molécules tensioactives à la surface du liquide.....	13
Figure 6 : Formation des micelles à l'intérieur d'une solution aqueuse saturée en molécules de tensioactifs.....	13
Figure 7 : Exemples de structures micellaires.....	14
Figure 8: Mécanisme de détergence.....	15
Figure 9 : Processus de biodégradation des LAS.....	17
Figure 10 : Réaction de formation d'une paire d'ions entre le bleu de méthylène et un tensioactif anionique.....	24
Figure 11 : Principe d'extraction et de dosage des composés tensioactifs anionique par spectrophotométrie UV- Visible.....	33
Figure 12 : Réaction d'extraction de la paire d'ions.....	35
Figure 13 : schéma du montage expérimental.....	37
Figure 14: spectre d'absorption d'une solution de Violet de Méthyle à $5.10^{-6}$ M.....	40
Figure 15: spectres d'absorption de :1. Solution Violet de Méthyle $10^{-3}$ M. 2. paire d'ions extraite dans le toluène ( $[TAA]=5.10^{-4}$ M, $[VM]=10^{-3}$ M).....	41
Figure 16 : spectres d'absorption UV-Visible de : 1- Solution de $[VM] 10^{-3}$ M 2- Paire d'ions ( $[VM] 10^{-3}$ M, $[SDS] 8.10^{-4}$ M) 3- Paire d'ions ( $[VM] 10^{-3}$ M, $[Manoxol OT] 8.10^{-4}$ M).....	42
Figure 17 : Influence du pH sur l'extraction de la paire d'ions ( $[VM] =10^{-3}$ M, $[Manoxol OT]=5.10^{-4}$ M).....	43
Figure 18 : Effet du temps d'agitation sur l'extraction de la paire d'ions ( $[VM]=10^{-3}$ M, $[Manoxol OT]= 5.10^{-4}$ M).....	44
Figure 19 : Effet du volume de solvant sur l'extraction de la paire d'ions.....	45

Figure 20 : Effet du temps de lavage sur l'extraction de la paire d'ions.....	46
Figure 21 : droite d'étalonnage réalisée avec l'eau distillée.....	48
Figure 22: Principe des interférences.....	51
Figure 23 : droite d'étalonnage réalisée avec l'eau de mer.....	54
Figure 27 : Localisation géographique de la zone d'étude.....	60
Figure 28 : vue générale de la station d'épuration.....	61
Figure 29 : La filière de traitement de la STEP.....	64
Figure 30 : déversoir d'arrivée des eaux de rejet (point EB).....	67
Figure 31 : Bassin de décantation primaire (point DP).....	68
Figure 32 : Bassin d'aération (point TB).....	69
Figure 33 : Point de contact (point PC).....	70
Figure 34 : Variation de la concentration en TAA en fonction de l'horaire au point EB.....	72
Figure 35 : Variation de la concentration en TAA en fonction de l'horaire au point DP.....	73
Figure 36 : Variation de la concentration en TAA en fonction de l'horaire au point TB.....	74
Figure 37 : Variation de la concentration en TAA en fonction de l'horaire au point PC.....	75
Figure 38:Variation de la cocenration en TAA en fonction du jour de prélèvement au point EB.....	77
Figure 39: Variation de la cocenration en TAA en fonction du jour de prélèvement au point DP.....	78
Figure 40: Variation de la cocenration en TAA en fonction du jour de prélèvement au point TB.....	78
Figure 41: Variation de la cocenration en TAA en fonction du jour de prélèvement au point PC.....	79
Figure 42: Variation de la concentration en TAA en fonction du point de prélèvement à 8h.....	81
Figure 43 : Variation de la concentration en TAA en fonction du point de prélèvement à 12h.....	82

Figure 44 : Variation de la concentration en TAA en fonction du point de prélèvement à 16h.....	83
Figure 45: Variation de la concentration en TAA en fonction de l'heure de prélèvement au point de dilution .....	84
Figure 46: Variation de la concentration moyenne en TAA en fonction du jour en quatre points de prélèvement.....	86
Figure 47 : Variation de la concentration moyenne en TAA en fonction du jour en quatre points de prélèvement.....	87
Figure 48: Variation de la concentration moyenne en TAA en fonction du jour en cinq points de prélèvem.....	88

## Liste des tableaux

---

Tableau 1 : Domaines d'application des tensioactifs.....	18
Tableau 2a : Répartition du marché mondial des tensioactifs suivant les débouchés.....	19
Tableau 2b : Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe et dans le monde..	19
Tableau 3 : Calculs d'erreur relative standard dans l'eau distillée.....	49
Tableau 4 : Détermination de la limite de détection dans l'eau distillée.....	50
Tableau 5 : Interférences étudiée.....	51
Tableau 6 : Calculs d'erreur relative standard dans l'eau de mer.....	55
Tableau 7 : Détermination de la limite de détection dans l'eau de mer.....	55
Tableau 8 : Calcul du taux de récupération dans l'eau de mer .....	56
Tableau 9 : Nombre d'habitants concernés par l'Oued de Béni Messous.....	60
Tableau 10 : Caractéristiques des eaux usées de l'oued Béni-Messous .....	61
Tableau 11 : Débit d'eau usée.....	65
Tableau 12 : Charge polluante.....	66

# Liste des abréviations

---

TA : Tensioactif.

TAA : Tensioactifs anionique.

TAC : Tensioactifs cationique.

TANI : Tensioactifs non ionique.

TAmp : Tensioactifs amphotère.

SDS : Dodécylsulfate de sodium.

Manoxol OT : Dioctylsulfosuccinate de sodium.

CTAB : Bromure du Céthyltriméthylammonium.

VM: Violet de Méthyl.

CMC : Concentration micellaire critique.

FIA: flow injection analysis.

ERS : Erreur relative standard.

$C_L$  : limite de détection

DBO : Demande biologique en oxygène.

DCO : Demande chimique en oxygène.

MES : Matières en suspensions.

STEP : station d'épuration.

EB : eau brute.

DP : décantation primaire.

TB : traitement biologique.

PC : point de contact.

# Sommaire

---

Introduction générale.....	1
BIBLIOGRAPHIE .....	5

## Chapitre I

### Les composés tensioactifs

I.1. Historique des tensioactifs .....	6
I. 2. Définition des tensioactifs .....	6
I. 3. Classification des tensioactifs .....	7
I. 3.1. Tensioactif anionique .....	8
I. 3.2. Tensioactif cationique .....	9
I. 3.3. Tensioactif non ionique .....	9
I. 3.4. Les tensioactifs amphotères .....	10
I. 4. Les tensioactifs naturels .....	11
I.5. Propriétés des tensioactifs .....	12
I.5.1. Tension superficielle .....	12
I.5. 2. Concentration micellaire critique .....	13
I.5.3. Le Pouvoir mouillant .....	14
I.5.4. Le pouvoir moussant .....	14
I.5. 5. Le pouvoir émulsifiant .....	15
I.5. 6. Le Pouvoir détergent .....	15
I.5.7. Les Propriétés physico chimiques des tensioactifs .....	15
I.5.8. Les propriétés antimicrobiennes des tensioactifs .....	16
I.5.9. Biodégradabilité des tensioactifs.....	16
I.6. Applications des tensioactifs .....	18
I.7. Consommation des tensioactifs .....	19
BIBLIOGRAPHIE .....	21

## **Chapitre II**

### **Méthodes d'analyse des tensioactifs anioniques**

II.1. Introduction.....	23
II.2. Méthodes colorimétriques .....	23
II. 3. Titration à deux phases .....	25
II. 4. Fluorimétrie .....	25
II. 5. Méthodes polarographiques .....	26
II. 6. Méthodes potentiométriques .....	26
II. 7. Dosage par absorption atomique .....	27
II. 8. Techniques chromatographiques .....	28
II. 8.1. Méthodes par CLHP .....	28
II. 8.2. Les méthodes par CPG .....	28
II. 9. Analyse et dosage par spectrométrie de masse .....	29
BIBLIOGRAPHIE .....	31

## **Chapitre III**

### **Mise au point de la méthode de dosage par Spectrophotométrie UV-Visible**

III.1. Principe du dosage des TAA par UV-Visible.....	33
III. 2. Appareillage et réactifs .....	36
III. 2.1. Appareillage .....	36
III. 2.2. Montage expérimentale .....	36
III. 2.3. Les réactifs .....	38
III. 3. Procédure d'extraction et de dosage .....	39
III. 3.1. Lavage de la verrerie .....	39

III. 4. Résultats :	
III. 4.1. Colorant Organique Cationique .....	40
III. 4.2. Extraction de la paire d'ions .....	41
III. 4.3. Choix du tensioactif de référence .....	41
III. 4.4. Influence du tampon .....	42
III. 4.5. Influence du temps d'extraction .....	43
III. 4.6. Effet du volume de solvant d'extraction .....	44
III. 4.7. Effet du lavage de la phase organique .....	45
III. 4.8. Etalonnage .....	46
III. 4.8.1. Étalonnage avec l'eau distillée .....	47
III. 4.8.2. Calculs de précision dans l'eau distillée .....	48
III. 4.8.2. 1. Erreur relative standard .....	48
III. 4.8.2. 2. Limite de détection .....	50
III. 4.8.3. Interférences .....	51
III. 4.8.3.1. Définition .....	51
III. 4.8.3.2. Interférences étudiées .....	52
III. 4.8. 4. Étalonnage avec l'eau de mer .....	53
III. 4.8.5. Calculs de précision dans l'eau de mer .....	54
III. 4.8.5.1. Erreur relative standard .....	54
III. 4.8.5.2 Limite de détection .....	55
III. 4.8. 5.3. Taux de récupération .....	56
III.5. Conclusion .....	56
BIBLIOGRAPHIE .....	57

## Chapitre VI

### **Applications : dosage des teneurs en TAA dans les eaux usées déversées dans la station d'épuration de Beni Messous**

VI.1. Introduction .....	59
--------------------------	----

VI. 2. Description de la zone d'échantillonnage...	59
VI. 2.1. Localisation géographique .....	59
VI. 2.2. Etude démographique .....	60
VI. 2.3. Caractéristiques des eaux usées de l'oued Béni Messous .....	61
VI. 3. Description du procédé de fonctionnement de la STEP .....	61
VI. 4. Données de base pour le dimensionnement de la STEP .....	65
VI. 4. 1. Définitions des paramètres donnés .....	65
VI. 4. 2. Capacité de la population raccordée .....	65
VI. 4. 3. Débit d'eau usée .....	65
VI. 4. 4. Charge polluante .....	66
VI. 5. Echantillonnage .....	67
VI. 5.1. Les points de prélèvement.....	67
VI. 5.1.1. Premier point de prélèvement .....	67
VI. 5.1.2. Deuxième point de prélèvement .....	68
VI.5.1.3. Troisième point de prélèvement .....	69
VI. 5.1.4. Quatrième point de prélèvement .....	69
VI. 5.2. Traitement des échantillons .....	70
VI. 6. Résultats du dosage .....	70
VI. 6.1. Variation de la concentration en TAA en fonction de l'horaire .....	71
VI. 6.2. Variation de la concentration en TAA en fonction du jour .....	77
VI. 6.3. Variation de la concentration en TAA en fonction Du lieu de prélèvement .....	79
VI. 6.4. Variation de la concentration en TAA en fonction de l'heure au point de dilution avec les eaux de mer .....	84
VI. 6.5. Variation de la cocenration moyenne en TAA en fonction du jour de prélèvement..	85
Conclusion générale .....	89
Recommandations .....	92

---

# **INTRODUCTION GENERALE**

---

« L'eau est source de vie a-t-on coutume de dire et sans eau, il n'y a pas de vie ».

En 1980 on estimait que 2 milliards d'êtres humains dans le monde n'avaient pas accès à un point d'eau potable et l'O.M.S pendant cette même période estimait que 80 % des maladies sur la planète sont transmises par les eaux contaminées par les polluants chimiques et organiques (1), exemple de maladies cutanées, visuelles, urinaires, intestinales ...etc.

La rareté et la raréfaction de l'eau en font une donnée géoéconomique et géostratégique (2).

La pollution des eaux est définie comme “ tout changement défavorable des caractéristiques naturelles (biologiques ou physico-chimiques) dont les causes sont directement ou indirectement en relation avec les activités humaines ” (3).

Les différents risques de l'eau sont : le risque d'ingestion ou risque direct, risque de contact et le risque indirect.

Selon leur origine, les polluants des eaux se divisent en 3 groupes : les polluants biologiques, les polluants radioactifs et les polluants chimiques (4).

La pollution des eaux de surface par des substances chimiques est importante, on distingue certains éléments chimiques qui se trouvent dans l'eau qui sont utiles et même indispensables à la santé de l'homme à faibles concentrations mais peuvent devenir toxiques lorsqu'ils sont absorbés en très grande quantité.

Ils comprennent les sels minéraux et les polluants organiques toxiques. Ce sont des polluants majeurs des cours d'eau par leur abondance et leurs effets biologiques (5).

Les sels minéraux toxiques sont essentiellement : Les métaux lourds ou certains métalloïdes, les minéraux d'origine agricole, les minéraux d'origine industrielle et puis aussi certains composés naturels.

Les polluants organiques toxiques ce sont principalement les pesticides et les détergents. Ces derniers ne sont pas toxiques mais ils favorisent l'assimilation des substances toxique.

On désigne par détergent (du latin « detergere » : nettoyer), les produits susceptibles de permettre des opérations de nettoyage.

Les détergents sont des composés tensioactifs synthétiques dont la présence dans les eaux est due aux rejets d'effluents urbains et industriels.

Les nuisances engendrées par l'utilisation des détergents sont :

- La formation de mousse qui freine le processus d'épuration naturelle ou artificielle.
- Le ralentissement du transfert et de la dissolution de l'oxygène dans l'eau, même en l'absence de mousse, par création d'un film interfacial (6).

Les tensioactifs peuvent présenter un danger au delà du seuil de tolérance, et les conséquences peuvent être fatales aussi bien pour la flore que la faune marine. Pour la flore marine, une croissance très forte des algues par manque d'oxygène (les TA ralentissent la vitesse d'oxygénation, 1 ppm réduirait de moitié la vitesse d'oxygénation de l'eau). Pour la faune aquatique des conséquences peuvent apparaître dès que la teneur en TA dépasse les 3 mg /L. (7)

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

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

Ceci reste un problème d'actualité partout ailleurs comme en Algérie (8).

Le présent travail réalisé a pour but d'étudier cette problématique de pollution des eaux marines par les rejets contenant les composés tensioactifs et le suivi des différents teneurs déduites dans des milieux aqueux naturels.

La première partie du manuscrit établit un rappel sur les composés tensioactifs et leurs utilisations en particulier.

Le chapitre suivant est réservé à la partie bibliographique relative aux différentes méthodes d'analyses et de dosage des composés tensioactifs anioniques.

La suite concerne la partie expérimentale qui a été développée pour la mise au point et l'optimisation de la technique de dosage adoptée.

Le dernier chapitre est consacré à la partie application de la méthode sur des échantillons d'eaux recueillis au niveau d'une station d'épuration d'eaux usées.

Le tout sera consacré par une conclusion ainsi que des recommandations.

## BIBLIOGRAPHIE

1. O.M.S. , Directives de qualité pour l'eau de boisson, Vol. 3 « contrôles de la qualité de l'eau de boisson destinée à l'approvisionnement des petites collectivités », Genève (1986).
2. Revue « le Faro » N°10, Bamako (2001).
3. Dejoux C. ‘‘Pollution des eaux continentales africaines’’ , Editions ORSTOM.
4. Feachem R.G. ; Bradley D.J.; Garelick H. ; Mara D. D., ‘‘Sanitation and disease health aspects of excreta and wastewater management Word Bank », Washington (1983).
5. Cox. Charles R., Techniques et contrôle du traitement des eaux. O.M.S, Genève (1967).
6. Rodier J., L'analyse de l'eau « Eaux naturelles- eaux résiduelles- eau de mer », 7<sup>ème</sup> édition Dunod (1984).
7. J.R. VAILLANT , « Protection de la qualité des eaux et maitrise de la pollution », Edition Eyrolles, PARIS (1973).
8. M.Idouhar; A.Tazerouti; J. Surfact. Deterg., 11, 263-267 (2008).

# CHAPITRE 1

---

## **Les composés tensioactifs**

# 1. Historique des tensioactifs

Les agents de surface ou tensioactifs, sont utilisés depuis longtemps par l'homme pour la fabrication des détergents. Les premiers détergents connus sont les savons qui existent depuis l'antiquité. L'usage du savon remonte aux civilisations sumérienne et égyptienne (1).

Le plus ancien procédé de fabrication du savon a été trouvé dans les ruines de Sumer sur une tablette d'argile datée de 2500 ans avant J.C (2).

Pendant plusieurs siècles, il a satisfait la demande en ce qui concerne l'hygiène et la propreté. Ils étaient au départ conçus à partir d'un mélange de graisse animale ou végétale et de cendres de bois, puis par la suite élaborés avec des huiles végétales.

Au XIX<sup>e</sup> siècle, des huiles de Coprah et de Palme importées à moindre coût d'outre-mer servent à la fabrication des savons. Le procédé d'Ernest Solvay réalise la synthèse industrielle du carbonate de sodium dès 1865, qui évince rapidement les anciens procédés, trop onéreux. Le savon devient un produit de consommation courante, apparaît dans les maisons bourgeoises et complète la panoplie des femmes de ménage.

Au début du XX<sup>e</sup> siècle, l'hydrogénation des corps gras accroît le nombre et la variété des savons. Entre 1920 et 1930, alors que Marseille reste le principal centre de fabrication du savon dans le monde, la concurrence survient avec les détergents synthétiques ou agents tensioactifs. Ces agents lavants sont utilisés encore aujourd'hui dans les shampoings, les gels douches et les « savons sans savon ».

Actuellement, leur production dépasse celle des savons, et les quantités fabriquées augmentent continuellement (3).

## 2. Définition des tensioactifs

Les agents tensioactifs, aussi nommés agents actifs de surface ou surfactants, sont des molécules d'origine naturelle ou synthétique utilisées dans de nombreuses industries (5). Ils sont présents dans les formulations de produits de consommation courante (cosmétiques, détergents...).

Le terme détergent, quant à lui, désigne toutes les préparations possédant des propriétés de plusieurs agents tensioactifs, de composés minéraux (carbonates, phosphates, polyphosphates, perborates).

Les molécules de tensioactifs ont la particularité d'être constituées d'une chaîne hydrocarbonée à caractère hydrophobe et d'un groupement polaire ayant une affinité pour l'eau appelé partie hydrophile, qu'on peut schématiser de la façon suivante (figure 1).

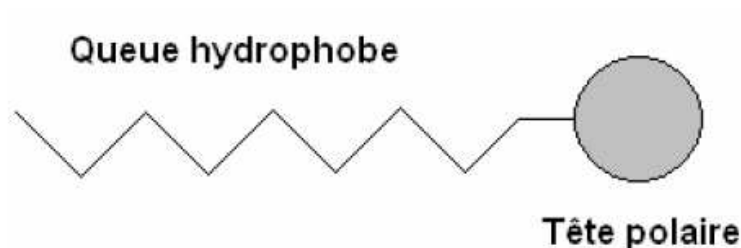


Figure1 : Schéma d'une molécule tensioactive

### 3. Classification des tensioactifs

La famille des tensioactifs est composée de quatre classes en fonction de la partie hydrophile.

#### 3.1. Tensioactif anionique

Les tensioactifs anioniques s'ionisent dans l'eau en donnant un groupement anionique. On distingue plusieurs fonctions :

##### \*Les carboxylates ou les savons

Ce sont des sels d'acides gras de formule général  $R\text{COO}^-$ ,  $\text{Na}^+$ , ou R est un radical hydrocarboné.

L'hydrolyse des corps gras produit du glycérol et surtout un mélange de carboxylates de sodium ou de potassium qui constituent les molécules du savon (figure 2).

Les savons fabriqués à partir de soude sont durs et ceux obtenus avec la potasse sont mous ou liquides.

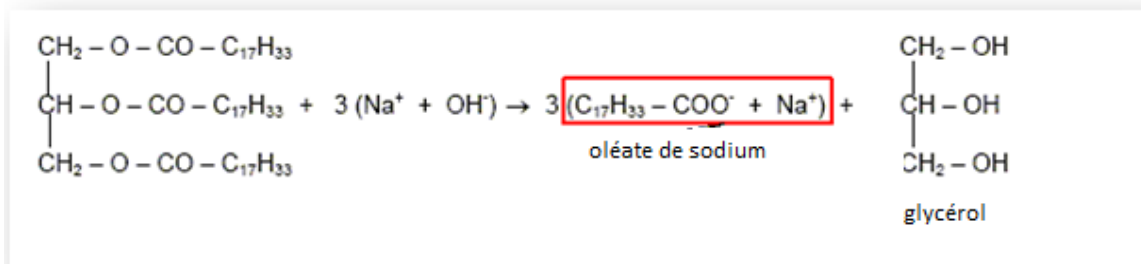
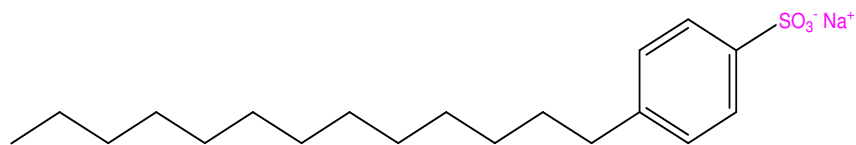


Figure 2 : Réaction de saponification.

#### \*Les sulfonates

De formule générale  $\text{RSO}_3^-, \text{Na}^+$ , contrairement aux savons, ils peuvent mousser quelque soit la dureté de l'eau ce qui explique leur grande utilisation dans les formulations détergentes.

Exemple : le dodécylbenzènesulfonate de formule générale :  $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^-, \text{Na}^+$



#### \*Les sulfates

De formule générale  $\text{ROSO}_3^-, \text{Na}^+$ ; ils proviennent de la sulfatation d'un alcool, ils sont sensibles à l'hydrolyse à température élevée, en milieu acide ou basique et sont caractérisés par leur pouvoir moussant très élevé.

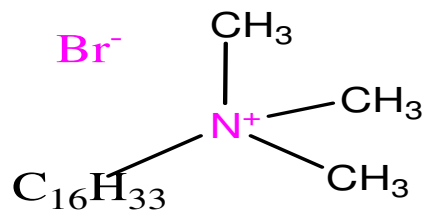
Exemple : le dodécylsulfate de sodium ou lauryl sulfate de sodium (SDS) de formule générale :  $C_{12}H_{25} - O - SO_3^-, Na^+$ .



### 3.2. Tensioactif cationique

En s'ionisant dans l'eau, ils libèrent un groupement chargé positivement. Ce sont généralement des composés azotés de type sel d'amine grasse ou sel d'ammonium quaternaire de formule générale  $RR_1R_2R_3 N^+$

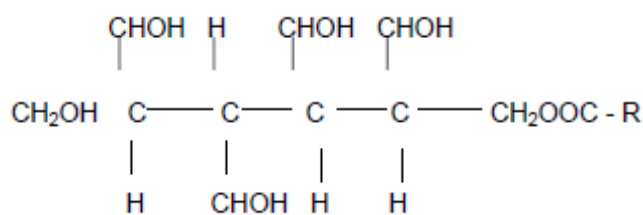
Exemple : Bromure de Cétyltriméthylammonium (CTAB) qui présente des propriétés bactéricides et qui a comme formule générale :  $C_{16}H_{33} N^+ (CH_3)_3, Br^-$ .



### 3.3. Tensioactif non ionique

Les tensioactifs non ioniques ne présentent pas de groupement chargé. La partie hydrophile est neutre mais fortement polaire. Ils proviennent généralement d'une polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile (ou labile).

Exemple : les sorbates ou esters de sorbitol utilisés dans certains pays comme émulsionnants alimentaires.



Il existe d'autres produits tensioactifs non ioniques tels que :

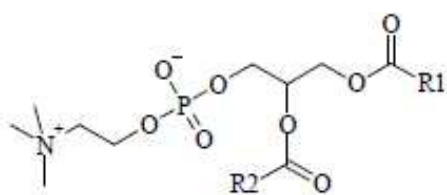
- les esters de polyols : ester de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol, de sucre...
- les éthers de polyols : éthers de glucose...
- les alcanolamines.

### 3.4. Les tensioactifs amphotères

Constitués d'un groupement hydrophobe basique et d'un groupement hydrophile acide, on peut donc les nommer tensioactifs zwitterioniques (terme qui signifie l'association des deux charges positive et négative dans une seule espèce). En conséquence, la dissociation des tensioactifs amphotères dépend du pH du milieu où ils se trouvent.

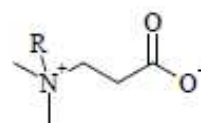
- en milieu alcalin, ils se comportent comme des tensioactifs anioniques,
- en milieu acide, ils se comportent comme des tensioactifs cationiques

Exemple : La bétaine et les phospholipides.



R1 et R2 : chaîne aliphatique

exemple de phospholipide



cétylbétaine

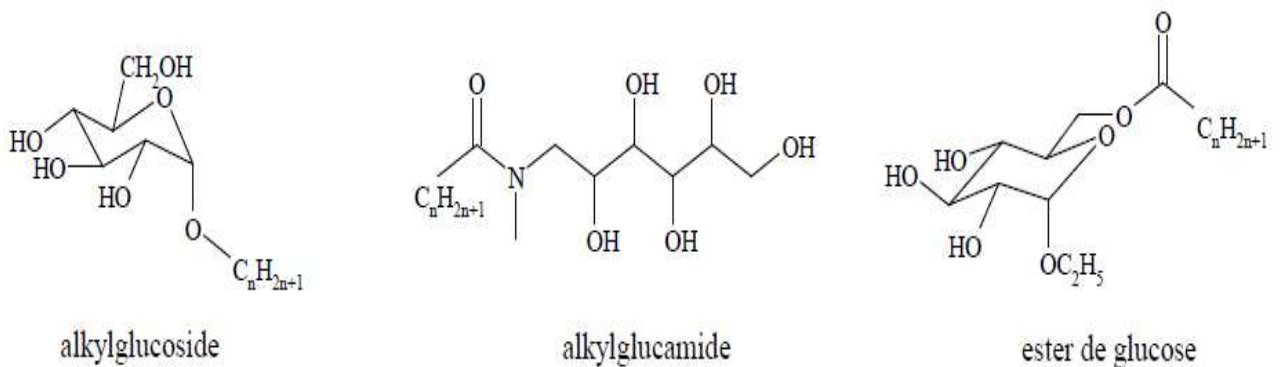
exemple de dérivé de la bétaine

## 4. Les tensioactifs naturels

Un tensioactif naturel (appelé aussi biotensioactif) est issu de ressources naturelles. Cette source peut être d'origine animale ou végétale. Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution. Aucun procédé de synthèse organique ne doit être réalisé. En réalité, il y a très peu de tensioactifs qui remplissent ces conditions. Les phospholipides, tels que les lécithines, obtenues à partir du soja ou du jaune d'œuf, sont les meilleurs exemples de tensioactif réellement naturel. Le facteur limitant la production de ces tensioactifs naturels est leur coût de production beaucoup plus élevé que celui des tensioactifs synthétiques aux propriétés équivalentes, car ces produits sont généralement présents en faibles quantités et les procédés de séparations sont laborieux.

Les principaux tensioactifs naturels commercialisés sont soit des dérivés de polyols comme les alkylpolyglucosides (APG), les sucroesters et les alkylglucamides ; soit dérivés d'acides aminés. Les tensioactifs dérivés de polyol sont non ioniques, contrairement aux dérivés d'acides aminés (4).

Exemples de tensioactifs naturels :



## 5. Propriétés des tensioactifs

### 5.1. Tension superficielle

Dans les liquides, les molécules sont en interaction entre elles grâce aux forces de Van der Waals.

Au sein du liquide, la résultante des forces appliquées à une molécule est nulle (figure 3).

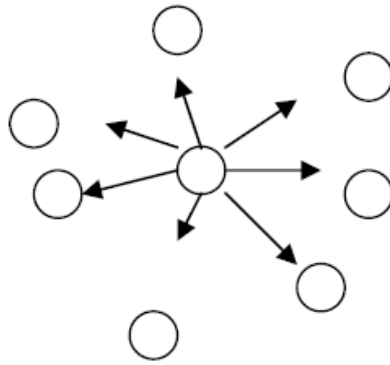


Figure 3: Schéma représentant la résultante des forces appliquées à une molécule dans un liquide.

Au voisinage de la surface, par contre, apparaît une dissymétrie : la résultante des forces appliquées à une molécule n'est plus nulle et s'exerce vers l'intérieur. La tendance de la surface du liquide est donc de se restreindre (figure 4).

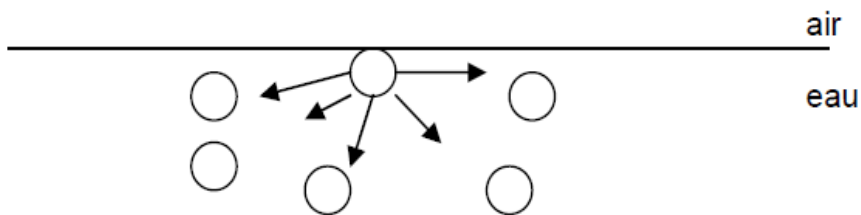


Figure 4: Schéma représentant la résultante des forces appliquées à une molécule au voisinage de la surface du liquide.

L'ajout d'un produit tensioactif diminue considérablement la tension superficielle de l'eau par la disposition que les molécules prennent dans le liquide (figure 5).

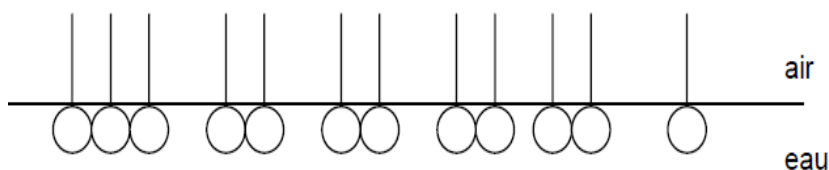


Figure 5: Schéma représentant la disposition des molécules tensioactives à la surface du liquide.

C'est cette disposition qui est à la base des pouvoirs mouillant, moussant et émulsionnant. Toutefois à partir d'une certaine concentration en tensioactif, appelée concentration micellaire critique (cmc), la surface du liquide étant saturée en molécules tensioactives, celles-ci se regroupent entre elles dans le liquide en formant des micelles.

## 5. 2. Concentration micellaire critique

Avec l'adsorption aux interfaces, la propriété la plus intéressante des tensioactifs dans l'eau est certainement leur capacité à former des agrégats ordonnés (figure 6), à partir d'une certaine concentration limite appelée concentration micellaire critique (cmc). Celle-ci est définie comme étant la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'autoassocient et s'arrangent sous forme d'agrégats particuliers appelés micelles.

A la cmc, de nombreuses propriétés physico-chimiques subissent une brusque discontinuité. Sa valeur mesurée varie légèrement suivant la méthode retenue. Expérimentalement, la cmc est déterminée par une rupture de pente sur une courbe représentant la variation d'une propriété en fonction de la concentration en tensioactif.

La connaissance de cette valeur permet donc de prévoir certains domaines d'applications pratiques de ces molécules (5).

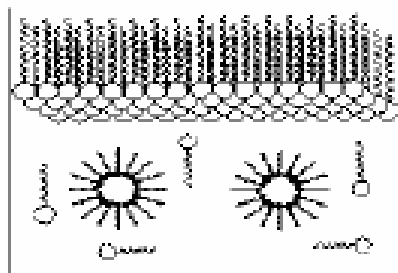


Figure 6 : Formation des micelles à l'intérieur d'une solution aqueuse saturée en molécules de tensioactifs.

Les micelles formées peuvent avoir différentes formes, telles que les micelles cylindriques, directes ou vésicules (figure 7).

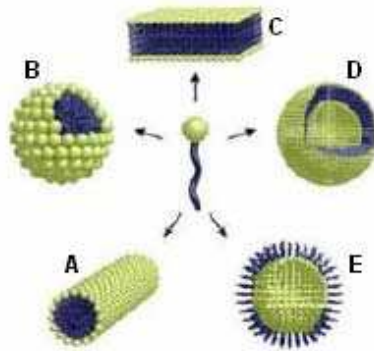


Figure 7 : Exemple de structures micellaires.

- A) micelle cylindrique, B) micelle directe,  
C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse.

### 5.3. Le pouvoir mouillant

Eau pure : la tension superficielle est élevée, la cohésion du liquide l'emporte sur les interactions avec le solide, alors le liquide s'étale peu.

Eau + tensioactif : baisse de la tension superficielle, avec moins de cohésion et le liquide s'étale avec un meilleur mouillage.

### 5.4. Le pouvoir moussant

Les mousses sont des dispersions de gaz dans une phase continue fluide. La formation des bulles, qui constituent la phase dispersée, engendre l'apparition d'une aire interfaciale importante, avec une tension superficielle élevée qui va tendre immédiatement à faire grossir les bulles, pour minimiser cette aire et donc, réduire l'énergie libre du système. La persistance des bulles n'est possible que si des agents tensioactifs s'adsorbent à l'interface liquide/air et abaissent ainsi la tension interfaciale. La formation de mousse requiert donc la présence d'agents tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface eau-air.

## 5.5. Le pouvoir émulsifiant

La dispersion d'un liquide (eau ou huile) dans un liquide non miscible (huile ou eau), requiert la présence d'un ou plusieurs composés tensioactifs, dont le rôle est de diminuer la tension interfaciale eau/huile, afin de permettre la dispersion (augmentation de l'aire interfaciale). Les propriétés émulsifiantes peuvent être décrites par la taille des gouttelettes d'huile et leur évolution dans le temps (6).

## 5.6. Le pouvoir détergent

C'est la formation de micelles qui est à la base des pouvoirs de détergence.

Les liposomes et autres vésicules sont de plus en plus utilisés en cosmétologie et pharmacie pour véhiculer les agents actifs au travers des membranes cellulaires. Le mécanisme de détergence peut être représenté comme suit (figure 8) :

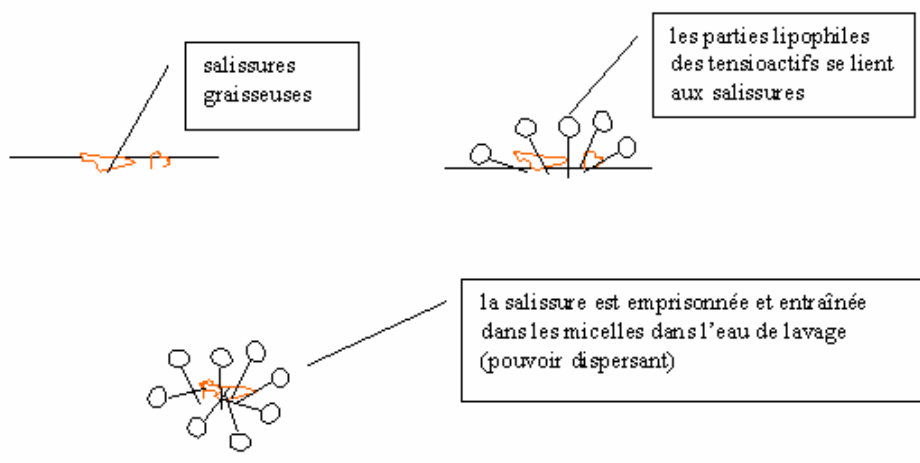


Figure 8: Mécanisme de détergence.

## 5.7. Les propriétés physico chimiques des tensioactifs

La présence simultanée d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe dans la molécule du tensioactif entraîne une modification de certaines propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses, même diluées. En particulier, les tensioactifs agissent sur les interfaces liquide-gaz, liquide-liquide et liquide-solide modifiant la tension superficielle ou interfaciale (8).

## **5.8. Les propriétés antimicrobiennes des tensioactifs**

Le potentiel d'utilisation des tensioactifs comme agents antimicrobiens est particulièrement intéressant. Certains tensioactifs à base d'acides aminés possèdent une activité antimicrobienne, exemple des acides  $\alpha$ -aminé- $\beta$ -alkoxypropioniques.

De nombreux tensioactifs à base d'hydrolysats de protéines (caséine, kératine, collagène) et d'acides gras se sont révélés non irritants et non sensibilisants (4).

Certains tensioactifs (principalement les sels d'ammonium quaternaire) sont aussi utilisés pour leur pouvoir bactériostatique ou bactéricide dans des formulations pharmaceutiques ou cosmétiques. À faible dose, le cation du sel d'ammonium quaternaire se fixe sur les groupements terminaux acides ou autres anions de la membrane bactérienne, ce qui perturbe les fonctions de respiration et de reproduction de la bactérie. À plus forte dose, on observe même la destruction complète de la membrane bactérienne mais ces doses sont généralement toxiques pour l'homme (4).

## **5.9. Biodégradabilité des tensioactifs**

La biodégradation des tensioactifs est un critère d'évaluation du respect des normes de fabrication et de rejet des tensioactifs.

On distingue deux stades de biodégradation des tensioactifs :

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

Le schéma suivant (figure 9) montre le processus de biodégradation des alkylbenzènes sulfonates (LAS), des tensioactifs anioniques qui peuvent représenter jusqu'à 25% des constituants des formulations détergentes (9).

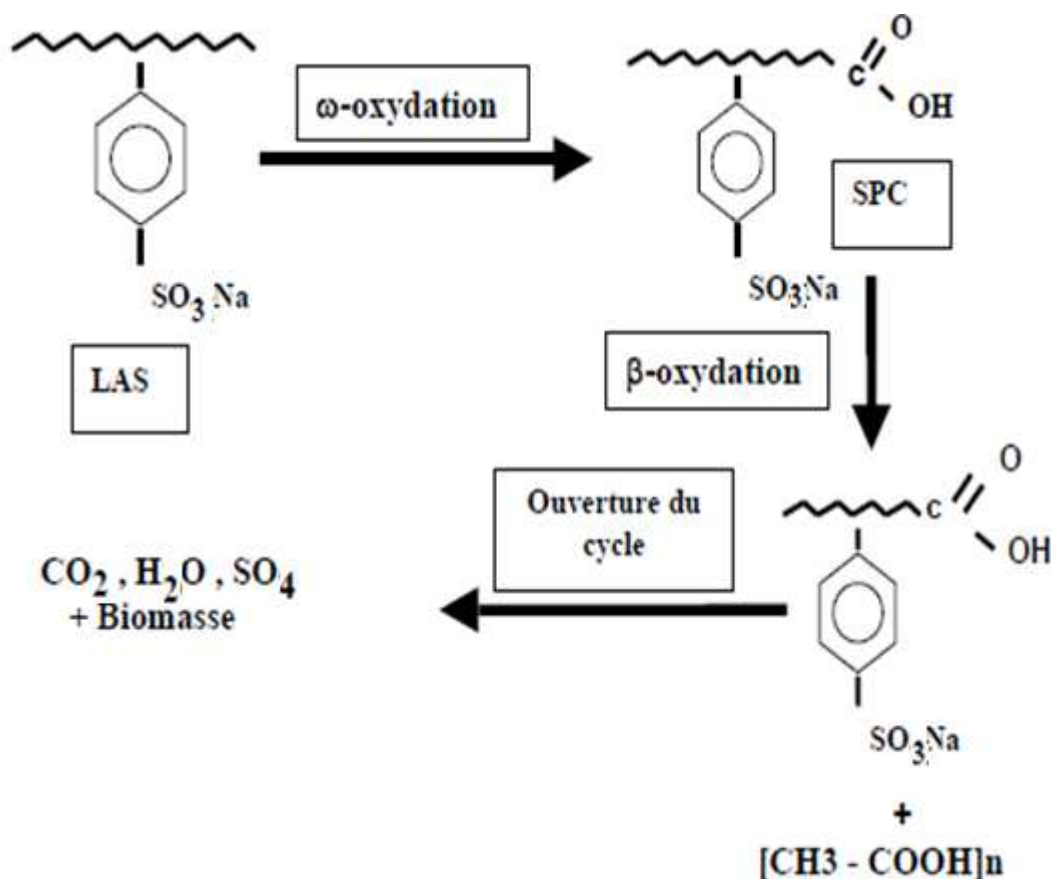


Figure 9: Processus de biodégradation des LAS.

Les tensioactifs utilisés dans des applications spécifiques doivent répondre aux normes de législation des produits chimiques et aux critères imposés par leur domaine d'application. Ils doivent également répondre aux impératifs de biodégradabilité et de toxicité (10).

Les TAA à chaîne hydrophobe ramifiée doivent subir beaucoup d'étapes de dégradation ce qui demande un temps et un budget considérables. En revanche, ils sont les plus utilisés par rapport à leur prix moins important comparé au TAA non ramifiés.

De nombreux tensioactifs non ioniques présentent un meilleur impact sur l'environnement et des propriétés toxicologiques inférieures à celles des tensioactifs anioniques, cationiques et à celles de certains amphotères. Leurs produits de dégradation ont, sur l'environnement, un effet relativement faible voire pratiquement inexistant, ce qui est à l'origine de l'accroissement de leur utilisation.

## 6. Applications des tensioactifs

Le tableau suivant (tableau 1) donne le détail des divers domaines d'utilisation des agents tensioactifs.

Tableau1 : Domaines d'application des tensioactifs.

Tensioactif	Domaines d'application
<u>Tensioactifs anioniques</u>	
- Savons	- Détergents. - 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). - Emulsifiants.
<u>Tensioactifs cationiques</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>Tensioactifs amphotères</u>	- Cosmétiques, détergents. - Adoucissants pour textiles. - Inhibiteurs de corrosion.

## 7. Consommation des tensioactifs

La consommation annuelle mondiale de tensioactifs représente aujourd'hui 12 millions de tonnes, dont environ 3 millions pour l'Europe (tableaux 2a, 2b), ce qui représente un chiffre d'affaire mondial de 13 milliards d'euros. 75 à 80% de ces composés sont issus de la pétrochimie.

Il s'avère que dans un contexte de développement durable et en réponse à la mise en place actuelle de la réglementation REACH, de nouveaux tensioactifs sont à développer à partir de matières premières naturelles renouvelables. Les prévisions de leur consommation incitent un accroissement significatif de leur production (4).

Tableau 2a : Répartition du marché mondial des tensioactifs  
suivant les débouchés (09)

Application	Volume mondial de production (10 <sup>3</sup> tonnes)	Pourcentage de la production totale
Détergence ménagère	6160	56%
Marché des industries techniques et agricoles	2970	27%
Détergence industrielle	990	9%
Hygiène corporelle et cosmétique	880	8%
<b>Total</b>	<b>11 000</b>	

Tableau 2b : Répartition des différentes classes de tensioactifs  
en Europe et dans le monde (09)

Classes	Volume de production en Europe (10 <sup>3</sup> tonnes)	Pourcentage en Europe	Pourcentage dans le monde
Anioniques	987	40	60%
Non ioniques	1245	51	30%
Cationiques	203	7	<10%
Amphotères	57	2	
<b>Total</b>	<b>2451</b>		

Pour ce qui est de la consommation des tensioactifs naturels en 2005, la consommation française de biotensioactifs est de l'ordre de 100 000 à 120 000 tonnes par an, avec une part de marché des biotensioactifs de 25 à 30%. Deux secteurs consomment plus de 70% des biotensioactifs : le secteur de la détergence ménagère avec 42 000 tonnes, ce qui représente un taux de pénétration de 20 à 25% et celui des cosmétiques avec 35 000 tonnes, soit un taux de pénétration de 60 à 80% (10).

En Algérie, la consommation nationale en détergents a atteint 130 000 tonnes en 1990 représentant plus de 350 tonnes de rejets quotidiens qui pouvaient avoir un impact sur l'environnement (11).

## BIBLIOGRAPHIE

1. Histoire des détergents. Praxis. 37, 2, 5 (1998).
2. B. Fabry, Fat. Sci. Technol. , N° 92, 287 (1990).
3. Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer IFREMER REPERES OCEAN, N° 9 (1995).
4. G. Bognolo. surfactants market trends in Europe ,CESIO, Paris (2008)
5. N. Duarte, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2005).
6. C. Rondel, « Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives », Thèse de doctorat de l'université de Toulouse (2009).
7. R. Cabridenc, « Les dérivés organochlorés et notamment les pesticides peuvent- ils être présents dans les eaux distribuées », L'eau, n° 10, 415-424 (1976).
8. M.Idouhar ; A.Tazerouti. Chimica Oggi, Chemistry Today, 2, 62-64 (2007).
9. H.Ravalson; O.Laczka., « Bilan critique de la législation européenne sur les détergents, application aux tensioactifs anionique », Projet de branche Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Luminy (2003).
10. C. Rondel, « Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives », Thèse de doctorat de l'université de Toulouse (2009).
11. M. Idouhar , « Dosage des tensioactifs anioniques en milieu très dilué et marin ». Thèse de Magister de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Alger (1992).

## CHAPITRE 2

---

# **Méthodes d'analyse et de dosage des composés tensioactifs anioniques**

## 1. Introduction

Les concentrations des agents de surface dans les effluents domestiques et surtout dans les eaux douces et marines sont relativement faibles par rapport à celle de l'ensemble de la matière organique. Leur dosage nécessite donc des méthodes sensibles et suffisamment sélectives pour éviter les interférences potentielles avec d'autres produits. On distingue deux catégories de méthodes.

La première regroupe les techniques analytiques qui permettent le dosage quantitatif d'une famille de tensioactifs (anioniques, non-ioniques...), telles que les méthodes colorimétriques, les méthodes de dosage par absorption atomique, les méthodes polarographiques et les méthodes potentiométriques.

La seconde comprend les techniques analytiques à caractère qualitatif, qui permettent le dosage individuel des différents composés appartenant à une famille de tensioactifs (les isomères et les homologues des LAS...), telles que la chromatographie liquide haute performance (CLHP), la chromatographie en phase gazeuse (CPG) souvent associée à la spectrométrie de masse (SM) (18, 19) et la spectrométrie de masse.

## 2. Méthodes colorimétriques

La méthode colorimétrique la plus connue et la plus employée est la méthode au Bleu de Méthylène, le colorant cationique qui fût le premier à être utilisé (1). Initialement mise au point par Evans en 1950 et Degens en 1953 pour l'analyse des effluents d'égout, elle a été améliorée et appliquée aux eaux de rivière par Longwell et Maniece en 1955 (2).

Les détergents anioniques forment avec le Bleu de Méthylène une paire d'ions colorée extractible au chloroforme (figure 10).

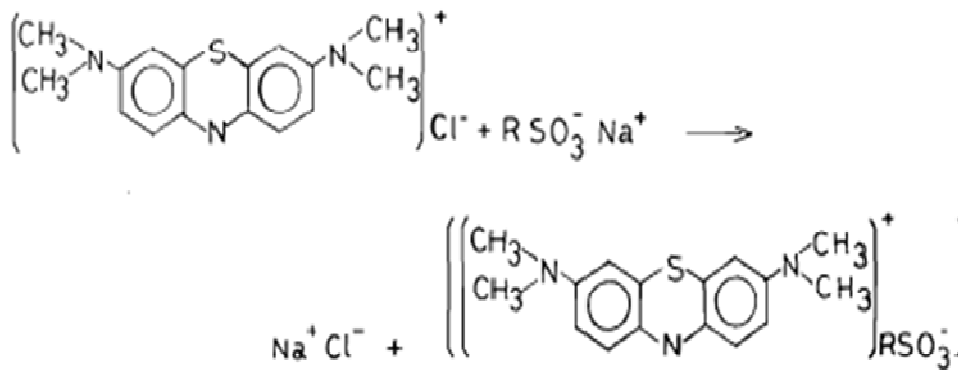


Figure 10 : Réaction de formation d'une paire d'ions entre le Bleu de Méthylène et un tensioactif anionique.

Pour éliminer les interférences dues à certaines substances qui réagissent avec le Bleu de Méthylène (protéines...), l'extrait chloroformique est lavé par une solution acide de Bleu de Méthylène. Il est ensuite dosé par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant.

La concentration en tensioactif est déduite à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée avec un composé standard de référence.

La précision de la méthode est de 5 à 10 % pour des concentrations supérieures à 100 µg/L et de l'ordre de 20 % pour des concentrations comprises entre 50 et 100 µg/L. Le seuil de détection est de 10 µg/L.

L'automatisation du dosage a été réalisée par Sodergren en 1966.

La méthode au Bleu de Méthylène est facile à mettre en œuvre et peu onéreuse. Cependant, elle présente certains inconvénients.

Ainsi, une chaîne en C<sub>8</sub> réagit encore très faiblement alors qu'une chaîne en C<sub>6</sub> ne réagit pratiquement plus. Par ailleurs, cette méthode est sensible à la présence de divers produits organiques. Si les sulfures peuvent être éliminés par addition d'eau oxygénée, il n'en est pas de même pour les sulfonates, sulfates, phosphates organiques, phénols, cyanates, thiocyanates, etc., qui réagissent avec le Bleu de Méthylène et qui contribuent à donner des résultats par excès. Les amines et d'autres substances chargées positivement telles que les protéines peuvent donner lieu à des résultats par défaut puisqu'elles entrent en compétition avec le Bleu de Méthylène pour la formation de paires d'ions avec les anioniques.

D'autres colorants que le Bleu de Méthylène ont été utilisés comme, par exemple le Violet d'Ethyle par Motomizu en 1982, Ces méthodes sont plus sensibles que la méthode au Bleu de Méthylène. Cependant, les interférences n'ont pas été étudiées de manière exhaustive.

### **3. Titration à deux phases**

C'est une technique très intéressante, car elle a été utilisée en parallèle avec la spectrophotométrie UV-Visible. Elle repose sur le principe d'extraction des composés TAA sous forme de paire d'ions avec un colorant cationique dans un solvant organique et le dosage se fait par titration avec une solution aqueuse de composé tensioactif cationique. Sa spécificité réside dans le fait de sa simplicité de mise en œuvre et son domaine d'application qui correspond à la détection des fortes teneurs, mais son utilisation est limitée au domaine du contrôle de qualité de formulations censées contenir des TAA (3).

Pour cela, différents systèmes TAA/colorant/TAC ont été utilisés, à l'exemple de :

- TAA/ Bleu de Méthylène/ Bromure du Céthyltriméthylammonium (4).
- TAA/ Bleu de Méthylène/ Hyamine 1622 (4).

### **4. Fluorimétrie**

La spectrofluorimétrie est une technique basée sur le même principe que les précédentes, elle a été introduite afin de pouvoir doser des teneurs en TAA dans divers milieux récepteurs. Ce qui distingue la spectrofluorimétrie de l'UV- Visible, c'est le fait de doser l'extrait organique contenant la paire d'ions formée entre le TAA et le cation organique fluorescent, à la longueur d'onde maximale d'émission en donnant une intensité relative. Les premiers essais d'extraction des TAA ont été entrepris avec l'utilisation de la Rhodamine B (5) et la safranine T (6) comme colorants fluorescents qui ont montré des possibilités réelles de dosage des TAA dans les eaux usées ménagères. La Rhodamine 800 a été testée dans le même but d'extraction et du dosage des TAA, mais les auteurs ne donnent pas de détails sur les résultats obtenus (7). D'autres techniques récentes de détermination quantitative par fluorescence sans extraction au solvant ont été élaborées, comme celle utilisant les interactions en milieu micellaire anionique avec le 1,8-anilinonaphtalène sulfonate (ANS), étudiées par fluorimétrie suivie d'une titration avec la méthode FIA (8). La technique citée utilise les interactions entre le colorant et le TAA et leur association extraite sans solvant est détectée par fluorescence. Les teneurs déduites

sont en dessous de la concentration micellaire critique des TAA (9). L'utilisation de la technique automatisée a été intégrée dans le dosage des TAA par l'o-toluidine en utilisant la spectrofluorimétrie, une technique jugée très coûteuse du point de vue expérimental (10).

## **5. Méthodes polarographiques**

Différentes techniques polarographiques permettent de mesurer toutes les substances présentant des propriétés tensioactives en milieu aqueux. Nous décrivons ici brièvement deux méthodes qui ont été mises au point pour l'analyse des eaux douces et marines.

La première est basée sur la suppression en présence de substances tensioactives du maximum polarographique se produisant lors de la réduction d'ions mercuriques en solution aqueuse. La précision donnée par Hunter et Liss en 1981 est de 3 % pour une gamme de concentration comprise entre 0,5 et 1,5 mg/L.

La polarographie à tension sinusoïdale surimposée (alternative current voltammetry) permet également de mesurer des faibles teneurs en substances tensioactives, elle repose sur le fait que les substances tensioactives en solution viennent s'adsorber à l'électrode de mercure, ce qui entraîne une diminution du courant de capacité. Cette diminution est fonction de l'importance de l'adsorption et donc de la concentration en substances tensioactives de l'échantillon (11).

Ces méthodes présentent l'avantage de ne pas détruire l'échantillon et d'être relativement rapides puisque la mesure est réalisée directement dans l'eau prélevée. Par ailleurs, la polarographie à tension sinusoïdale surimposée est suffisamment sensible pour mesurer les faibles concentrations rencontrées en eau de mer. Leur non-sélectivité est cependant un inconvénient majeur car ces méthodes ne permettent pas de différencier les différents types de tensioactifs (anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères).

## **6. Méthodes potentiométriques**

Ces dosages sont réalisés par utilisation d'électrodes spécifiques appelées électrodes à ions sélectifs qui jouent le rôle de détecteurs (11).

Ces électrodes sont conçues avec des matériaux sélectifs intégrés dans des membranes en PVC contenant la molécule « sonde » (12).

En utilisant le Flow Injection Analysis (FIA) dans ces 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 (11).

## **7. Dosage par absorption atomique**

Ce type de méthode fait intervenir la formation de paire d'ions entre l'agent tensioactif anionique et un composé contenant un ion métallique. Après extraction de la paire d'ions par un solvant organique, le métal complexé est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique. La concentration en TA anionique est déterminée par rapport à une courbe d'étalonnage réalisée avec un produit de référence. Les dosages absorptiométriques ne sont pas fréquemment utilisés à cause du manque de sensibilité des détecteurs utilisés. Néanmoins, cette technique a été modifiée par l'intégration de la méthode automatisée (FIA) et a permis le dosage de différentes teneurs en TAA en utilisant un spectrophotomètre à absorption atomique à flamme.

Deux méthodes ont été notamment mises au point : celle de Le Bihan (1977) et Courtot-Coupez (1983) et celle de Gagnon (1978). Le solvant d'extraction utilisé dans la méthode de Le Bihan et Courtot-Coupez est la méthylisobutylcétone. La précision donnée par les auteurs est de 5 % au niveau de 100  $\mu\text{g/L}$  (équivalent Manoxol) et la limite de détection est de 4  $\mu\text{g/L}$ . Cette méthode est actuellement préconisée pour la surveillance des eaux marines. Le solvant d'extraction utilisé dans la méthode de Gagnon, développée à partir des travaux de Crisp et al. (1975) est le chloroforme. La limite de détection est de 0,3  $\mu\text{g/L}$  (équivalent dodécylsulfate de sodium) (13).

Selon les auteurs, les résultats ne sont affectés que par la présence de matières réductrices telles que les sulfures, ces derniers pouvant être éliminés par l'addition d'eau oxygénée. Ces méthodes semblent plus spécifiques que celle au Bleu de Méthylène (13).

## **8. Techniques chromatographiques**

### **8.1 Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)**

Les méthodes par Chromatographie liquide à haute performance (CLHP) 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. 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. Ces dernières rendent la phase stationnaire apolaire. La phase mobile est un mélange binaire eau - solvant organique comme le Méthanol ou l'Acétonitrile. Les proportions du mélange restent constantes pendant l'analyse. Néanmoins, la réalisation d'un gradient d'élution permet d'améliorer la séparation des différents composés. La détection est généralement réalisée en UV ou en fluorescence (14, 15).

Les méthodes d'analyse par CLHP sont classées en deux groupes. La première comprend les méthodes basées sur l'addition d'un cation organique dans la phase mobile, celui-ci faisant office de "contre-ion" et formant avec une molécule de tensioactif une paire d'ions. Dans la seconde, au lieu d'un cation on ajoute un électrolyte fort, les phases mobiles correspondantes sont alors caractérisées par une force ionique élevée (16).

On peut aussi coupler la chromatographie liquide à la spectrométrie de masse afin de doser des concentrations en TAA (17).

### **8.2 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)**

Les méthodes récentes de détermination des TAA basées sur l'utilisation de la Chromatographie en phase gazeuse (CPG) nécessitent une phase de préconcentration, par exemple au moyen de la complexation au Bleu de Méthylène (extraction de la paire d'ions BM-TAA par un solvant organique; récupération sélective des TAA par passage sur une résine échangeuse de cations pour l'élimination du Bleu de Méthylène). Cette préconcentration est généralement suivie d'une phase d'isolation sélective. Les deux phases

précédentes peuvent être regroupées. En CPG, à la différence de la CLHP, les TAA ne peuvent être injectés directement. Ils doivent subir une dérivation.

L'emploi de colonnes capillaires permet d'obtenir une séparation quasi-complète des isomères de chaque homologue de LAS à une ou deux exceptions près (isomères internes). Les colonnes capillaires en silice fondue actuellement commercialisées conviennent parfaitement pour ces analyses. Les phases stationnaires utilisées sont apolaires et généralement constituées de diméthylpolysiloxane. Les injecteurs habituellement utilisés sont du type "diviseur d'entrée" (splitter) (18).

Il faut savoir que les méthodes précédemment citées, qui nécessitent l'utilisation de la CG ou de la CLHP, sont suffisamment sensibles pour détecter de faibles concentrations dans le milieu naturel.

Il est à noter que ces limites de détection ne représentent pas la sensibilité des appareils. Elles prennent en compte l'ensemble du processus analytique, de l'étape de préconcentration à l'injection finale. Quand cela est possible d'un point de vue pratique, une augmentation de la quantité initiale d'échantillon traitée permet donc d'abaisser le seuil de détection.

## **9. Analyse et dosage par Spectrométrie de Masse**

Les tensioactifs anioniques sont des produits trop polaires pour être directement analysés par spectrométrie de masse lorsque la méthode d'ionisation par impact électronique est utilisée.

D'autres techniques, plus récentes, sont mises en œuvre. Nous les citons ici brièvement, de même que les informations qu'elles peuvent permettre d'obtenir.

La technique par FD (field desorption) donne un spectre où n'apparaissent que les "ions moléculaires", c'est-à-dire les molécules d'origine ayant perdu un électron. Par FAB (fast atom bombardment) et par DCI (desorption chemical ionization), on obtient des spectres qui contiennent à la fois les ions moléculaires et ceux qui correspondent aux fragments structuraux spécifiques.

L'intérêt de ces méthodes est qu'elles permettent d'identifier directement les différents composés appartenant à un mélange de tensioactifs. Outre l'acquisition d'un équipement très coûteux, leur inconvénient majeur est qu'elles ne permettent pas une quantification précise notamment des tensioactifs anioniques (19).

Le but du travail étant fixé sur l'utilisation de la méthode de dosage par Spectrophotométrie UV-Visible, nous allons dans la suite aborder la partie expérimentale relative à l'optimisation la technique.

## BIBLIOGRAPHIE

1. J. LONGWELL ; W.D. MANIECE , *Analyst*, 80, 167 (1955).
2. March J.G; Gual M.; Frontera A.D., *Anal. Chim. Acta*, 539, 305-310 (2005).
3. M.Idouhar ; A.Tazerouti. *Chimica Oggi, Chemistry Today*, 2, 62-64 (2007).
4. Heinerth E; Marcel Dekker. *Surfactant sciences series, The volumetric estimation of anionic surfactants, Chapitre 6* (1977).
5. Bubio-Barroso S. ; Gomez –Rodriguez M. ; Polo-Diez L.M., *Microchem. Journal*, 37, 93-98 (1988).
6. Bubio-Barroso S. ; Gomez –Rodriguez M. ; Polo-Diez L.M., *Anal. Chim. Acta*, 206, 351-355 (1988).
7. Hindocha R.K.; Miller J.N; Seare N.J., *Anal. Proceedings*, 30, 129-131 (1993).
8. Lucy C. A.; Tsang J.S.W., *Talanta*, 50, 1283-1289 (2000).
- 9.Taguchi S.; Takahashi K.; Hata N.; Kasahara I., *Analyst*, 126, 11, 2078-2081 (2001).
10. March J.G; Gual M.; Frontera A.D., *Anal. Chim. Acta*, 539, 305-310 (2005).
11. Martinez-Barranchina S.; Alonso J.; Matia L.; Prats R.; Del Valle M., *Anal. Chem.*, 71, 17, 3684-3691 (1999).
12. Wang Y.; Guan S.; Hao D., *Fenxi Huaxue*, 30, 12, 1455-1458 (2002).
13. Gallego M.; Silva M.; Valcarel M., *Anal. Chem.*, 50, 11, 2265-2269 (1986).
14. Morelli J.J.; Gerald S., *Analysis of Surfactants: Part I. J. Surf. Deterg*, 3, 4, 539-552 (2000).
15. Barco M.; Planas C.; Palacios O.; Ventura F.; Rivera J.; Caixach J., *Anal Chem.*, 75, 19, 5129-5136 (2003).
16. Lunar L.; Rubio S.; Prez-Bendito D., *J. Chroma. A*, 1031, 17-25 (2004).
17. Barco M.; Planas C.; Palacios O.; Ventura F.; Rivera J.; Caixach J., *Anal Chem.*, 75, 19, 5129-5136 (2003).
18. Lunar L.; Rubio S.; Prez-Bendito D., *J. Chrom. A*, 1031, 17-25(2004).
19. G.Thoumelin ; « les tensioactifs dans les eaux douces et marines : analyse, comportement et écotoxicologie ». *Université des Sciences et Technologies de Lille* (1995).

# CHAPITRE 3

---

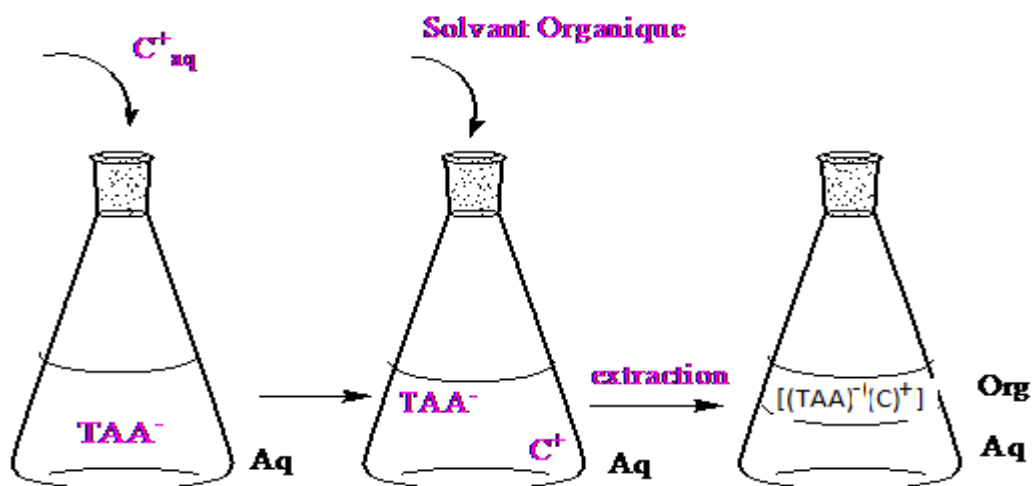
## **Mise au point de la méthode de dosage par Spectrophotométrie UV-Visible**

# 1. Principe du dosage des TAA par UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur le principe d'extraction des TAA sous forme de paires d'ions dans un solvant organique approprié en utilisant un colorant organique cationique (1). La concentration en TAA est déduite par la mesure de l'absorbance de la phase organique à la longueur d'onde maximale d'absorption du colorant. Parmi les colorants testés, le Bleu de Méthylène, considéré comme le premier et le plus utilisé des colorants organiques (2), n'offre pas l'avantage d'une analyse rapide du fait du temps nécessaire à la procédure d'extraction de la paire d'ions et de l'étape de lavage de la phase organique après extraction.

La tendance actuelle est dans l'utilisation de colorants qui donnent des paires d'ions stables extraites en une seule étape. Parmi ces colorants, le Violet d'Ethyle offre de larges possibilités d'extraction des TAA avec différents solvants tels que le benzène et le toluène. Le colorant a été utilisé dans le dosage de teneurs en TAA dans les eaux marines (3). En parallèle, l'introduction du Violet de Méthyle (VM) (appelé aussi Crystal Violet) offre la possibilité d'extraction des TAA en milieu aqueux dilué (4).

La figure 11 résume le principe de la méthode :



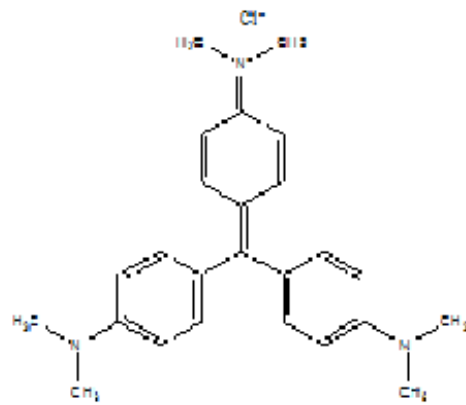
Dosage de la paire d'ions [(TAA)<sup>-</sup> (C)<sup>+</sup>]  
par Spectrophotométrie UV-Visible

Figure 11 : Principe d'extraction et de dosage des composés tensioactifs anioniques par Spectrophotométrie UV- Visible.

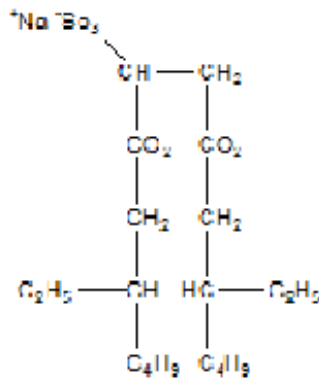
Dans le présent travail, l'extraction des TAA sera réalisée avec l'utilisation du Violet de Méthyle comme colorant organique cationique.

La paire d'ions entre le tensioactif anionique choisi et le Violet de Méthyle sera extraite à l'aide d'un solvant organique représenté par le Toluène en milieu tampon et le dosage se fera par Colorimétrie à la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant utilisé.

La combinaison entre le colorant organique et le tensioactif anionique est représentée dans le schéma suivant (figure 12).



violet de Methyle



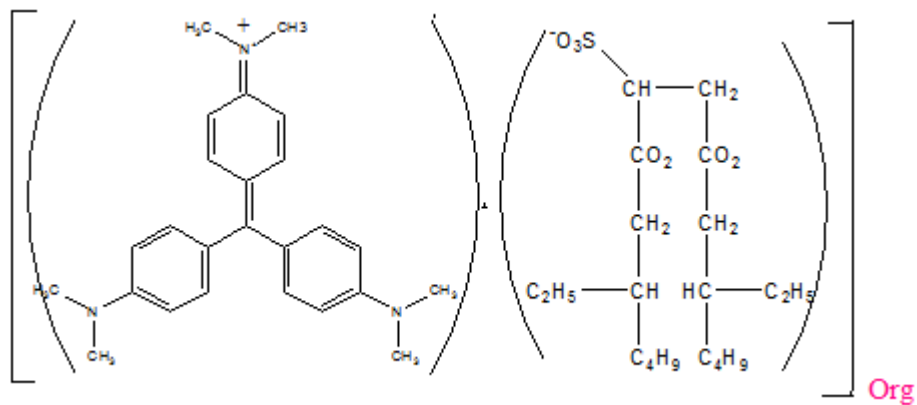
Manoxol OT



Sulfate de Sodium

Tampon

extraction par solvant



Paire d'ions extraite

Figure 12 : Extraction de la paire d'ions.

## 2. Appareillage et réactifs

### 2.1. Appareillage

- **Spectrophotomètre UV-Visible :**

Pour notre étude, nous avons utilisé un Spectrophotomètre UV- visible de type JASCO.V 530 avec des cellules en quartz de 1 cm de trajet optique.

- **pH mètre :**

Un pH mètre de type TACUSSEL avec électrode au calomel a été utilisé pour l'ajustement des valeurs de pH.

- **Des agitateurs magnétiques :**

Pour l'agitation nous avons utilisé des agitateurs magnétiques de type VELP SCIENTIFICA.

### 2.2. Montage expérimentale

Sachant que la densité du toluène est inférieure à celle de l'eau, la phase organique se situera au dessus de la phase aqueuse. Le montage expérimental est représenté sur la figure 13.

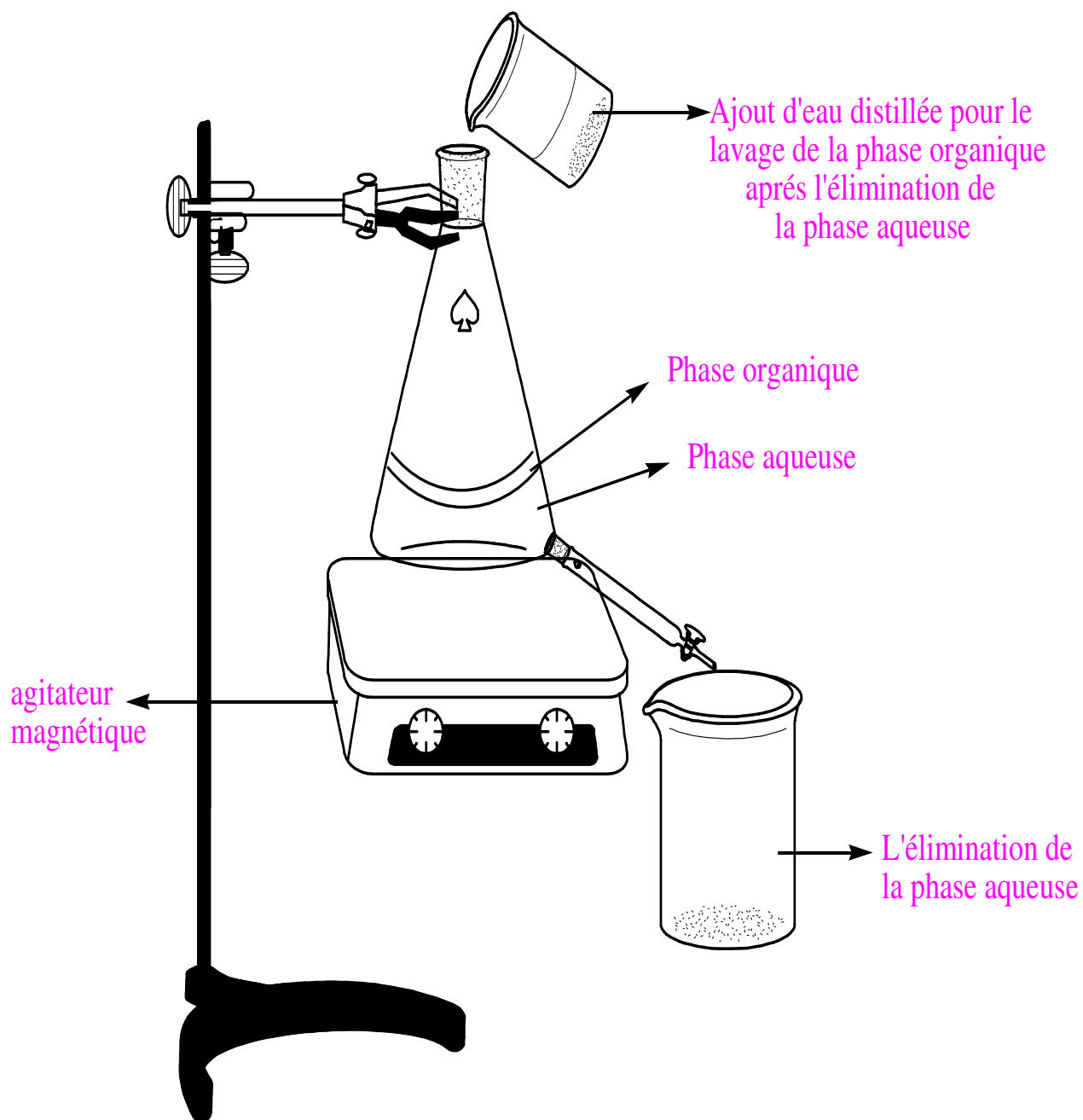


Figure 13 : Schéma du montage expérimental.

## 2.3. Les réactifs

- **Tensioactif anionique de référence**

Le TAA utilisé est le dioctylsulfosuccinate de sodium ou Manoxol-OT de formule générale  $C_{20}H_{27}O_7S$  (pureté 98%, FLUKA Chemie, AG).

Une solution mère de  $2,24 \cdot 10^{-3}$  M a été préparée par dissolution de 1g de Manoxol OT dans un litre d'eau distillée.

- **Colorant cationique**

Le colorant cationique utilisé est le Violet de Méthyle ou Crystal Violet de formule générale  $C_{25}H_{30}N_3, Cl$  (FLUKA Chemie, AG).

Une solution à  $10^{-3}$  M en colorant a été préparée par dissolution de 0,203 g de Violet de Méthyle dans un litre d'eau distillée. Le Violet de Méthyle choisi est de grande qualité analytique et est utilisé sans purification au préalable.

- **Solution tampon**

Le tampon utilisé est un tampon ammoniacal basique.  $NH_4Cl/NH_3$ . Le pH est ajusté avec un mètre entre 8 et 8,2.

Une solution a été préparée en dissolvant 26,75 g de  $NH_4Cl$  dans un litre d'eau distillée en ajoutant 3,6 mL de  $NH_3$ .

- **Solution de 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. Elle a été préparée en dissolvant 35,54 g de  $Na_2SO_4$  dans 500 mL d'eau distillée.

- **Solvant d'extraction**

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

### **3. Procédure d'extraction et de dosage**

Transférer un volume de 100 mL d'échantillon contenant le tensioactif anionique dans l'erenmeyer de 250 mL modifié (voir montage).

- Ajouter :
- 5 mL de solution de sulfate de sodium.
  - 5 mL de solution de tampon ammoniacal.
  - 2,5 mL de solution de Violet de Méthyle.
  - 10 mL de Toluène.

Agiter le contenu de l'erenmyer à l'aide d'agitateur magnétique pendant 15 minutes. Laisser le mélange reposer jusqu'à séparation de deux phases. Recueillir la phase organique et la laver avec 15 mL d'eau distillée. Recueillir l'extrait organique dans un tube à essais et mesurer son absorbance à la longueur d'onde maximale d'absorption du colorant (592 nm) par rapport au toluène pris comme référence.

#### **3.1. Lavage de la verrerie**

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

Une fois la procédure d'extraction et de dosage réalisée, les différents résultats correspondant à l'extraction de la paire d'ions et des différents facteurs d'optimisation de la technique seront donnés dans la suite.

## 4. Résultats

### 4.1. Le colorant organique cationique

Le colorant organique choisi est le Violet de Méthyle de formule brute  $C_{25}H_{30}N_3, Cl$ , et de masse moléculaire égale à 402.99 g. Son spectre d'absorption présente une bande d'absorption caractéristique à 592 nm (figure 14).

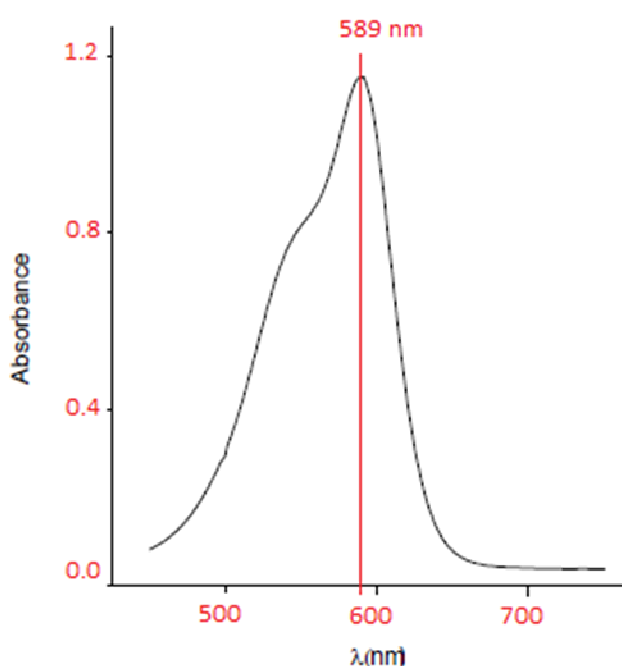


Figure 14 : Spectre d'absorption d'une solution de Violet de Méthyle à  $5.10^{-6}$  M.

### 4.2. Extraction de la paire d'ions

En utilisant la procédure d'extraction à pH= 8,1 la paire d'ions formée entre le tensioactif anionique et le colorant cationique présente le spectre d'absorption représenté dans la figure 15.

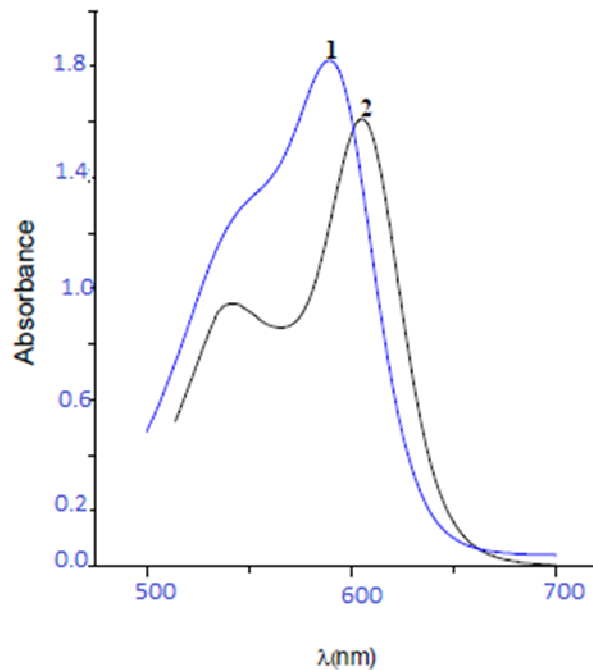


Figure 15: Spectres d'absorption de :

1. Solution Violet de Méthyle  $10^{-3}$  M.
2. paire d'ions extraite dans le toluène ( $[TAA]=5 \cdot 10^{-4}$  M,  $[VM]=10^{-3}$  M).

Nous remarquons aussi la diminution de la quantité du colorant organique, cette diminution est la conséquence de l'association du VM avec le TAA qui engendre aussi une bande caractéristique de la paire d'ions.

### 4.3. Choix du tensioactif de référence

Le Dioctylsulfosuccinate de sodium (ou Manoxol OT) a été retenu comme tensioactif anionique de référence à cause de sa réponse très importante donnée par rapport aux autres tensioactifs anioniques habituellement utilisés dans ce sens à savoir le Dodécylsulfate de sodium (SDS).

La figure 16 présente les spectres d'absorption de la paire d'ions avec les TAA de référence utilisés à la même concentration.

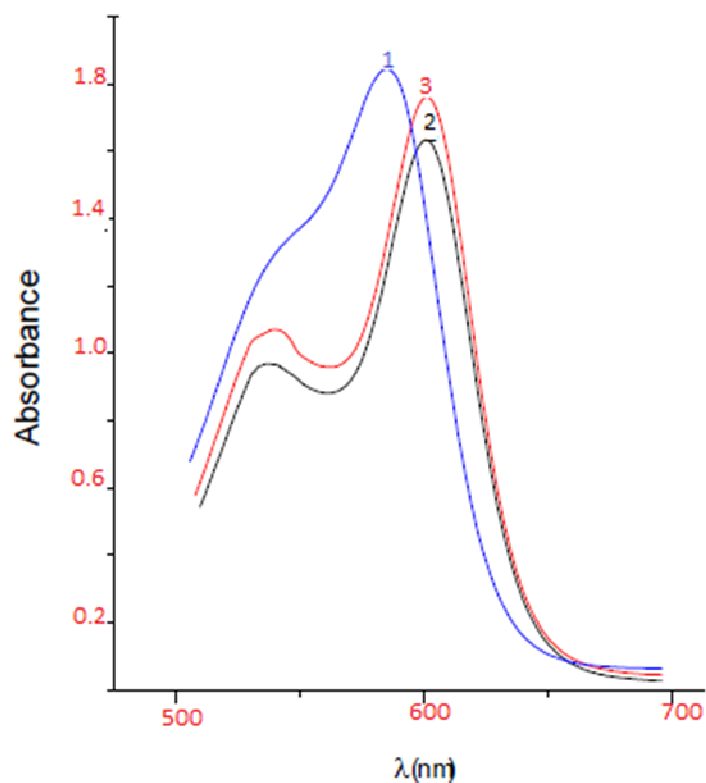


Figure 16 : Spectres d'absorption UV-Visible de :

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

#### 4.4. Influence du tampon

Le pH de la solution tampon est fixé entre 8 et 8,1 en utilisant une solution tampon ammoniacal, ce pH basique n'a pas été choisi arbitrairement, il a été retenu afin d'éviter la formation des produits de dégradation du colorant cationique utilisé et dans le but d'éliminer quelques interférences.

Nous avons examiné l'effet du pH du tampon sur la procédure d'extraction et de dosage (la paire d'ions est extraite dans le toluène ( $[TAA]=5.10^{-4}M$ ,  $[VM]=10^{-3}M$ )) comme le montre la figure 17.

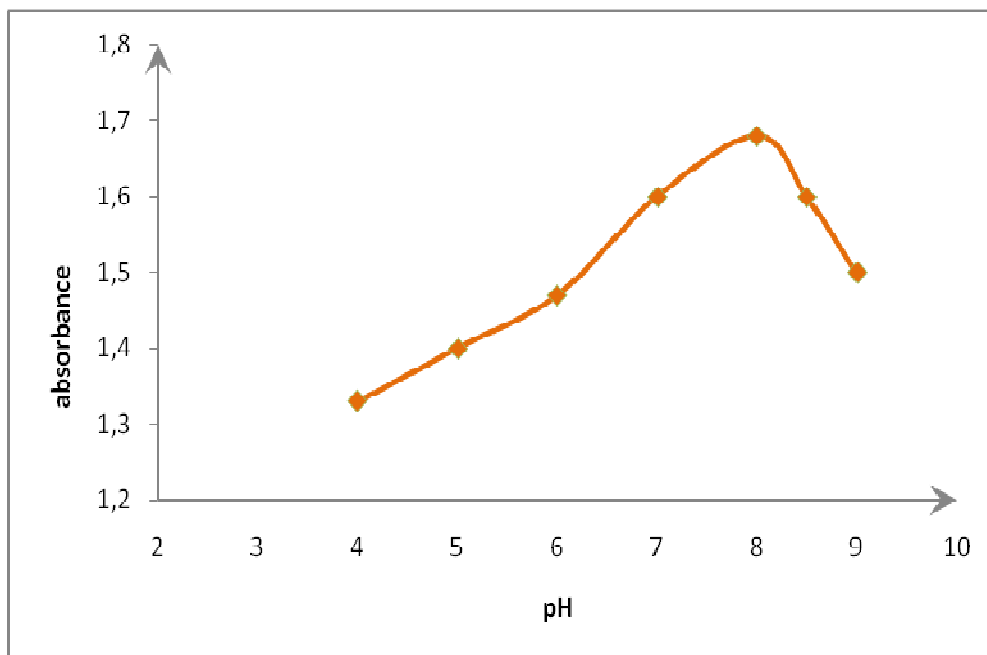


Figure 17 : Influence du pH sur l'extraction de la paire d'ions ( $[VM]=10^{-3}M$ ,  $[Manoxol OT]=5.10^{-4}M$ ).

Le maximum d'absorbance est obtenu entre 7.9 et 8.1 et reste sensiblement constant dans cet intervalle. L'absorbance décroît en dessous de  $pH=7.9$  et au dessus de 8.1. Dans ce cas, l'extraction des tensioactifs anioniques avec le Violet de Méthyle est fixée à  $pH = 8$ .

#### 4.5. Effet du temps d'extraction

L'effet du temps est étudié en faisant varier le temps d'agitation entre 5 et 30 mn (figure 18).

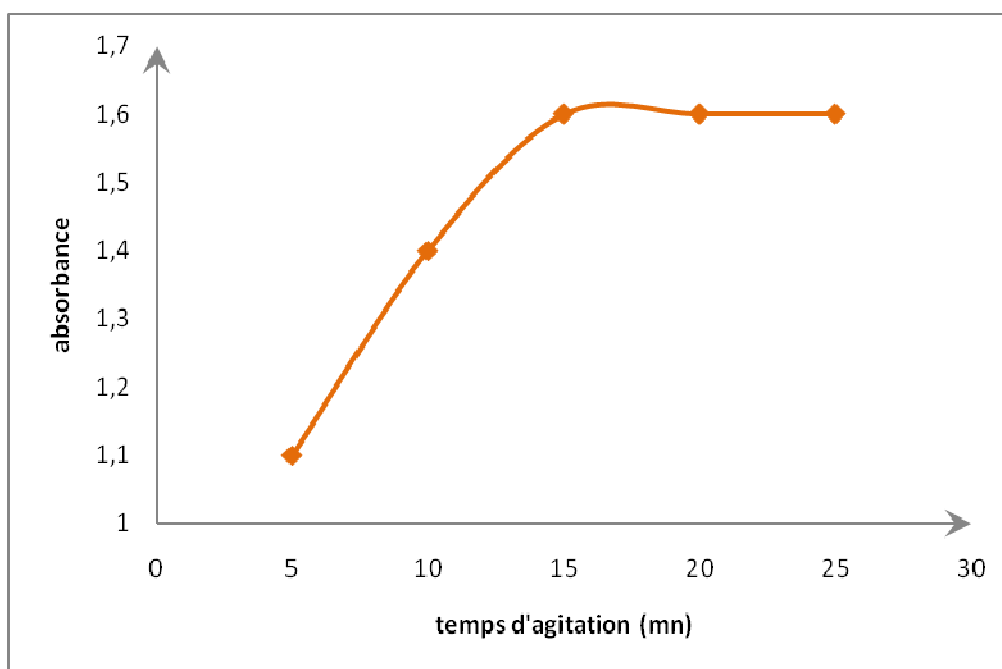


Figure 18 : Effet du temps d'agitation sur l'extraction de la paire d'ions ( $[VM]=10^{-3}$  M,  $[Manoxol\ OT]=5 \cdot 10^{-4}$  M).

Les valeurs d'absorbance obtenues restent constantes après 15 mn d'agitation, nous concluons qu'à 15 mn d'agitation la paire d'ions est complètement extraite.

#### 4.6. Effet du volume de solvant d'extraction

Après le choix du solvant il est aussi nécessaire de déterminer le volume de ce dernier dans le but de réussir une bonne extraction quantitative, pour cela nous avons fait varier le volume du solvant en fonction des conditions initiales soit une concentration de  $10^{-3}$  M pour le colorant cationique et de  $5 \cdot 10^{-4}$  M pour le TAA.

La figure 19 nous montre que l'extraction est maximale pour un volume de solvant égal à 15 mL. En dessus du volume cité, il y a dilution de la paire d'ions ce qui engendre une diminution de l'absorbance. Par contre, en dessous, la paire d'ions n'est pas complètement extraite car le volume de solvant est insuffisant pour une extraction complète.

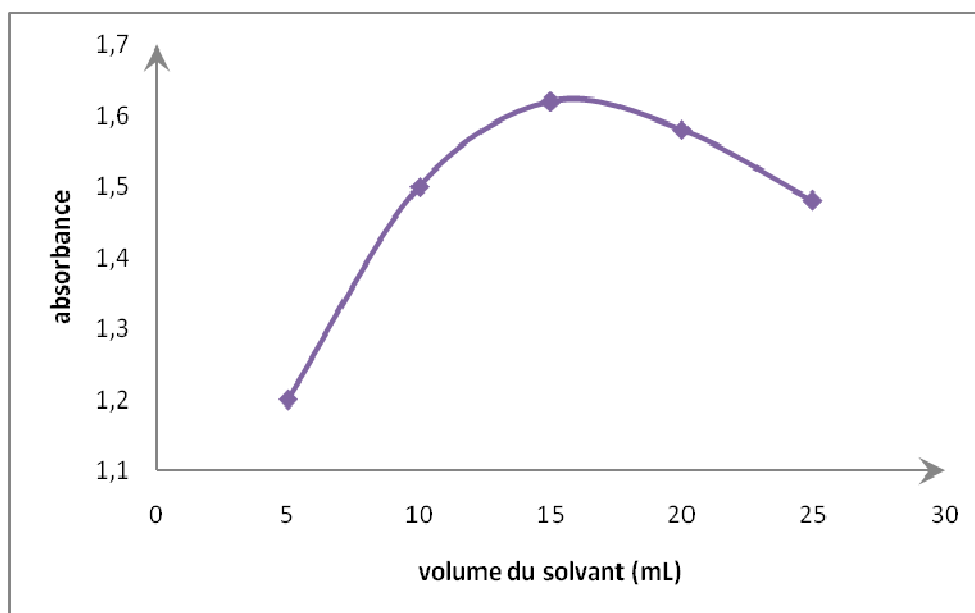


Figure 19 : Effet du volume de solvant sur l'extraction de la paire d'ions

#### 4.7. Effet du lavage de la phase organique

Le lavage de la phase organique avec de l'eau distillée est l'opération, qui suit directement l'extraction du complexe. Si le complexe n'est pas lavé, la quantité de tensioactif déduite dans un échantillon n'est pas du tout représentative de la teneur réelle présente, car le lavage permet d'éliminer quelques interférences.

Pour montrer l'importance du lavage, nous avons fait varier le temps de lavage entre 5 et 25 mn, les résultats sont illustrés dans la figure 20.

Pour ce qui est du volume d'eau distillée ajouté, il est de 15mL, un volume assez suffisant pour un bon lavage de toute la phase organique, des études bibliographiques ont montré que l'ajout d'un volume d'eau distillée inférieur au volume de la phase organique ne donne pas de résultats satisfaisants.

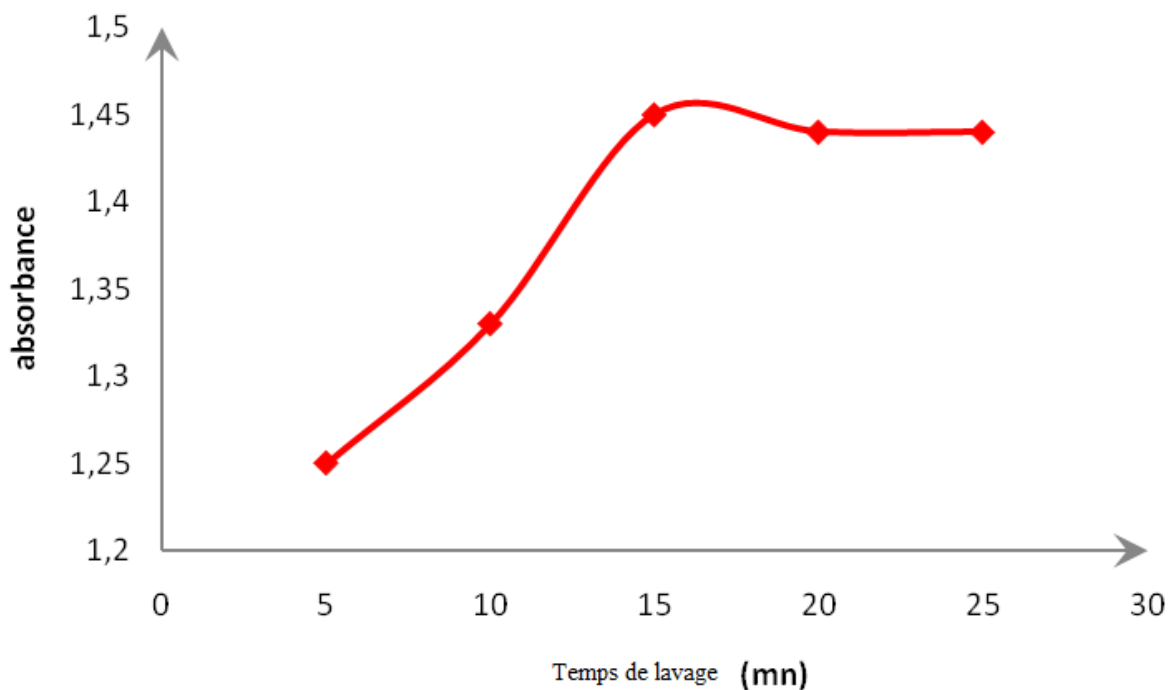


Figure 20 : Effet du temps de lavage sur l'extraction de la paire d'ions

## 4.8. Etalonnage

La courbe expérimentale d'étalonnage permet de déterminer la concentration inconnue d'une solution par simple mesure de son absorbance et l'extrapolation sur la droite de A en fonction de C.

La loi de Beer Lambert donne à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, l'absorbance d'une solution en fonction de la concentration des espèces en solution. La loi a des limites, elle n'est linéaire que dans un intervalle de concentrations réduit regroupant des valeurs inférieures à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , c'est le domaine des teneurs très diluées.

Quand A varie linéairement en fonction de C la courbe d'étalonnage devient une droite de la forme :  $A=aC+b$

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

**b** : l'ordonnée à l'origine.

La méthode des moindres carrés, permet de déterminer **b** en passant par les paramètres suivants :

**X**= moyenne des  $X_i$

**Y**= moyenne des  $Y_i$

**t** =  $(X_i - X)^2$  somme des carrés en écarts en X

**v** =  $(Y_i - Y)^2$  somme des carrés en écarts en Y

**u** =  $(X_i - X)(Y_i - Y)$  somme des produits des écarts en X et en Y

La pente de la droite d'étalonnage est donc : **a=u/t**

L'ordonnée à l'origine se déduit elle de l'expression : **b=Y-Ax**

Le coefficient de corrélation r qui exprime l'intensité du lien linéaire entre X et Y est calculé par la relation suivante : **r=u / (t.v)<sup>1/2</sup>**

Le lien linéaire est important quand r tend vers 1

#### **4.8.1. 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  $10^{-3}$  M en Manoxol OT (figure 21) donne une droite de régression linéaire d'équation :

$$\mathbf{y=2106x+0,083}$$

Ou **y** désigne l'absorbance et **x** désigne la concentration de la solution.

Avec une valeur de coefficient de corrélation :

$$\mathbf{R^2 =0,997}$$

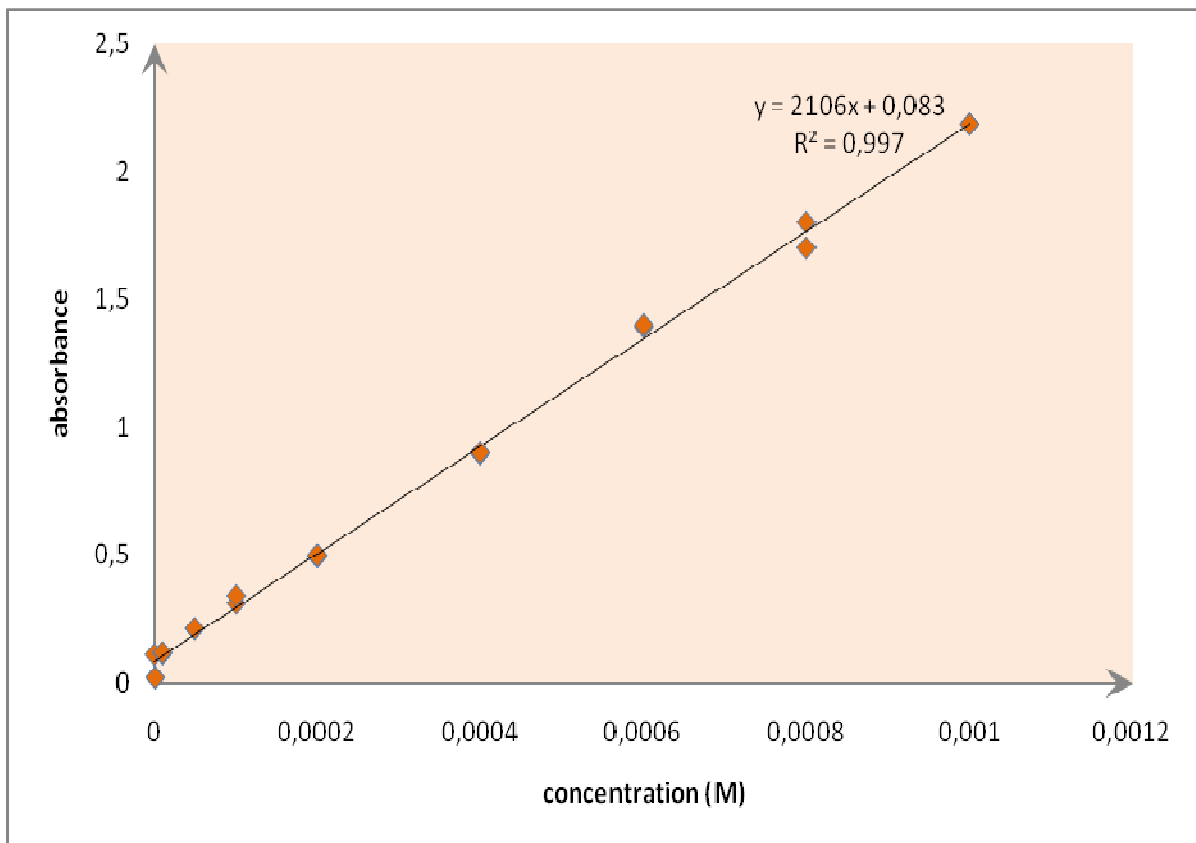


Figure 21 : droite d'étalonnage réalisée avec l'eau distillée

## 4.8.2. Calculs de précision dans l'eau distillée

En colorimétrie, chaque dosage est caractérisé par un certain nombre de données relatives à son application. Les calculs de l'erreur relative standard (appelée aussi précision) et de limite de détection sont le plus souvent les paramètres influents quand au choix de la méthode de dosage à considérer.

### 4.8.2. 1. Erreur relative standard

La précision de la technique de dosage est estimée par la détermination de l'erreur relative standard (ERS) qui est évaluée par le calcul de certains paramètres, données par les relations mathématiques suivantes :

La variance :

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

L'écart type :

$$s = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

Erreur relative standard:

$$\frac{\Delta X}{\bar{X}} = \frac{t s}{\bar{X}}$$

Sachant que : **n** : nombre d'essais.

**X** : l'absorbance.

**t** : le coefficient de Student (t=2,3).

Afin de cerner tout le domaine de concentration, nous avons procédé au dosage de trois teneurs, avec un ensemble de 10 essais par teneur. Le tableau 3 résume les résultats obtenus.

Tableau 3 : Calculs d'erreur relative standard dans l'eau distillée

[TAA] (M)	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3}$
<b>Abs. Moy</b>	0.1079	1.1062	2.3402
<b>Variance</b>	$8.22 \cdot 10^{-5}$	$4.6997 \cdot 10^{-3}$	$5.304 \cdot 10^{-3}$
<b>Ecart type</b>	$9.067 \cdot 10^{-3}$	$6.855 \cdot 10^{-2}$	$7.282 \cdot 10^{-2}$
<b>ERS (%)</b>	18.74	13.82	6.94

Les précisions obtenues sur les trois teneurs sont logiques dans le sens ou dans le domaine des grandes concentrations l'erreur relative standard est faible, ce qui nous donne une bonne précision. Dans le domaine des faibles concentrations, nous remarquons l'importance de l'erreur relative qui atteint les 19 %, erreur due aux faibles valeurs de l'absorbance.

#### 4.8.2. 2. Limite de détection

La limite de détection ( $C_L$ ) est définie comme étant la plus faible valeur de concentration que nous pouvons détecter par un procédé analytique correspondant à une réponse non nulle de l'appareil de mesure, sa valeur est déterminé par l'essai à blanc selon la relation suivante :

$$C_L = \frac{3\sigma}{a}$$

Ou :  $\sigma$  : écart type calculé pour 10 essais réalisés avec l'essais à blanc.

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

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

Nous avons établi le calcul avec l'essai à blanc suivant la définition de la limite de détection, les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4.

Tableau 4 : détermination de la limite de détection dans l'eau distillée

<b>[TAA] (M)</b>	<b>0</b>
<b>Abs. Moy</b>	0.0613
<b>Variance</b>	2106
<b>Ecart type</b>	$3.42 \cdot 10^{-6}$
<b>A</b>	$1.8493 \cdot 10^{-3}$
<b><math>C_L</math> (M)</b>	$2.6343 \cdot 10^{-6}$

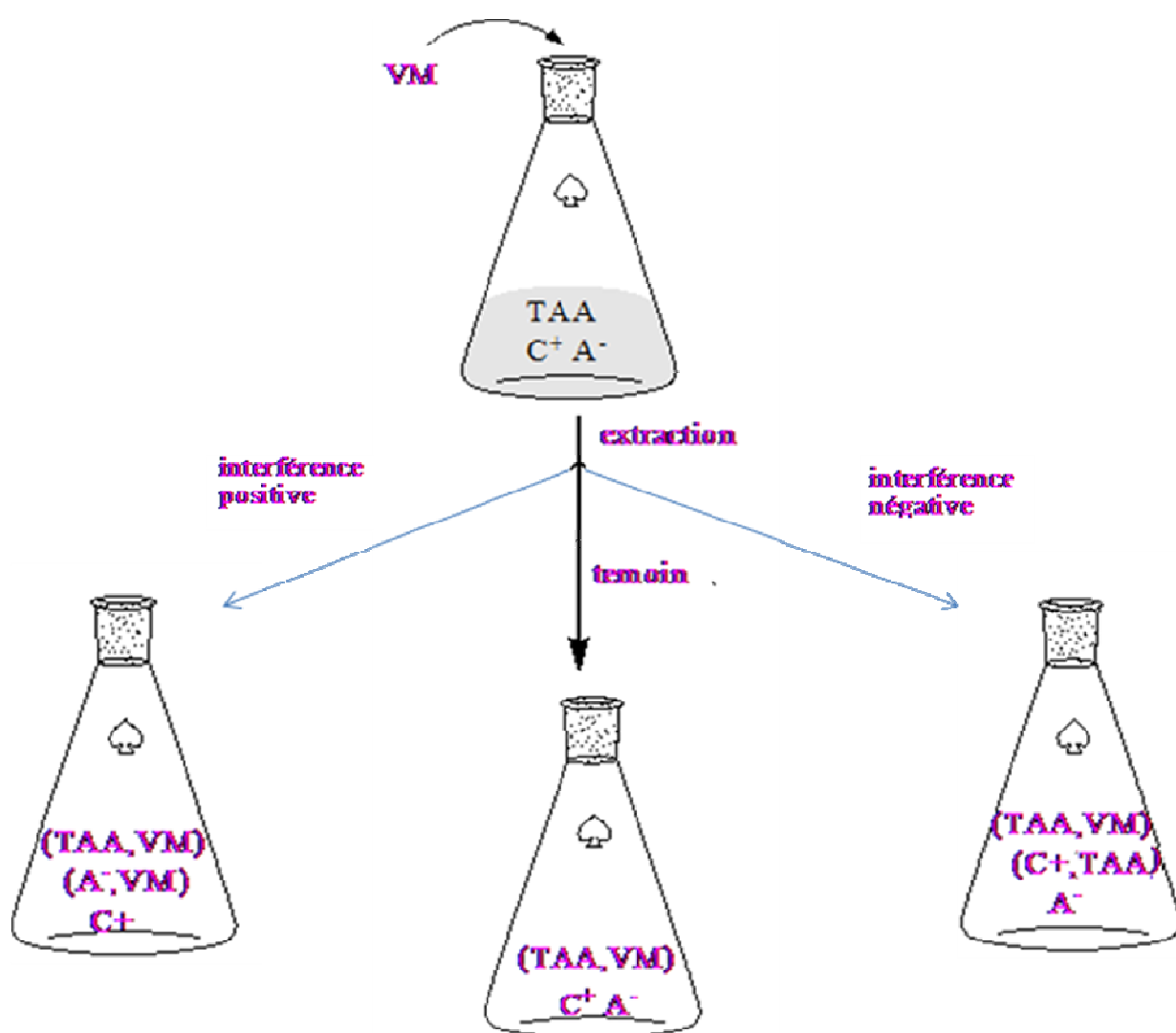
Une limite de détection de l'ordre  $10^{-6}$  M est très appréciable en terme de sensibilité.

### 4.8.3. Interférences

#### 4.8.3.1. Définition

Toute molécule contenant un groupement anionique et une partie hydrophobe, pourrait être capable de former une combinaison avec le colorant organique cationique.

Une interférence est donc une possibilité de réaction entre des ions étrangers et l'association ionique (VM-TAA). Cette réaction a lieu au moment de l'extraction comme le montre le schéma suivant (figure 22) :



TAA : Tensioactif anionique VM : Violet de Méthyle ; C<sup>+</sup>, A<sup>-</sup> : ions positifs et négatifs

Figure 22: Principe des interférences

Nous distinguons deux types d'interférences, les interférences positives et les interférences négatives.

**Une interférence positive :** c'est la réaction des ions  $A^-$ , qui complexent le colorant organique, et qui sont donc extraits avec la combinaison (T.A.A-V.M) dans la phrase organique en donnant des valeurs supérieures au taux réel en TAA.

**Une interférence négative :** c'est la réaction des ions  $C^+$  qui se combinent avec les TAA, et donnent des complexes incolores et diminuent la quantité de T.A.A complexable, ce qui implique des valeurs inférieures au taux réel en TAA.

Cependant, depuis la mise en application de la spectrophotométrie pour le dosage des TAA contenus dans les eaux de mer ou de rejet, tous les travaux cités dans la littérature signalent des interférences qui perturbent le dosage. Ce phénomène se trouve aussi dans les autres méthodes de dosage citées auparavant (1).

#### **4.8. 3.2. Interférences étudiées**

Les interférences causées par certaines espèces peuvent être particulièrement ou complètement éliminées, selon les conditions opératoires. Nous citons parmi les espèces gênantes présentes dans un échantillon d'eau et qui peuvent interférer le dosage en grande partie les sels minéraux (les chlorures, les sulfates, les sulfures ainsi que les phosphates) et les composés organiques en quantité moins importante.

Un traitement de l'échantillon par l'eau oxygénée permet d'éliminer les sulfures

Un test sur l'influence de matières susceptibles de se trouver en présence du TAA dans les eaux a été fait, en choisissant les composés couramment rencontrés dans l'eau de mer, tels que les chlorures et les sulfates avec des teneurs jugées moyennes (4). Le test a été fait en utilisant la procédure d'extraction et de dosage adoptée. Les résultats sont illustrés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Interférences étudiées.

Ions interférents	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Concentration dans l'eau de mer (M)	0.003	0.014	0.02	0.1	0.5
Erreur de lecture (%)	18.2	19.62	12.45	2.9	9.6

Le tableau 3 montre que les espèces Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup> et SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> interfèrent. Une espèce est dite interférente si elle cause une erreur sur la lecture des absorbances de la phase organique dépassant les 5%, nous constatons aussi que les chlorures n'interfèrent qu'à partir d'une concentration égale à 0,5 M.

## Conclusion

L'étude des interférences nous amène à établir un étalonnage dans l'eau de mer afin de palier à ce problème.

### 4.8.4. Étalonnage avec l'eau de mer

Le même raisonnement que dans l'eau distillée a été repris en utilisant une eau qui a été recueillie au large d'El Djamila (La Madrague) au coté Ouest de la baie d'Alger et cela dans le but d'éviter la présence de toute matière indésirable dans l'eau de mer.

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<sup>-3</sup> M en Manoxol OT (Figure 23) donne une droite de régression d'équation :

$$y=1986,6x+0,0591$$

Ou  $y$  désigne l'absorbance et  $x$  désigne la concentration de la solution.

Avec une valeur de coefficient de corrélation :

$$R^2 = 0,992$$

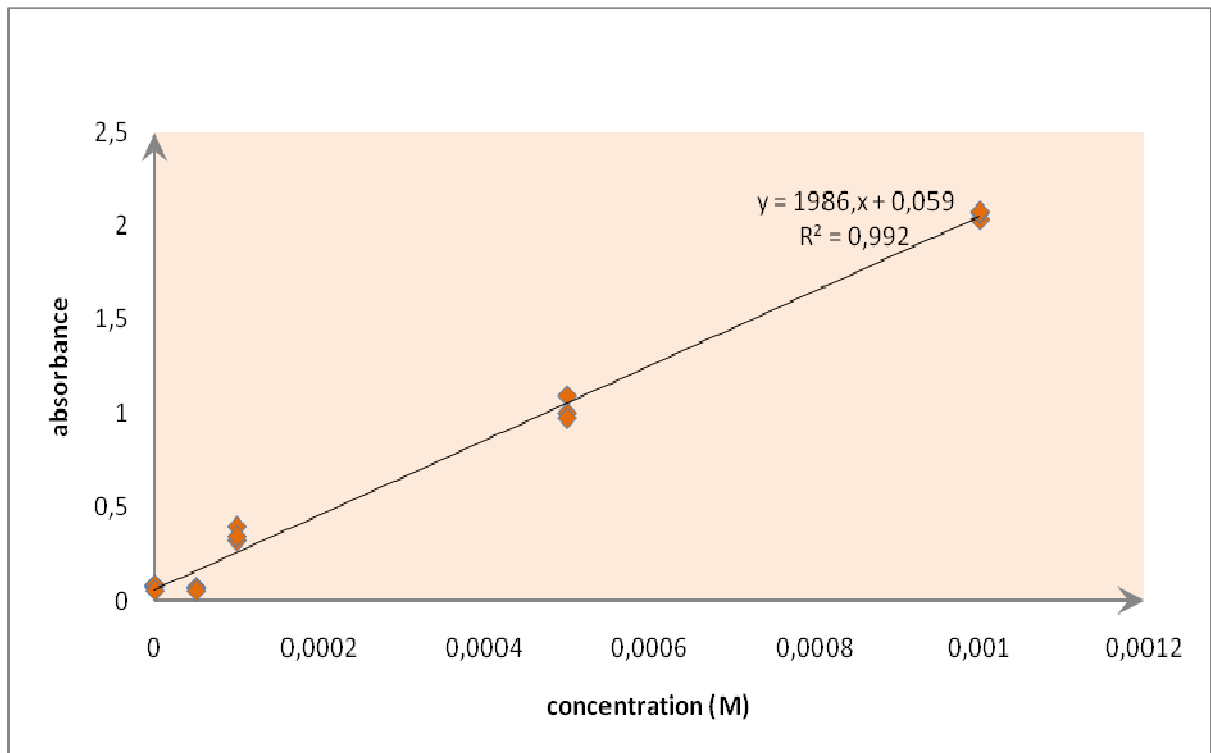


Figure 23 : droite d'étalonnage réalisée avec l'eau de mer

#### 4.8.5. Calculs de précision dans l'eau de mer

##### 4.8.5.1. Erreur relative standard

Nous avons procédé au dosage de trois teneurs là aussi, pour couvrir tout le domaine de concentration, les résultats sont illustrés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Calculs d'erreur relative standard dans l'eau de mer

[TAA] (M)	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3}$
<b>Abs. Moy</b>	0.07239	0.4372	2.08345
<b>Variance</b>	$2.8793 \cdot 10^{-5}$	$4.838 \cdot 10^{-4}$	$3.24 \cdot 10^{-3}$
<b>Ecart type</b>	$5.3659 \cdot 10^{-3}$	$2.199 \cdot 10^{-2}$	$5.697 \cdot 10^{-2}$
<b>ERS (%)</b>	16.53	11.22	6.9

Les résultats montrent une même logique que dans l'eau distillée, l'erreur relative standard est faible aux fortes teneurs et est importante aux plus faibles.

#### 4.8.5.2 Limite de détection

De la même manière que dans l'eau distillée, nous avons procédé au dosage de l'essai à blanc préparé dans l'eau de mer. Le tableau 7 donne la valeur de  $C_L$  déduite.

Tableau 7 : détermination de la limite de détection dans l'eau de mer

<b>[TAA]</b>	<b>0</b>
<b>Ecart type</b>	$1,028 \cdot 10^{-3}$
<b>A</b>	1986,6
<b><math>C_L</math> (M)</b>	$1,553 \cdot 10^{-6}$

Le résultat obtenu, notamment en ce qui concerne la limite de détection, montrent que notre méthode est assez satisfaisante dans le sens que nous pouvons détecter des TAA de l'ordre du microgramme.

### 4.8.5.3. Taux de récupération

Le calcul du taux de récupération permet de vérifier la fiabilité de la technique de dosage utilisée quant à son application.

Dans ce cas nous vérifions la fiabilité de la droite d'étalonnage établie dans l'eau de mer, en procédons au dosage de trois échantillons de concentration différente, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 8.

Tableau 8 : calcul du taux de récupération dans l'eau de mer.

<b>[TAA]<sub>0</sub> (M)</b>	<b><math>10^{-4}</math></b>	<b><math>5 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b><math>10^{-3}</math></b>
<b>[TAA]<sub>Déduit</sub> (M)</b>	<b><math>9.70 \cdot 10^{-5}</math></b>	<b><math>4.3 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b><math>9.4 \cdot 10^{-4}</math></b>
<b>Taux de récupération (%)</b>	<b>79</b>	<b>85</b>	<b>94</b>

Nous remarquons que le taux de récupération varie avec l'erreur relative standard. Au voisinage des faibles teneurs, l'ERS est importante, le taux de récupération est faible. Aux teneurs plus grandes, l'ERS a diminué, le taux de récupération a tendance à augmenter.

## 5. Conclusion

En résumé, nous pouvons conclure que la méthode au Violet de Méthyle répond favorablement au dosage des différentes teneurs de concentration en TAA dans des milieux aqueux dilués, ce qui nous conduira à la partie suivante consacrée à l'application de la technique.

## BIBLIOGRAPHIE

1. M. Idouhar , « Dosage des tensioactifs anioniques en milieu très dilué et marin ». Thèse de Magister de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Alger (1992).
2. Ueno K.; Kobayashi E.; Hobo T.; Suzuki S., Bunseki Kagaku, 36, 740-744 (1987).
3. Motomizu S.; Fujiwara S.; Fujiwara A.; Tôei K., Anal. Chem., 54, 392-397 (1982).
- 4.M.Idouhar ; A.Tazerouti. Chimica Oggi, Chemistry Today, 2, 62-64 (2007).

## CHAPITRE 4

---

# **Applications : dosage Des teneurs en TAA dans les eaux usées déversées dans la station d'épuration de Beni Messous**

# 1. Introduction

La mise au point de la méthode nous permettra de l'utiliser pour le dosage d'échantillons d'eau réels.

Selon la stratégie fixée dans le plan de recherche établi, nous allons nous intéresser particulièrement aux stations d'épurations des eaux usées.

Faisant suite aux premiers travaux déjà réalisés dans ce sens, nous avons donc choisi une deuxième station (après celle de Berraki) déjà opérationnelle ; il s'agit de la station d'épuration de Beni Messous (située à Ain Benian). Cela est dans le but de compléter l'établissement de la carte de pollution de la baie d'Alger, ce qui nous incite à nous intéresser aux rejets se déversant directement dans la baie justifiant ainsi le choix du site.

Toutefois, Il est essentiel de bien connaître la zone d'étude afin de déterminer et cerner les principaux facteurs influençant le traitement des eaux usées, et de ce fait, la qualité des eaux usées épurées. Ainsi, nous nous intéresserons à l'environnement du site : situation géographique, et structures sociales locales ainsi qu'aux caractéristiques des eaux usées à traiter.

## 2. Description de la zone d'échantillonnage

L'Oued Béni Messous avec une longueur de 11.5 km et un débit moyen de  $0,245\text{m}^3/\text{s}$ , véhicule les eaux usées de plusieurs communes (Bouzareah, Hammamet, Dely Brahim, Aïn Benian et Chéraga) et les communique au milieu marin par l'intermédiaire de son embouchure au niveau de la plage « les Dunes ». De graves problèmes de pollution ont été constatés, ce qui a conduit à la fermeture de cette plage, ainsi que de la plage voisine d'El Bahdja. La réalisation de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Beni Messous a pour but de diminuer l'impact de la pollution et notre choix s'est porté sur cette dernière.

**2.1. Localisation géographique :** La station se situe à l'embouchure de l'oued Béni-Messous à Houch Errouz plus exactement. Cette région se trouve à l'Ouest d'El Djamila, localisée à son tour à environ 30 km à l'Ouest d'Alger. L'usine de traitement des eaux usées occupe 15 ha. La figure 27 donne une vue générale sur la zone étudiée.



Figure 27 : Localisation géographique de la zone d'étude

**2.2. Etude démographique :** Selon les données recueillies lors du recensement général de la population et de l'habitat (RGPH) de 2008 pour les communes concernées par l'Oued de Béni-Messous, le nombre d'habitants pour chaque commune est donné dans le tableau 9 :

Tableau 9 : Nombre d'habitants concernés par l'Oued de Béni Messous.

Commune	Nombre d'habitants
Béni-Messous	19407
Chéraga	66991
Dély Ibrahim	34361
Bouzaréah	75797
<b>TOTAL</b>	196556

**2.3. Caractéristiques des eaux usées de l'Oued Béni Messous :** Selon la direction de l'hydraulique et de l'économie de l'eau de la wilaya d'Alger (DHEEWA, 2004), les caractéristiques des eaux usées de l'Oued Béni Messous sont indiquées dans le tableau 10.

Tableau 10 : Caractéristiques des eaux usées de l'Oued Béni-Messous.

Paramètre	Valeur du paramètre
Débit moyen des eaux usées urbaines	8336 m <sup>3</sup> / j
Débit des eaux industrielles	940 m <sup>3</sup> /j
Débit moyen total des eaux	9276 m <sup>3</sup> /j
Débit moyen horaire des eaux	387 m <sup>3</sup> /h
Débit de pointe des eaux usées	773 m <sup>3</sup> /j
DBO <sub>5</sub> (charge journalière)	5439 Kg / j
DCO (charge journalière)	8640 Kg / j
Phosphore	174 Kg / j

### 3. Principe de fonctionnement de la station

La station d'Épuration est prévue pour traiter les eaux usées du bassin versant Ouest de l'agglomération du Grand Alger et situant dans la ville de BENI MESSOUS pour un débit journalier moyen de 35 770 m<sup>3</sup>/j. La figure 28 représente une vue générale de la station.



Figure 28 : vue générale de la station d'épuration.

La station d'épuration est constituée d'une chaîne d'opérations unitaires de type mécanique, physique et biologique donnant naissance à un procédé traitement dit à « boue activée ».

La chaîne de traitement est composée de deux lignes : une ligne d'eau et une ligne de boue.

Le débit est divisé sur certains ouvrages afin d'améliorer la fiabilité, les opérations de maintenance et la souplesse de fonctionnement de la station.

La filière de traitement (schématisée sur la figure 29) comprend dans sa totalité et de façon successive :

**-Prétraitement mécanique constitué de :**

- Une station de dépotage
- Dégrillage mécanique grossier
- Dégrillage mécanique fin
- Ouvrage de Dessablage & déshuilage
- Chenal de comptage et de mesure

**-Décantation primaire constituée de :**

- Ouvrage de répartition
- Deux décanteurs primaires circulaires
- Station de pompage de boues primaires

**-Traitement biologique constituée de :**

- Deux bassins d'aération avec 3 aérateurs de surface chacun

**-Décantation secondaire et pompage des boues en excès constituée de :**

- Ouvrage de répartition
- Deux décanteurs secondaires circulaires
- Ouvrage de pompage des boues activées et de recirculation des boues
- Un canal de comptage et de mesure

**-Épaississement des boues constituée de :**

- Deux épaisseurs de boues
- Station de pompage des eaux troubles
- Station de pompage des boues épaissies

-Stabilisation des boues constituée de :

- Deux bassins de stabilisation des boues avec 02 aérateurs de surface chacun
- Station de pompage de boues stabilisées

-Déshydratation de boue constituée de :

- Deux chaînes de déshydratation avec deux filtres à bandes
- Station de lavage des filtres à bandes
- Station de préparation de polymère

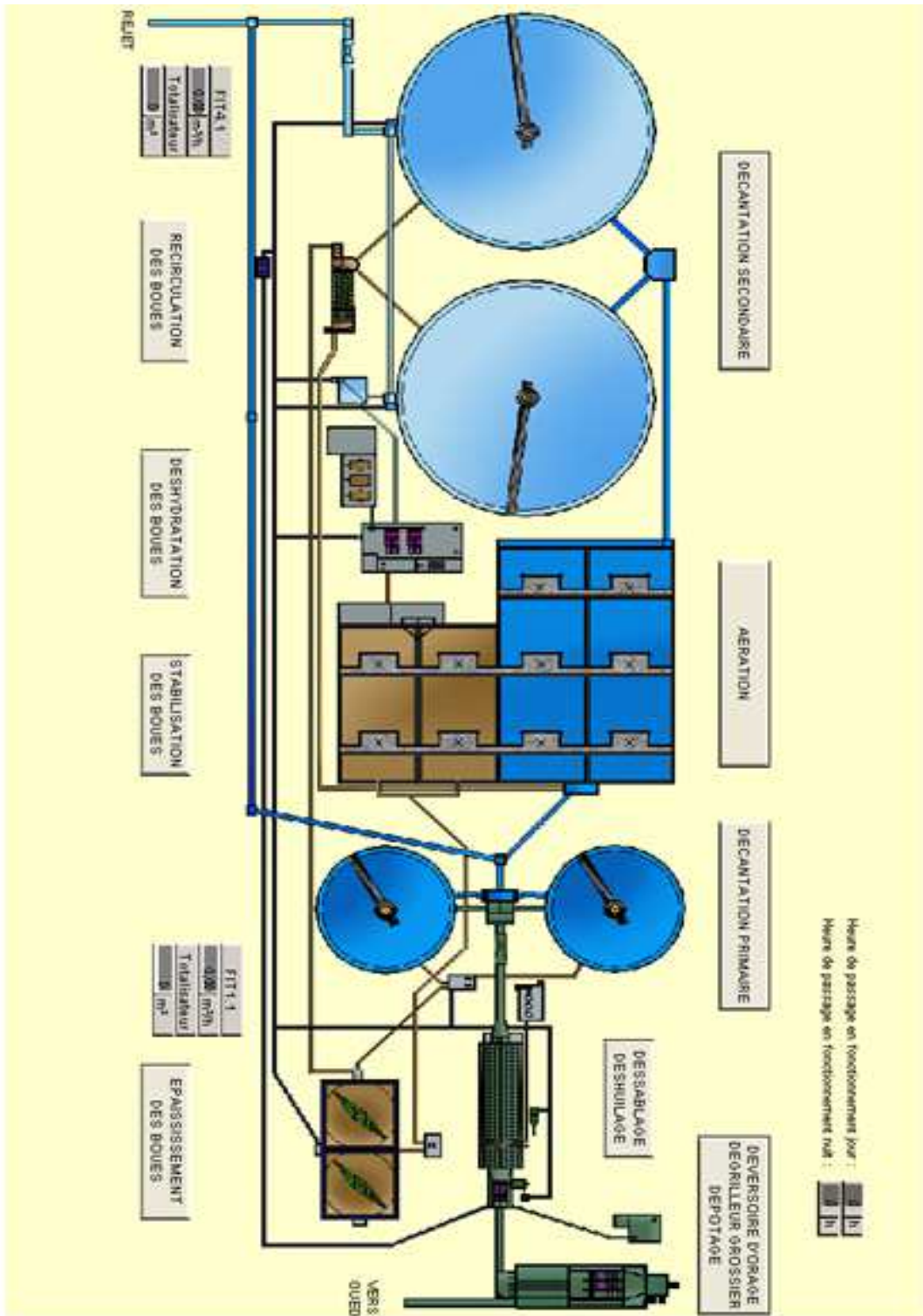


Figure 29 : La filière de traitement de la STEP

## 4. Données de base pour le dimensionnement de la STEP

Les calculs du dimensionnement technologique se basent sur les données suivantes : capacité de la population raccordée, le débit d'eau usée et la charge polluante. Ils sont donnés dans le cahier des prescriptions techniques.

**4.1. Capacité de la population raccordée :** Elle est de 250.000 équivalents habitants (Eq.Hab). Les dotations principales suivantes pour la partie urbaine ont été prises en compte :

Consommation spécifique	: 143 l/hab.j
DBO <sub>5</sub>	: 50 g/hab.j
MES	: 60 g/hab.j

**4.2. Débit d'eau usée :** Le débit d'eau usée à l'entrée de la STEP est donné dans le tableau 11.

Tableau 11 : Débit d'eau usée

Paramètre	Valeur du paramètre		
	Unité	1 <sup>ère</sup> phase	2 <sup>ème</sup> phase
Equivalent Habitant	Eq.Hab	250.000	500.000
Débit moyen journalier	m <sup>3</sup> /j	35 770	50 400
Débit moyen horaire - temps sec	m <sup>3</sup> /h	1.490	2.100
Débit de pointe horaire au temps sec	m <sup>3</sup> /h	1 800	2 750
Débit de pointe horaire - temps de pluie	m <sup>3</sup> /h	3.600	5.500

**4. 3. Charge polluante :** la charge polluante à l'entrée de la STEP est indiquée dans le tableau 12.

Tableau 12 : Charge polluante

Désignation	Valeur du paramètre	
	1 ère phase	2 ème phase
Charge massique en MES à l'entrée de la STEP	15 000 Kg/j	30 000 Kg/j
Charge massique en DBO <sub>5</sub> à l'entrée de la STEP	12 500 Kg/j	25 000 Kg/j
Charge massique en DCO à l'entrée de la STEP	25 000 Kg/j	30 000 Kg/j
Charge massique en N <sub>org</sub> à l'entrée de la STEP	2 500	5 000 Kg/j
Charge massique en P <sub>tot</sub> à l'entrée de la STEP	625 Kg/j	5 000 Kg/j

Les paramètres donnés dans les tableaux précédents peuvent être définis comme suit :

- **La demande biochimique en Oxygène (DBO) :**

La DBO est par définition la quantité d'oxygène nécessaire aux microorganismes vivants pour assurer l'oxydation et la stabilisation des matières organiques biodégradables présentes dans l'eau usée. Par convention la DBO est la valeur obtenue après 5 jours d'incubation à 20°C et l'obscurité en milieu aérobie, elle s'exprime en mg de O<sub>2</sub>/litre.

- **La demande chimique en Oxygène (DCO) :**

La demande chimique en oxygène (DCO) représente la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder dans certaines conditions opératoires, les substances réductrices ou oxydables contenues dans l'échantillon

La valeur numérique du résultat obtenu dépend en particulier du protocole de dosage utilisé. On distingue les méthodes classiques utilisant les réactifs chimiques et les méthodes instrumentales plus récentes.

- **Les Matières en suspension (MES et MVS) :**

Les matières en suspension contribuent à la turbidité de l'eau. Elles peuvent être d'origine minérale ou organique. Les particules minérales sont généralement inertes du point de vue

chimique, quant aux particules organiques, elles présentent une certaine DCO et souvent une DBO<sub>5</sub>.

La mesure des MES est une mesure classique permettant d'évaluer la concentration des effluents (brut et épuré) et des boues (bassin d'aération, boues actives, boues épaissies).

## **5. Echantillonnage**

Avant d'aborder l'échantillonnage, nous signalons quelques points concernant les eaux résiduaires. Il faut savoir que les effluents sont des systèmes poly-phasiques, pouvant contenir, outre la phase liquide, des solides en suspension, des colloïdes, des liquides non miscibles en émulsion ou en film superficiel. Ces effluents peuvent donc évoluer entre le moment de prélèvement et celui de l'analyse. Cette évolution peut être : biologique (dégradation de certains composants par les microorganismes présents dans l'effluent), chimique (oxydation lente par l'oxygène de composés facilement oxydables) ou physique (décantation d'émulsion ou adsorption de films superficiels par les parois du flacon).

L'échantillonnage a été réalisé à l'aide d'un récipient métallique muni d'un long bras d'un mètre et demi, plongeant dans l'eau aux différents points de prélèvement. L'échantillon prélevé est ensuite introduit dans un flacon en plastique, puis conservé directement dans un réfrigérateur avant analyse.

L'échantillonnage a été réalisé en période hivernale sur une durée de 21 jours.

### **5.1. Les points de prélèvement**

Nous avons opté pour quatre points de prélèvement, point d'eaux brutes (EB), point de décantation primaire (DP), point de traitement biologique (TB) et le point de contact (PC). Et ce ; afin de suivre la variation de la teneur en TAA contenus dans les eaux de rejet dès leur entrée à la station jusqu'à leur déversement dans les eaux marines

**5.1.1. Premier point de prélèvement (EB):** a été choisi dans le déversoir d'arrivée des eaux de rejet dans la station, c'est un prélèvement qui concerne donc les eaux brutes avant leur prétraitement mécanique dans la STEP.



Figure 30 : déversoir d'arrivée des eaux de rejet (point EB).

**5.1.2. Deuxième point de prélèvement (DP):** Les effluents ainsi prétraités seraient ensuite dirigés sur un ouvrage de répartition puis sur deux décanteurs primaires cylindro-coniques, le deuxième prélèvement a été choisi dans le bassin de décantation primaire comme le montre la figure 31.



Figure 31 : Bassin de décantation primaire (point DP).

**5.1.3. Troisième point de prélèvement (TB):** L'effluent en provenance des décanteurs primaires est introduit en tête de deux bassins d'aération de forme rectangulaire pour subir un traitement biologique. La plupart des systèmes de traitement biologique des rejets organiques utilisent des micro-organismes hétérotrophes qui emploient le carbone organique comme source d'énergie et pour la synthèse cellulaire.

Le procédé aérobie utilisé provoque le développement de bactéries qui, par des actions physico-chimiques (oxydation directe des matières organiques) retiennent la pollution organique et s'en nourrissent, cela se fait à partir de l'oxygène dissous dans l'eau. Le troisième prélèvement se situe dans le bassin d'aération comme le montre la figure 32.



Figure 32 : Bassin d'aération (point TB).

**5.1.4. Quatrième point de prélèvement (PC) :** A la sortie de la décantation secondaire qui a pour but la séparation de l'eau épurée des boues qu'elle contient, l'eau clarifiée déborde en périphérie dans une double goulotte de reprise puis est réceptionnée par l'eau de mer en un point appelé point de contact que nous avons ciblé comme quatrième point de prélèvement (figure 33).



Figure 33 : Point de contact (point PC).

## 5.2. Traitement des échantillons

Tous les échantillons sont filtrés sur membrane de  $0,45\mu\text{m}$ , le filtrat étant donc séparé de toute matière en suspension, il est ensuite traité par une solution d'eau oxygénée afin d'éliminer toute protéine et matière organique présentant une interférence.

## 6. Résultats du dosage

La technique de dosage a été rigoureusement appliquée pour tout échantillon recueilli et traité. La concentration des TAA est alors déduite par extrapolation sur les droites d'étalonnages (eau distillée et eau de mer).

Afin de bien suivre la variation des teneurs en tensioactifs à partir de l'entrée et jusqu'à la sortie de la STEP et de bien exploiter les résultats, nous avons tenu compte de certains paramètres influents tels que l'horaire de prélèvement, le jour de prélèvement et le lieu de prélèvement.

## **6.1. Variation de la concentration en TAA en fonction de l'horaire de prélèvement**

Nous nous sommes intéressés, en premier lieu à la variation de la concentration en TAA en fonction de l'horaire de prélèvement durant une même journée, les résultats obtenus sont donnés dans les figures 34, 35, 36 et 37.

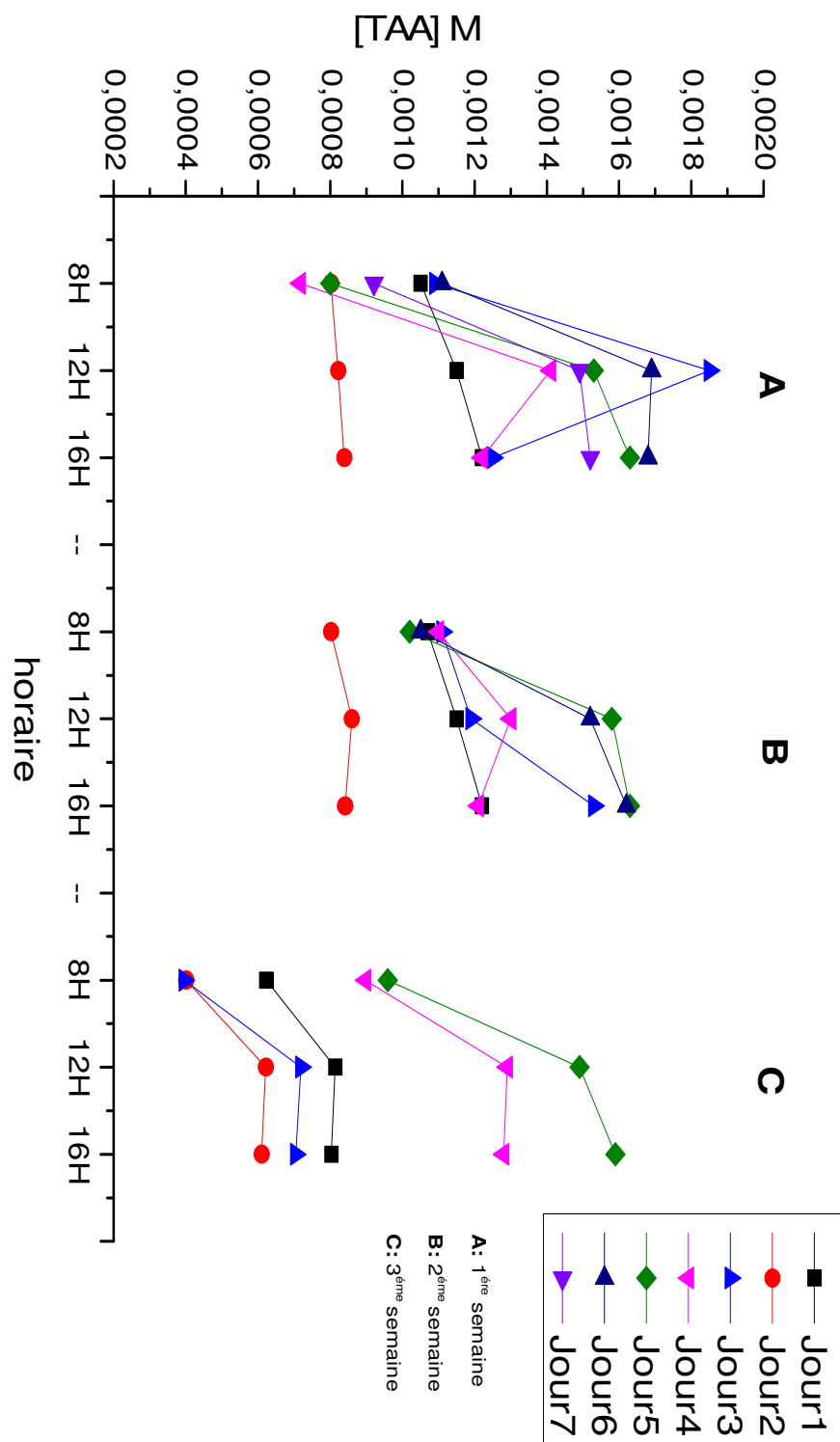


Figure 34 : Variation de la concentration en TAA en fonction de l'heure de prélèvement au point EB

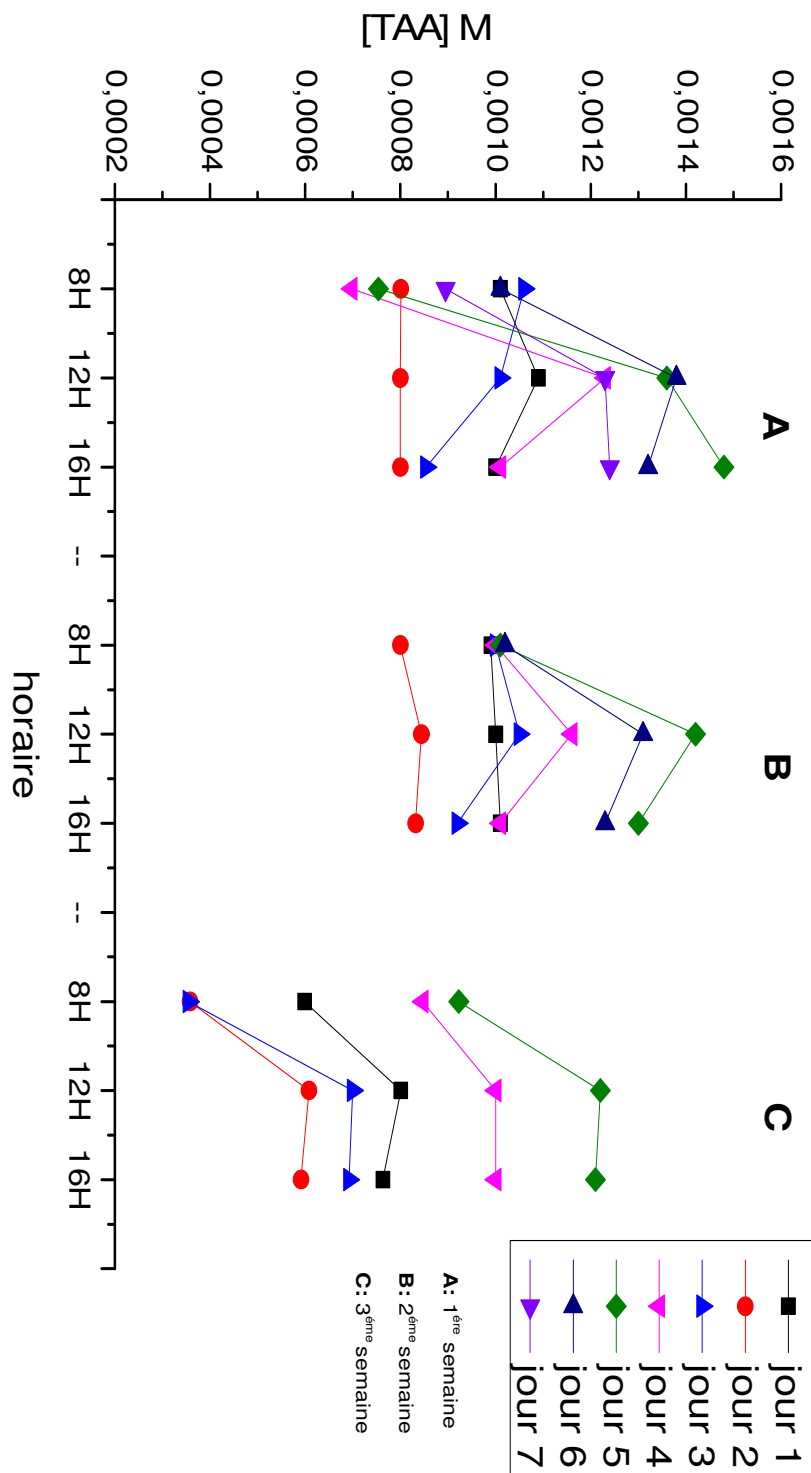


Figure 35 : Variation de la concentration en TAA en fonction de l'heure de prélèvement au point DP

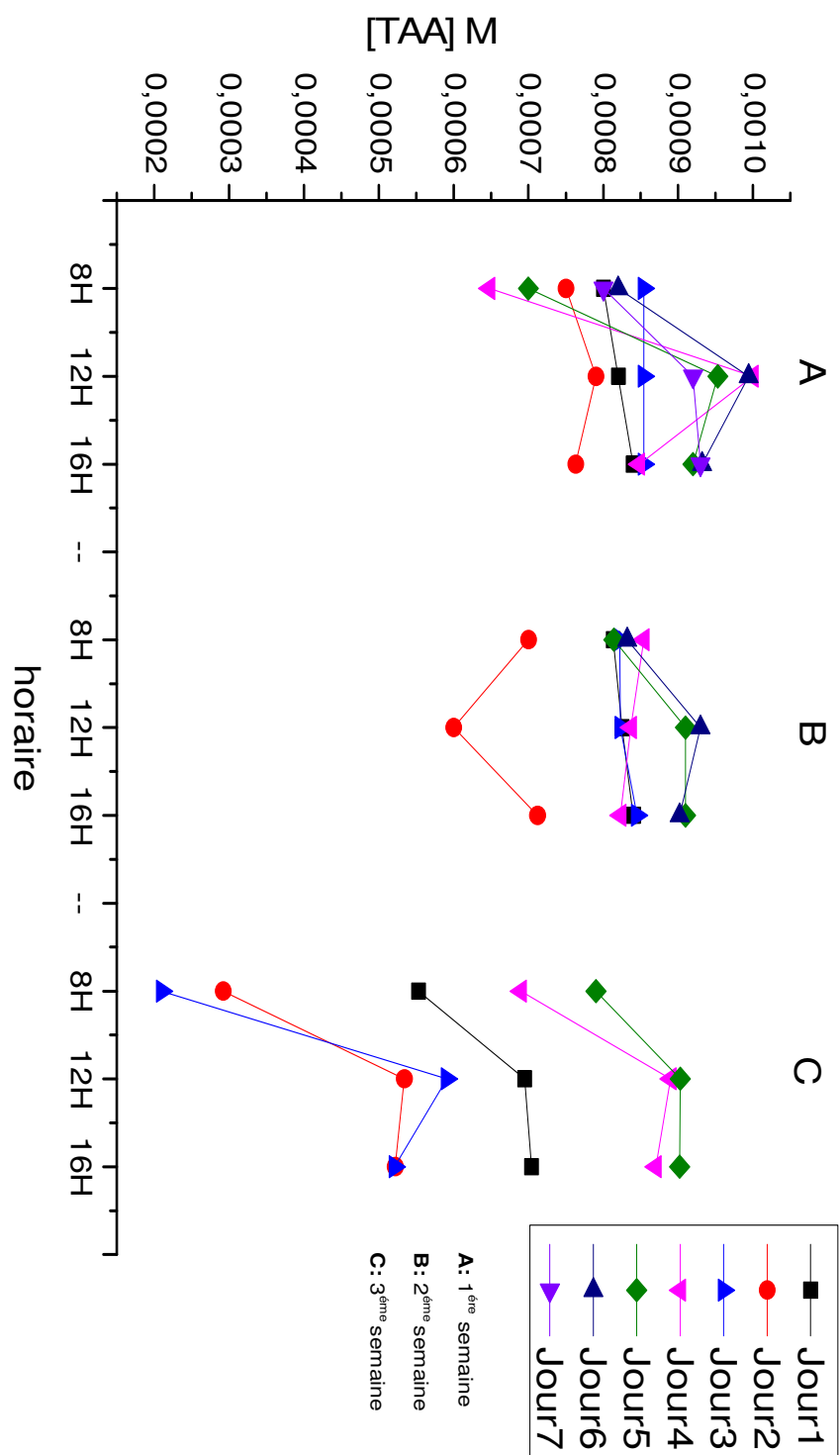


Figure 36 : Variation de la concentration en TAA en fonction de l'horaire de prélèvement au point TB

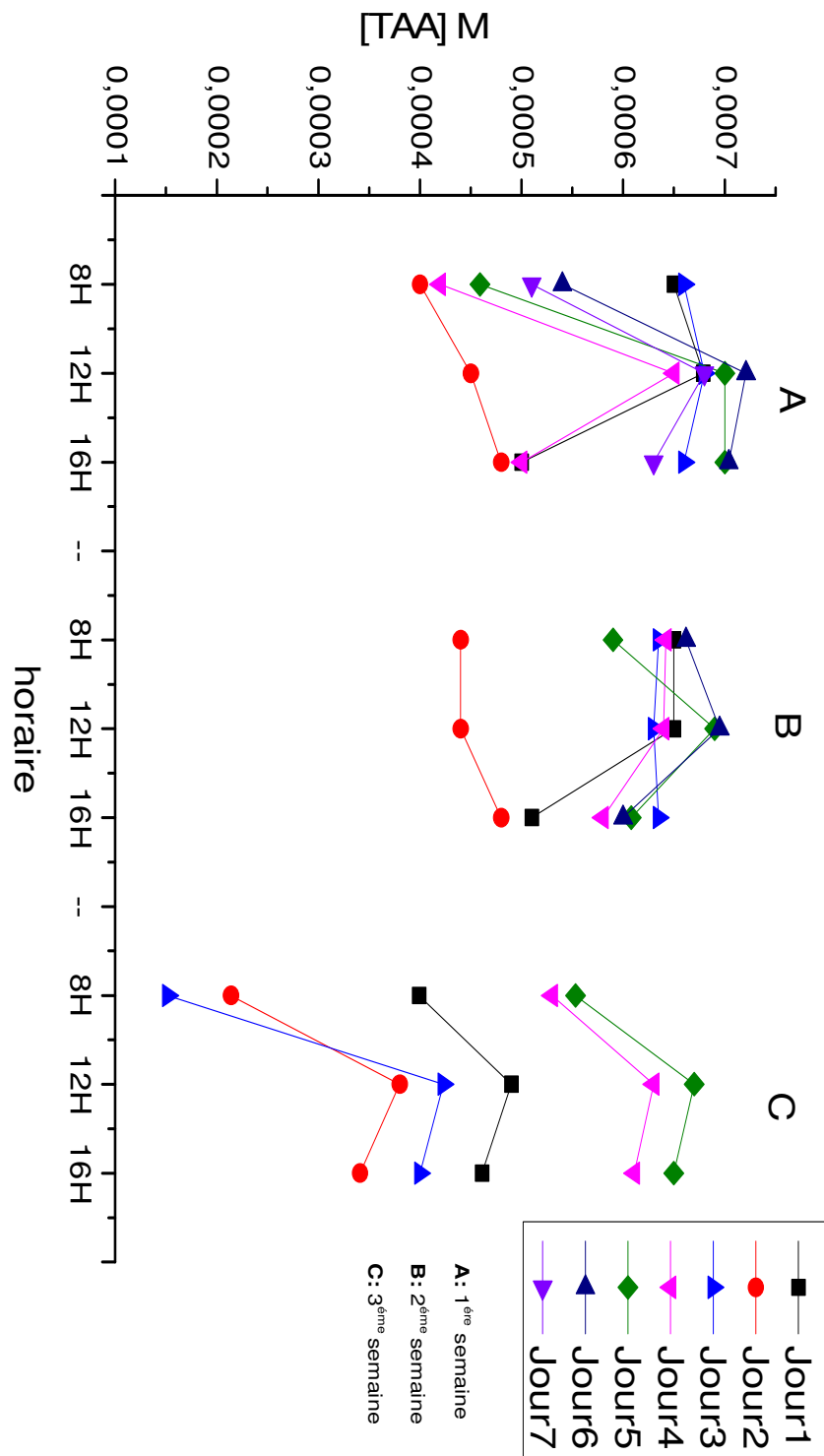


Figure 37 : Variation de la concentration en TAA en fonction de l'heure de prélèvement au point PC

Nous avons remarqué une tendance qui commençait toujours par la détection d'une faible concentration en TAA en début de chaque journée quelque soit le point de prélèvement durant les trois semaines d'échantillonnage, cette concentration augmentait ensuite progressivement jusqu'en milieu de journée pour atteindre une valeur qui est en général la valeur maximale de la journée. Dans l'après midi, la teneur diminuait globalement durant toute la campagne

La teneur maximale en TAA enregistrée durant toute la campagne d'échantillonnage a été observée le troisième jour de la première semaine en milieu de journée avec une valeur qui a atteint  $1,85.10^{-3}$  M au premier point de prélèvement (eau brute). Concernant la valeur la plus faible, elle a été observée le troisième jour de la troisième semaine avec une valeur de  $1,52.10^{-4}$  M au quatrième point de prélèvement (point de contact).

Nous devons aussi signaler que les concentrations en TAA à l'entrée de la STEP sont considérables tant qu'elles sont de l'ordre de  $10^{-3}$  M, impliquant ainsi les rejets domestiques qui vont vers une forte utilisation des produits détergents et de nettoyage, sachant que la station d'épuration traite ce type de rejets en grandes quantités comparé aux rejets industriels.

## 6.2. Variation de la concentration en TAA en fonction du jour

En considérant la variation de la concentration en TAA en fonction du jour de prélèvement illustrée par les figures 38, 39, 40 et 41, nous déduisons que la teneur maximale est déterminée au troisième jour de la période d'échantillonnage à 12h ( $1,85 \cdot 10^{-3}$  M) au point EB par le simple fait que c'était la fin de semaine ou les tâches ménagères se multiplient sachant que la station d'épuration traite énormément plus de rejets domestiques que de rejets industriels. Pour ce qui est de la valeur minimale enregistrée le seizième jour à 8h ( $1,52 \cdot 10^{-4}$  M) au point PC, c'est une valeur logique dans son sens par rapport aux données météorologiques du 15<sup>ème</sup> et 16<sup>ème</sup> jour de la période d'échantillonnage qui étaient fortement pluvieux, et donc une dilution des TAA par l'eau de pluie dans l'Oued Beni Messous.

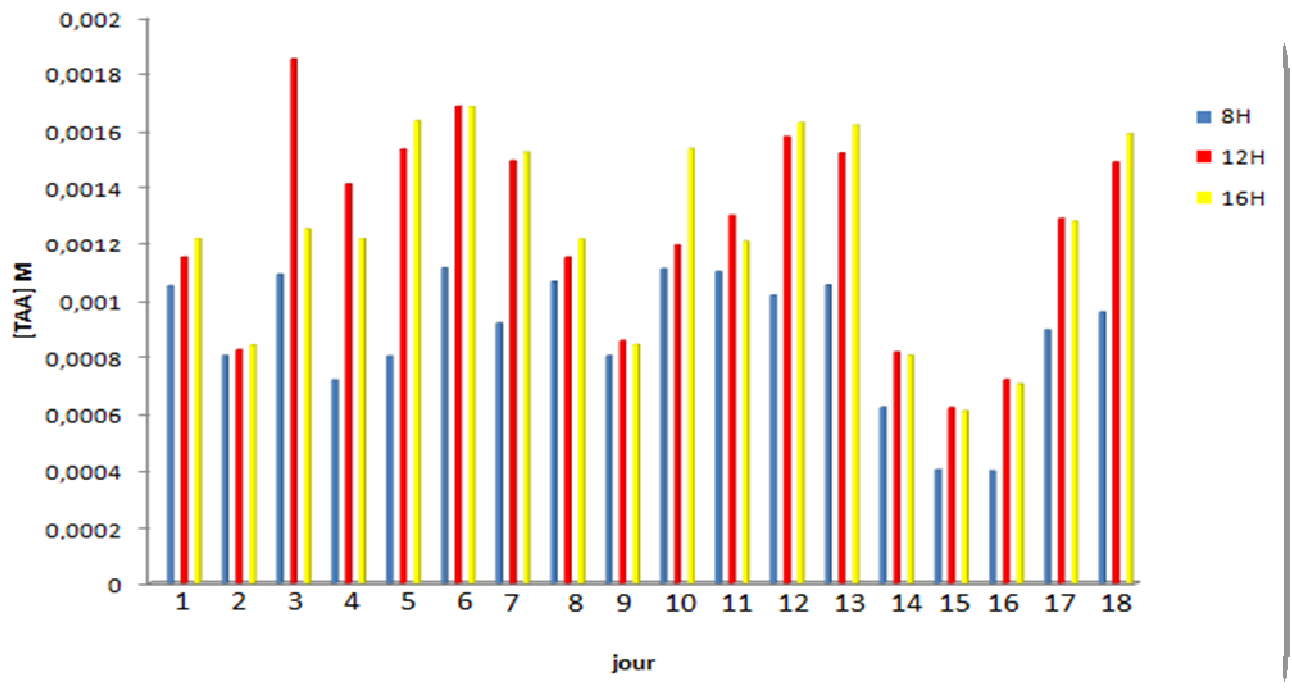


Figure 38: Variation de la concentration en TAA en fonction du jour de prélèvement au point EB.

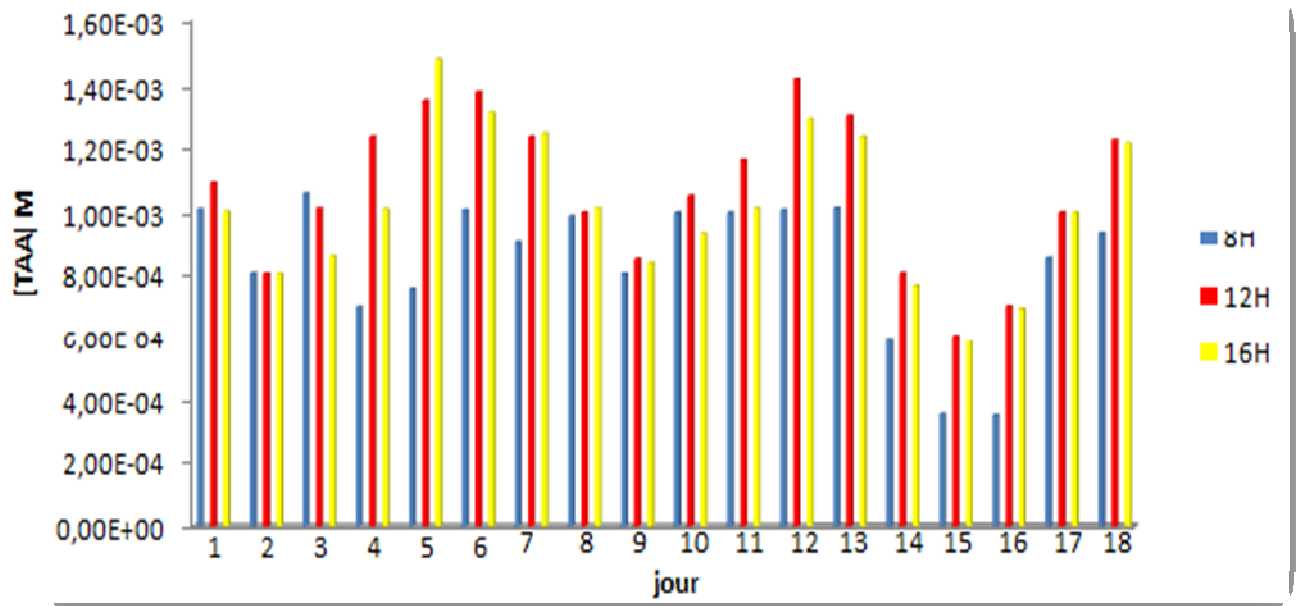


Figure 39: Variation de la cocenration en TAA en fonction du jour de prélèvement au point DP.

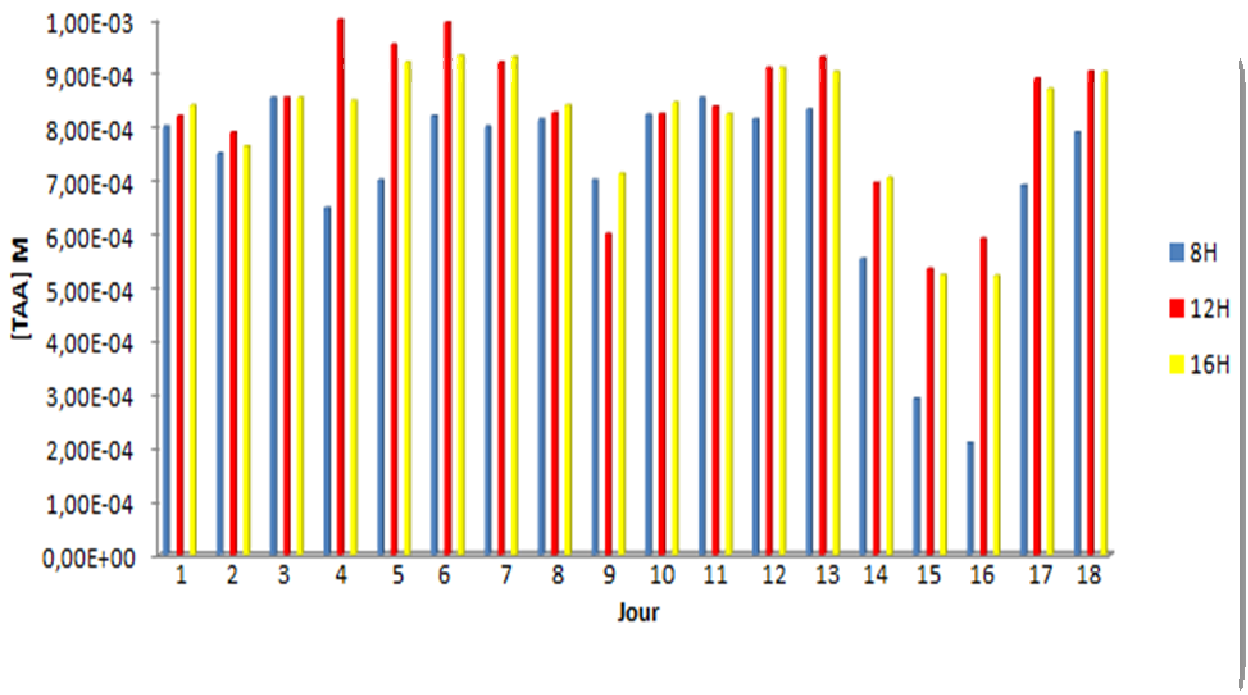


Figure 40: Variation de la cocenration en TAA en fonction du jour de prélèvement au point TB.

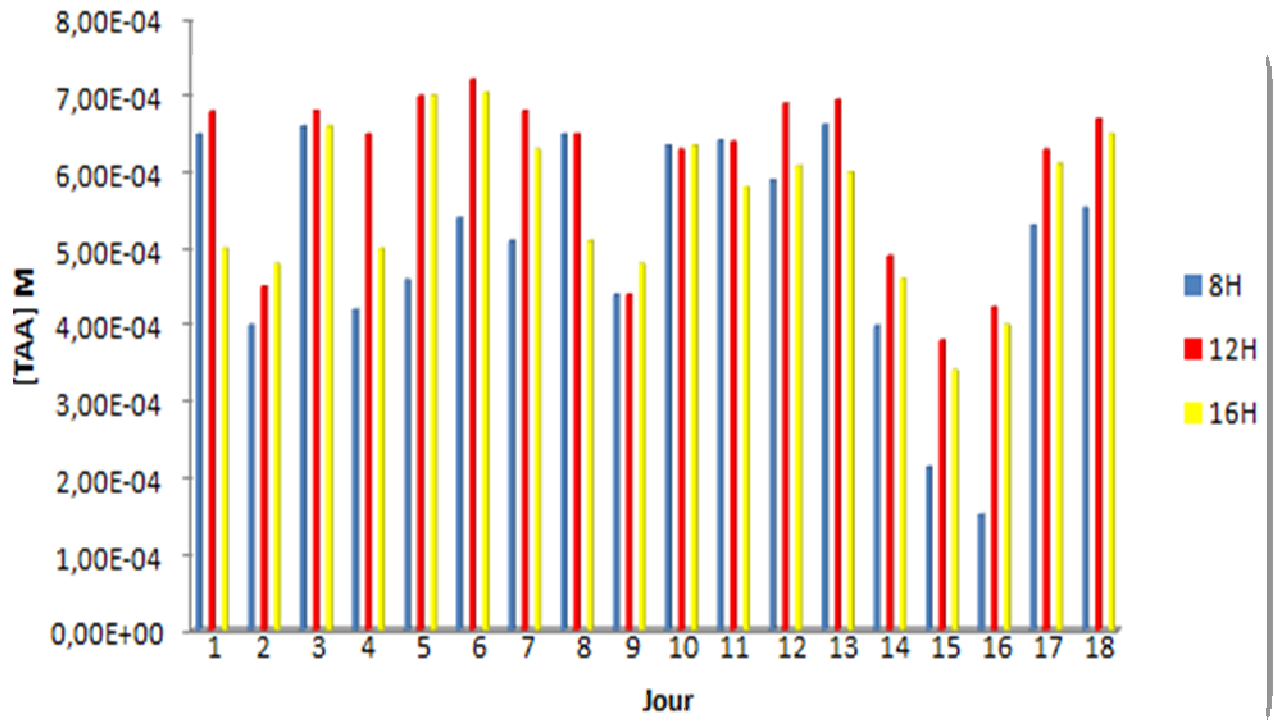


Figure 41: Variation de la concentration en TAA en fonction du jour de prélèvement au point PC.

### 6.3. Variation de la concentration en TAA en fonction du lieu de prélèvement

Les figures 42, 43 et 44 représentent la variation de concentration en TAA en fonction du point de prélèvement. Ce qui ressort clairement, c'est la diminution nette de la teneur en TAA en partant respectivement du premier point de prélèvement où les concentrations en TAA sont de l'ordre de  $10^{-3}$  M jusqu'au quatrième point de prélèvement où les teneurs en TAA sont de l'ordre de  $10^{-4}$  M et ce durant la période d'échantillonnage. Cette diminution est en relation avec les différents traitements que subissent les eaux usées dans la station d'épuration.

Le traitement biologique est le plus important traitement que subissent les TAA durant leur acheminement, qui consiste à activer les souches de bactéries par aération à l'oxygène, pour une meilleure assimilation du carbone organique comme source d'énergie et par conséquent une dégradation des tensioactifs par voie biologique.

La décantation primaire fait aussi partie des traitements que subissent les eaux usées dans la station d'épuration. Elle consiste à racler toute substance en suspension décantables par ce qu'on appelle « des racleurs de fonds », et à racler toute substance flottante sous forme de films superficiels (au contact air-eau) par « des racleurs de surfaces » sachant que les tensioactifs sont appelés agents de surface par rapport à leur chaîne et à leur tête de caractère différent qui fait leur rassemblement sous forme de film superficiel et donc peuvent être racler par les racleurs de surfaces.

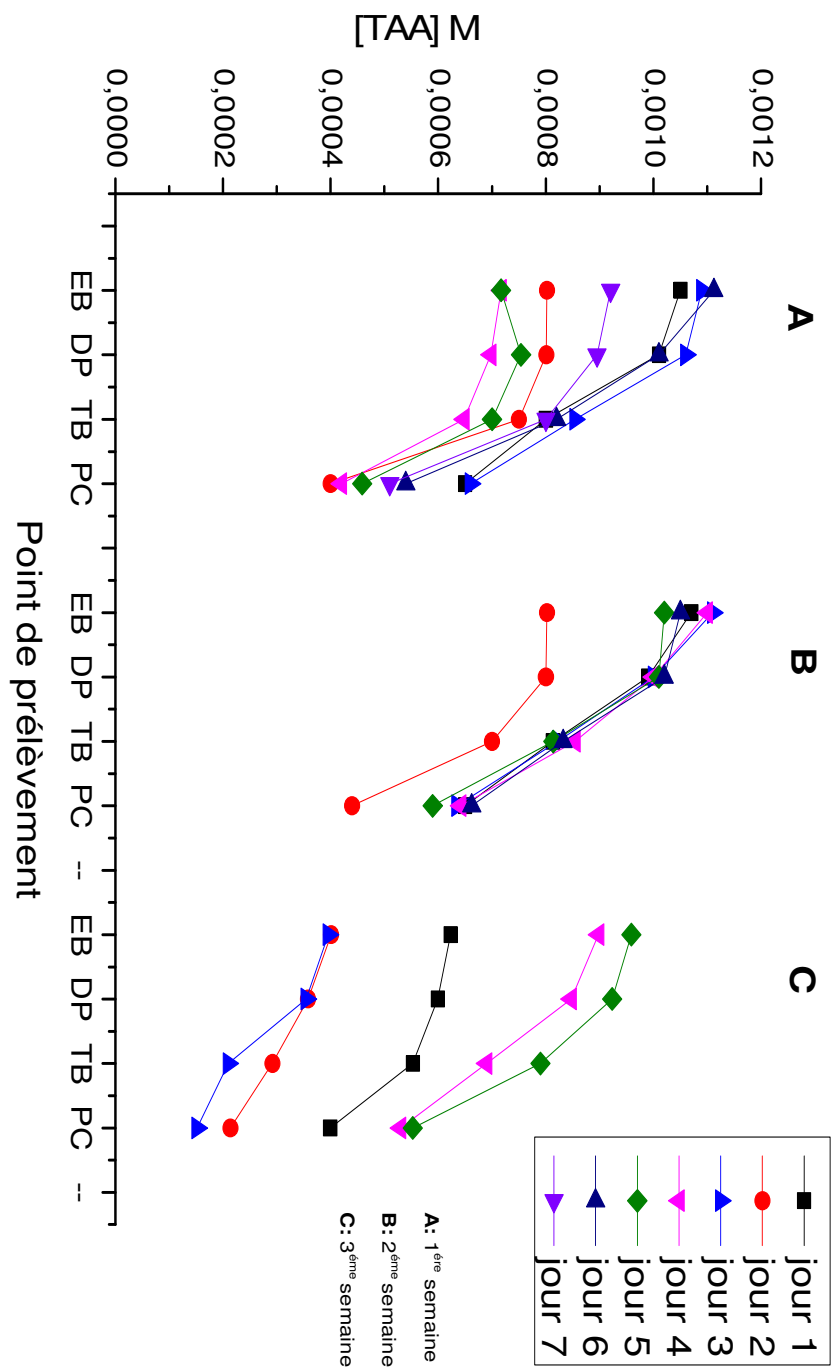


Figure 42: Variation de la concentration en TAA en fonction du point de prélèvement à 8h

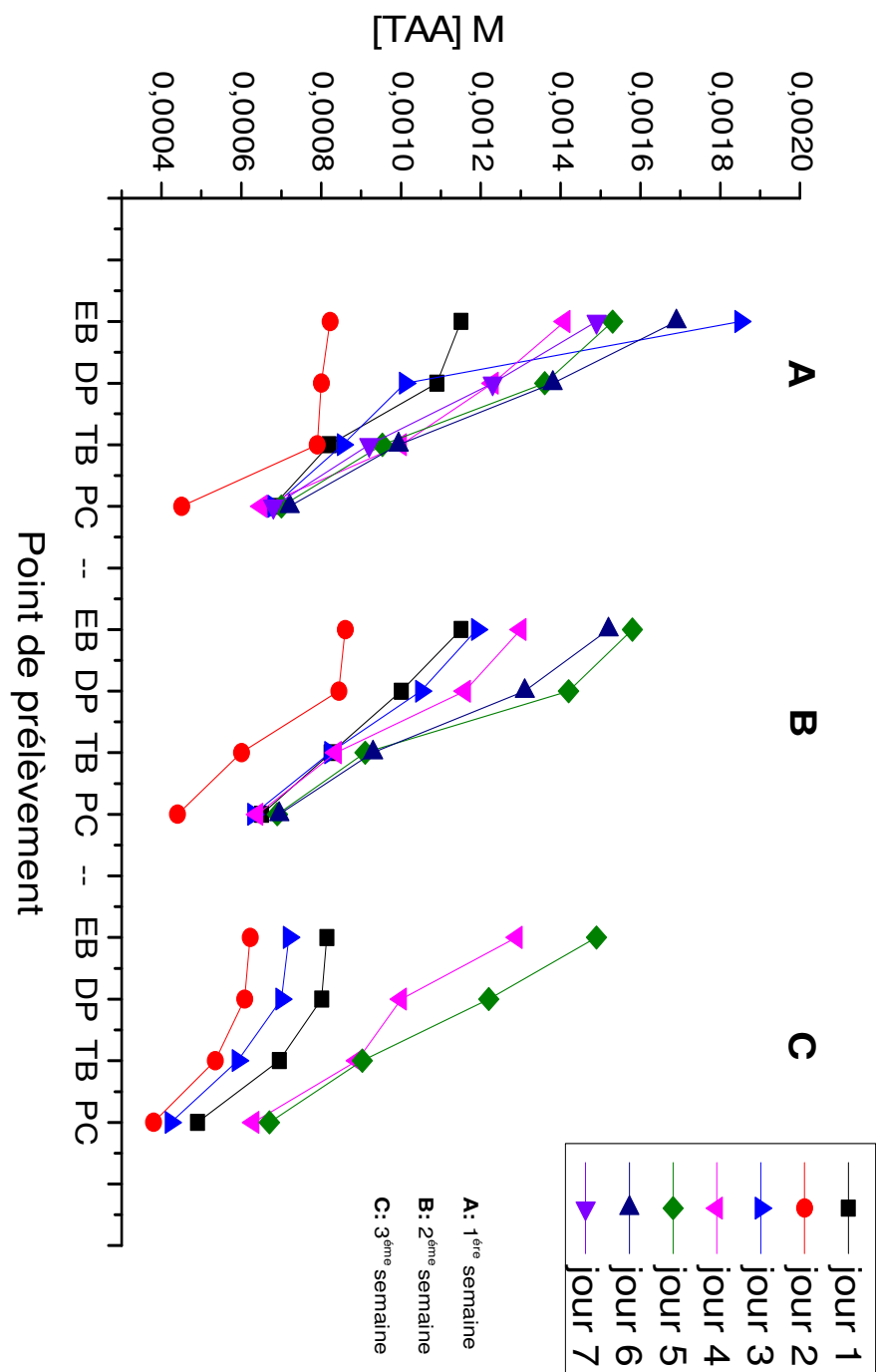


Figure 43: Variation de la concentration en TAA en fonction du point de prélèvement à 12h

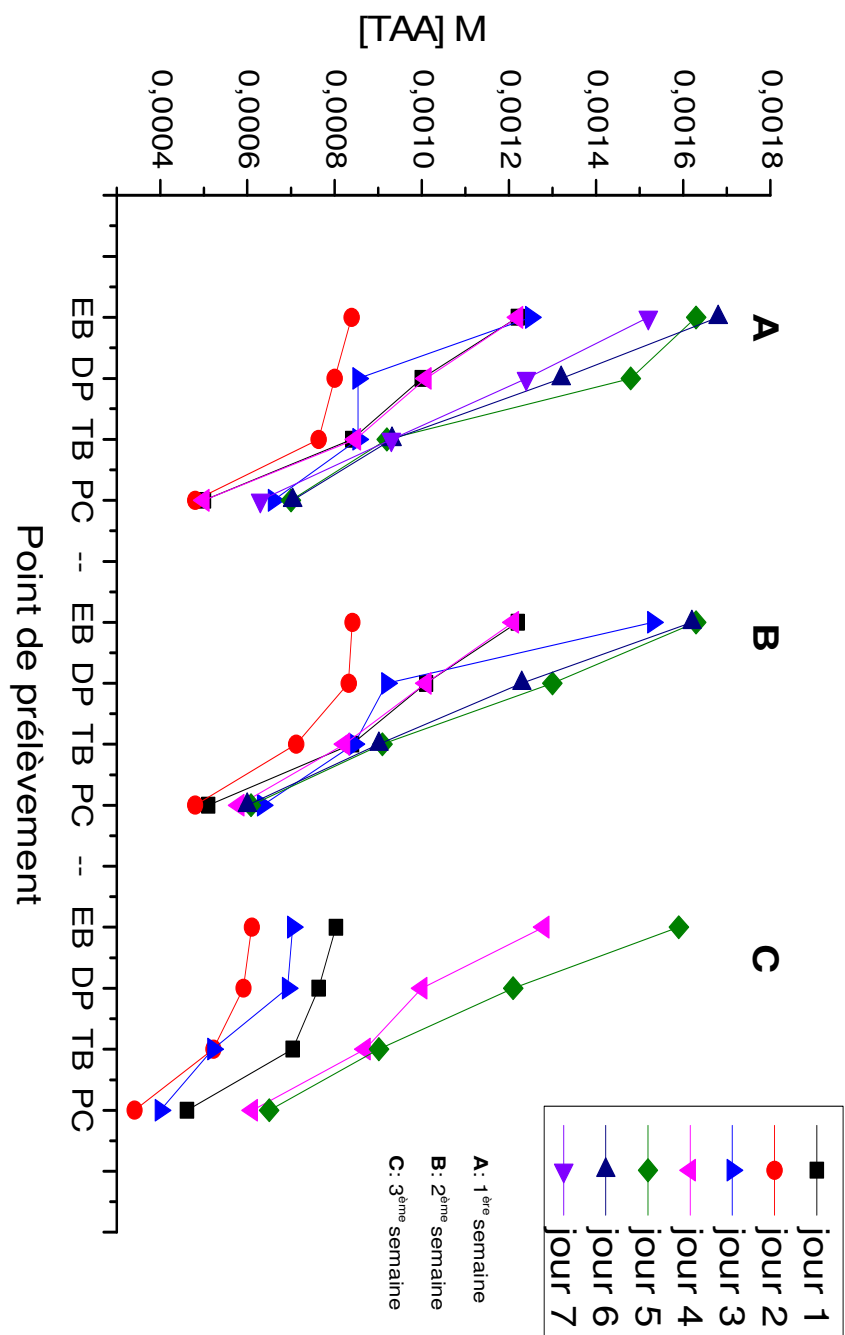


Figure 44 : Variation de la concentration en TAA en fonction du point de prélèvement à 16h

#### 6.4. Variation de la concentration en TAA en fonction de l'heure au point de dilution avec les eaux de mer

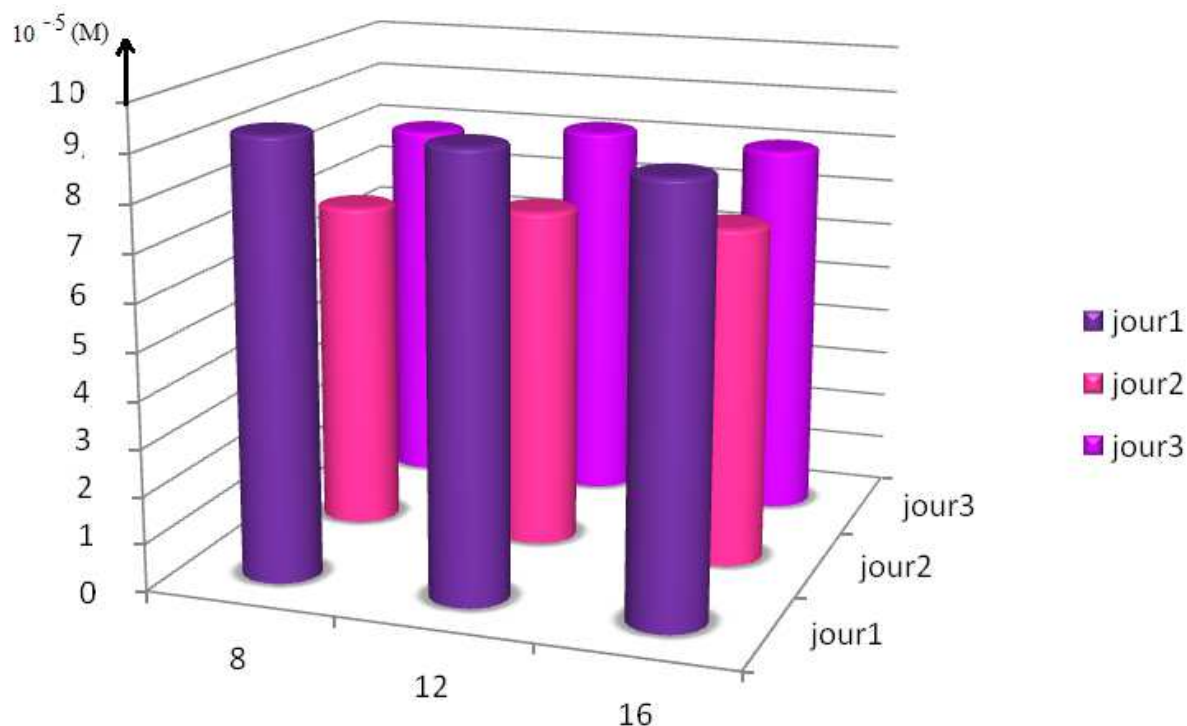


Figure 45: Variation de la concentration en TAA en fonction de l'heure de prélèvement au point de dilution.

La figure 45 montre l'effet de la dilution des tensioactifs dans les eaux marines. A une distance très proche du point de rejet, nous remarquons que la concentration en TAA passe de l'ordre  $10^{-4} M$  (au PC) à  $10^{-5} M$ , pour les trois jours de prélèvement et ce quelque soit l'heure. À noter que les facteurs de pression de rejet dans l'eau de mer et de flux et reflux influent, en empêchant l'eau rejetée de se mélanger instantanément avec l'eau de mer.

Une dilution plus poussée dans les eaux de mer, permettrait donc de diminuer les teneurs en TAA à des valeurs de l'ordre de  $10^{-6} M$ .

## 6.5. Variation de la concentration moyenne en TAA en fonction du jour de prélèvement

La figure 46 renseigne sur l'importance de quantités rejetées, cette teneur moyenne est déduite à partir de la relation :

$$[\text{TAA}]_{\text{Moy}} = ([\text{TAA}]_{8\text{h}} + [\text{TAA}]_{12\text{h}} + [\text{TAA}]_{16\text{h}}) / 3$$

A partir de cette variation nous pouvons tirer la valeur maximale journalière moyenne de toute la période de prélèvement qui est de  $1,49 \cdot 10^{-3}$  M au sixième jour de prélèvement, ainsi que la valeur minimale qui est de  $3,12 \cdot 10^{-4}$  M au quinzième jour de prélèvement pour les raisons déjà expliquées au par avant.

Mis à part ces informations, en observant le point EB sur la figure durant toute la campagne d'échantillonnage et sachant que le débit journalier de la station est de  $9276 \text{ m}^3/\text{j}$  (débit optimisé), nous pouvons conclure que la variation de la concentration en TAA à l'entrée de la station est dûe uniquement, par le fait que la consommation domestique des détergents varie de façon permanente.

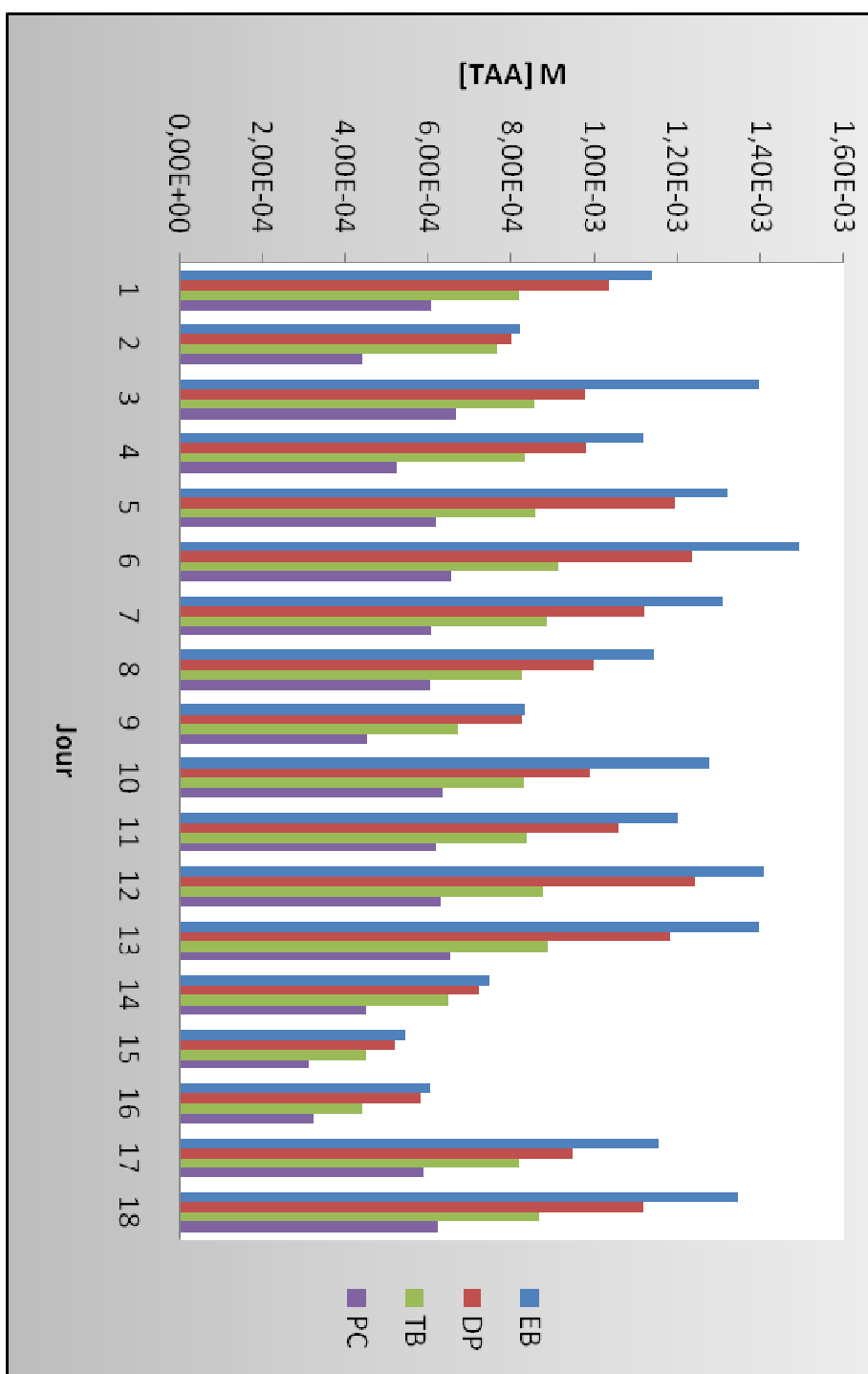


Figure 46: Variation de la concentration moyenne en TAA en fonction du jour sur les quatre points de prélèvement.

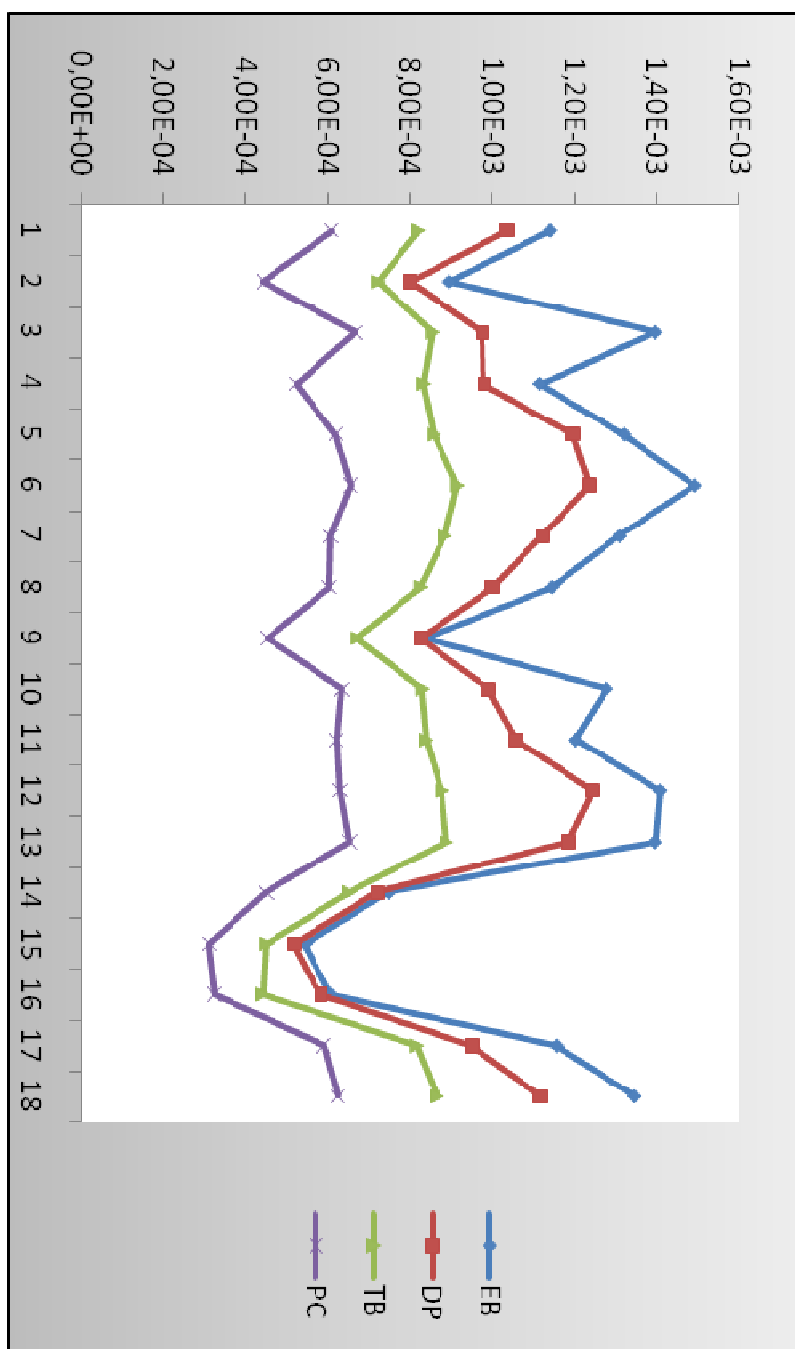


Figure 47 : Variation de la concentration moyenne en TAA en fonction du jour sur les quatre points de prélèvement.

La figure 47 nous renseigne sur la « sensibilité » de la méthode utilisée. Les teneurs déduites varient moyennement entre  $10^{-4}$  et  $1.50 \cdot 10^{-3}$  M, en relation directe avec le processus de traitement des eaux usées dans la station. Nous remarquons aussi, une constance dans le traitement des quantités se déversant régulièrement dans la station d'épuration,

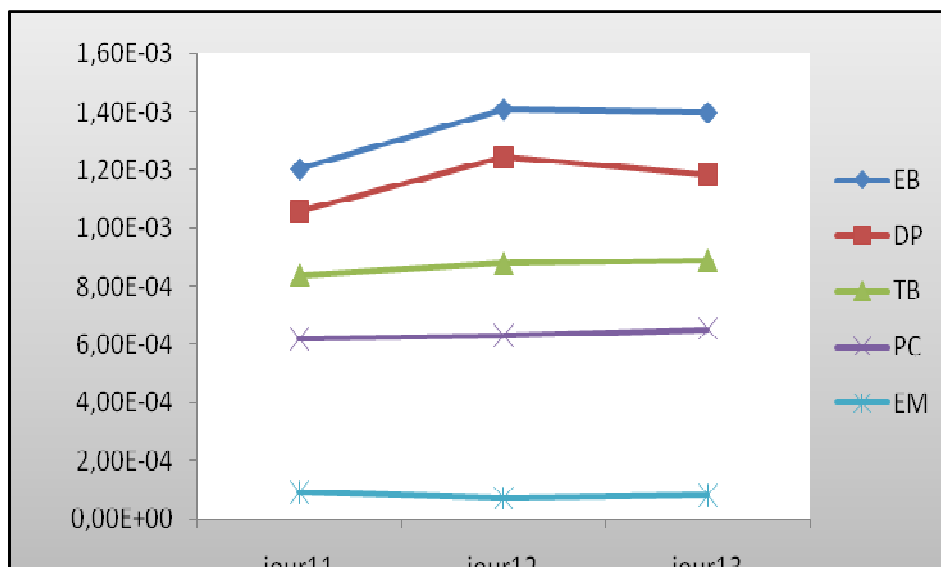


Figure 48: Variation de la concentration moyenne en TAA en fonction du jour sur les cinq points de prélèvement

Nous pouvons observer très clairement sur la figure 48, la variation de la teneur en TAA pour un cinquième point de prélèvement à une distance proche du point de rejet, ce qui permet de confirmer la sensibilité de la méthode dans le domaine très dilué. La teneur déduite est de l'ordre de  $10^{-5}$  M.

# **CONCLUSION**

## **GENERALE**

---

## Conclusion générale

Les modifications dans la qualité de l'environnement engendrées par l'usage abusif des produits chimiques généralement et des tensioactifs spécialement entraînent l'homme à prendre conscience de la sensibilité des écosystèmes et de s'intéresser donc à des études qui mettent en évidence la quantité de ces produits dans notre environnement pour métriser la situation et essayer de trouver des solutions. Pour tout cela ce travail a été réalisé en contribuant à pouvoir tracer les cartes de pollution de la baie d'Alger.

Ce mémoire est consacré à l'étude du développement et de l'applicabilité de la méthode de dosage des tensioactifs anioniques par le Violet de Méthyle et leur dosage par Spectrophotométrie UV Visible. Les dosages dans l'eau distillée sont réalisés avec de bonnes précisions et une limite de détection significative. Le problème des interférences est éliminé par des dosages dans l'eau de mer obtenus avec de précisions satisfaisante. Différents paramètres ont été étudié tel que l'effet du tampon sur l'extraction de la paire d'ion, le volume du solvant nécessaire à l'extraction, l'agitation ainsi que le lavage de la phase organique en fonction du temps.

Pour ce qui est de l'applicabilité de la méthode de dosage utilisée, celle-ci a été utilisée directement pour déterminer les teneurs réelles en TAA présentes dans les eaux de rejet et marines de la baie d'Alger en procédant à une campagne d'échantillonnage d'une durée de trois semaines consécutives. Un échantillonnage qui a eu lieu plus précisément au niveau de la station d'épuration des eaux usées urbaines et industrielles de BENI MESSOUS située l'embouchure de l'oued Béni Messous à Houch Errouz plus exactement, et ce afin de bien suivre les différentes concentrations en TAA durant tout leurs acheminement dans la station et jusqu'à leurs déversement dans le milieu récepteur autrement dit l'eau de mer.

L'exploitation des différents résultats, nous a permis de montrer que la forte consommation des détergents (TAA) engendre la présence de teneurs atteignant  $10^{-3}M$  à l'entrée de la station, ce qui est une forte teneur. Celle-ci diminue durant le traitement biologique que subissent les eaux dans la STEP. Ceci n'empêche pas que la teneur finale ne descend pas en dessous de  $10^{-4} M$  à la sortie de la station d'épuration. Ce qui montre que les tensioactifs utilisés dans la fabrication des détergents en Algérie ne sont pas tous biodégradables,

autrement dit que les molécules de TA sont constituées de parties hydrophobes « dures » (présence de noyau aromatiques).

Nous pouvons enfin conclure que la méthode de dosage par spectrophotométrie UV Visible utilisée répond favorablement au dosage des différentes teneurs en tensioactifs anioniques avec des précisions satisfaisantes.

# *Recommendations*

---

Les altérations que subissent les différents écosystèmes exposés aux effets des surfactants méritent que l'on se penche très sérieusement sur ce problème.

La nécessité de réglementer les activités humaines en vue de protéger l'environnement marin est devenue de plus en plus nécessaire au fur et à mesure du développement industriel de nos sociétés et de la consommation abusive de tout genre de produits d'une nocivité directe ou indirecte à la vie. Le but de la réglementation est d'établir un équilibre entre les différents usages de la mer. Gérer les ressources vivantes afin de garantir leur exploitation veut dire aussi les préserver, les faire fructifier. Nous recommandons donc tout d'abord la réglementation et le suivi par inspection de tout établissement industriel concernant les produits utilisés pour quelque fabrication mais également la méthode utilisée pour se débarrasser des déchets industriels.

Pour ce qui est de la fabrication des détergents, produits cosmétiques, désinfectants, insecticides et tous agents moussant dispersant dans divers domaines, nous pouvons dire que d'une manière générale, les tensioactifs de synthèse peuvent provoquer des irritations et des allergies de la peau, polluent les eaux et libèrent en se décomposant des composés chimiques parfois plus toxiques que le produit initial. C'est pourquoi, il est préférable et recommandable d'utiliser des **tensioactifs sur base végétale**, généralement à chaîne hydrophobe linéaire facilement biodégradable, nous citons comme exemple les:

- Alkylsulfates sur base végétale (LS)
- Savon naturel (à base d'huiles ou de graisses végétales ou animales)
- Glycolipides (à base d'acides gras et de glucose, sucrose, etc.)
- Esters d'acides gras nonéthoxylés
- Alkyléthersulfates (FES)
- Alcools gras éthoxylés sur base végétale (FAE)

Ces derniers sont issus de matières premières renouvelables (oléochimie, huile de coprah, palme...) et présentant moins de risques pour la santé et l'environnement plutôt que des **tensioactifs sur base pétrochimique** généralement à chaîne hydrophobe ramifiée (dérivés d'alkylphénol) issus de matières premières fossiles (pétrochimie et chimie minérale), ils sont en effet difficilement biodégradables et peuvent engendrer des problèmes de toxicité dans l'environnement. Leur présence au delà du seuil de tolérance dans les eaux engendre un risque

de croissance excessive d'algues. Cet état de choses risque à son tour d'avoir des effets indésirables sur la qualité de l'eau, notamment une diminution de la vie aquatique, de même qu'un goût et des odeurs désagréables dans l'eau potable. Nous citons comme exemple les:

- Alkyl benzène sulfonates linéaire (LAS)
- Alkane sulfonate secondaire (SAS)
- Tensioactifs halogénés
- Alkylphénols éthoxylés (APEO, NPEO)

Ce choix de matière première reste malheureusement très délicat pour les fabricants et généralement non respecté quant au coût des TAA recommandés.

Pour ce qui est des industries utilisant obligatoirement des TA difficilement biodégradable et autres produits chimique toxiques, des mesures doivent être prises concernant le traitement de leurs déchets avant leurs sorties de l'usine, chose pas faite toujours par rapport au coût de ce traitement mais aussi au temps nécessaire pour l'effectuer.