République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE MEDEA
Faculté de la technologie
Département de Génie des Procédés et Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés
Option : Pollution Chimique et Gestion Environnementale

Thème

Essai de la réduction de la concentration des composés issus des rejets par différent procédés de traitement d'effluents

Réalisé par :

- **GASMI Nadia**
- **SOURI Abed Raouf**

Proposé et dirigé par :

- **Dr.NEDJHIOUI Mohamed**

Promotion : 2016/2017

Résumé

Le présent travail est une contribution à l'étudie de l'élimination des matières organique (MO) et minérale par deux procédés : électrocoagulation et d'adsorption d'un pesticide : la Bouillie bordelaise et de faire une étude comparative.

Nous procéderons tout d'abord dans une première partie à l'étude du comportement des électrodes d'Aluminium, dans des solutions synthétiques.

Les résultats de ces analyses ont montré que ces structures comportaient en majorité de l'aluminium pur, favorisent la fixation des particules et que leur constituant principal était l'hydroxyde d'aluminium. Ces analyses révèlent par ailleurs la présence en plus ou moins grande proportion de structures particulièrement adsorbantes telles que $Al_{45}O_{45}(OH)_{45}Cl$ et $AlCl(OH)_2.2H_2O$.

Ensuite, nous avons effectué une comparaison de l'élimination de la pollution organique par électrocoagulation et par adsorption de le Bouillie bordelaise.

L'étude des isothermes de Langmuir et Freundlich a montré que l'adsorption sur le Bouillie bordelaise adsorbante obéit à ces modèles.

Mots clés : Électrocoagulation, électrode d'aluminium, adsorption.

Summary

The present work is a contribution to the study of the elimination of organic matter (MO) and mineral by two processes: electrocoagulation and adsorption of a pesticide: Bordeaux porridge and to make a comparative study. Firstly, we will study the behavior of Aluminum electrodes in synthetic solutions. The results of these analyzes showed that these structures mainly comprised pure aluminum, Favor the fixation of the particles and that their main constituent was aluminum hydroxide.
These analyzes also reveal the presence in greater or less proportion of particularly adsorbent structures such as $Al_{45}O_{45}(OH)_{45}Cl$ and $AlCl(OH)_2.2H_2O$.

Then, we compared the elimination of organic pollution by electrocoagulation and by adsorption of Bordeaux slurry.

The study of the isotherms of Langmuir and Freundlich showed that the adsorption on Bordeaux sludge adsorbent obeys these models.

Keywords: Electrocoagulation, Aluminum electrode, Adsorption.

ملخص

العمل الحالي هو مساهمة لدراسة القضاء على المواد العضوية (OM) والمعادن من خلال طريقتين: الكهربي وامتصاص المبيد: خليط بوردو وتقديم دراسة مقارنة.
سنمضي الأول في الجزء الأول في دراسة سلوك من الأقطاب الكهربائية من الألمنيوم في حلول الاصطناعية.

وأظهرت نتائج هذه التحليلات إلى أن هذه الهياكل تتألف أساسا من الألمنيوم النقي، وتعزيز ملزمة للجزيئات وكان العنصر الرئيسي من هيدروكسيد الألومنيوم.
تشير هذه التحليلات أيضا وجود في أكبر أو أقل نسبة من الهياكل مكثف خاصة مثل $Al_{45}O_{45}$ $(OH)_{45}$ الكلورين و$AlCl(OH)_2.2H_2O$.
ثم قدمت لنا المقارنة بين إزالة الكهربي التلوث العضوي وامتصاص خليط بوردو.
ظهرت دراسة انجمير وفروندليتش الأيسوثرم أن الامتزاز على خليط مكثف بوردو يطيع هذه النماذج.

الكلمات المفتاحية

الكهربي،القطب الألومنيوم ,الامتزاز.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I: COAGULATION- FLOCULATION

I.1.Introduction……1

I.2.Définitions de la coagulation et de la floculation……...1

I.2.1. Coagulation……1

I.2.2 Coagulation par compression du double couche……2

I.2.3. Coagulation par adsorption d'ions……..2

I.2.3.a. Principe ……..3

I.2.3.b. Différents coagulants utilisés dans la coagulation par adsorption ……4

I.2.4. Hétéro coagulation ……4

I.2.5. Coagulation par ajout d'adjuvants……..…4

I.2.6. Mode d'action des coagulants sur la matière organique……4

I .3.1. Floculation……5

I.3.2. Détermination des seuils de floculation…….……7

I.3.3. Mode d'action des floculant sur la Matière Organique (MO)……7

I.3.4. Différents types de floculant ou adjuvants de floculation…….....7

I.3.5. Cinétique de la coagulation-floculation……..8

I.4.1. Les particules colloïdales……8

I.4.2.Les type de colloïdes ……..9

I.4.3. Structure des colloïdes……10

I.4.4.Stabilité des colloïdes……11

I.5.1. Phénomène de la coagulation ……..12

I.5.1.a. Compression du double couche ……..……12

V.5.1.b. Adsorption et neutralisation des charges ……14

I.5.1.c. Emprisonnement des particules dans un précipité ……...…15

I.5.1. d. Adsorption et pontage……...…15

I.6. Potentiel Zeta ……..…15

I. Facteurs influençant la coagulation et floculation…….…16

I.7.1.Influence du PH……....17

I.7.2.Influence des sels dissous……..17

I.7.3.Influence de la température de l'eau……..18

I.7.4. Influence du coagulant……..……18

I.7.5. Influence du mélange……19

I.7.6.Influence De la turbidité……....19

I.8.Le mécanisme de la floculation et coagulation……....20

I.9. Les type de mécanismes de floculation et coagulation……22

I.10. Conclusion…….23

CHAPITRE II : ORIGINES DE LA POLLUTION DE L'EAU

II : 1.Définition de la pollution……24

II.2 .Origines des pollutions……..24

II.2.1Pollution de l'air ……..….26

II.2.2 Pollution de l'eau……27

II.2.2.1L'industrie…….....27

II.2.2.2 L'agriculture……27

II.4.3. L'automobile……..27

II.4.4. les eaux usées.....27

II.4.5. Pollution des sols…….……28

II.5. Types de pollution…….. ……..28

II.5.a. Pollutions chimiques……...……28

II.5.b. Pollutions directes……...28

II.5.c. Pollutions biologiques……28

II.5.d. Pollutions physiques……29

II.6. Les impacts de la pollution…….30

II.6.1. Impacts sur la santé humaine……..……30

II.6.1.a. Morts prématurées……30

II.6.1.b. Troubles de l'activité cérébrales……...31

II.7. Les pesticides…….31

II.7.1. Classification……..31

II.7.1.1. Selon la cible visée…….31

II.7.1.1.1. Les insecticides…….32

II.7.1.1.2. Les fongicides……...…32

II.7.1.1.3. Les herbicides……...……32

II.7.1.2. Selon leurs particularités chimiques……32

II.8. Comportement et transfert des pesticides dans l'environnement……..33

II.8.1. Processus de rétention…….33

II.8.2. La dégradation des pesticides……..34

II.8.2.1. La dégradation abiotique……..34

II.8.2.1.1. La photodécomposition…….34

II.8.2.1.2. L'hydrolyse aqueuse…….34

II.8.2.2. La dégradation biotique……...35

II.8.3.Transfert vers d'autres systèmes……..35

II.8.3.1.Transfert vers l'atmosphère (volatilisation)…….35

II.8.3.2.Transfert vers les milieux aqueux…….36

II.9. Effets toxiques des pesticides…….36

II.9.1. Effets sur la santé humaine…….36

II.9.1.1. Cancérogenèse…….37

II.9.1.2. Effets sur la reproduction…….37

II.9.1.3. Perturbation du système endocrinien……...37

.

II.9.1.4. Effets sur le système immunitaire……37

II.9.1.5. Effets neurologiques…….38

II.9.2. Impact environnemental écotoxicologie…….38

II.9.2.1. Effets nocifs sur la microflore du sol……..38

II.9.2.2. Effets nocifs sur les mammifères…….38

II.9.2.3. Effets nocifs sur la faune aquatique…….39

CHPITRE III : L'ELECTROCOAGULATION

III.1. Introduction ……..40

III.2.Principe de l'électrocoagulation……....40

III. 3. Avantage et Inconvénient de la production D' EC……42

III.4. Le Procède D'électrocoagulation ……43

III.4.1.Origine et évolution du procédé d'électrocoagulation (EC)…….43

III.5. Principales lois D'électrolyse ……..45

III.5.1.Loi de Faraday……....45

III.5.2. Rendement faradique et rendement énergétique……...46

III.6. Les espèces en solution ……46

III.6.1. Les formes de l'aluminium dans l'eau…….....46

III.6.2. Les cations Al^{3+} et les hydroxydes d'aluminium……...…47

III.7. Le phénomène d'adsorption 48

III.7.1. Introduction …….....48

III.7.2. Définition……...48

III.7.3. Types d'adsorption…….....48

III.7.3.1. Adsorption physique (ou physisorption) ……49

III.7.3.2. Adsorption chimique (Chimie-sorption) ……49

III.7.3.3. Persorption……..50

III.7.4 Caractérisation des types d'adsorption……...50

III.7.4.1 La chaleur d'adsorption ……..50

III.7.4.2. La vitesse du processus……...51

III.7.4.3. Effet de la température sur la quantité adsorbée……51

III.7.4.4. La réversibilité……52

III.7.4.5 La spécificité…….……52

III.7.5. Caractère des types d'adsorptions…….53

III.7. 6. Facteur influençant le phénomène d'adsorption…….……54

II.7.6.1 La Température…….54

III.7.6.2 La nature de l'adsorbant…….…….54

III.7.6.3 Les facteurs physiques…….54

III.7.6.4 La Concentration du soluté…….54

III.7.6.5La Nature du solvant……55

III.7.6.6 La Nature de l'adsorbant……55

III.7.6.7 Les Adsorbents……55

III.7.7. Phénomène d'adsorption à l'interface solide-liquide……..……56

III.7.8. Cinétique de l'adsorption……...56

III.7. 8.1. Equilibre d'adsorption…….……57

III.7. 9. Les équations des isothermes d'adsorptions.....59

III.7. 9.1. Equation d'isotherme de LANGMUIR 1916……59

III.7. 9.2. Equation d'isotherme de FREUNDLICH……60

III.7. 9.3. Equation d'isotherme de Brunauer Emmet Teller (B.E.T)……..…..….61

CHAPITER IV : PROTOCOLE EXPRIMENTAL ET METHODE D'ANALYSE (RESULTATS ET DISCUSSIONS)

VI.1. Introduction……..…62

IV.1.2. Objectif ……..…62

IV.1.3. Matériels et produits ……..…62

IV.1.3.1. Matériels ……....29

IV.1.3.2. Produits utilisés ……..62

IV.1.4. Dispositif expérimental .....…...63

IV.1 .5. Mode opératoire……64

IV.1.6. Méthode d'analyse ……65

IV.1.6.1.pH mètre ……65

IV.1.6.2.Principe de la spectroscopie UV- visible ……65

IV.1.6.3. Mesures absorbance……65

IV.1.6.4.Etablissement de la courbe d'étalonnage, ABS=f(c) ……66

VI.1.7.Effets des paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé d'EC …….……67

VI.1.7.1. Effet de PH……..…67

VI.1.7.2. Effet de l intensité de courant(i).....70

VI.1.7.3. Effet le Concentration(C) ……..73

IV.2.1. Elimination de l'effluent par adsorption……..……75

IV.2.2.Matériels et méthodes ……..…….75

IV.2.3. Matériels ……..…….75

IV.2.4. Produits…….76

IV.2.5.Préparation des solutions……76

IV.2.6. Procédure expérimental…….……76

IV.2.7. Etude de la cinétique d'adsorption……...76

IV.2.8. Isothermes d'adsorption…….79

IV.2.9. Isotherme d'équilibre……..80

IV.3. Conclusion……81

V. Conclusion Générale

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I: COAGULATION-FLOCULATION

Figure I.1.: a) Action des polymères vis-à-vis des particules…….6

Figure I.1. : b) Action des polymères vis-à-vis des particules……...6

Figure I.2 Représentation du colloïde hydrophile…….…….…….....9

FigureI.3 Distribution ionique autour d'un colloïde…….11

Figure I.4 Variation du potentiel de répulsion en fonction de la distance qui sépare deux particules……13

Figure I.5 Variation du potentiel de répulsion en fonction de la distance qui sépare deux particules, après compression du double couche……...14

Figure I.6. (A) polymères formant des ponts entre les particules. (B) particule stable par adsorption de polymères……20

Figur.I.7. Floculaion par neutralisation de la charge et formation de ponts…….....21

CHAPITRE III.L'ELECTROCOAGULATION

Figure III.1: Schéma de la cellule électrolytique à deux électrodes……....41

Figure III.2. Formes d'aluminium pouvant exister lors de la dissolution d'une anode d'aluminium (Khemis, 2005)……47

Figure III.3 : Schéma de l'adsorption physique……..49
Figure III.4 : Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles……58

CHAPITRE IV : PROTOCOLE EXPRIMENTALE ET METHOD ANALYTIQUE (RESULTATS ET DISCUSSION)

Figure IV.1. Courbe d'étalonnage obtenu par spectrophotométrie UV-visible, pour la bouillie bordelaise…….67

Figure VI .2. Effet du PH initial sur la concentration de la solution traitée bouillée bordelaise par EC, C_0=0.75g/ml, I=0.3A, C_{NaCl}= 1.2 g/ml……69

Figure. IV.3.Effet du PH initial sur le rendement d'élimination de la solution traitée bouillie. Bordelaise par EC, C_0=0.75g/ml, C_{NaCl}= 1.2 g/ml…….70

Figure (IV .4) Effet de l'intensité de courant initial sur la concentration de la solution traitée bouillée bordelaise par EC, C_0=0.75g/ml, PH=9, C_{NaCl}= 1.2 g/ml……..72

Figure. IV.5 Effet du l'intensité de courant initial sur le rendement C_0=0.75g/ml, pH=9, $C_{(NaCl)}$= 1.2 g/ml…….73

Figure(IV.6.) Effet de la concentration initiale en fonction du temps D'EC (i=0.3A, pH=9, C_{NaCl}= 1.2 g/ml)……..74

Figure. IV.7 Effet de la concentration initiale le rendement d'élimination (I=0 .3A, pH=9, C_{NaCl}= 1.2 mg/l)……..75

Figure (IV.8) :Cinétique d'adsorption du bouillée bordelaise Sur le charbon actif…….79

Figure (IV.9.) : Cinétique d'adsorption de la bouillie bordelaise Sur le charbon actif...80

Figure (IV.10) :Isotherme d'équilibre de l'adsorption du fongicide par le charbon actif……81

LISTE DE PHOTO

Photo IV.1: Dispositif expérimental d'électrocoagulation en mode mono-polaire……64

Photo IV.2. : Représentation du spectrophotomètre utilisé ……..66

Photo IV.3.: Préparations des solutions……..76

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE IV : PROTOCOLE EXPRIMENTAL ET METHODE ANALYTIQUE

Tableau III.1 : Différences entre la chimie sorption et la physisorption……..53

CHAPITER IV : PROTOCOLE EXPRIMENTAL ET METHODE D'ANALYSE (RESULTATS ET DISCUSSIONS)

Tableau IV.1. Propriétés physico-chimique de bouillée bordelaise……63

Tableau IV.2 : Variation de l'absorbance en fonction initiale du produit à λ_{max}=600 nm……..……66

Le tableauIV. 3 :représente les résultats de mesure d'ABS pour des concentrations prédéfinies…….68

Le tableauIV.4: représente les résultats de mesure de ABS pour des concentrations prédéfinies……..……...71

Le tableau IV.5: représente les résultats de mesure d'ABS pour des concentrations prédéfinies.....74

Le tableau IV.6: représente les résultats de mesure de la densité optique pour des concentrations prédéfinies……78

Tableau IV.7 : Evolution de la concentration en adsorbat en fonction du temps……79

Introduction générale

Les effluents urbains ou industriels sont chargés de matières polluantes de différents types : organique, minérale, physique etc., …Ceci confère à ces effluents un caractère agressif et nuisible pour le milieu récepteur. Pour s'affranchir de la pollution responsable de nombreux dégâts infligés à l'écosystème et à la ressource en eau dont les utilisations sont multiples (alimentation en eau potable, pisciculture, besoins des industries en eau, agriculture, etc.), de nombreux procédés sont mis en œuvre.

Parmi celles-ci, les techniques d'épuration électrochimiques, telles que l'électrocoagulation et l'électro flottation prennent de plus en plus d'importance. Ces techniques prometteuses ont été étudiées pour le traitement de divers rejets industriels, tels que par exemples les effluents des industries de textile et des industries agroalimentaires . Ces procédés peuvent être utilisés pour éliminer les matières en suspension, la DCO, la couleur des effluents, les émulsions huileuses, les germes pathogènes, etc.

L'électrocoagulation est une technique dérivée de la coagulation classique. Elle permet d'éliminer les particules colloïdales et la pollution dissoute grâce à la production in situ de flocs d'hydroxydes obtenus par dissolution anodique d'électrodes solubles (Fe, Al) Les flocs d'hydroxydes générés par voie électrochimique sont plus compacts que ceux obtenus par la méthode chimique. En outre, l'électrocoagulation requiert moins de réactifs et permet de réduire le volume de boues générées comparativement à la coagulation chimique qui nécessite des concentrations élevées de réactifs, entraînant ainsi une augmentation du volume de boues.

L'utilisation d'électrodes solubles d'aluminium permet de produire à l'anode des ions Al^{3+} qui réagiront par la suite en solution avec les ions OH^- pour former des hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$. Le passage de l'ion aluminium en solution dans le solide recouvre, en effet, des phénomènes complexes qui sont de véritables réactions de polymérisation ou polycondensation inorganiques En effet, l'aptitude de l'ion aluminium à se condenser et à précipiter dépend des conditions physico-chimiques du milieu. Ainsi, aux pH acides pH < 4 l'hydroxyde d'aluminium se dissout et donne lieu aux ions hydrolysés d'aluminium : Al^{3+}, $Al(OH)_2^{2+}$ …… A pH > 4, l'aluminium peut exister sous la forme solide $Al(OH)_3$, ou sous la forme de poly-cations $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$, puis sous forme de complexes anioniques $Al(OH)_4^-$Ainsi, les polluants en solution peuvent être éliminés par de simples réactions d'additions. Le pH est le paramètre essentiel qui s'est dégagé de cette étude, comme cela était cité auparavant par plusieurs auteurs. Une structure adsorbant qui semble se former aux pH basiques pourrait s'avérer à l'origine de la diminution de la DCO pour des solutions synthétiques.

Notre travail a ensuite porté sur l'efficacité d'adsorption de la structure synthétisée grâce aux tracés des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich. Nous avons par la suite testé la structure absorbante formée sur plusieurs rejets de traitement de surface, d'industrie textile et de tannerie.

I.1.Introduction :

Les différentes suspensions peuvent être classifiées selon la taille des particules qui les composent. Lorsqu'elles sont formées de particules de moins de 1 μm, ce sont des colloïdes ; formées de particules inférieures à 0.2µm, ce sont des « super colloïdes » ; un mélange composé de particules de taille supérieure à 1 µm est simplement appelé, suspension. Les suspensions colloïdales sont généralement très stables. Les particules qui les composent montrent une telle stabilité dans le liquide qu'elles manifestent peu ou pas de vitesse de sédimentation malgré la différence de densité entre les phases. La séparation de telles suspensions est donc très difficile. Afin de résoudre ce problème, il faut utiliser des techniques qui modifient le comportement du système pour permettre l'agglomération des petites particules. Les propriétés des suspensions colloïdales peuvent être altérées par l'addition d'électrolytes ou d'agents à surface active (surfactants ou tensioactifs), qui agissent sur l'interface solide-liquide, ou simplement par la modification des conditions physiques pouvant mener à une cristallisation et ainsi, à une augmentation de la taille des particules. Les deux principaux moyens pour modifier les propriétés physico-chimiques d'une solution colloïdale sont la coagulation et la floculation.

I.2 Définitions de la coagulation et de la floculation

I.2.1. Coagulation :

La coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales. Elle se produit lorsque les forces attractives entre les particules sont supérieures aux forces répulsives et entrainent ainsi la neutralisation de la charge de celles-ci. Elle permet en conséquence la diminution de la barrière énergétique E, favorisant la floculation (agrégation des particules en flocs). Celle-ci peut être obtenue de différentes manières. On distingue :

- La coagulation électrostatique par addition d'électrolytes quelconques qui diminuent les forces électrostatiques et compriment le nuage ionique autour de la particule (Double couche électrique).
- La coagulation par adsorption d'ions de signes contraires qui diminuent le potentiel Zêta à la limite de la couche de Stern.
- La coagulation par entraînement survenant dans les solutions diluées ou "sweep coagulation"qui consiste en la précipitation rapide des particules.

- La coagulation ou adsorption de macromolécules ou de poly électrolytes susceptibles de former des ponts interarticulaires.

I.2.2 Coagulation par compression de la double couche :

L'épaisseur du nuage ionique entourant les particules est donnée par la formule de Debye-Huckel par la relation suivante :

$$\boldsymbol{\delta = 0.31 / \sqrt{\sum CZ^2}} \qquad \text{(I.1)}$$

C : concentration molaire de chaque espèce

Z : valence de l'ion

On remarque que plus Z augmente, plus δ diminue et qu'ainsi un ion trivalent ou divalent aura plus d'effet qu'un ion monovalent. Ceci explique l'impact des ions Al^{3+} et Fe^{3+} sur la coagulation. Ceci a été mis en évidence par la règle de Schulze et Hardy. Cette règle n'est que qualitative car d'autres facteurs jouent également leur rôle comme le pH, la température, le comportement particulier du cation (hydratation, polymérisation, hydrolyse) et la nature de l'anion correspondant. Comme nous l'avons cité auparavant l'augmentation de 12 la concentration des ions de charges opposées à celle de la particule colloïdale augmente la force ionique du milieu et diminue le domaine de répulsion interarticulaire et par conséquent le volume de la couche diffuse nécessaire à l'électro neutralité diminue [1].

I.2.3. Coagulation par adsorption d'ions :

Une série de phénomènes intéressants peut résulter de l'ajout d'un polymère à une dispersion colloïdale. La dispersion peut être stabilisé où déstabiliser si le polymère s'adsorbe sur les particules. Si pendant l'approche des particules les unes des autres, l'interaction entre les polymères adsorbés conduit à une répulsion stérique ou électrostatique suivant le mécanisme dominant. Ces polymères peuvent partiellement recouvrir les particules et former un pont entre deux particules simultanément et entrainer la floculation. [2].

I.2.3.a. Principe :

Certains ions de charge opposée à celle de la particule peuvent ainsi réagir à surface, se complexer avec des atomes de sa structure et réduire la charge superficielle nette à zéro, et même en inverser le signe. Les ions métalliques hydrolysables d'aluminium et du fer opèrent de cette manière en formant un précipité floconneux pouvant s'adsorber à la surface des particules colloïdales en diminuant leur potentiel de surface, ceci se produit par :

- phénomène de pontage ou liaisons inter particulaires par des espèces polymériques du coagulant ;
- Inclusion (survenant dans les suspensions diluées) du colloïde dans un précipité d'hydroxydes métalliques ou "sweep floc" qui provoque l'ennoiement de celui-ci et la précipitation rapide des particules.

La concentration minimale nécessaire pour avoir une vitesse d'agrégation mesurable est beaucoup plus faible, pour les ions chargés (adsorption) que pour les ions indifférents (action purement électrostatique) et dépend de la surface disponible de la particule. La coagulation peut survenir par adsorption d'ions de coagulant ou de produits de leur réaction par l'eau. La partie non adsorbée peut contribuer à la floculation par coagulation électrostatique. L'addition de la dose de coagulant obéit à une relation stœchiométrique. Tout excès de réactif mène à une ré-stabilisation de la suspension. La nature même de l'adsorption fait que la dose optimale ne coïncide pas nécessairement avec le potentiel Zêta nul. L'adsorption étant d'autre part proportionnelle à 1/T, elle se déroule théoriquement mieux à froid qu'à chaud [2]. L'adsorption étant un phénomène exothermique, les résultats sont meilleurs à froid. La vitesse d'adsorption est une fonction de type d'Arrhenius. On cite cependant une application intéressante de l'action de la température dans l'épuration des eaux de teinturerie, pour obtenir une adsorption sélective des colorants en présence des détergents. Les particules colloïdales peuvent être déstabilisées par emprisonnement dans un floc. Lorsque le pH de l'eau se trouve dans une plage neutre ou acide, les molécules d'hydroxyde l'Aluminium constituant le floc sont habituellement de charges positives. Les anions présents dans les particules colloïdales peuvent accélérer la formation de précipités en jouant le rôle de noyaux.

I.2.3.b. Différents coagulants utilisés dans la coagulation par adsorption :

Les deux coagulants les plus utilisés, sont en général, le Fe^{3+} et l'Al^{3+}, qui tous deux s'hydrolysent et se polymérisent sous différentes formes suivant le pH.

I.2.4. Hétéro coagulation :

L'hétéro coagulation est aussi une forme de coagulation par adsorption dans laquelle deux particules différentes avec des charges différentes ont une affinité mutuelle. Par exemple un précipité de $Mg(OH)_2$ de charge positive pourra être attiré par SO_2 de charge négative. Le potentiel Zêta [de ce dernier passe d'une valeur de –70 mV à 40 mV lors du mélange].

I.2.5. Coagulation par ajout d'adjuvants

Dans le cas de suspensions trop diluées, les conditions cinétiques pour la coagulation sont défavorables car le nombre de charges étant trop réduit, le potentiel n'a plus de signification. On renforce alors la suspension à floculer par un colloïde négatif à grande surface appelé adjuvant afin de diminuer la dose de coagulant à employer qui augmente lorsque le nombre de particules à floculer diminue. Les deux principaux adjuvants utilisés sont la bentonite et la silice activée. L'addition de ces dernières permet de se retrouver dans le cas de la coagulation par adsorption avec des doses économiques de Fer et d'Aluminium. [3].

I.2.6. Mode d'action des coagulants sur la matière organique

Généralement les coagulants sont plus efficaces pour éliminer les composés hydrophobes (ex : acides humiques, protéines, hydrocarbonés) que les composés hydrophiles (sucre, polysaccharides, acides aminés) ; Ils éliminent aussi plus facilement les composés organiques de haut poids moléculaires plutôt que ceux à bas poids moléculaires (Edzwald [4]). En ce qui concerne la fraction dissoute et colloïdale Zuckerman et Molof [5].

Ont suivi là l'évolution de la DCO de la fraction organique inférieure à 0,45 m, soit celle de la fraction colloïdale soluble et ceci par traitements physico-chimiques à la chaux d'eaux usées urbaines. Ils ont montré que les molécules à haut poids moléculaires, sont soit éliminées, soit hydrolysées en plus petites molécules organiques. Ceci confirme les hypothèses selon lesquelles l'addition de coagulants pourrait permettre de casser ou d'hydrolyser les molécules organiques de haut poids moléculaires. Elles sont, soit éliminées par adsorption sur les flocs, soit hydrolysées en plus petit poids moléculaire. Les ions organiques monovalents comme certains colorants et les alcaloïdes, subissent en particulier une adsorption importante qui leur confère une action floculant.

Mais ces cas d'exception se manifestent surtout lorsqu'interviennent des facteurs susceptibles d'influencer les compositions chimiques des colloïdes. Ainsi, lorsque les ions ajoutés réagissent chimiquement avec les ions de la double couche pour former un composé insoluble, le seuil de floculation s'abaisse fortement.

La présence de non électrolytes, comme les alcools, les éthers, les phénols augmente généralement la sensibilité des sols aux électrolytes, d'autant plus que leurs chaînes hydrocarbonées sont plus longues. Leur adsorption à la surface des colloïdes, donnerait naissance à une couche de constante

D'étriqué plus faible, il en résulte une répulsion entre les ions de l'électrolyte adsorbés suivie d'une désorption, d'un abaissement de la charge électrique et d'une perte de stabilité du sol. Finalement, on peut dire que la floculation d'un sol résulte d'une interaction entre les doubles couches électriques de 2 agrégats moléculaires au moment où les sphères ioniques s'interpénètrent, il y a, alors, compensation des charges électriques modifiant l'état des doubles couches et entraînant l'instabilité du système.

I.3.1 Floculation

Un autre exemple de la coagulation par adsorption est la floculation ou l'adsorption par addition d'un poly électrolyte ou d'une macromolécule. Les poly électrolytes sont caractérisés par un poids moléculaire (PM) et une densité de charge (DC). On distingue les poly anions, les poly cations et les non ioniques. Un poly cation se fixe facilement sur les particules naturelles qui sont en général chargées négativement. La fixation des poly anions sur ces particules nécessite l'apport d'un cation métallique. Eisen auer et al [6] suggèrent un mécanisme illustré par Les figures I.1a et I.1b

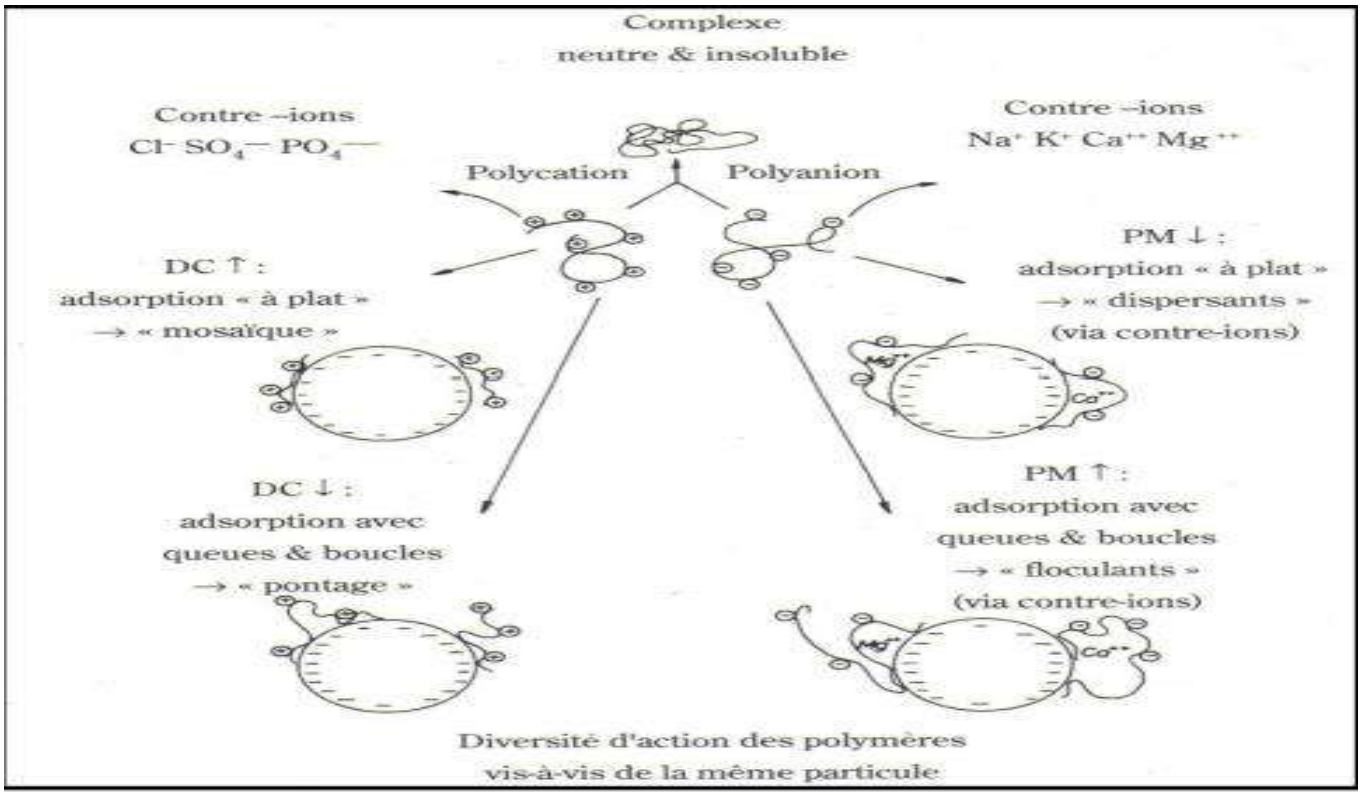


Figure I.1: a) Action des polymères vis-à-vis des particules [15].

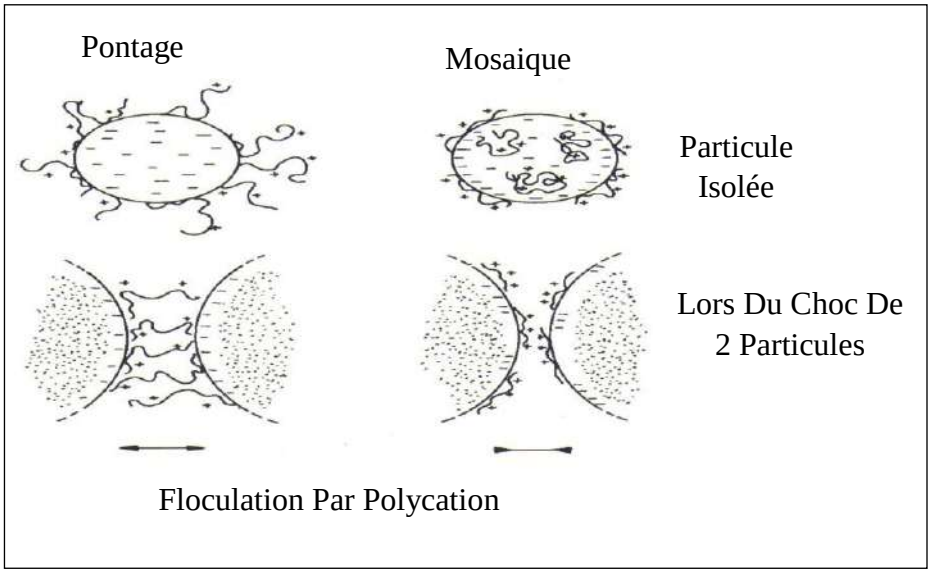


Figure I.1 : b) Action des polymères vis-à-vis des particules [15].

La déstabilisation est obtenue lorsque, près de la moitié de la surface est occupée par des trains de poly anions plats et solides. Pour cela il faut un PM élevé et une DC faible, et ainsi qu'une affinité d'adsorption pas trop forte avec la particule. Les non ioniques augmentent par le même mécanisme par un phénomène de pontage.

I.3.2. Détermination des seuils de floculation

Le seuil de floculation est la concentration en électrolyte suffisante pour provoquer la floculation d'un sol déterminé. Elle permet de différencier l'action floculant de divers électrolytes. La floculation des colloïdes positifs dépend principalement des anions et celles des colloïdes négatifs des cations, quant au pouvoir de précipitation des ions il est surtout fonction de leur valence. Petia Mijalylova [8] et al ont traité les eaux de la ville de Mexico en utilisant du chlorure ferrique $FeCl_3$ en présence de polymères. Un abattement de 68% de la DCO peut être obtenu. Les floculant les plus efficaces sont les copolymères acrylamides cationiques, mais de bons résultats sont aussi obtenus avec les floculant anioniques.

Les doses de polymères anioniques utilisés sont de 0,2 à 1,5 mg/l et 20 à 30 mg/l de $FeCl_3$. Ils permettent d'obtenir des abattements de 48 à 55% de DCO et jusqu'à 77% de la turbidité et de la couleur.

I.3.3. Mode d'action des floculant sur la Matière Organique (MO) :

Moulin [8] a montré que les floculant touchent les gros colloïdes, les Matières En Suspensions (MES) et seulement une partie de la fraction colloïdale fine. Les grosses molécules organiques ne sont pas ou peu floculées sauf dans le cas où l'ozone est additionné au WAC, permettant ainsi de toucher les grosses et les petites molécules organiques.

I.3.4. Différents types de floculant ou adjuvants de floculation

Les floculant utilisés sont, comme nous l'avons vu précédemment, les sels d'Al^{3+} et de Fe^{3+}, mais aussi les chlorures ferriques $FeCl_3$ et $FeClSO_4$, qui floculent à un pH compris entre 4 et 11. A.G. El Samrani et al [6] utilisent $FeCl_3$ lors de leur étude par coagulation floculation de l'épuration d'eaux usées ; des sulfates et des phosphates sont utilisées comme coagulants.

Ils remarquent que les phosphates sont fortement complexés au fer(III) contrairement aux sulfates. H.A Arafat [9] utilise, pour l'épuration des eaux de lavages des textiles, le chlorure ferrique, le sulfate ferreux additionnée de chaux, le sulfate d'Aluminium et le sulfate d'Aluminium additionné de chaux. Il constate que les sulfates d'Aluminium sont plus efficaces que les $Fe\ Cl_3$. Les doses de floculant utilisées varient de 20 à 200 mg/l d'après la valence de l'ion obéissant à la règle de Schulze-Hardy. L'alumine $Al_2(SO_4)_3\ 18\ H_2O$ (PM =666 g) reste le floculant le plus utilisé.

I.3.5. Cinétique de la coagulation-floculation

Les premiers travaux sur la théorie cinétique de la floculation ont débuté dès 1917, depuis lors peu d'amélioration lui ont été apportés Ernst M.H. [10]. On distingue trois types de floculation selon le mouvement qui anime les particules dans la suspension :

- La floculation rapide ou péri cinétique : lorsque les particules sont animées seulement par leur mouvement brownien.
- La floculation lente ou ortho cinétique se produisant lorsque l'agitation de la suspension entraine un gradient de vitesse entre les particules.
- La floculation par entrainement, qui a lieu dans une solution qui décante quand les grosses particules tombent plus vite et entraine les plus petites.

I.4.1. Les particules colloïdales

Les particules colloïdales sont caractérisées par deux points essentiels :

Une part, elles ont un diamètre très faible (de 1 µm à 1 nm) - d'autre part, elles ont la particularité d'être chargées électro-négativement, engendrant des forces de répulsions inter-colloïdales. Ces deux points confèrent aux colloïdes une vitesse de sédimentation extrêmement faible (que l'on peut même considérer comme nulle dans le cadre du traitement de l'eau).

La coagulation floculation est un procédé permettant, en deux temps, de s'affranchir de cette absence de sédimentation. Cette technique permet de s'attaquer aux deux caractéristiques - mentionnées précédemment – rendant impossible une élimination naturelle des particules colloïdales.

Les particules en suspension dans une eau de surface proviennent de l'érosion du sol, de la dissolution de substances minérales et de la décomposition de matière organique. A cet apport naturel, s'ajoutent les eaux d'égouts domestiques, industriels ou agricoles. En général, la turbidité est causée par des particules de matière inorganique, alors que la couleur est imputable aux particules de matière organique et aux hydroxydes de métaux

I.4.2. Les types de colloïdes :

Les macromolécules organiques (protéine, sucres) constituent les particules hydrophiles. Elles présentent des groupements électronégatifs de type R-NH_2, R-OH, R-COOH. Ces radicaux créent des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Ces liaisons sont essentiellement de nature électrostatique entre les atomes d'hydrogène de charge positive partielle des molécules d'eau et les éléments électronégatifs (N, O) portant une charge négative due au doublet d'électrons libres. L'énergie unitaire mise en jeu est de l'ordre de quelque kcal. Moles-1, soit 10 fois l'énergie des forces d'attraction de VAN DER WAALS. (Figure I.2)

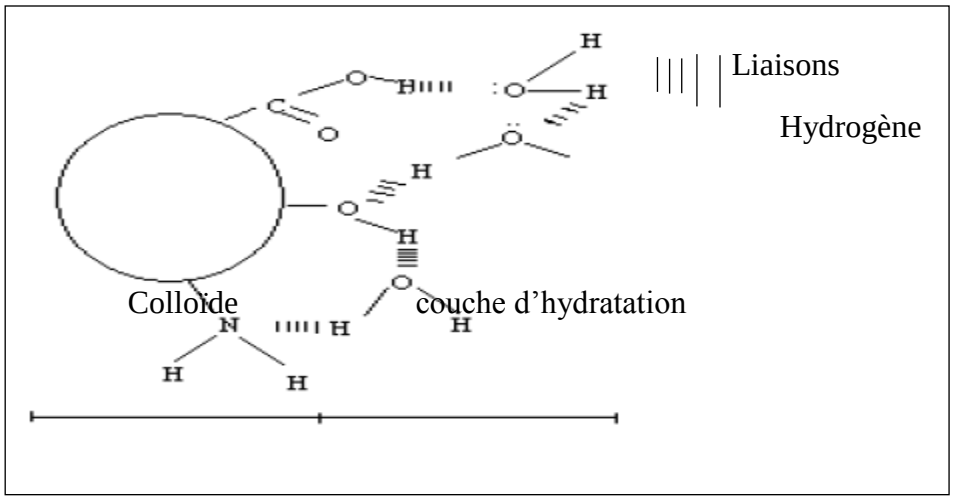


Figure I.2 Représentation du colloïde hydrophile [11].

L'épaisseur de la couche d'hydratation dépend de la température. En effet, le pourcentage de molécules d'eau liée et libre en découle directement. Les molécules d'eau libre sont disponibles pour crée des liaisons ; Les autres sous forment des amas de molécules d'eau plus ou moins importants. Voilà pourquoi il est plus facile de dissoudre un composé dans de l'eau chaude.

Cette couche d'hydratation s'oppose au rapprochement des particules colloïdales et constitue un facteur de stabilisation. Il est à noter que les colloïdes de nature hydrophile sont responsables de la coloration des eaux.

Les colloïdes hydrophobes sont en générale de nature minérale. Ils n'ont aucune affinité pour les molécules d'eau. La formation d'une couche d'hydratation est impossible. Leur surface présente des charges négatives qui engendrent une répulsion mutuelle empêchant toute agglomération.

Ce type de particules est en partie responsable de la turbidité. Peu de colloïdes sont exclusivement hydrophiles ou hydrophobes. Il s'agit en fait d'un degré d'hydratation plus ou moins important autorisé par la présence de groupement fonctionnel de type hydrophile.

I.4.3. Structure des colloïdes

Dans une eau de surface, les colloïdes portent des charges négatives situées à leur surface. Ces charges négatives attirent les ions positifs en solution dans l'eau. Ceux-ci sont étroitement collés au colloïde et forment la couche liée ou de STERN, qui attire à son tour des anions accompagnés d'une faible quantité des cations : c'est la couche diffuse ou de GOUY. Il y a donc formation d'une double couche ionique (figure I.3), l'un accompagnant la particule lors de ces déplacements, l'autre se déplaçant indépendamment ou avec un certain retard.

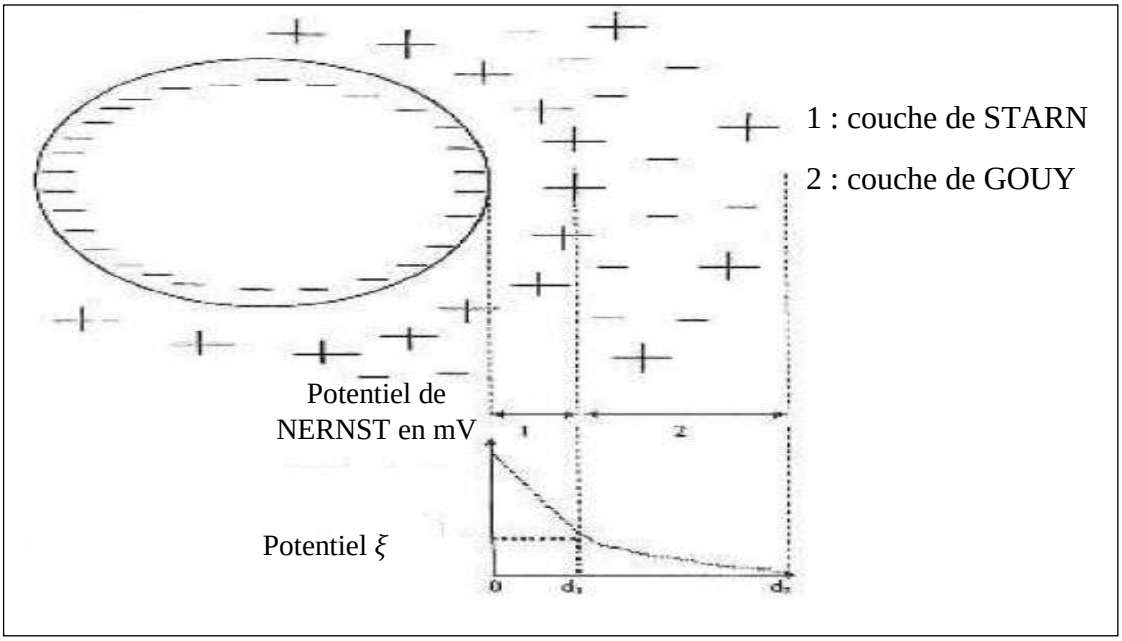


Figure I.3 Distribution ionique autour d'un colloïde [11].

Il existe entre ces deux couches un potentiel électrostatique ou de NERNST, qui varie en fonction de la distance par rapport à la surface du colloïde. Dans la couche liée, le potentiel de NERNST décroît linéairement car les cations constitutifs sont empilés uniformément. En revanche, dans la couche de GOUY, le potentiel électrostatique varie de manière non linéaire, étant donné que la répartition ionique résulte d'un mélange aléatoire de cations et d'anions. La valeur du potentiel à la surface de la couche de NERNST est appelée potentiel zêta. Les colloïdes étant chargés négativement, ce potentiel est négatif. Dans les eaux naturelles, sa valeur varie de -30 à -35 mV.

Les particules de potentiel zêta négatif se repoussent très fortement. C'est pourquoi, les colloïdes sont très stables et inhibent toute agglomération.

I.4.4. Stabilité des colloïdes

Plusieurs auteurs ont étudié les différents facteurs régissant la stabilité des colloïdes, particulièrement Derain et Landau en URSS [12], Verley et Overbeck en Hollande [13]. Ils ont mis au point une théorie, appelée théorie DVLO reliant la charge de surface et la stabilité des suspensions colloïdales et faisant intervenir deux forces :

- Les forces d'attraction de London- Van Der Waals : appelé énergie Ea, faisant intervenir la structure, la forme des colloïdes et la matière du milieu. Ea est fonction de la distance inter particulaire lorsque les particules sont mises en contact par leur déplacement aléatoire au sein de la solution (mouvement brownien).
- Les forces de répulsion électrostatiques de Coulomb Er liées aux charges superficielles des colloïdes. L'énergie potentielle totale du système colloïdale E est l'énergie résultant de l'action de ces deux forces Ea et Er diminue exponentiellement avec la distance interarticulaire. Elle dépend de l'épaisseur et de la densité de la double couche électrique (DCE), qui est fonction de la nature des espèces ioniques à l'interface de la particule colloïdale, et de la force ionique du milieu environnant. Ea est inversement proportionnel au carré de la distance interarticulaire.

I.5.1. Phénomène de la coagulation

La charge électrique et la couche d'eau qui entourent les particules hydrophiles tendent à éloigner les particules les uns des autres et, par conséquence, à les stabiliser dans la solution .Le but principale de coagulation est de déstabiliser ces particules pour favoriser leur agglomération.

On peut obtenir cette déstabilisation par.

a) compression de la double couche.

b) adsorption et neutralisation des charges.

c) emprisonnement des particules dans un précipité.

d) adsorption et pontage.

I.5.1.a. Compression de la double couche

Lorsqu'on rapproche deux particules colloïdales semblables, leurs couches diffuses interagissent et génèrent une force de répulsion. La figure illustre la variation du potentiel de répulsion Er, en fonction de la distance qui sépare deux particules. Tout comme le potentiel électrostatique, le potentiel de répulsion chute plus rapidement en fonction de la distance lorsque la force ionique est élevée. Il existe par ailleurs un potentiel d'attraction, ou forcée d'attraction, Eau, entre les particules.

Ces forces, appelées force de Van der Waals, dépend des atomes qui constituent les particules et de la densité de ces dernières. Contrairement aux forces de répulsion, les forces de Van der Waal ne sont pas affectées par les caractéristiques de la solution. L'effet global, entre deux particules, est représenté par la résultante de ces deux forces, E, lorsque la distance qui sépare les particules est supérieure à une certaine distance critique : L (figure I.4), La force de répulsion l'emporte.

Les particules colloïdales en suspension sont continuellement en mouvement ; les particules dont l'énergie cinétique est suffisante pour surmonter le potentiel de répulsion s'agglomèrent, alors que les autres demeurent dispersées. Afin de favoriser l'agglomération des particules, on peut soit augmenter l'énergie cinétique des particules, soit réduire le potentiel de répulsion entre les particules.

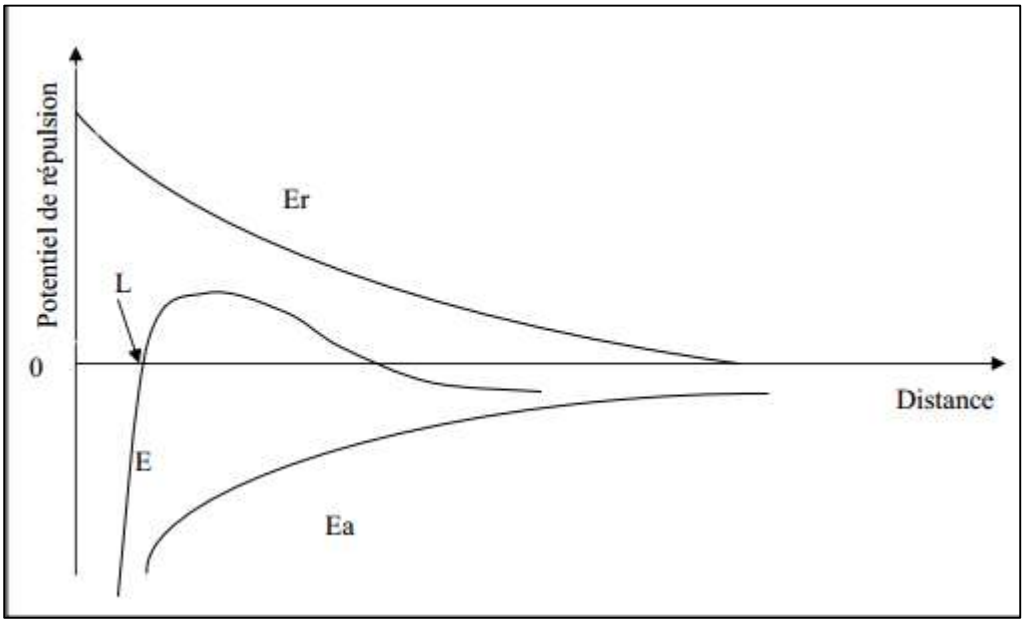


Figure I.4-Variation du potentiel de répulsion en fonction de la distance qui sépare deux particules [14].

Pour réduire le potentiel de répulsion entre les particules, on peut augmenter la force ionique de la solution. On a observé que l'addition d'ion de charge opposée à la charge initiale était d'autant plus efficace que la charge de ces ions était élevée .Ainsi, les concentrations de Na^{+}, Ca^{+2} et Al^{+3} requises pour déstabiliser une suspension de particules colloïdales négatives varient approximativement dans des rapports de 1:10-2 :10-3.Par ailleurs, en augmentant la force ionique d'une eau , on comprime la couche diffuse ver la particule .

Dans la zone située près de la particule, les forces de van der Waal sont alors assez importantes pour neutraliser la force de répulsion (Figure I.5). Tous fois, la théorie de la compression de la double couche n'explique pas à elle seule tous les phénomènes observés lors de la déstabilisation des particules lorsqu'on augmente la quantité de coagulant, phénomène qu'on ne peut pas explique à l'aide de la théorie de la compression de la couche double.

I.5.1.b. Adsorption et neutralisation des charges

On peut tout fois explique la rentabilisation des particules colloïdales en posant l'hypothèse que des charge issues d'un sur plus de coagulant sont adsorbées à la surface des particules. Les particules colloïdales ainsi rentabilisées possèdent alors une charge inversée, ce qui est contraire au but recherché.

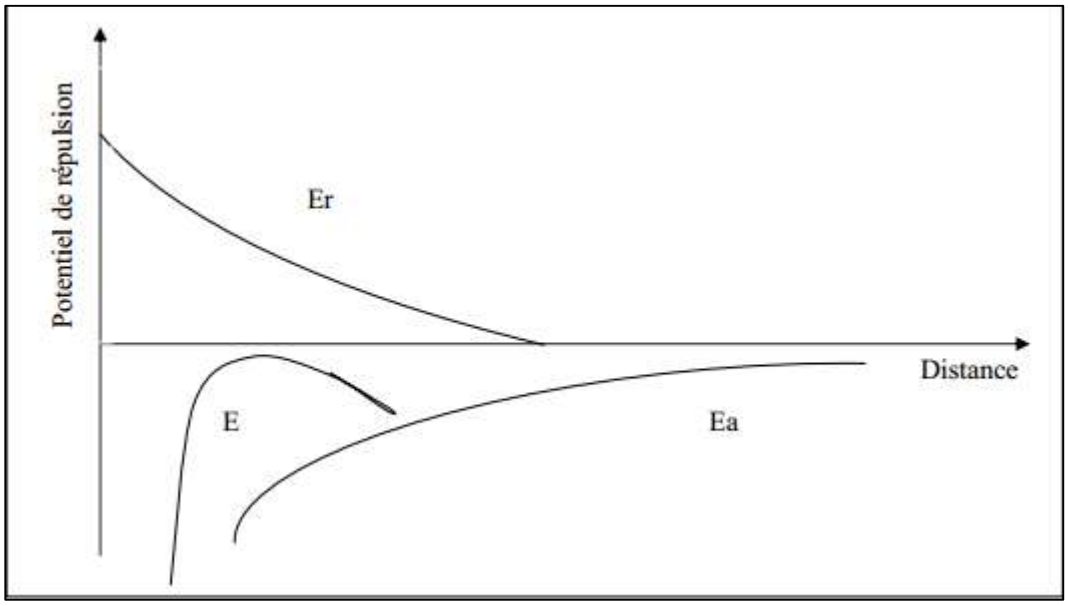


Figure I.5-Variation du potentiel de répulsion en fonction de la distance qui sépare deux particules, après compression du double couche [14].

I.5.1.c. Emprisonnement des particules dans un précipité

Pour déstabilisation les particules colloïdales, on peut en outre les emprisonner dans une particule floc lorsqu'on ajoute en quantité suffisante des coagulants , habituellement des sels de métaux trivalents ,$Al_2(SO_4)_3$ ou $FeCl_3$,on obtient un précipité appelé floc .Lorsque le pH de l'eau est situé dans une plage acide ou neutre , le floc, constitué de molécules de $Al(OH)_3$ ou de $Fe(OH)_3$,possède habituellement une charge positive .La présence de certains anions et de particules colloïdal accélère la formation du précipité . Les particules colloïdales-les jouent le rôle de noyaux lors de la formation du floc ; ce phénomène peut entraîner une relation inverse la turbidité et la quantité de coagulant requise. En d'autres mots, une concentration importante de particules en suspension peut entraîner une diminution de la quantité de coagulant nécessaire.

I.5.1. d. Adsorption et pontage

Dans quelques cas , on a obtenu le traitement le plus économique en utilisant un polymère anionique lorsque les particules étaient chargées négativement .Ce phénomène ,inexplicable à l'aide de la théorie électrique , peut toutefois être explique par le "pontage" .les molécules de polymère ,très longue contiennent des groupes chimique qui peuvent adsorber des particule colloïdale à une de ses extrémité ,alors que d'autre sites sont libre pour adsorber d'autre N particules .On dit alors que les molécules polymères forment des "ponts" entre les particules colloïdal .Il peut y avoir rentabilisation de la suspension, imputable à une concentration excessive de polymères de polymères s'accrochent à une même particules colloïdale .Cet ensemble particule –molécule de polymères ne peut plus par la suite absorber d'autres particules colloïdal , ce qui est encore contraire au but recherché.

I.6. le Potentiel Zeta

Une particule colloïdale possède ainsi deux potentiels :

- un potentiel de surface ou potentiel thermodynamique de Nernst, se situant au plan de cisaillement noté Ψ.Guy montre que celui-ci diminue suivant une loi exponentielle jusqu'à

une certaine valeur prise au sein du liquide.

- Une potentielle électrocinétique situé au niveau de la couche fixe appelé potentiel Zêta ξ. où

$$\xi = \frac{q}{4\pi e\varepsilon} \qquad (I.2)$$

ξ: représente le potentiel Zêta,

e : l'épaisseur effective de la couche à partir du centre de la particule jusqu'au plan de cisaillement.

q : la charge de l'entité mobile.

ε: la permittivité du milieu.

Le potentiel Zêta des particules hydrophobes varie généralement entre 50 et 100mV [15]. Les charges électriques des particules permettent leur déplacement dans un champ électrique par électrophorèse. Elles sont réparties uniformément à la surface de celles-ci. Il n'y a donc pas de variation de potentiel dans la couche qui leur est attachée. Par contre dans la couche diffuse le potentiel diminue progressivement jusqu'à s'annuler, au sein du liquide dispersant. Cette variation du potentiel correspond à la potentielle électrocinétique ξ définit précédemment. Il varie avec l'épaisseur de la double couche, la nature des ions constituant la structure des particules, la concentration et la valence des ions composant le liquide intercellulaire. Il est responsable de l'intensité des forces répulsives inter particulaires et dépend de la potentielle thermodynamique Ψ. Celles-ci diminuent l'épaisseur de la double couche, ainsi que la vitesse de migration électro phorétique et par conséquent la stabilité des agrégats. Le potentiel ξ s'annule pour une certaine concentration appelée PCN (point de charge nulle) pour laquelle la charge de la surface est totalement neutralisée.

I.7 Facteurs influençant la coagulation et floculation.

Afin d'optimaliser la coagulation, il faut tenir compte de plusieurs variables en interrelations, comme le pH, les sels dissous, la température de l'eau, le coagulant utilisé, les conditions de mélange,

la turbidité et la couleur. Ces interrelation complexes interdisent actuellement toute approche théorique permettant de prédire quelle sont les concentrations optimales de coagulants.

I.7.1. Influence du pH.

Le pH est la variable la plus importante à prendre en considération au moment de la coagulation. Pour chaque eau, il existe une plage de pH pour laquelle la coagulation a lieu rapidement, plage qui est fonction du coagulant utilisé, de sa concentration et de la composition de l'eau à traiter. Lorsque la coagulation se produit hors de cette plage optimale, il faut soit augmenter la quantité de coagulant, soit se contenter d'une eau de moins bonne qualité [16]. Pour les sels de fer et d'aluminium, les plages de pH optimales s'étendent respectivement de 4 à 6 et de 5 à 7. Pour certaines eaux, il faut parfois corriger le pH à l'aide de divers produits (acides, chaux ou soude). Pour abaisser le pH, il est plus avantageux, dans certains cas, d'augmenter la quantité de coagulant. Lorsque le pH est optimal, les produits solubles d'aluminium ou de fer sont pratiquement inexistants.

I.7.2 Influence des sels dissous.

Les sels contenus dans une eau exercent les influences suivantes sur la coagulation et la floculation :

a) modification de la plage de pH optimale;

b) modification du temps requis pour la floculation;

c) modification de la quantité de coagulant requis;

d) modification de la quantité résiduelle de coagulant dans l'effluent.

On a constaté que l'addition d'ions sulfate, SO_4^{-2}élargissait la plage de pH optimale vers l'acidité, alors que l'addition d'ortho phosphate, sans l'élargir, la plage de pH optimale vers l'acidité. A partir d'observations expérimentales, on peut par ailleurs affirmer que :

a) La coagulation à l'aide de sels d'aluminium ou de fer est davantage affectée par les anions que par les cations. Ainsi, les ions sodium, calcium et magnésium exercent une influence minime sur la coagulation;

b) Les anions élargissent vers l'acidité la plage de pH optimale. Cette influence est d'autant plus marquée que la valence des anions est élevée.

I.7.3 Influence de la température de l'eau :

On dispose de peu d'informations en ce qui concerne l'influence de la température de l'eau sur la coagulation. Toutefois, l'expérience révèle que durant l'hiver, lorsque la température de l'eau avoisine 0°C, le floc se décante plus difficilement et a tendance à pénétrer plus profondément dans les filtres. Une diminution de la température de l'eau entraîne une augmentation de sa viscosité ; c'est ce qui explique les difficultés de décantation du floc. De plus, pour une même vitesse de filtration, les forces de cisaillement qui s'exercent sur le floc sont plus importantes, ce qui en favorise le bris et l'entraînement dans le filtre. Ont constaté en outre que la plage de pH optimale se rétrécit.

On peut surmonter de diverses manières les difficultés dues à une diminution de la température de l'eau:

a) On effectue la coagulation dans la plage de pH optimale pour cette eau à cette température.

b) On augmente la quantité de coagulant, ce qui a pour effet d'accroître la probabilité de collisions entre les particules et d'élargir la plage de pH optimale.

c) On augmente la turbidité de l'eau (par addition de glaise), afin d'alourdir le floc, ou on ajoute un aide-coagulant (silice activée ou poly électrolyte) pour alourdir et renforcer le floc.

I .7.4 Influence du coagulant

Le choix du coagulant peut influencer les caractéristiques de la coagulation. Ainsi, même l'alun est le coagulant le plus fréquemment utilisé, il peut être avantageux de la remplacer par du sulfate ferrique. Cette dernière procure en effet à plusieurs eaux une plage de pH optimale plus large que celle due à l'alun. De plus, pour un même pH élevé, le sulfate ferrique est moins soluble que l'alun. On ne peut choisir un coagulant et en déterminer la concentration optimale, pour une eau donnée, qu'après avoir effectué des essais en laboratoire .La théorie qui explique les différents mécanismes de déstabilisation des particules colloïdales n'est pas suffisamment développée pour qu'on puisse résoudre un problème aussi complexe .Cette théorie est cependant très utile aux moments de la planification des aussi complexe .Cette théorie est cependant très utile aux moments de la planification des essais de laboratoire et de l'interprétation des résultats obtenus.

I.7.5 Influence du mélange :

Au cours de la coagulation et de la floculation , on procède au mélange des produits chimiques en deux étape .A la première étape , le mélange est énergique et de courte durée (120 s au maximum) : c'est le mélange rapide .Ce mélange a pour but principal de disperser les produits dans la totalité du volume d'eau à traiter .On effectue le mélange rapide en injectant les produits chimique dans une zone de forte turbulence ou en utilisant des équipement de mélange mécanique .Un mélange rapide inadéquat entraîne en général un accroissement de la quantité de produits chimique nécessaires. A la deuxième étape, le mélange est lent et il a pour but de favoriser les contacts entre les particules de floc, de turbidité et de couleur. Cependant, le mélange doit être suffisamment énergique pour engendrer des différences de vitesse de l'eau dans le bassin, mais pas trop. En effet risquent de briser ce dernier, même si la durée du mélange dans un bassin de floculation peut n'être que de 10min (elle varie en général de 30à 60min).

I.7.6 Influence De la turbidité.

La turbidité des eaux de surface en grande partie due à la présence de particules de glaise dont le diamètre varié de 0,2 à 0,5µm. Il s'agit donc la de grosses particules colloïdales qui peuvent se déposer naturellement .la coagulation de ces particules set assez facile à réaliser lorsqu'on maintien le pH dans sa plage optimale. On peut faire par ailleurs les constations générales
suivantes :

a) Il faut ajouter une concentration minimale de coagulant pour obtenir une certaine quantité de floc.

b) Lorsque la turbidité augmente, il faut augmenter la concentration de coagulant. L'augmentation de la quantité de coagulant ne varie toutefois pas de façon linéaire en fonction de l'augmentation de la turbidité.

c) Lorsque la turbidité est très élevée, la quantité de coagulant nécessaire est relativement faible, car la probabilité de collision entre les particules est très élevée .Par contre, lorsque la turbidité est faible, la coagulation est difficile.

d) La matière organique adsorbée sur les particules de glaise n'exerce aucune influence sur la quantité de coagulant nécessaire.

e) Lorsque la turbidité est due à des particules de diamètres varies, il est plus facile d'effectuer la coagulation que lorsqu'elle est imputable à des particules de diamètre sensiblement égaux.

f) La coagulation d'une faible concentration de particules de glaise dépend principalement du coagulant et de la composition chimique de l'eau.

g) Il est toujours plus difficile de coaguler les eaux contaminées par des eaux d'égout domestiques et industrielles, car elles exigent des concentrations en coagulant plus importantes que les eaux non contaminées [14].

I.8 Le mécanisme de la floculation et coagulation

Le mécanisme de la floculation débute par l'adsorption d'une chaîne de polymère de la solution sur une particule ; lorsque d'autres particules sont suffisamment près, la chaîne allongée est adsorbée à leurs surfaces (figure I.6). Les flocs élémentaires grandissent en se pontant avec d'autres particules, jusqu'à ce que la taille optimale des flocs soit atteinte. Le mécanisme de la floculation par pontage se fait donc en deux étapes distinctes : l'agrégation primaire, qui permet la formation de flocs élémentaires de petite taille ; et l'agrégation secondaire, qui se produit grâce à l'étape primaire et qui résulte en la formation des flocons de grande taille [17].

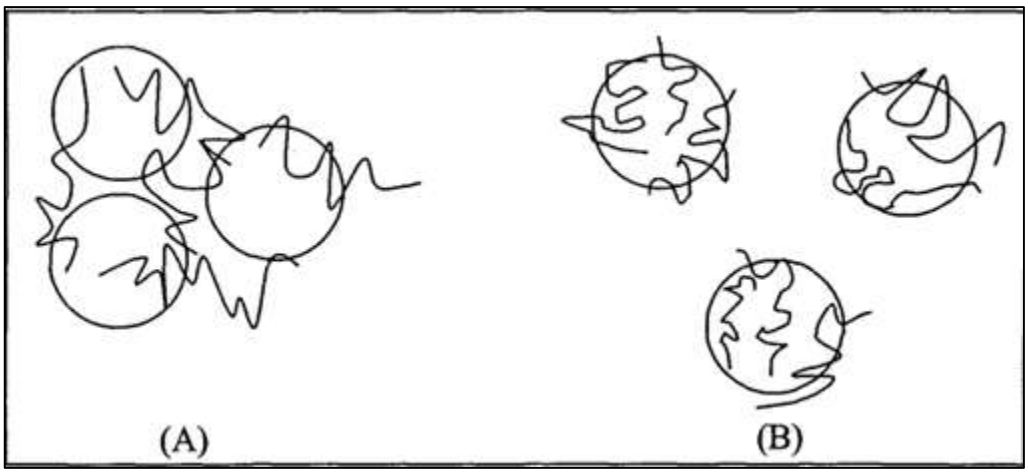


Figure I.6. (A) polymères formant des ponts entre les particules. (B) particule stable par adsorption de polymères. [18]

En plus du poids moléculaire du floculant et de la concentration de particules, un des facteurs déterminants liés à la capacité de formation des ponts est la concentration d'ions dans la solution. Les polymères anioniques de faible poids moléculaire, ne pouvant créer des chaînes assez longues, agissent

seulement comme dispersant. La densité de charge du polymère est aussi un facteur important : plus les charges sur le polymère augmentent, plus la répulsion mutuelle entre les groupes chargés négativement le long de la chaîne augmente. L'augmentation de la répulsion entre les groupes chargés force la molécule à adopter une structure plus étendue, favorisant ainsi la formation de ponts. Toutefois, de fortes charges sur le polymère auront comme effet de repousser les molécules de même charge que celui-ci et empêcheront, par conséquent, l'adsorption du polymère sur les particules. Une augmentation de la concentration d'ions dans le médium (liquide) favorise également l'adsorption mais ces ions isolent les groupes chargés (négativement / 35 positivement) le long de la chaîne, ce qui empêche la formation d'une structure plus allongée. Ce dernier principe se retrouve dans le procédé Bayer. Les résidus de la digestion de la bauxite sont successivement floculés et repeuplés en solution avec une concentration en ions décroissante. Avec la diminution de la concentration ionique, la charge optimale, en termes de taux de sédimentation du polymère anionique, diminue. Les polymères cationiques peuvent également former des ponts entre les particules si leur poids moléculaire est assez élevé. Si le substrat a une charge hautement négative, le polymère cationique tend à s'adsorber horizontalement, comparativement aux polymères anioniques, il y donc moins de boucles qui s'étendent pour la formation de ponts. Dans la majorité des cas, les flocs formés par ce genre de mécanisme sont constitués de particules de compositions chimiques similaires (figure I.7).

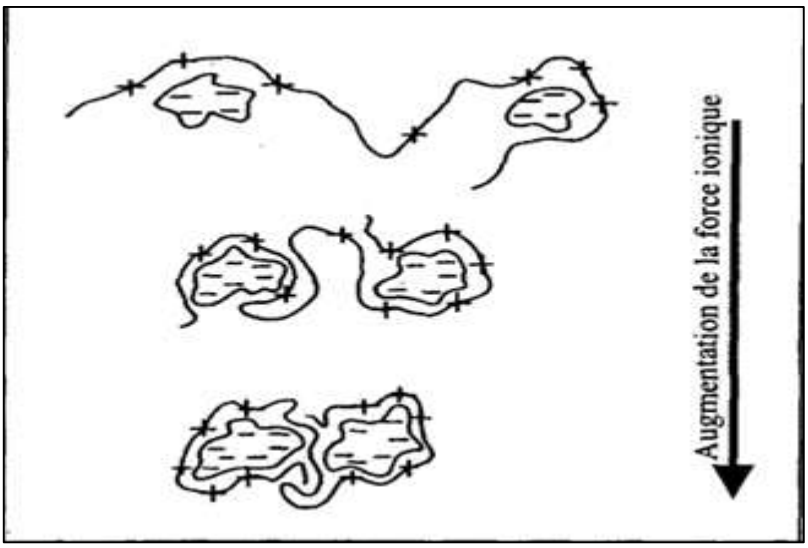


Figure.I.7 Floculation par neutralisation de la charge et formation de ponts. [18]

I.9 Les types de mécanismes de floculation et coagulation

Deux principaux mécanismes induisent l'agrégation des particules en suspension : la floculation péri cinétique et la floculation ortho cinétique La floculation péricinétique dépend de la probabilité de rencontre entre des particules déstabilisées, qui ont commencé à s'agréger grâce au mouvement "Brownien ". Lorsqu'un mouvement est induit dans d'une suspension floculée, il s'agit de floculation ortho cinétique. La dispersion des particules de solide et des molécules de floculant est alors favorisée par l'agitation. Une théorie simple de la cinétique de la floculation peut être dérivée pour un gradient de vélocité constant. Mais en pratique, ces conditions sont difficiles à obtenir. L'équation décrivant le taux de floculation pour une floculation ortho cinétique, lorsqu'il n'y a aucune répulsion de surface entre les particules se lit comme suit

$$\frac{dN\nu}{dt} = \frac{4N\nu Gr^2}{3} \qquad \text{(I. 3)}$$

Où

$N\nu$= nombre de particule agrégées par unité de volume (m^3).

G = gradient de vélocité (s^{-1}).

r = rayon de la particule (m).

Cette équation de Smoluchowski démontre que le taux de floculation est de deuxième ordre par rapport à la concentration et qu'il dépend linéairement du gradient de vélocité, et qu'il est proportionnel au rayon à la puissance trois. Selon cette théorie, le taux de floculation peut être augmenté grâce aux opérations suivantes :

1. Augmentation du rayon de collision des particules ; la floculation augmente d'elle même lorsqu'il y a présence de grosses particules et lorsque de gros flocs sont produits.

2. Augmentation de la concentration des particules présentes ; la floculation diminue d'elle-même lorsque la concentration de particules diminue avec la formation de flocs.

3. Augmentation du gradient de vélocité ; mais comme mentionné à quelques reprises, il y a un gradient limite supporté par les flocs, particulièrement les gros flocs. Le taux de floculation péri cinétique, causé par le mouvement Brownien, se traduit par une équation analogue à celle de la floculation ortho cinétique :

$$\frac{dN\nu}{dt} = -4\pi DrN_{\nu}^{2} \quad \text{(I.4)}$$

Où :

Nν = nombre de particules par unité de volume (m^3).

D = coefficient de diffusion (m^2/s).

r = rayon de la particule (m).

Dans plusieurs cas de fluide en mouvement (turbulent; ortho cinétique) le taux prié cinétique domine pour les particules de moins de 1μm et le taux orthocinétique pour les particules de plus de 1μm.

I.10 Conclusion

La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire de faciliter leur agglomération. En pratique, ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion de produits chimiques. La floculation a pour but de favoriser, à l'aide d'un mélange lent, les contacts entre Les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un floc qu'on pourra facilement éliminer par décantation.

Donc, L'opération de coagulation-floculation a pour but la croissance des particules (qui sont essentiellement colloïdales) par déstabilisation des particules en suspension puis formation de flocs par absorption et agrégation. [19].

II.1. Définition de la pollution:

La pollution est la dégradation d'un écosystème par l'introduction, généralement humaine, de substances ou de radiations altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de cet écosystème [20]. Par extension, le mot désigne aussi parfois les conséquences de phénomènes géologiques comme une éruption volcanique [21].

La pollution d'origine humaine peut avoir un impact très important sur la santé et dans la biosphère comme en témoigne l'exposition aux polluants et le réchauffement climatique qui transforme le climat de la Terre et son écosystème, en entraînant l'apparition de maladies inconnues jusqu'alors dans certaines zones géographiques, des migrations de certaines espèces, voire leur extinction si elles ne peuvent s'adapter à leur nouvel environnement biophysique.

C'est après la Seconde Guerre mondiale qu'une prise de conscience des répercussions des activités humaines sur l'environnement voit le jour, parallèlement à la naissance de l'écologisme et de l'écologie. Les préoccupations environnementales conduisent les gouvernements à prendre des mesures pour limiter l'empreinte écologique des populations humaines et pour contrer des activités humaines contaminants.

Les premières grandes pollutions semblent avoir été induites par la révolution industrielle, permise par les machines à vapeur et le charbon. Cheminées industrielles, par Eugen Bracht (1842–1921), tableau daté de 1905.

Fumées industrielles généralement chargées de résidus de combustion.

Globalement, d'après l'OMS, plus de 7 millions de morts sont attribuables en 2012 aux effets des pollutions de l'air extérieur et domestique, et les régions de l'Asie et du Pacifique sont les plus touchées [22].

II.2. Origines des pollutions :

Les pollutions d'origine humaine, dites aussi anthropiques, ont de nombreuses formes en pouvant être locales, culturelles, ponctuelles, accidentelles, diffuses, chroniques, génétiques, volontaires, involontaires, etc.

Cette pollution est une diffusion directe ou indirecte dans l'environnement de polluants. Ce sont souvent des sous-produits involontaires d'une activité humaine, comme les émissions des pots d'échappement ou des installations de combustion. Les déchets de

produits de consommation courante (emballages, batteries usagées) jetés sans précautions dans l'environnement biophysique et dans l'environnement humain, constituent également une source de pollution très fréquente. Il peut aussi s'agir de phénomènes physiques (comme la chaleur, la lumière, la radioactivité, l'électromagnétisme, etc.).

Le caractère impur ou malsain est généralement relatif car dépendant de la dose, de la durée d'exposition, d'éventuelles synergies, etc. Il est relatif :

- soit à leur nature de « poison » pour l'Homme ou l'environnement (exemple : mercure de la baie de Minamata ; smog londonien généré par la combinaison d'un phénomène climatique naturel et d'émissions causées par le chauffage urbain) ; par extension, le simple caractère désagréable, même sans danger, peut suffire à invoquer le qualificatif de pollution là où le mot "nuisance" est souvent préféré ;
- soit à leur nature tératogène (provoquant des malformations chez les nouveau-nés), même non associée à un caractère toxique;
- soit à leur nature de perturbateur endocrinien ;
- soit, en dépit de leur caractère non directement toxique pour l'homme et les êtres vivants, à leur capacité éventuelle à changer ou perturber le fonctionnement d'un écosystème ou de la biosphère,
- soit en détruisant la vie (exemple : insecticides) ou ses conditions (exemple : chlorofluorocarbones détruisant la couche d'ozone),
- soit au contraire en sur favorisant certaines expressions (exemple : nitrates ou phosphates agricoles, favorisant une flore nitrophile au détriment des autres espèces, voire l'eutrophisation ou la dystrophisation des zones humides, baies marines, évoluant vers des zones mortes dans les cas les plus graves).
- Il peut aussi s'agir d'introduction d'espèces ou de pollution génétique pouvant perturber le fonctionnement des écosystèmes, c'est-à-dire l'introduction d'espèces ou de gènes dans un biotope d'où ils étaient absents (p. ex. rat musqué ou OGM) ou de pollution par des gaz à effet de serre tels que le gaz carbonique ou le méthane, cf. infra.

Des pollutions d'origine environnementale peuvent être dues :

- aux conséquences directes ou indirectes de catastrophes naturelles, tels que le volcanisme

1. à une pollution liée à des phénomènes naturels, tels que les éruptions solaires ;
2. à une pollution d'un captage d'eau potable par un animal qui fera ses besoins à proximité, ou qui serait mort et en décomposition dans l'eau.
3. à la production de toxines lors du phénomène d'efflorescence algale

II.2.1Pollution de l'air :

La pollution de l'air, provoquée par des polluants dits atmosphériques est plus délicate à réglementer efficacement dans un cadre local ou national que beaucoup d'autres formes de pollutions (de même pour les pollutions marines). Des conventions mondiales concernent les polluants destructeurs de la couche d'ozone ou les gaz à effet de serre, tous capables de modifier le fonctionnement planétaire du monde vivant. Elle intègre la pollution biologique induite par des taux anormaux ou anormalement allergènes de microbes, virus, pollens ou de spores fongiques. Les effets allergènes (rhinite, conjonctivite, asthme) de ces particules biologiques sont en augmentation, et ils semblent souvent exacerbés par les polluants urbains, routiers et de l'industrie [23].

Une mauvaise qualité de l'air peut tuer un bon nombre d'organismes et également les humains. Ce type de pollution peut causer descomplications respiratoires, des maladies cardiovasculaires, une inflammation de la trachée, des douleurs abdominales et une congestion. Les personnes âgées sont plus exposées à des maladies liées à la pollution de l'air. Les personnes ayant des problèmes pulmonaires ou cardiovasculaires sont hautement exposées. Les enfants exposés aux pollutions automobiles développeraient plus facilement asthme, infections ORL, allergies respiratoires voire cancers, les enfants dans leur poussette étant particulièrement exposés à ce type de pollution [23].

Des études estiment à 50 000 le nombre de victimes aux États-Unis à cause de la pollution de l'air [24].

En mars 2014, une grande partie de la France est atteinte par des pollutions importantes qui conduisent à déclarer l'alerte maximale dans 30 départements [25]. Paris

est plongé dans un épais brouillard, au point que la Tour Eiffel n'est quasiment plus visible [25].

II.2.2 Pollution de l'eau :

II.2.2.1L'industrie :

Les sous-produits de l'industrie sont une des sources de pollution de l'eau parmi les plus importantes. Il s'agit essentiellement des produits chimiques et d'hydrocarbures (par exemple : dégazage).

II.2.2.2L'agriculture :

L'utilisation excessive des produits chimiques(entre autres avec l'épandage du lisier) finissent soit dans les nappes phréatiques soit dans les cours d'eau par ruissellement.

II.2.2.3 L'automobile :

Les rejets d'hydrocarbures (carburants imbrulés, huile, etc.) finissent dans les cours d'eau s'ils ne sont pas captés et recyclés correctement.

II.2.2.4 les eaux usées :

Si elles ne sont pas traitées correctement, peuvent être une source de pollution de l'eau. Dans la plupart des pays développés comme en France des législations ont été mises en place obligeant à un traitement des eaux usées, afin de réduire ce type de pollution.

La pollution des eaux cause 14 000 décès par jour, pollution principalement la conséquence de mauvais traitements des eaux usées dans les pays en voie de développement. Il est estimé que 700 millions d'indiens n'ont aucun accès à l'hygiène et qu'un millier d'enfants meurt chaque jour de diarrhée infectieuse. Près de 500 millions de Chinois n'ont aucun accès à de l'eau potable [26].

En 2009, l'Association Santé Environnement France et le WWF ont mené une étude sur l'imprégnation aux PCB des riverains du Rhône. Les conclusions du rapport ont mis en évidence un lien entre la consommation de poissons ainsi que le lieu de vie et le niveau d'imprégnation aux PCB [27].

II.2.3 Pollution des sols :

La pollution du sol peut être diffuse ou locale, d'origine industrielle, agricole (utilisation excessive d'engrais, de pesticides, etc. qui s'infiltrent dans les sols). Ces pollutions agricoles peuvent avoir plusieurs impacts sur la santé humaine en contaminant par bioaccumulationou diffusion par ruissellement [28].

II.3. Types de pollution :

Nous avons vu ensemble que les différentes sources de pollution transportaient différentes sortes de pollution que nous allons énumérer ensemble :

II.3.1.Pollutions chimiques:

Ce sont des pollutions dues au déversement de substances chimiques souvent toxiques telles que les hydrocarbures, les détergents, les biocides (pesticides), les métaux lourds.

II.3.2. Pollutions directes :

Elles désignent tous les types de déchets tangibles abandonnés en mer ou sur les plages (voir I.B).

II.3.3. Pollutions biologiques :

Il peut s'agir de pollution par micro-organismes: les germes (bactéries, virus, champignons, etc.) provenant des égouts peuvent proliférer à leur arrivée dans le milieu

marin, même s'il est vrai qu'il s'agit d'un milieu qui ne favorise pas la vie de la plupart des agents pathogènes issus des eaux douces (choc osmotique).

Il peut également s'agir de l'introduction d'une espèce marine (animale ou végétale) dans une zone où elle est normalement absente et dans laquelle elle a un impact non négligeable.

ex. : La Caulerpa taxifolia est une algue verte tropicale présente dans le sud de l'Australie, en Amérique Centrale et sur les côtes Africaines. Elle a été introduite par erreur dans la méditerranée et est devenue une espèce invasive. Elle est connue sous le nom d'« algue tueuse », en raison de sa toxicité pour la faune, de son impact négatif sur la biodiversité et de sa vitesse de développement inquiétante.

En eau douce, l'exemple de la jacinthe d'eau est frappant : introduite par l'homme, elle a depuis colonisé une grande partie des cours d'eau de la zone intertropicale, éliminant la majorité des espèces de plantes aquatiques indigènes et affectant profondément les écosystèmes limnétiques (rivières et lacs).

II.3.4. Pollutions physiques :

On parle de pollution physique lorsque le milieu marin est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Il peut s'agir d'un rejet d'eau douce qui fera baisser la salinité d'un lieu, d'un rejet d'eau réchauffée ou refroidie (par une centrale électrique ou une usine de regazéification de gaz liquide), d'un rejet liquide ou solide de substances modifiant la Turbidité du milieu ou d'une source de radioactivités.

La plupart du temps, un rejet n'est jamais une source unique et les différents types de pollution se mêlent et interagissent les uns avec les autres. Ainsi, un égout rejette des déchets organiques, des détergents dont certains s'accompagnent de métaux lourds (pollution chimique), des micro-organismes (pollution biologique), le tout dans de l'eau douce (pollution physique) [29].

II.4. Les impacts de la pollution:

II.4.1.Impacts sur la santé humaine :

Selon les estimations de l'Organisation mondiale de la santé, 12,6 millions de personnes sont décédées en 2012 du fait d'avoir vécu ou travaillé dans un environnement insalubre, soit près d'un quart des décès dans le monde. Les facteurs de risque environnementaux, tels que la pollution de l'air (8,1 millions de décès), de l'eau et des sols, l'exposition aux substances chimiques, le changement climatique ou le rayonnement ultraviolet, contribuent à la survenue de plus de 100 maladies ou traumatismes. Les accidents vasculaires cérébraux (2,5 millions de décès par an), les cardiopathies (2,3 millions), les cancers (1,7 millions) et les affections respiratoires chroniques (1,4 millions) représentent aujourd'hui près des deux tiers des décès liés à des causes environnementales. On constate une baisse du nombre de décès entraînés par des maladies infectieuses, telles que les maladies diarrhéiques et le paludisme, souvent liées au manque d'eau, au défaut d'assainissement et à la mauvaise gestion des déchets. Cette baisse s'explique principalement par une amélioration de l'accès à l'eau potable et aux moyens d'assainissement. Ces décès sont surtout concentrés dans les régions de l'Asie du Sud-Est (3,8 millions), du Pacifique occidental (3,5 millions) et de l'Afrique (2,2 millions) [30].

II.4.1.1. Morts prématurées :

Globalement, plus de 7 millions de morts sont attribuables aux effets des pollutions de l'air extérieur et domestique, et les régions de l'Asie et du Pacifique sont les plus touchées [31]. Au moins 656 000 individus meurent prématurément chaque année en Chine à cause de la pollution de l'air. En Inde, elle causerait 527 700 décès par an [31].

Il est estimé que 700 millions d'indiens n'ont aucun accès à l'hygiène et qu'un millier d'enfants meurt chaque jour de diarrhée infectieuse [32].

II.4.1.2 .Troubles de l'activité cérébrales :

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (produits de la combustion des hydrocarbures) seraient responsables d'un ralentissement de l'activité cérébrale (réduction de la substance blanche dans le cerveau des enfants) [33].

II.5. Les pesticides :

Le mot pesticide composé de deux parties: le suffixe«-cide» qui a pour origine le verbe latin «caedo, cadere» qui signifie «tuer». On lui a adjoint la racine anglais «pest» qui signifie animal ou plantes nuisibles à la culture [34].

L'article 2 de la loi algérienne du journal officiel N° 87-17 du 1 Août 1987 relative à la protection phytosanitaire désigne par pesticide:

« Toute substance ou mélange de substances destiné à repousser, détruire ou combattre les organismes nuisibles, en vue de la protection ou de l'amélioration de la production végétale». Le terme comprend les agents biologiques, les régulateurs de croissance, les correcteurs de carence, les défoliants, les agents de dessiccation, les agents d'éclaircissage ainsi que les substances appliquées sur les cultures avant ou après récolte, pour protéger les produits contre la détérioration durant l'entreposage et le transport [35].

Plusieurs autres termes et expressions définissent les pesticides. Ainsi, produits phytosanitaires, produits antiparasitaires à usage agricole, produits agri sanitaires, produits agro pharmaceutiques, produits phytopharmaceutiques sont les autres dénominations de ce terme [36].

II.5.1. Classification :

Il existe deux façons pour classer les pesticides: selon la cible visée et par leur caractéristiques chimiques.

II.5.1.1. Selon la cible visée :

On distingue**:**

II.5.1.1.1. Les insecticides:

Les insecticides sont toutes les substances qui tuent les insectes, empêchent l'éclosion des œufs, altèrent le développement normal des larves ou la maturation sexuelle [37]. C'est le plus important groupe de pesticides qui englobe plusieurs familles: les insecticides organochlorés, les insecticides carbamates, les insecticides organophosphorés, les insecticides végétaux et autres produits [38].

II.5.1.1.2. Les fongicides :

Ils servent à combattre la prolifération des champignons pathogènes.

Ils permettent de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux végétaux cultivés [39].

II.5.1.1.3.Herbicides :

Ce sont des substances destinées à éliminer les mauvaises herbes adventices des cultures. Ils ont des modes d'action peu diversifiées car ils agissent sur une ou plusieurs étapes de la photosynthèse [40, 41].

On distingue en outre:

- Les acaricides (contre les acariens),
- Les nématicides (toxiques pour les vers du groupe des nématodes),
- Les rodenticides (contre les rongeurs),
- Les molluscicides (contre les mollusques, limaces et escargots),
- Les corvicides et les corvifuges (contre les corbeaux ettous les oiseaux ravageurs de cultures).

II.5.1.2. Selon leurs particularités chimiques :

- Les organochlorés.
- Les organophosphorés.
- Les carbamates.

- Les pyréthrinoïdes.
- Les pyrimidines.
- Les azoles.
- Les triazoles.

II.5.2. Comportement et transfert des pesticides dans l'environnement :

Seule une faible partie de ces produits entre en contact avec les organismes cibles. La plupart des chercheurs l'évalue à moins de 0,3٪, ce qui veut dire que 99,7٪de la quantité épandue n'atteignent pas la cible visée [42].

Cette partie se disperse alors dans les trois compartiments de l'environnement: l'air, le sol et l'eau. Les mécanismes qui gouvernent ce devenir sont nombreux et complexes et encore souvent mal connus. Cependant, suivant un schéma classique ils peuvent se classer en trois types [43,44].

- La rétention (dans le sol).
- La dégradation (abiotique et biotique).
- Le transfert (vers l'atmosphère, les eaux de surface et les eaux souterraines).

II.5.2.1. Processus de rétention :

La rétention se réfère à la capacité du sol à retenir le pesticide et à limiter son déplacement à l'intérieur ou à l'extérieur de la matrice du sol. Ce terme englobe le processus d'adsorption sur le sol lui-même, mais aussi d'absorption dans la matrice et les organismes du sol, les plantes et les micro-organismes [45]. L'adsorption représente le phénomène majeur d'immobilisation des composés dans le sol. Les sols à forte teneur en matière organique adsorbent les produits phytosanitaires et limitent ainsi leur migration avec l'eau qui percole et circule en surface, d'où une protection des milieux aquatiques. Plusieurs liaisons de natures différentes peuvent s'établir entre les molécules de pesticides et les particules de sol: de Vander Waals, ioniques et celles de coordination [46].

II.5.2.2. La dégradation des pesticides :

La dégradation des pesticides résulte de l'action du milieu naturel sur la matière active de la formulation chimique [47]. La durée de vie des substances, et donc leur persistance dans l'environnement, est conditionnée par leur réactivité vis-à-vis des processus que l'on qualifie d'abiotiques (photolyse, hydrolyse, réaction d'oxydoréduction....) ou biotiques (biodégradation, métabolisation) [48].

II.5.2.2.1. La dégradation abiotique :

Elle s'effectue sur le sol sous l'effet des rayons solaires (réactions photochimiques) ou dans l'eau par des réactions d'hydrolyse [49].

II.5.2.2.1.a. La photo décomposition :

Aussi bien dans l'air, à la surface du sol, dans l'eau ou sur la plante, les liaisons chimiques entre les atomes des pesticides peuvent être détruites par photodégradation par les rayons ultraviolets et les rayons X [50].Les réactions photochimiques englobent différents types de réactions telles que des oxydations, des hydroxylations, des polymérisations, des déchlorinations, etc. Ces réactions se produisent soit directement par l'excitation du pesticide, soit par l'intermédiaire d'un autre composé susceptible lui aussi d'être excité facilement [51].

II.5.2.2.1.b. L'hydrolyse aqueuse :

Plusieurs catégories de pesticides (organochlorés, carbamates, alkyl halogénés...) subissent le phénomène d'hydrolyse entraînant des temps de demi-vie de quelques minutes à plusieurs centaines d'années [52]. Ces réactions se déroulent notamment dans la phase aqueuse du sol et peuvent être les processus de dégradation chimique les plus importants [53]. Les mécanismes d'hydrolyse, en concurrence avec les processus de

dégradation biotique dans les premiers centimètres du sol, sont prépondérants en profondeur [54].

II.5.2.2.2. La dégradation biotique :

La biodégradabilité a été définie comme une transformation structurelle d'un composé "parent" induite biologiquement et qui modifie son intégrité moléculaire. Cette transformation nécessite que le composé (pesticide) soit biodégradable, c'est-à-dire que les micro-organismes du sol possèdent l'appareil enzymatique nécessaire pour l'attaquer [55].Tous les paramètres qui favorisent la vie microbienne accélèrent les processus de biodégradation: pH, température, aération et humidité.

Les dégradations de type métabolique ou Co-métabolique sont les plus courantes [56]. Les principaux produits de dégradation obtenus peuvent être plus persistants (car moins sensibles à la photodégradation) et plus toxiques que les produits d'origine [56].

II.5.2.3.Transfert vers d'autres systèmes :

Le transfert des pesticides vers d'autres systèmes s'effectuent principalement vers l'atmosphère, vers la profondeur (les nappes) et vers les eaux de surface (eaux de ruissèlements). La volatilisation est le phénomène de dispersion dans l'air, alors que le ruissellement et l'infiltration engendrent respectivement la pollution des eaux de surface et des eaux souterraines [57].

II.5.2.3.1.Transfert vers l'atmosphère (volatilisation) :

La volatilisation (dispersion de résidus des pesticides dans l'atmosphère) est l'un des processus principaux par lequel les pesticides sont exportés en dehors de la zone cible après application notamment lorsque les traitements visent la surface du sol ou celle des végétaux [58]. La volatilisation peut se produire au moment de l'application depuis la surface ou même dans certains cas, où la molécule est très volatile, depuis l'intérieur du sol [58].La volatilisation dépend essentiellement des propriétés physico-chimiques du composé mais elle peut être influencée par les conditions météorologiques (température,

humidité et ensoleillement) et la nature de la surface d'adsorption des pesticides [59]. Le transfert vers l'atmosphère peut être suivi de retombées sur le sol ou vers les eaux de surface. La déposition de ces molécules dans les rivières est un phénomène fréquent et conséquent. Les molécules volatilisées peuvent être entraînées très loin et rester dans l'atmosphère pendant un certain temps [60].

II.5.2.3.2.Transfert vers les milieux aqueux :

La pollution des sols regagne, en partie plus ou moins importante selon l'environnement naturel, les ressources en eau. Ces ressources sont vulnérables à cause aussi d'autres types de pollution auxquels elles se trouvent exposées. L'eau excédentaire est susceptible de mobiliser et de faire migrer les produits phytosanitaires vers les ressources en eau, c'est ainsi que le caractère polluant d'un produit est en pratique associé à l'incapacité du sol à le retenir ou à le dégrader, avant qu'il ne soit, sous l'effet de l'eau, dispersé dans l'environnement [60]. Ce transfert s'opère soit latéralement par ruissellement, soit verticalement par lixiviation

- Transfert vers les eaux de surface (ruissellement)
- Transfert dans le sol vers les eaux profondes (lixiviation et lessivage) .

II.5.3. Effets toxiques des pesticides :

II.5.3.1. Effets sur la santé humaine :

La toxicité d'un pesticide est son potentiel à produire des effets nocifs sur la santé, à court ou à long terme [61]. L'évaluation des effets toxiques des pesticides est complexe car de nombreux paramètres sont à considérer: la nature du composé, ses propriétés toxico-dynamiques, la durée d'exposition et ses variations, l'effet des mélanges, la nature libre ou liée des résidus, etc... [62].

II.5.3.1.1. Cancérogenèse :

Plusieurs études expérimentales ou épidémiologiques laissent supposer un risque important d'atteinte par certaines formes de cancer à la suite de l'exposition chronique à certains pesticides couramment utilisés. Les types de cancers les plus souvent cités sontle cancer de cerveau, de poumons, de foie et de l'estomac, les çarcomes des tissus mous, les lymphomes non hodgkiniens et laleucémie [63].

II.5.3.1.2. Effets sur la reproduction :

Les pesticides peuvent affecter la reproduction humaine en exerçant une toxicité directe sur les organes de reproduction ou en interférant avec la fonction hormonale.

Les pesticides sont des agents susceptibles de porter atteinte au processus de fertilité masculine via une toxicité testiculaire. Il a été aussi remarqué que chez les femmes exposées à des pesticides, le risque de mortalité intra-utérin augmentait et que la croissance fœtale diminuait .Sans oublier les malformations congénitales et les anomalies du système nerveux central [64].

II.5.3.1.3. Perturbation du système endocrinien :

Selon l'OMS, un perturbateur endocrinien est une substance exogène ou un mélange qui altère les fonctions du système endocrinien et qui, de ce fait, induit des effets nocifs sur la santé d'un organisme intact, de ses descendants ou sous population. Certains pesticides altèrent le développement de la fonction reproductrice et affectent la fertilité masculine en provoquant une oligospermie ainsi que d'autres effets épidémiologiques (cancer de la prostate, des testicules, des seins, etc.) [65].

II.5.3.1.4. Effets sur le système immunitaire :

L'exposition à ces produits augmente les risques d'atteinte par des maladies infectieuses en plus des effets comme la chute de production d'anticorps et des réactions

d'hypersensibilité retardée. D'autre part, plusieurs pesticides communément utilisés pourraient supprimer la réponse normale du système immunitaire humain à l'invasion de virus, de bactéries, de parasites et de tumeurs [65].

II.5.3.1.5. Effets neurologiques :

Les effets neurologiques constituent l'une des manifestations les plus fréquentes des intoxications aigues des pesticides. Les effets aiguës surviennent à des doses importantes chez les hommes (agriculteurs), il s'agit de l'apparition d'un syndrome caractérisé par une paralysie des nerfs, une faiblesse musculaire proximale et respiratoire et, plus tard, des troubles neurocomportementaux, troubles neuro-dégénératifs (maladie de parkinson), etc. [66].

II.5.3.2. Impact environnemental: écotoxicologie :

D'un point de vue écologique, les pesticides ne sont pas des produits anodins. En effet, ils sont responsables de nombreux effets toxiques secondaires causant des risques potentiels pour l'environnement [66].

II.5.3.2.1. Effets nocifs sur la microflore du sol :

La microflore est essentielle pour le maintien de la fertilité du sol. Or, même si les traitements sont le plus souvent appliqués sur les parties aériennes des plantes, plusieurs études ont montré que l'emploi massif de pesticides peut avoir des répercussions majeures sur les autres invertébrés [67].

II.5.3.2.2. Effets nocifs sur les mammifères :

Les animaux absorbent les produits phytosanitaires via la nourriture ou l'eau d'alimentation, via l'air respiré ou au travers de leur peau. Ayant franchi diverses barrières, le toxique atteint les sites du métabolisme où il est stocké. Cette exposition peut

engendrer chez les mammifères toute une gamme d'effets toxiques dont des baisses spectaculaires de fertilité souvent remarquées [68].

II.5.3.2.3. Effets nocifs sur la faune aquatique :

Les produits phytosanitaires et leurs dérivés peuvent provoquer des dégâts importants sur la faune aquatique. En effet, même si les mortalités des poissons représentent les effets les plus spectaculaires, les autres composantes de l'écosystème aquatique comme les mollusques, les insectes, les petits crustacés, les algues et les plantes aquatiques sont aussi affectées par les effets néfastes des pesticides [68].

III.1. Introduction

Le procédé classique de coagulation floculation est souvent utilisé dans le traitement des effluents, avec un succès relatif. En effet, rarement une décoloration complète est obtenue. D'autre part ce procédé classique génère des masses non négligeables de boues qui posent un problème de gestion de déchets.

Cette étude porte sur l'application de l'électrocoagulation (EC) comme une technique de traitement des eaux polluées. Cette technique présente l'avantage d'une utilisation des produits chimiques, équipement simple avec un mode opératoire facile, un temps de traitement réduis et la production d'une faible quantité de boue les bulles de gaz produite durant l'électrolyse peuvent transporter le polluant vert le haut de la solution ou il est plus facilement concentré, collecter puis éliminé.

III.2.Principe de l'électrocoagulation :

Le principe de l'électrocoagulation consiste à générer in situ dans une cellule d'électrolyse (figure III.1), les ions susceptibles de provoquer la coagulation des particulescolloïdales par dissolution d'anodes solubles sous l'action d'un courant afin d'éliminer la pollution. Les principales réactions mises en jeu sont :

.

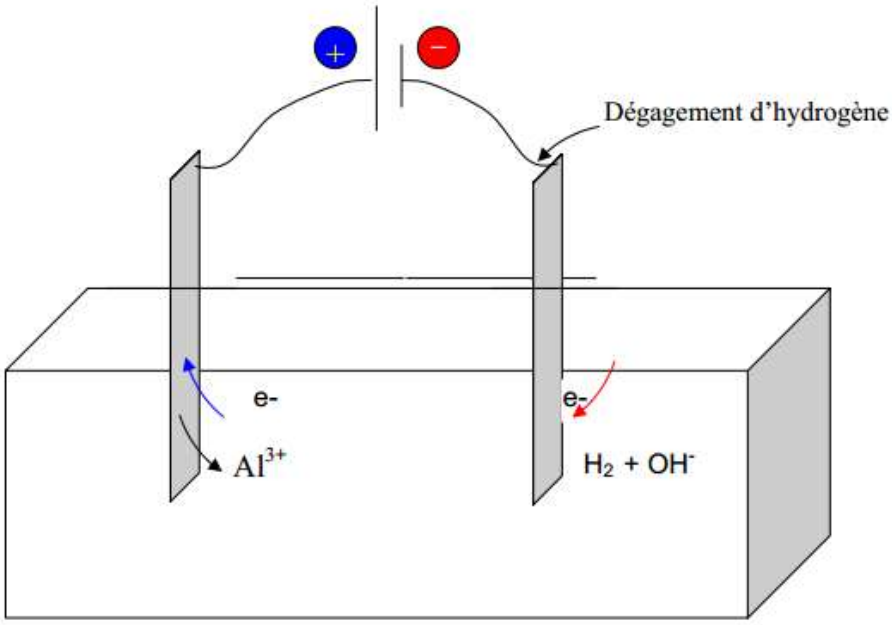


Figure III.1 : Schéma de la cellule électrolytique à deux électrodes.

A l'anode : l'oxydation du métal $M \leftrightarrow M^{n+} + ne^{-}$ **(III.1)**

A la cathode réduction de l'eau $6H_2O + 6\,e^{-} \leftrightarrow 3H_2O + 6OH^{-}$ **(III.2)**

Les cations issus de l'anode réagissent systématiquement avec l'eau pour donner des complexes hydroxylés polymérisés solubles suivant le pH du milieu. Ces espèces jouent le rôle de coagulant permettant tout d'abord la déstabilisation des particules colloïdales à éliminer par compression de la double couche électrochimique, puis la floculation ou l'agrégation en flocs de celles-ci. On parlera dans ce cas d'électrocoagulation. Les flocs formés pourront être transportés par le gaz formé lors de l'électrolyse par électro flottation. Si l'électrolyse se poursuit vers des pH basiques les flocs pourront s'adsorber sur les hydroxydes formés par précipitation des polymères hydroxylés solubles. On parlera alors d'électro précipitation. L'oxydation de l'aluminium à l'anode donne, dans un premier temps, des ions $Al^{3+,}$ qui forment ensuite l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$. Dans le cas d'une électrode en Fer, La dissolution conduit à la

formation d'ions Fe^{2+} donnant ensuite un hydroxyde $Fe(OH)_3$A la cathode les réactions sont les mêmes avec l'électrode d'aluminium et l'électrode de fer.

III. 3. Avantage et Inconvénient du production D'EC

De nombreux auteurs ont comparé le procédé d'EC avec le procédé physico-chimique classique réalisé par l'addition de coagulants chimiques tels que le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique $FeCl_3$. Parmi les arguments en faveur de l'électrocoagulation on peut citer les suivants :

- Pas d'ajout de substances chimiques : même s'il semble nécessaire d'augmenter légèrement la salinité de l'effluent à traiter pour accroître la conductivité électrique de l'effluent, plusieurs études ont montré l'efficacité de l'EC sans aucune variation de conductivité initiale du rejet à traiter, ce qui évite d'autres formes de traitement en aval. Les travaux et, Damien (1992) ont confirmé cet avantage.
- Kannan et coll. et Persin et Rumeau, ont prouvé l'efficacité du procédé d'électrocoagulation pour des polluants colloïdaux très fins.Avec d'autres procédés tel que la coagulation chimique, ces polluants imposent des étapes de traitement plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées.
- Larue ont obtenu des boues plus et moins hydrophiles. Cela rend la décantation et la flottation plus aisée et diminue le volume des boues. Ces travaux ont montré une réduction du temps et des coûts de traitement des boues.
- Persin mentionnent l'importance du champ électrique entre les électrodes. qui conduit à la destruction de certaines souches de bactéries. En utilisant des électrodes en titane, Patermarakis et coll. (1990) ont confirmé cet effet bactéricide sans la formation de dérivés hypochloreux ou d'autres dérivés du chlore.
- L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composes dissous tel que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.

- La biodégradabilité des effluents traités par électrocoagulation est améliorée (Persin et Rumeau, 1989). Ce perfectionnement est dû à la non-toxicité de la forme d'aluminium utilisée et à la faible salinité du milieu.
- Cenkin et Belevtsev (1985) ont montré que l'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation.

III.4. Le procède d'électrocoagulation

III.4.1.Origine et évolution du procédé d'électrocoagulation (EC).

Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster (Picard, 2000) qui utilisait des électrodes en fer. La même année, une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet, à Salford (Grande-Bretagne) pour traiter les eaux polluées urbaines. En 1909, Harries dépose un nouveau brevet sur ce procédé : les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium. En 1912, deux autres stations de traitements des eaux usées furent construites sur ce principe, aux Etats-Unis. Cependant, leur fonctionnement fut stoppé, quelques années plus tard (1930), en raison du coût qui étaient deux fois plus élevé que celui d'un traitement classique. En 1946, Stuart étudie plus précisément le procédé avec un réacteur équipé d'électrodes en aluminium. Comparant le procédé de coagulation physico-chimique et le procédé électrochimique, il observe que le phénomène de coagulation semble plus rapide avec la méthode électrochimique. Bollina (1947), se base sur les résultats de Stuart et réalise une comparaison économique des deux procédés.

Il estime que pour les installations de petites tailles, l'électrocoagulation peut s'avérer plus compétitive que les procédés classiques. Les recherches se sont poursuivies sur les effluents de caractéristiques très différentes : Holden (1956) s'intéresse à la possibilité de traiter les eaux de surface pour la production d'eau potable alors que Sadek (1970) propose un traitement des eaux usées en éliminant les phosphates par EC. Back et coll. (1974) emploient le procédé pour le traitement des effluents issus des industries

agro-alimentaires. En 1975, évoque divers « électrocoagulateurs », permettant le traitement et le recyclage des eaux usées pour une éventuelle réutilisation en agriculture. En 1980, de nombreux travaux ont été présentés par des chercheurs russes sur l'électrocoagulation comme moyen de traitement efficace des eaux usées. Enfin, en 1984, Vik réalise un travail conséquent démontrant la possibilité de produire de l'eau potable par le procédé d'électrocoagulation à partir des eaux naturelles norvégiennes fortement chargées en substances humiques (Picard, 2000).

En dépit de ces nombreuses recherches, le procédé d'EC a marqué un net recul en raison de l'évolution des autres procédés de traitement des eaux qui sont apparues plus simples et moins coûteuses. Ainsi l'électrocoagulation s'est finalement peu développée jusqu'au début des années 90. Le développement de la législation concernant les rejets d'eaux polluées en milieu naturel, ainsi que l'avancement des recherches dans les différents procédés d'électrochimiques ont dans les années 80, réactualisé l'électrocoagulation qui a alors connu un regain d'intérêt.

Les efforts récents concernant le développement des procédés propres de traitement des eaux, ont permis à l'électrocoagulation de prendre de l'importance, offrant ainsi un coût d'investissement et de traitement compétitif, et une large efficacité d'élimination de polluants. Les industries de traitement de surface ont été les premières à instaurer des procédés d'électrocoagulation, en France, dans les années 90. Depuis, la technologie des procédés d'EC ne cesse d'être développée et améliorée dans des domaines industriels variés (textile, agroalimentaire, semi – conducteurs…).

L'importance de l'électrocoagulation s'est accrue du fait de son efficacité, généralement supérieures aux autres techniques, pour éliminer les différentes formes de pollution, répertoriées par les indicateurs

Suivants :

- DCO : Demande chimique en oxygène,
- DBO : Demande biologique en oxygène,
- COT : Carbone organique total,
- MES : Matières en suspensions,
- TDS : Taux de solides dissous,
- TAC : Taux alcalimétrique complet,

- ABS : Coloration liée à l'absorbance de l'effluent.
- Les métaux lourds,

III.5. Principales lois D'électrolyse :

III.5.1.Loi de Faraday

Si l'on considère que les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'électrocoagulation sont :

- A l'anode, l'oxydation du métal,
- A la cathode, la réduction de l'eau,

Il est possible de déterminer la masse de métal dissoute et d'hydrogène formé pendant une durée t d'électrolyse à un courant I, en utilisant la loi de Faraday :

$$\mathbf{m=\frac{I.M.t}{n.F}} \qquad \textbf{(III. 3)}$$

Avec :

m : masse du métal dissous ou de gaz formé (g).

I : intensité du courant imposé (A).

T : durée d'électrolyse (s).

M : poids moléculaire de l'élément considéré ($g.mol^{-1}$).

F : constante de Faraday (96500 $Coulombs.mol^{-1}$).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.

Si le modèle d'électrolyse comprend p électrodes, et est alimenté par un liquide ayant un débit Qe, alors :

$$\mathbf{C=\frac{m(p-1)}{Qe}} \qquad \textbf{(III.4)}$$

Avec :

C : débit massique de métal dissous ($kg.h/m^3$).

Qe : débit d'alimentation de la cellule (m^3/h).

p : nombre d'électrodes.

m : quantité théorique de métal dissous (kg).

Si d'autres réactions électrochimiques se déroulent simultanément, le courant d'électrolyse n'est pas entièrement utilisé par la réaction d'oxydation.

III.5.2. Rendement faradique et rendement énergétique :

Soit la réaction électrochimique :

$$A + n\ e^- \rightleftharpoons \gamma_p\ P \qquad \textbf{(III.5)}$$

Avec :

A : espèce oxydante.

P : espèce réductrice

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

γ_p: nombre de moles de P produites.

Si cette réaction est la seule à se produire, la loi de Faraday indique que la production de γ_p moles de P nécessite le passage de γ_p moles d'électrons, c'est-à-dire, la quantité d'électricité Q_0 telle que :

$$Q_0 = n.\ N.\ e_0 = nF \qquad \textbf{(III.6)}$$

Avec :

N : nombre d'Avogadro ($6.022.10^{23}$ mol^{-1}).

F : constante de Faraday (96500 $C.mol^{-1}$).

e_0 : la charge élémentaire ($1.602.\ 10^{-19}{}_C$).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.

Le courant d'électrolyse est alors entièrement utilisé par cette réaction. Dans le cas où plusieurs réactions électrochimiques se produisent en même temps, on évalue le rendement faradique par rapport à la réaction **(III.5)**

III.6. Les espèces en solution :

III.6.1. Les formes de l'aluminium dans l'eau :

L'aluminium peut exister sous différentes formes lors de sa mise en solution. Ces formes sont en équilibre entre elles. Chaque espèce peut subir des modifications suivant une certaine séquence. Le diagramme **(Figure III.2)** rassemble les différentes formes de l'aluminium qui peuvent exister lors de la dissolution de l'anode.

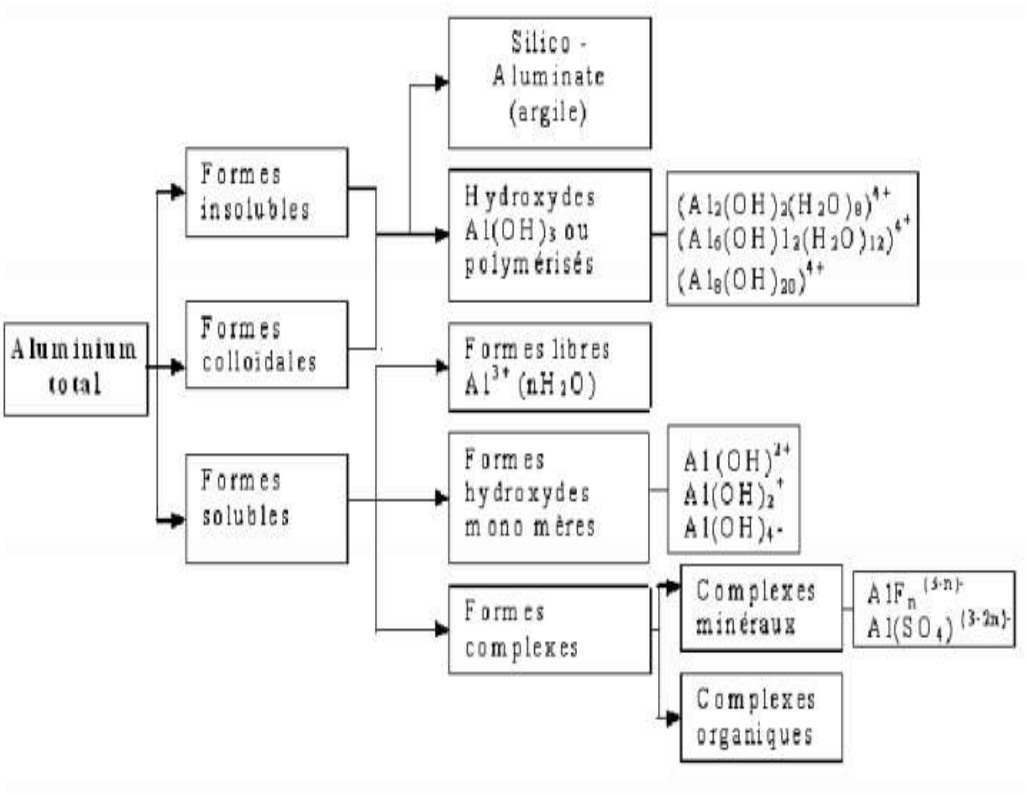


Figure III.2. Formes d'aluminium pouvant exister lors de la dissolution d'une anode d'aluminium (Khemis, 2005).

III.6.2. Les cations Al^{3+} et les hydroxydes d'aluminium.

Aux faibles valeurs de pH, l'aluminium est pratiquement à l'état ionique trivalent Al^{3+}. Lorsque le pH augmente, Al^{3+} se combine avec les ions OH^- pour donner successivement les espèces ioniques $Al(OH)_2^{+}$, $Al(OH)_2^{+}$ et $Al(OH)_4^{-}$. La solubilité de l'aluminium trivalent est quasiment nulle pour les pH entre 5 et 7. Au-delà, elle augmente

grâce à la formation des ions $Al(OH)_4^-$ Les cations Al^{3+} réagissent avec les molécules d'eau et différents anions Cl^-, SO_4^{2-}, F^-, PO_4^{3-}, des silices, des matières organiques.

III.7. le phénomène d'adsorption :

III.7 .I. Introduction:

L'adsorption est une technique de séparation qui fait toujours intervenir une surface, donc un solide .Cette technique s'applique à un effluent ayant déjà subi d'autres traitements, elle s'applique à un effluent homogène, liquide ou gazeux, monophasique et pour lequel on recherche une purification très poussée. En règle générale cette technique a pour but de purifier un solvant et accessoirement, de récupérer un soluté après sont adsorption. **[69].**

III.7.2.Définitions:

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles, l'adsorption est donc un phénomène de surface. **[70].**

L'adsorption est l'accumulation (concentration), à la surface d'un solide (ou d'un liquide) soumis à une atmosphère gazeuse, d'ions, molécules et particules colloïdales provenant de la phase vapeur et qui modifient les propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant.

L'espèce adsorbée est l'adsorbat et la surface absorbante est l'adsorbant. **[71].**

L'adsorption est un phénomène de surface qui est donc à distinguer de l'absorption phénomène de profondeur **[72]**, est une technique de séparation qui fait toujours intervenir une surface donc un solide, cette technique s'applique à un effluent ayant déjà subi d'autres traitements. **[73].**

III.7.3Types d'adsorption :

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption, on distingue, en général, les types d'adsorption suivants :

III.7.3.1. Adsorption physique (ou physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waal.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ✓ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre (dépendant de la température, concentration et pression) entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- ✓ La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température ;
- ✓ Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé ;
- ✓ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

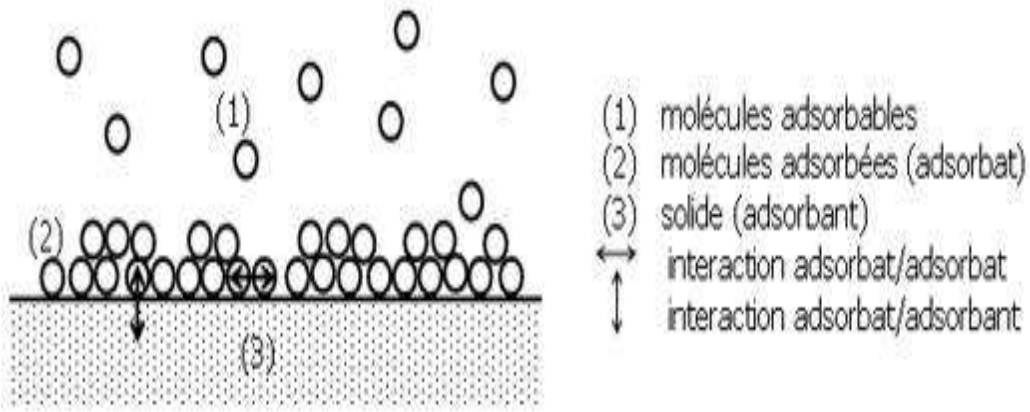


Figure III.3 : Schéma de l'adsorption physique. [71]

III.7.3.2. Adsorption chimique (Chimie-sorption) :

C'est une adsorption du type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il ya donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chemisorption se caractériser par :

- ✓ Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- ✓ Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- ✓ Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction, environ dix fois supérieure à l'adsorption physique ;
- ✓ Le non réversibilité.
- ✓ Une spécificité marquée, dans le sens que sur adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

III.7.3.3. Persorption :

Elle constitue un cas particulier de l'adsorption chimique. Certaines molécules d'une substance sont retenues dans les canaux du réseau cristallographique de l'adsorbant jouant ainsi le rôle d'un tamis moléculaire.

III.7.4Caractérisation des types d'adsorption :

Expérimentalement, il est fréquemment possible de distinguer entre les trois types d'adsorption en utilisant plusieurs critères :

III.7.4.1 La chaleur d'adsorption :

La chaleur d'adsorption est peut être le critère le plus important :

- ✓ Durant l'adsorption physique, il faut signaler que la chaleur d'adsorption augmente approximativement d'une façon proportionnelle à la masse moléculaire pour une série homologue (exemple : paraffines).

✓ Durant la chimisorption, il est courant de remarquer de grandes valeurs de la chaleur d'adsorption.ces chaleurs (de chimisorption) sont fréquemment comparables à celles des réactions chimiques (20 à 50 Kcal⁄mole).

La physisorption est toujours exothermique, la chimisorption est usuellement exothermique, cependant il est possible de rencontrer des phénomènes de chimisorption endothermique.

III.7.4.2. La vitesse du processus :

Le second critère pour distinguer expérimentalement entre les deux types d'adsorption.il a été avancé que l'adsorption physique est analogue à une liquéfaction et fait intervenir des forces de dispersion et ne nécessite donc pas d'activation, le phénomène à donc lieu très rapidement .cependant, il peut se trouver qu'une adsorption physique puisse avoir lieu avec une vitesse observable.

Plusieurs types de chimisorption mettent en jeu une énergie d'activation et peuvent avoir lieu à une vitesse appréciable au dessus d'une certaine température.la chimisorption comme les réactions chimiques nécessitent une énergie d'activation.

III.7.4.3. Effet de la température sur la quantité adsorbée

La quantité adsorbée de façon physique, décroit avec l'élévation de température. Cette quantité est généralement portée en fonction de la pression relative P/P_0 ou P est la pression partielle de vapeur dans le système, et P_0 est la pression de vapeur qui existe au dessus du liquide, pur à la même température.

Quand la pression est faible, c'est-à-dire que $P/P_0 < 0.01$.la quantité adsorbée est très faible dans le cas des solides poreux.

Quand la pression relative est compris entre 0.1 et 0.3.la quantité adsorbée correspond à une monocouche. C'est à dire à une couche ayant une épaisseur d'une épaisseur d'une molécule sur toute la surface. L'adsorption isotherme continue jusqu'à $P / P_0 = 1$. En ce moment des couches poly moléculaires s'établissement.

Au contraire, l'effet de la température est assez complexe, en ce qui concerne la chimisorption, il y a établissement d'un équilibre qui dépend de la température, de plus, sur la même surface.

La chimisorption peut se produire rapidement sur différents sites et faiblement sur d'autres. Il est plus difficile de faire une distinction entre une chimisorption forte et une réaction chimique. En générale, l'arrangement structural des atomes dans le volume du solide n'est pas affecté, et le processus est appelé chimisorption et l'épaisseur de la couche n'excède pas une molécule, mais si les atomes subissent des déplacements ou des arrangements. Le processus qui a lieu est une réaction.

III.7.4.4. La réversibilité :

L'adsorption physique est complètement réversible, et un équilibre est établi très rapidement :

La diffusion pouvant elle aussi se produire dans les pores de dimension fine, les cycles d'adsorption et de désorption se produisant alternativement sans changement de la nature de l'adsorbat.

La chimisorption peut être réversible ou pas un changement chimique de l'adsorbat durant de la désorption est une preuve du non réversibilité du phénomène de chimisorption.

III.7.4.5 La spécificité :

Le dernier critère qui nous permet de distinguer entre les deux types d'adsorption, est la spécificité dans les interactions gaz-solide en retenant que la chimisorption d'un gaz est une réaction chimique se produisant à la surface du solide, il est important de remarquer que ce gaz ne peut pas être chimisorbé.de la même façon sur une surface d'un autre solide.

Tout comme la réaction chimique, le phénomène de chimisorption est donc spécifique.

L'adsorption physique est relativement un phénomène non spécifique, elle peut avoir lieu avec des vapeurs ou des gaz sur toute surface ;mais cela ne veut pas dire cependant, que la quantité adsorbée à une valeur de la pression relative P / P_0 donnée ,est indépendante de l'adsorbat consideré.ce critère de spécificité ou comme les autres ,précédemment étudiés, ses limites ,et l'adsorbant n'est souvent pas chimiquement inerte .ce qui expliquerait une relative spécificité de l'adsorption physique **[74].**

III.7.5. Caractère des types d'adsorptions :

D'une façon générale, l'adsorption est accompagnée d'un dégagement de chaleur. **[75]**

La chaleur d'adsorption peut donc être faible ou élevée suivant le type d'adsorption :

Adsorption physique : $H < 10$ Kcal/mole

Adsorption chimique : $H > 10$ Kcal/mole

Le tableau résume les différences entre l'adsorption physique et chimique :

Tableau III.1 : Différences entre la chimisorption et la physisorption [76]

Propriétés	Adsorption Physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Processus exothermique avec $\lvert\Delta H_{ads}\rvert$: enthalpie d'adsorption, $\Delta H_{ads} < 0$	$\lvert\Delta H_{ads}\rvert = \lvert\Delta H_{liquifact}\rvert$ [3-10] Kcal.mol^{-1}	$\lvert\Delta H_{ads}\rvert = \lvert\Delta H_{réact.chimique}\rvert$ [10-100] Kcal.mol^{-1}
Forces attractives : Liaisons (forces) entre adsorbants et adsorbat	Nature Physique type Wan der Waal	Nature Chimique : Liaison de type covalente avec un caractère ionique + ou – prononcé

Spécification	Non spécifique : tout adsorbat à une affinité pour l'adsorbant	Processus spécifique : L'adsorption dépend de l'adsorbant et l'adsorbat
Cinétique	En principe très rapide pratiquement indépendante de la température	Très lente
Energie d'activation	Nécessite pas	Nécessite en générale
Désorption	Facile à enlever (P et T), Adsorbant	Difficile
Individualité des molécules	Gardées	Non gardées

III.7. 6. Facteur influençant le phénomène d'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ceci est sans aucun doute dû à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes beaucoup plus difficile à interpréter avec certitude que l'adsorption en phase gazeuse. Parmi ces facteurs on cite:

II.7.6.1 La Température

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température. **[77]**

III.7.6.2 La nature de l'adsorbant

Généralement les adsorbants se divisent en deux groupes :

a. Les adsorbants polaires tel que : gel de silice, l'alumine, …etc. ce sont des adsorbants énergétiques de l'eau, et des alcools.

b. Les adsorbants non polaires : ils adsorbent des substances non polaires.

Les solides de nature non polaire, tel que le charbon actif adsorbent de préférence des substances non polaires.

III.7.6.3 Les facteurs physiques

La température influe sur le degré de déplacement des particules plus la température est faible, plus la quantité adsorbée est élevée. Par contre, l'augmentation abaisse le taux de saturation, et l'efficacité. **[78]**

III.7.6.4 La Concentration du soluté

Le taux d'adsorption croit avec la concentration de la solution, il passe par un maximum puis décroit pour devenir négative. **[79]**

La vitesse d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration pour les faibles concentrations du soluté, les isothermes d'adsorption suivent la loi de Freundlich et pour cas la loi de Langmuir. **[80]**

III.7.6.5La Nature du solvant

Puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature du solvant sur l'adsorption devient très marquée. L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique.

III.7.6.6 La Nature de l'adsorbant :

La nature de l'adsorbant influe sur l'adsorption d'une façon directe, on prend comme exemple :

- L'adsorption sur un milieu poreux est meilleure qu'un milieu non poreux, car dans le premier ; les particules de l'adsorbat sont retenues à la surface solide, puis elles s'infiltrent à l'intérieur du solide à travers les pores pour s'accrocher en fin aux parois de ces derniers.

- La surface interne de pore ouvert constitue un espace important pour la fixation des particules, donc la distribution des tailles des pores joue un rôle influant sur le taux d'adsorption. La surface spécifique est d'autant importante que la taille des particules soit petite et cette dernière est une caractéristique importante de l'adsorption.**[81]**

III.7.6.7 Les Adsorbents :

- La solubilité du soluté influe sur l'adsorption car les faibles solubilités favorisent l'adsorption.
- Lors de l'adsorption il ya a formation d'une monocouche à la surface du solide (l'adsorbant), les couches suivantes se forment en solution, dans le cas où le site est plus actif l'adsorbat forme des plages sur ces sites, qui s'agglomèrent en micelles, le tassement de ces micelles conduit à la formation de multicouches. **[79,82]**

III.7.7. Phénomène d'adsorption à l'interface solide-liquide :

On ne met que très difficilement en évidence la phase adsorbée à l'interface entre un solide et un liquide pur, car les propriétés de cette phase adsorbée sont généralement trop peu différentes de celles de la phase liquide, la seule manifestation mesurable lors de la formation d'une interface solide-liquide, en dehors des phénomènes de mouillage et de non mouillage, est un phénomène thermique appelé chaleur de mouillage ou chaleur d'immersion.

En effet quand ou immerge dans un liquide, un solide préalablement dégazé pour éliminer toute impureté adsorbée "zote-oxygéne, dioxyde de carbone et surtout eau", on obtient un dégagement de chaleur proportionnel à la quantité de solide mise en œuvre, la chaleur d'immersion $H°_i$ est donc ramenée à l'unité de masse du solide elle est généralement exprimée en joule par gramme.

L'enthalpie d'immersion ($\Delta H°_i$) est égale a $-H°_i$.

Cette chaleur d'immersion provient de la disparition de la surface libre de solide et de son remplacement par l'interface solide-liquide $-H°_i$ dépend donc de l'air de surface de 1g de solide, c'est-à-dire de la surface spécifique de l'adsorbant (a_0),si cette

Quantité est connue on pourra déterminer la chaleur d'immersion par unité de surface du solide, soit $H°_i = H°_i / a_0$ exprimée généralement en mj/m^2 **[82].**

III.7.8. Cinétique de l'adsorption :

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

Le transfert de masse de l'adsorbat, de l'atmosphère gazeuse vers la surface ou dans la masse de l'adsorbant, passe par les étapes suivantes :

- Transfert par convection ou par diffusion dans le milieu du fluide ambiant.
- Transfert par diffusion, dans la couche limite, entre la phase ambiante et la surface extérieure de l'adsorbant.
- Transfert par diffusion dans les pores de l'adsorbant.
- Transfert inter phasique à la surface du système adsorbat-adsorbant.
- Transfert par diffusion dans la couche limite solide de la surface de l'adsorbant.
- Transfert par diffusion dans la masse de l'adsorbant. **[69]**

Les adsorbants industriels étant tous des solides poreux, c'est généralement l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption.

Les vitesses d'adsorptions sont beaucoup plus faibles en phase liquide. **[79]**

III.7.8.1. Equilibre d'adsorption : [69,83]

Phénomène d'adsorption est un processus non stationnaire qui s'arrête au moment où s'établit un équilibre thermodynamique entre adsorbat et adsorbant. Cet équilibre est conditionné par la nature de deux phases.la pression partielle (ou concentration) de l'adsorbat et la température.

Etant plus facile de se placer dans des conditions isothermes que dans des conditions isobares, on présente de préférence les données relatives à l'adsorption par une isothermes dite d'adsorption (ou isotherme de Gibbs) sur un diagramme de coordonnées : Quantité adsorbat-concentration de soluté dans la solution en phase liquide. **[69]**

Gilles et ses collaborateurs (1960) ont classé les isothermes en phase liquide en quatre groupes principaux, la classification est basée sur l'allure initiale de la courbe, chaque groupe principal étant encore subdivisé en sous-groupes comme il est montré dans la figure III.4.

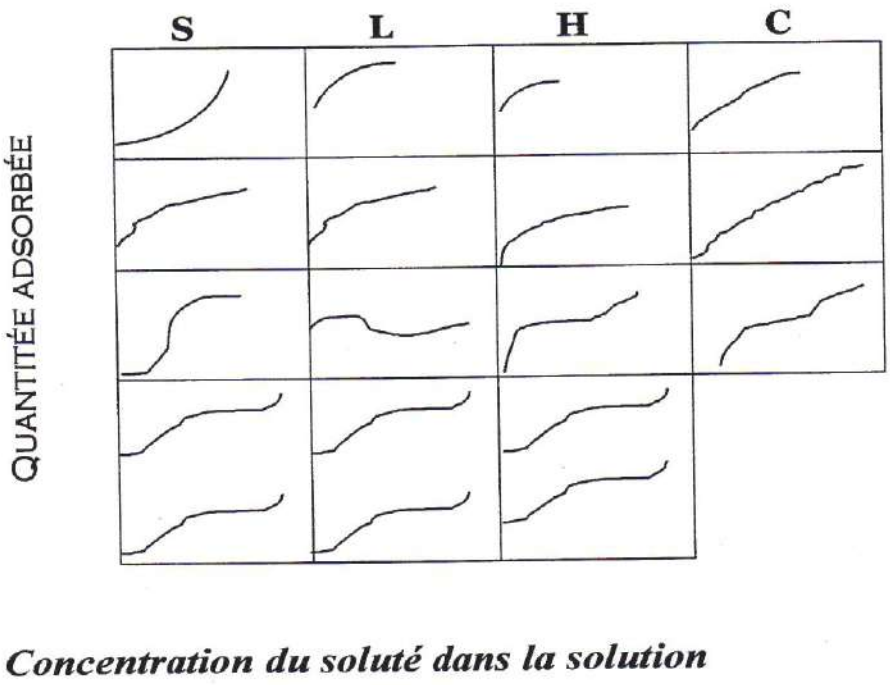


Figure III.4 : Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles [83]

Isotherme de type S :

Ces isothermes sont obtenus lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption simultanée du solvant est appréciable, pour expliquer le fait que l'adsorption devient progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croit, on a proposé un effet coopératif.

Les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause d'une attraction latérale, ceci donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement, un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

Isotherme de type L(Langmuir) :

Ce sont les isothermes les plus fréquentes, l'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente.

Ce comportement se rencontre dans les cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules sont orientées horizontalement.

Isotherme de type H (Haute affinité) :

Ils sont obtenues lorsqu'il ya chimisorption du soluté, on les rencontres aussi dans certains cas d'échange d'ions dans l'adsorption de macromolécules.

Isotherme de type C (constante) :

Cette isotherme est caractérisée par un partage constant de soluté entre le solide et la solution.

Dans chaque groupe on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche mono-moléculaire, une augmentation de l'adsorption au –delà de ce palier peut indiquer une orientation des molécules déjà absorbées ou la formation des multicouches. **[83].**

III.7.9. Les équations des isothermes d'adsorptions :

III.7.9.1. Equation d'isotherme de LANGMUIR 1916 :

Langmuir à supposer que la surface comporte un nombre bien déterminé de sites identiques et que la couche est homogène, l'énergie d'adsorption est constante et l'interaction entre les molécules adsorbées est considérée nulle. **[81]**

Langmuir aboutit à l'équation suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{C_{ad}}{M} = \frac{Q_0\, b\, C_e}{1+b\, C_e} \qquad \textbf{(III.7)}$$

Où:

$\frac{C_{ad}}{M}$: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g ou mole/g).

Q_0 : capacité maximale d'adsorption (mg/g ou mole/g).

b : constante d'équilibre thermodynamique de l'adsorption pour le couple soluté charbon activé (1/mg) ou (1 : mole).

C_e : concentration du soluté à l'équilibre dans la phase liquide (mg/l ou Mol/ l).

L'équation de Langmuir à l'avantage d'être d'une grande simplicité, elle est cependant fréquemment inadaptée pour deux essentielles :

- En premier lieu, les surfaces réelles sont hétérogènes, c'est-à-dire que tous les sites ne sont pas énergétiquement identiques.
- En second lieu, et surtout la théorie néglige les attractions entre les molécules adsorbées ainsi l'attraction exercée par la surface au-delà de la première couche, ces interactions peuvent conduire à la formation de plusieurs couches adsorbées (adsorption multimoléculaire). **[84]**

III.7.9.2. Equation d'isotherme de FREUNDLICH:

L'isotherme de FRENDLICH est un isotherme semi empirique qui contrairement à l'isotherme de LANGMUIR, tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites :

L'isotherme de FRENDLICH repose sur l'hypothèse que le nombre de sites existants, associés à une énergie libre donnée, décroit exponentiellement avec l'augmentation de l'énergie libre.

L'isotherme s'écrit :

$$\frac{X}{m} = \frac{C_{ad}}{M} = K\left(C_e^{\frac{1}{n}}\right) \qquad \textbf{(III.8)}$$

Ou

$\frac{C_{ad}}{M}$:Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g ou mole/g).

K et 1/n : constantes de FRENDLICH associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorption Applicable dans le cas d'une adsorption physique ou chimique, elle a été initialement établie de façon empirique. **[72]**

L'équation est applicable dans le cas de soluté en solution de faible concentration avec l'absence de l'adsorption de solvant. **[80].**

III.7.9.3. Equation d'isotherme de Brunauer Emmet Teller (B.E.T) :

A l'inverse de la théorie de LANGMUIR, l'isotherme de B.E.T est basée sur l'adsorption poly moléculaire ou adsorption en multicouches, tel que les premiers sites à être recouvert de molécules, sont les plus énergétiques .ensuite, les autres sites sont occupés peu à peu avant que les molécules ne commencent à s'empiler pour former des poly couches, sous l'action de l'énergie de condensation.

La théorie de B.E.T est basée sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules peuvent venir s'adsorber sur des molécules déjà adsorbées, formant ainsi plusieurs couches successives fixées sur l'adsorption.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorption.
- Chaque site est indépendant des sites voisins.

B.E.T est régie par la relation suivante :

$$V = \frac{V_m C' P}{(P - P_0)[1 - (C' - 1)P/P_0]} \qquad \textbf{(III.9)}$$

V: volume à (T.P.N) de gaz adsorbé à la pression P sur le solide donné.

V_m : le volume à (T.P.N) nécessaire pour former une couche mono moléculaire sur le même échantillon de substrat.

P_0 : tension de vapeur de l'adsorbat liquide.

C : constant. **[72].**

VI. Partie expérimentale :

IV.1. Introduction :

Le présent chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés pour réaliser l'étude du procédé d'électrocoagulation (EC). Nous rappelons dans ce contexte que l'analyse du procédé s'est déroulée selon deux axes. Le premier axe de recherche s'est intéressé à la mise au point de l'appareil, pour réaliser une application d'EC (Chapitre 3), l'étude détaillée des phénomènes ayant lieu lors de ce procédé d'EC. La seconde partie du travail est consacrée à l'étude de l'élimination de l'agent pollué en traitant le phénomène d'adsorption.

IV.1.2.Objectif :

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement de polleunt : un fongicide (la bouillie bordelaise), utilisé dans l'agriculture, en solution aqueuse. La production in situ d'agent coagulent contenant Al^{3+} obtenu par dissolution anodique lors de l'électrolyse devrait permettre d'éliminer principalement la pollution organique tout en favorisant la décoloration de la solution aqueuse de bouillie bordelaise. Lors de ces essais, l'impact de différents paramètres expérimentaux sur le système sont évalués (l'intensité de courant,le pH initiale de la solution, la concentration initiale du produit, la concentration de l'électrolyse (NaCl) .par la suite une étude sur la cinétique d'adsorption est effectuée EC et Adsorption.

IV.1.3. Matériel et produits :

IV.1.3.1. Matériel :

Le matériel utilisé se compose essentiellement de :

1-Générateur de courant (PEAK TECH SWICHING MODE POWER SUPPLY).

2-pH mètre (HANNA instruments).

3-pH-mètre Accumet Research AR25 Dual Channel pH-mètre de Fisher Scientific équipé d'une électrode Cole-Palmer avec une électrode de référence. Cet appareil à double jonction utilise une électrode Canlab à référence interne de type Ag/AgCl à double jonction de verre pour le pH. L'étalonnage est effectué en utilisant des solutions tampons de VWR Scientific Products de pH «3,00 ; 5,00 ; 7,00 et 9 ,00 ; 12,00 ».

4- Agitateur magnétique, plaque chauffante.

5-Spectrophotomètre UV visible (UVMINI 1240/SHIMDZU).

6- fils électriques de connexion.

7- Verreries diverses (bécher, pipettes,…..).

8- balance électrique.

9-papier filtre.

IV.1.3.2. Produits utilisés :

1- La bouillie bordelaise: la boullie bordelaise exerce son effet par le biais des ions cuivre (Cu^{2+}) du mélange. Ces ions affectent des enzymes dans les spores des champignons (bénéfiques ou parasites) bloquant leur germination. Elle doit être utilisée de manière préventive, avant que la maladie fongique ne se soit développée. Bien qu'une légère différence soit notée entre les maximums de DO et la réduction de l'absorbance. Soulignons cependant que le pH change au cours de l'électrocoagulation,

2- Chlorure de Sodium (NaCl).

3- Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 1M).

4- Solution d'acide chlorhydrique (HCl 1M).

Tableau IV.1. Propriétés physico-chimique de la bouillie bordelaise

Formule moléculaire	$CuSO_4$+$Ca(OH)_2$
Masse molaire	233.5 g /mol
Apparence	Poudre bleu foncé
λ max	600 nm

IV.1.4. Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental pour le procédé d'électrocoagulation est un réacteur cylindrique en pyrex de 500 ml placé sur un agitateur magnétique afin d'assurer l'homogénéité des solutions à traiter. Ce réacteur comprend deux électrodes en l'aluminium,placées verticale de la cellule et qui sont branchées à un générateur de courant électrique continu. Les électrodes utilisées sont des plaques rectangulaires en l'aluminium d'une dimension de 10cm de longueur, 3cm de largeur et 0.2 cm d'épaisseur.La longueur immergée dans la solution est 5cm, Cela correspond à une surface d'électrode de travaille de $3cm^2$. Les électrodes ont été préalablement traitées avec un papier filtre au niveau de leur surface, pour éliminer les impuretés et les dépôts qui peuvent les contaminer (le dispositif expérimental est illustré par la **(photo IV.1).**

IV.1 .5. Mode opératoire :

Le réacteur d'électrocoagulation est rempli avec 400 ml d'une solution de bouillée bordelaise à traiter et ceci dans les conditions opératoire choisies ; Les différents valeurs du pH sont mesurées avec un pH-mètre de type HANNA instrument ; elles sont obtenues par ajustement du pH de la solution à l'aide d'une solution de NaOH 1M ou de HCl 1M. Toutes les expériences ont été effectuées à Températeure Ambient.

Les solutions sont homogénéisées par un barreau magnétique tournant à une vitesse de 400 $tr.min^{-1}$. Les échantillons ont été prélevés manuellement par des pipettes à des intervalles de temps réguliers.



Photo IV.1: Dispositif expérimental d'électrocoagulation en mode mono-polaire

L'étude de l'influence d'un paramètre opératoire est effectuée en fixant les autres paramètres et en faisant varier le paramètre étudié. Pour chaque valeur de ce dernier, nous suivons l'évolution de la concentration de l'effluent en fonction de temps.

IV.1.6. Méthodes d'analyse :

IV.1.6.1.pH mètre :

Les mesures de pH des différentes solutionsla bouillie bordelaise, ont été réalisées. Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 3, 5, 7, 9, et12.

IV.1.6.2.Principe de la spectroscopie UV- visible :

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance (ABS) ou densité optique (DO) d'une substance chimique donnée en solution. Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée .Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise.

Les différents échantillons de l'effluent, prélevés au cours du traitement par électcoagulation, ont été analysés par un spectrophotomètre (UV-MINI 1240/SHIMDZU) à une longueur d'onde égale à 600 nm, correspondante au maximum d'absorbance du colorant déterminée préalablement. L'évaluation de la concentration au cours du traitement est calculée à partir de la courbe de calibration construite à partir des étalons, par application de la loi de Beer Lambert, Cette loi permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration.

$$\mathbf{A_\lambda = Log\frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda CL} \qquad \textbf{(IV.1)}$$

Avec:

A_λ: Absorbance.

ε_λ : Coefficient d'extinction molaire [$mol^{-1}.L.cm^{-1}$].

L : épaisseur de la cellule optique [cm^{-1}].

I_0 : Rayonnement incident.

I : Rayonnement émergent.

C : Concentration de la solution (mg).

IV.1.6.3. Mesures de l absorbance

Les mesures de l'absorbance (600nm) furent effectuées en utilisant unspectrophotomètre(‘Varian, modèle Cary 50, Mississauga ; Ontario)(photo IV.2). Les absorbances sont mesurées après 5 à 10 minutes.

IV.1.6.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage, ABS=f(concentration) :

Les solutions aqueuses de l'effluent étudié, ont été préparées par dissolution de la poudre dans de l'eau distillée. Cette démarche consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilution successive, une série de

solution de concentrations bien déterminées (tableau IV.2). Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophométrie UV-visible. Nous établissons ainsi la courbe d'étalonnage, représentant la densité optique(ou absorbance) relative au maximum d'absorption, en fonction de la concentration C, obéissant ainsi à la loi de Beer lambert qui sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.



Photo IV.2. : Représentation du spectrophotomètre utilisé

Tableau IV.2 : Variation de l'absorbance en fonction initiale du produit à λ_{max}=600 nm

C(mg/l)	5	10	15	20	25	30	35	40

ABS	0.532	0.908	1.326	1.700	2.036	2.1.3	2.545	2.756

Ces résultats sont exploités ainsi pour déterminer le coefficient d'extinction spécifique afin de calculer les concentrations de la solution de la bouillie bordelaise.

La réduction de la concentration en solutions d'effluents à traiter est calculée à partir de l'équation suivante :

$$RD(\%)=\frac{CO-C}{C0}.100 \textbf{(VI.2)}$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale en mg/l.

C : concentration finale en mg/l.

RD : Réduction de la concentration en (%) .

La courbe d'étalonnage pour la bouillie bordelaise est représentée sur la (figure IV.1)

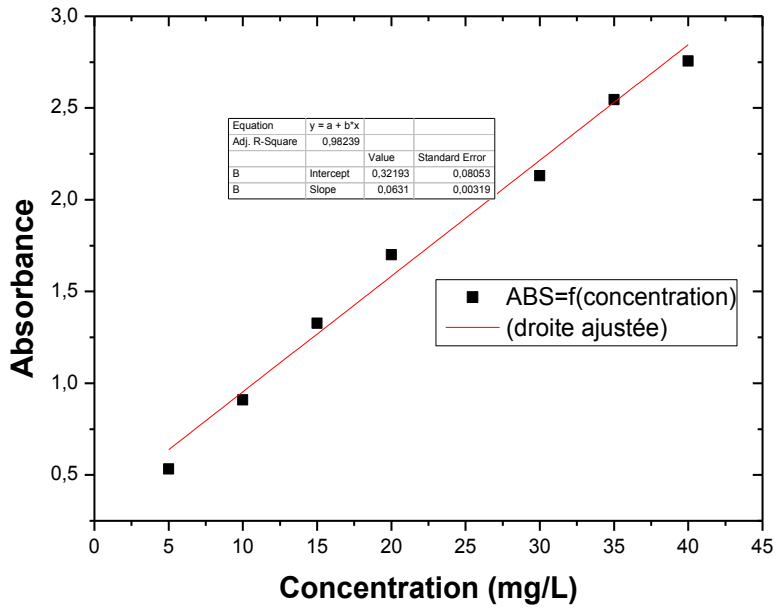


Figure IV.1Courbe d'étalonnage ABS= f(concentration) de la bouillie bordelaise).

VI.1.7Effets des paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé d'EC :

VI.1.71.Effet de pH :

Dans la processus de l électrocoagulation, on note que le facteur pH est considéré comme

élément très significatif qui affecte le processus. Pour évaluer l effet du pH, une série d expériences ont été réalisées, en préparant une solution mère contenant le contaminant à éliminer. Nous avons choisi, une plage de pH qui couvre un maximum de solutions acides et basique : 3, 5, 7, 9 et 12.

Les pH sont ajustés avant de commencer l expérience de l électrocoagulation avec des solutions acides (HCl) et basiques (NaOH).

Durant les essais, un échantillonnage est effectué en vue d'effectuer des mesures de pH Celles-ci sont effectuées à l'extérieur de la cellule de façon à éviter l'influence du pH propre aux électrodes puisque celui-ci est acide proche de l'anode et basique proche de la cathode.

A la fin de la solution obtenue est transvasée dans un bêcher de 500ml, afin de recueillir par filtration le produit.

Le tableau (IV. 3): représente les résultats de mesure des ABS pour des concentrations prédéfinies :

	t (min)	5	10	15	20	25	30	35	40
pH=3	ABS	0.836	0.690	0.40	0.32	0.31	0.25	0.20	0.15
	C (mg/l)	10	7	3	1.9	1.5	1.4	0.9	0.5
pH =5	ABS	1	0.40	0.36	0.31	0.28	0.20	0.10	0.5
	C (mg/l)	11.2	3	2	1.8	0.9	0.8	0.5	0.2
pH =7	ABS	0.474	0.300	0.291	0.258	0.255	0.138	0.130	0.100
	C(mg/l)	4	1.9	1	0.5	0.3	0.2	0.1	0.1
pH =9	C (mg/l)	0.388	0.300	0.203	0.110	0.099	0.055	0.055	0.011
	ABS	3	1.99	0.8	0.51	0.31	0.2	0.1	0.05
pH=12	C (mg/l)	6	5	3.5	2.7	2	1.5	0.5	0.21
	ABS	0.594	0.500	0.400	0.300	0.290	0.196	0.092	0.05

Les graphes de la figure IV.2 représentent l'évolution de la concentration en effluent en fonction du temps de traitement. Ces résultats obtenus montrent que la concentration des solutions à

traiter dans les conditions (**C_0=0.75mg/ml, C_{NaCl}= 1.2 mg/ml)** diminue en fonction du pH du milieu.

Les valeurs de i=0.3 A est choisie à partir de la littérature et C_{NaCl} pour l'ajustement de la conductivité de la solution.

On constate qu'une meilleure diminution de la concentration est obtenue pour un pH=9.

Cette valeur correspond à la concentration minimale 0.05 mg/L à partir d'une solution de concentration initiale de 75 mg/l. La concentration de la solution devient pratiquement constante à partir de t= 30 min de traitement.

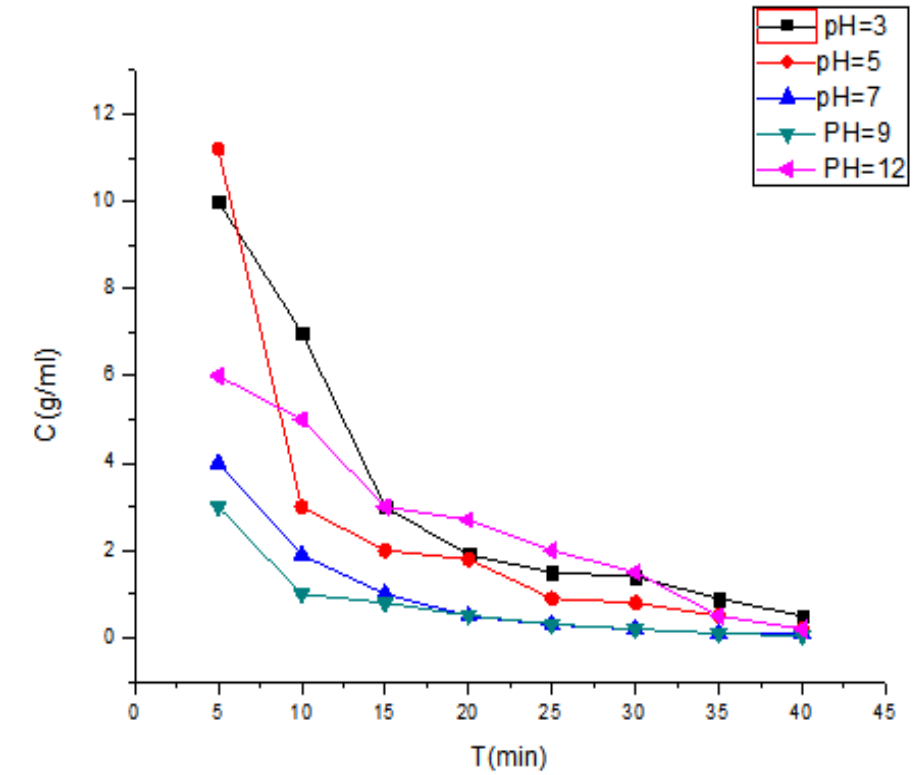


Figure (IV.2) Effet du pH initial sur la concentration de la solution traitée bouillée bordelaise par EC, C_0=0.75 mg/l, i=0.3A, C_{NaCl}= 1.2mg/ml

La figure (IV.2) représente l'effet du pH initial sur le rendement d'élimination des solutions d'acide traitée bouillie avec des pH varie de 3 à 12.A la lecture de la figure (IV.2), les résultats obtenus montrent que la meilleure décoloration de la solution contenant l'effluent est

observéeà pH= 9(R=98.34%) et à partir de cette valeur le taux de décoloration diminue progressivement dans les bouillie bordelaise de pH basique.

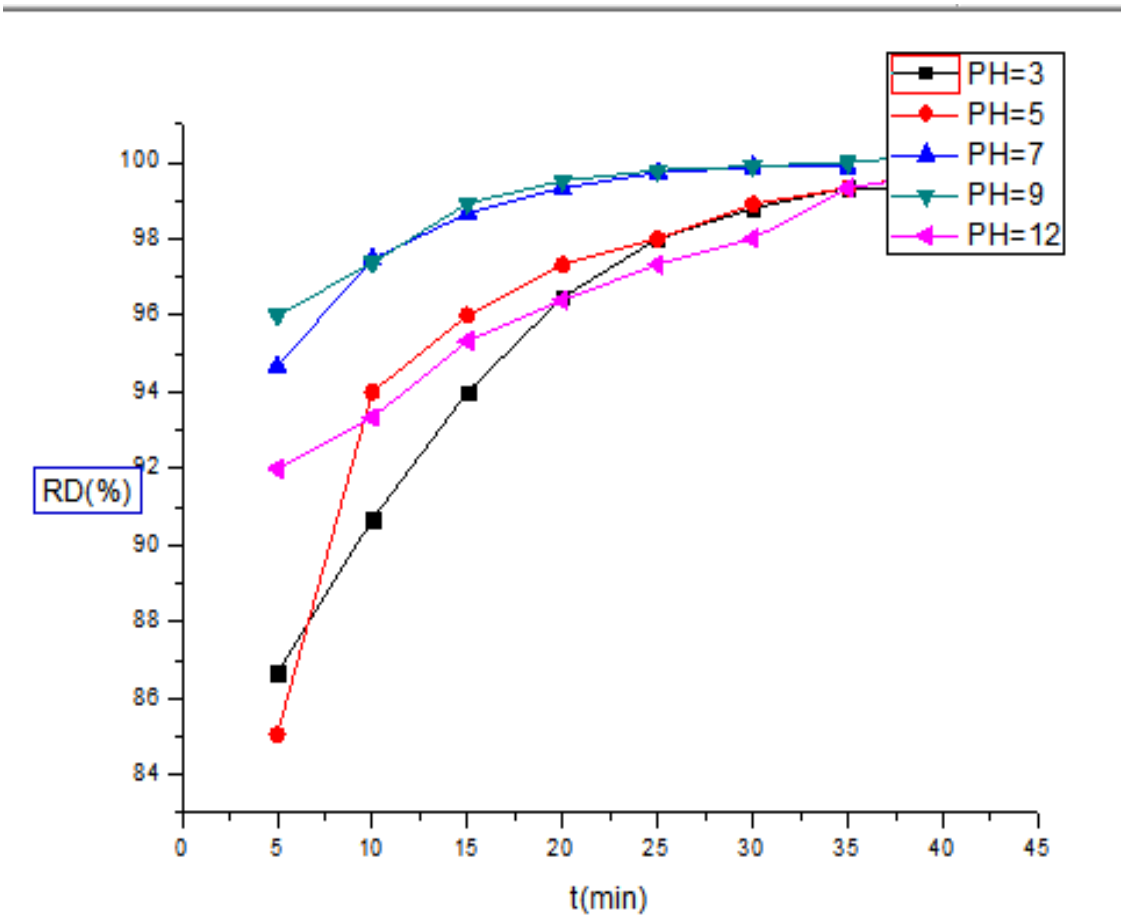


Figure. IV.3.Effet du pH initial sur le rendement d'élimination de la solution traitée par EC, C_0=0.75mg/ml, I=0.3A, C_{NaCl}= 1.2 mg/ml.

VI.1.7.2 Effet la dentensité de courant (i) :

La densité de courant représente, dans tous les processus électrochimiques, le paramètre le plus important pour le contrôle de la vitesse des réactions électrochimiques.

Pour mener notre travail, de la réduction de la concentration en effluent, nous avons étudié l influence de l intensité de courant sur l efficacité de traitement. Pour ce faire, une série d expériences a été réalisée en appliquant des intensités allant de 0.1A à 0.4 A.

Pendant les essais, un échantillonnage est effectué à l'aide d'un tuyau flexible relié au réacteur permettant d'effectuer des mesures de (i) Celles-ci sont effectuées à l'extérieur de la cellule de façon à éviter l'influence du pH propre aux électrodes puisque celui-ci est acide proche de l'anode et basique proche de la cathode.

En suivant la variation de la concentration en effluent en fonction du temps, on constate que les courbes représentées par la figure IV.3, nous remarquons que ces dernières présentent un comportement similaire aux courbes précédentes des concentrations et des pH.

Les courbes de la figure IV.4 montrent une diminution rapide de la concentration suivie d'un palier qui commence à partir de t=25 à 30 min pour tout i(A).

La figure montre que le meilleur résultat est obtenue pour un courant de 0.3 A où l'on constate que la concentration diminue à une valeur de 0.01 mg/L

Au cours de l'expérience, on note une augmentation de la quantité de Al^{3+} due à la dissolution de l'anode d'aluminium, ces cations réagissent avec les ions OH^- pour former $Al(OH)_3$ ce qui a pour conséquences le ralentissement de la vitesse de formation de Al^{3+} ce qui explique le palier des courbes. On peut prendre, en ce qui nous concerne, la valeur de i= 0.3 A qui sera prise pour la suite du travail.

Le tableau(VI.4):représente les résultats de mesures des absorbances : ABS pour des concentrations prédéfinies :

	t (min)	5	10	15	20	25	30	35	40
i=0.1(A)	ABS	0.445	0.348	0.300	0.205	0.134	0.105	0.05	0.032
	C(mg/l)	4.5	2.9	1.99	0.99	0.5	0.3	0.01	0.01
i=0.2(A)	ABS	0.468	0.400	0.350	0.300	0.250	0.162	0.046	0.0145
	C(mg/l)	4	3	1.5	0.99	0.5	0.3	0.05	0.02
i=0.3(A)	ABS	0.457	0.342	0.246	0.154	0.120	0.045	0.030	0.01
	C(mg/l)	3.5	1.8	1	0.5	0.1	0.05	0.03	0.01

i=0.4(A)	ABS	0.458	0.346	0.320	0.249	0.153	0.0950	0.046	0.020
	C(mg/l)	4	2.5	1.5	1	0.6	0.4	0.2	0.1

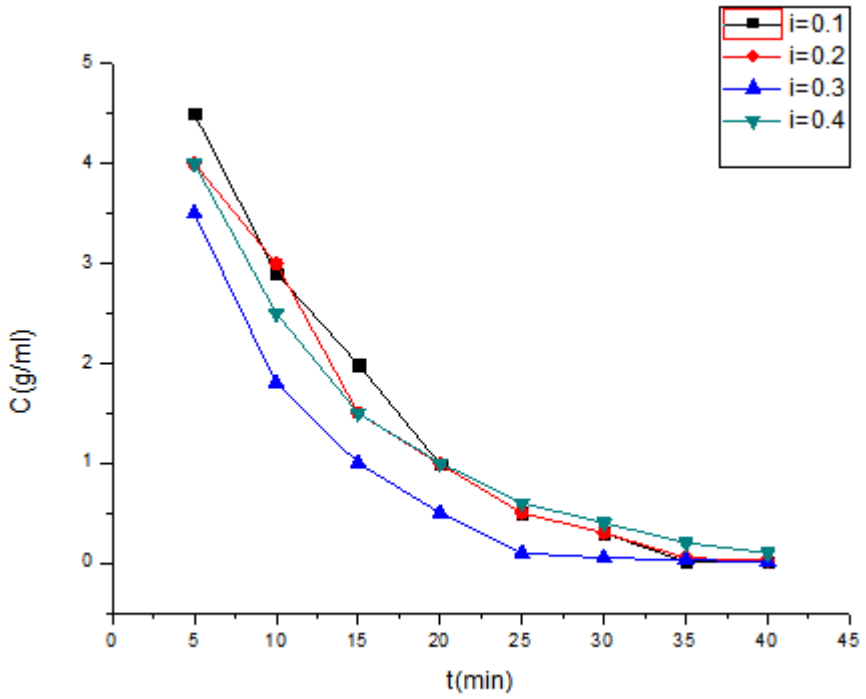


Figure (IV .4) Effet de l'intensité de courant initial sur la concentration de la solution traitée bouillée bordelaise par EC, C_0=0.75mg/ml, PH=9, C_{NaCl}= 1.2m g/ml.

La figure IV.4 représente les résultats expérimentaux de variation des rendements d'élimination des polluants, en fonction de temps pour la solution d'effluent.

Nous remarquons que l'allure des courbes présente une augmentation de rendement en fonction de temps. En effet, on remarque que pour un temps de traitement de 20 min de traitement, le rendement d'élimination atteint plus de 95% pour i= 0.3 A et qu'à partir de ce temps la courbe présente un palier avec une élimination presque complète de l'effluent 100% .

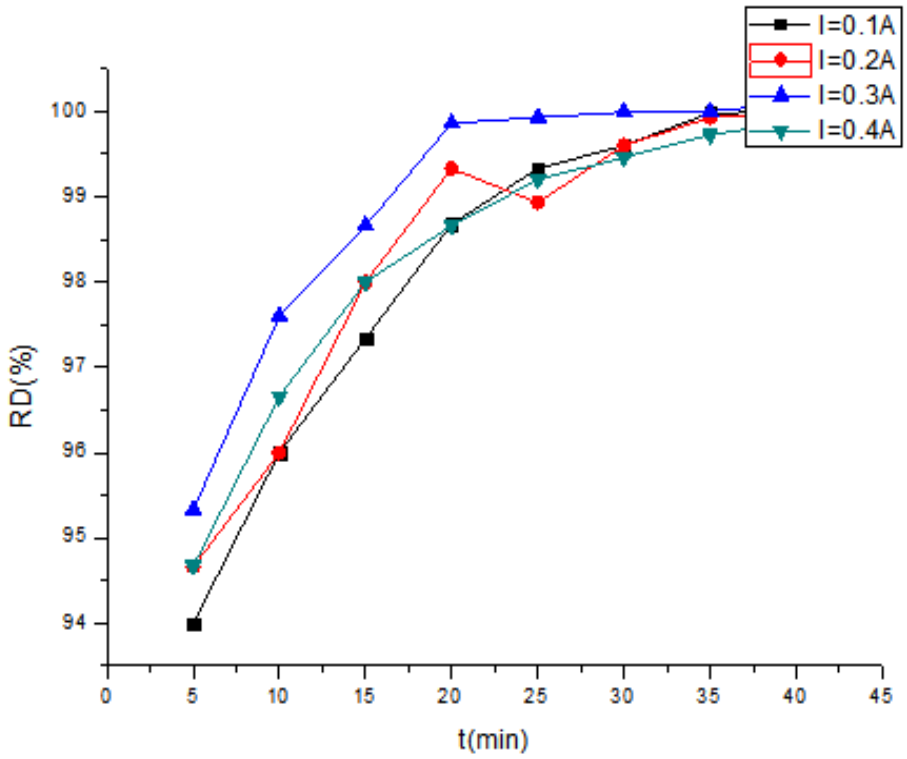


Figure. IV.5Effet du l'intensité de courant initial sur le rendement C_0=0.75mg/ml, pH=9, $C_{(NaCl)}$= 1.2mg/ml.

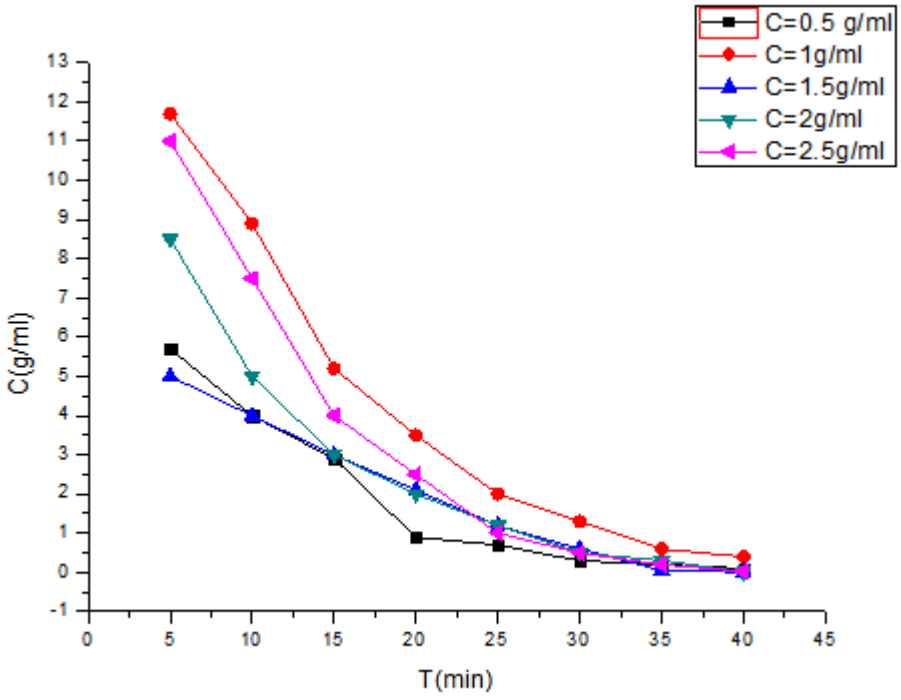
VI.1.7.3 Effet de Concentration(C) :

L influence de la concentration initiale de la solution à traiter est suivie à un courant de 0.3 A et un pH=9. Le tableau IV.4 et la figure IV.5 représente l'évolution de la concentration en effluent en fonction du temps pour des concentrations initiales choisies.

Les courbes de la figure IV.5, montrent que la concentration varie au cours du processus électrochimique. Les résultats montrent que les valeurs à l'équilibre (palier) sont pratiquement semblables et que la courbe correspondant à la concentration initiale C_0 = 2 mg/L semble donner un résultat meilleur avec C= 0.01 mg/L à t=40 minutes.

Le tableau (IV.5) suivant : représente les résultats de mesure des ABS pour des concentrations initiales prédéfinies :

	t(min)	5	10	15	20	25	30	35	40
C=0.5g/ml	ABS	0.549	0.445	0.360	0.230	0.140	0.040	0.035	0.010
	C(mg/l)	5.7	4	2.9	0.9	0.7	0.3	0.2	0.1
C=1g/ml	ABS	0.928	0.743	0.530	0.427	0.320	0.270	0.120	0.09
	C(mg/l)	11.7	8.9	5.2	3.5	2	1.3	0.6	0.4
C=1.5g/ml	ABS	0.512	0.480	0.402	0.350	0.290	0.201	0.152	0.100
	C(mg/l)	5	4	3	2.1	1.2	0.6	0.05	0.01
C=2g/ml	ABS	0.703	0.513	0.451	0.310	0.270	0.103	0.070	0.050
	C(mg/l)	8.5	5	3	2	1.2	0.5	0.3	0.01
C=2.5g/ml	ABS	0.890	0.645	0.462	0.390	0.244	0.199	0.100	0.050
	C(mg/l)	11	7.5	4	2.5	1	0.5	0.2	0.03



Figure(IV.6)Effet de la concentration initiale en fonction du temps D'EC (i=0.3A, pH=9, C_{NaCl}= 1.2 mg/ml).

La figure IV.6 représente les résultats expérimentaux de variation des rendements

d'élimination des polluants, en fonction de temps pour la solution bouillée bordelaise. Nous remarquons que l'allure des courbes présente une augmentation de rendement en fonction de temps, les meilleurs résultats sont obtenus pour intensité de C=2.5mg/l, correspondant à un rendement de décoloration de 97%.

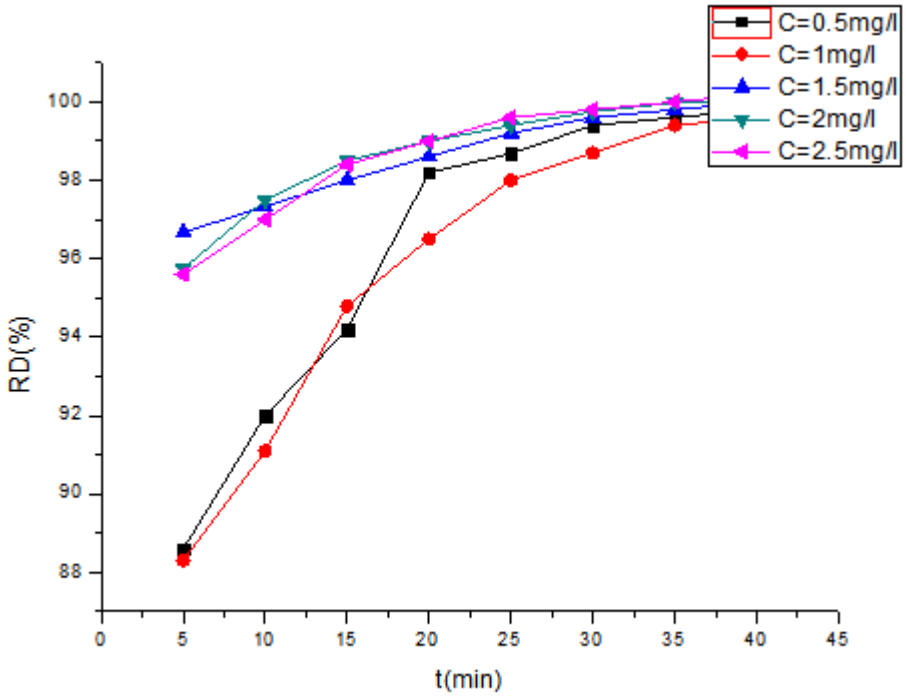


Figure. IV.7 Effet de la concentration initiale le rendement d'élimination (I=0 .3A, pH=9, C_{NaCl}= 1.2 mg/l).

IV.2Elimination de l'effluent par adsorption :

IV.2.2.Matérielet méthodes :

IV.2.3. Matériels :

- pH -mètre: HANNA instruments HI8519N.
- Balance analytique : Sertorius LP620P (Précision 0.01g).
- Spectrophotomètre UV- visible de type SHIMADZU (UV mini 1240) l'analyse a été faite dans des cuves en quartz et en verre de langueur 1cm.

- Agitateur HEIDOLPH de type MR 3001K (100_1400 tr/min).
- Papier filtre.

IV.2.4. Produits:

- L'eau- bidistillée.
- Le Charbon actif.
- Bouillie bordelaise. $CuSO_4+Ca(OH)_2$

IV.2.5. Preparation des solutions:

Les solutions des colorants utilisés sont préparées en tenant compte de leurs solubilités. Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode, qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées.



IV.3.Photo: Préparations des solutions

IV.2.6. Procédure expérimentale :

IV.2.6. Etude de la cinétique d'adsorption :

Les expériences ont été effectuées en préparant des solutions mères de fongicide (bouillie

bordelaise) qu'on dilue ensuite et on prépare alors des solutions de concentrations qu'on choisit. On prépare des solutions de volumes identiques (200 ml) et de concentrations allant de (4-32mg/l).

La masse de charbon actif (adsorbant) est fixe et égale à 0,5 g.Le début d'adsorption commence au moment où on mélange l'adsorbant et l'adsorbat. Le mélange est agité pendant 3min à la température ambiante et avec une vitesse d'agitation égale à 250 rmp. Les échantillons sont collectés à intervalle de temps prédéterminé, à l'aide d'une micropipette, ils sont filtrés avec du papier filtre. La concentration du colorant dans le filtrat est mesurée par la spectrophotométrie UV-V.

La quantité adsorbée (Qe=X/m) de fongicide à l'équilibre est donnée par la relation Suivante :

$$\mathbf{Qe} = \frac{(\mathbf{C_0} - \mathbf{Ct})}{\mathbf{m}} . \mathbf{V} \qquad \textbf{(IV.3)}$$

Avec :

X/m=Qe : quantité de colorant par gramme d'adsorbant (mg/g).

Co : concentration initiale du colorant (mg/l).

Ct : concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l).

V : volume de la solution (l).

m : masse de l'adsorbant (g).

Le tableau (IV.6) suivant : représente les résultats de mesure de la densité optique pour des concentrations prédéfinies :

	t (min)	5	30	45	60	75	90	105	120
C=0.04 (mg/l)	ABS	0.693	0..636	0.625	0.582	0.536	0.500	0.460	0.380
	C (mg/l)	7		5.7	4	2.8	2	1.8	1.5
C=0.08 (mg/l)	ABS	0.570	0.500	0.480	0.450	0.420	0.410	0.400	0.05
	C (mg/l)	5.8	4.5	2.5	2	1.5	1	0.8	0.2
C=0.12 (mg/l)	ABS	0.964	0.681	0.670	0.630	0.590	0.550	0.350	0.200
	C (mg/l)	1.1	7	6.1	5.7	5.1	4.5	4	2.5
C=0.16 (mg/l)	ABS	0.630	0.500	0.450	0.430	0.380	0.210	0.150	0.09
	C (mg/l)	6	4.5	3	2	1.3	0.9	0.4	0.06
C=0.2 (mg/l)	ABS	0.937	0.750	0.674	0.580	0.400	0.30	0.280	0.160
	C (mg/l)	11	8.9	6	5.5	2.1	1.2	0.5	0.02
C=0.24 (mg/l)	ABS	1.467	1.400	0.868	0.852	0.820	0.70	0.660	0.500
	C(mg/l)	19	16	10	7	5	4	3.6	2
C=0.28 (mg/l)	ABS	1.523	0.940	0.84	0.800	0.750	0.680	0.620	0.560
	C (mg/l)	20	.2	10	9	7	6	5.5	5.00
C=0.32 (mg/l)	ABS	1.468	1.209	1.25	0.98	0.890	0.720	0.680	0.600
	C(mg/l)	18	13	9	6	4.7	2.5	1.6	0.7

Les courbes de la figure IV.7 représentent la cinétique d adsorption C=f (t) des solutions préparées en effluents sur charbon actif.

Ces courbes donnent les mêmes allures et on constate que l adsorption est meilleure pour une concentration de 0.24 mg/L. L équilibre est obtenu pour un temps d adsorption de 105 min. Une concentration de 0.08 mg/L donne aussi une concentration à l équilibre de 0.2 mg/L.

On constate que l adsorption du fongicide sur charbon actif est relativement lente si on la compare aux résultats obtenus lors de l électrocoagulation où les temps d obtention des faibles concentrations sont plus cours 30 à 40 min.

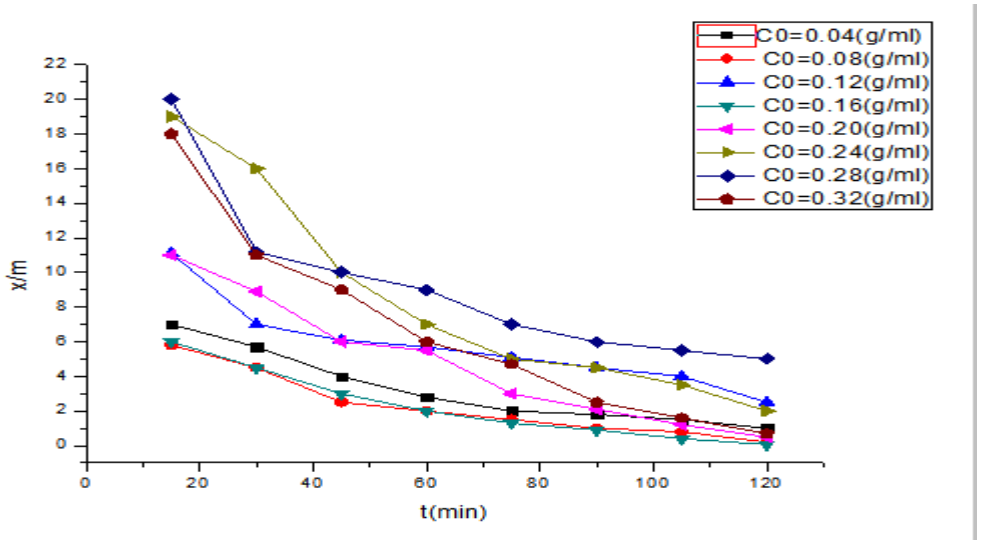


Figure (IV.8) :Cinétique d'adsorption du bouillée bordelaise Sur le charbon actif

IV.2.7 Isothermes d'adsorption

On représente les variations de la quantité d'adsorption par unité de masse d'adsorbant X/m (g/g) en fonction de la concentration d'équilibre, ces dernières ont été déterminées graphiquement à partir des courbes de C= f(t).

Les courbes de la figure (IV.8) sont une représentation des isothermes d'adsorption correspondant aux conditions du travail. Ces isothermes ont toutes la forme de l'équation de FREUNDLICH (équation III.8), chapitre 3.

$$\frac{X}{m} = \frac{C_{ad}}{M} = K\left(C_e^{\frac{1}{n}}\right) \qquad \text{(IV.4)}$$

Tableau IV.7 : Evolution de la concentration en adsorbat en fonction du temps :

t (min)	15	30	45	60	75	90	105	120
C_0=0.004 g/l	9	10.3	12	13.2	14	14.4	14.5	15
C_0=0.008 g/l	10.2	11.5	13.5	14	14.5	15	15.2	15.8
C_0=0.012 g/l	4.9	9	9.9	10.3	10.9	11.5	12	13.5
C_0=0.016 g/l	10	11.5	13	14	14.7	15.1	15.6	15.94
C_0=0.020 g/l	5	7.1	10	10.5	13	13.9	14.8	15.5
C_0=0.024 g/l	1	2	6	9	11	11.5	12.5	14
C_0=0.028 g/l	2	4.8	6	7	9	10	10.5	11
C_0=0.032 g/l	0	5	7	10	11.3	13.5	14.4	15.5

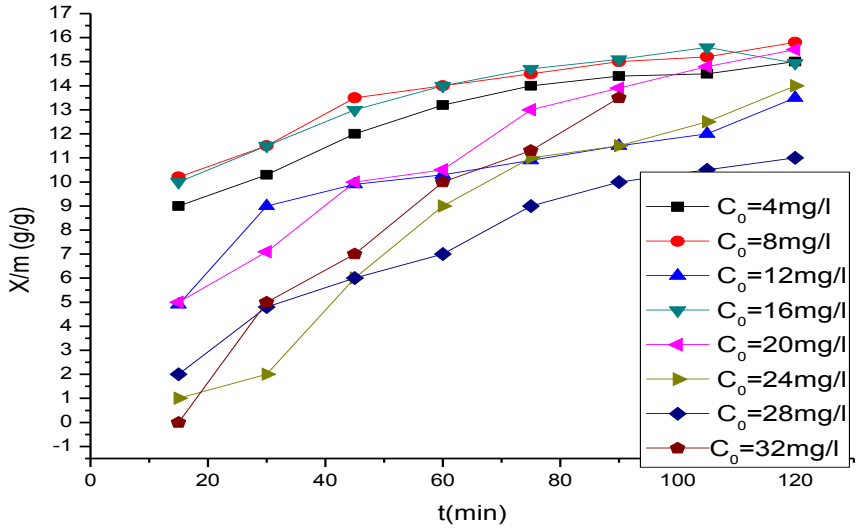


Figure (IV.9.) : **Cinétique d'adsorption de la bouillie bordelaise Sur le charbon actif.**

IV.2.8 Isotherme d'équilibre :

la figure (IV.10) représente la courbe d'équilibre d'adsorption. Cette figure montre que la capacité d'adsorption de bouillie bordelaise en solutions par le charbon actif augmente avec l'augmentation des concentrations initiales.L'augmentation de la concentration induit l'élévation

de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion des molécules en solution dans la surface de l'adsorbant

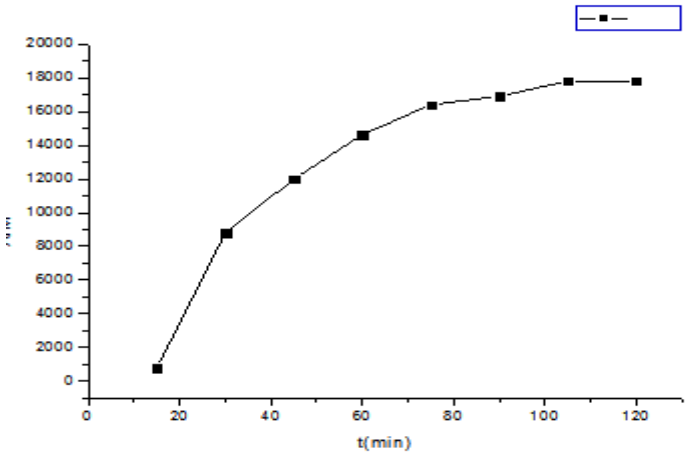


Figure (IV.10) :Isotherme d'équilibre de l'adsorption du fongicide par le charbon actif

IV.3. Conclusion :

L'étude que nous avons menée permet de tirer les conclusions suivantes :

Le procédé d'électrocoagulation a permis de montrer qu'on peut faire un traitement d'effluent et les résultats montrent qu'on peut obtenir un bon rendement (plus de 95%) lors de la réaction (affinage électrolytique des métaux formant cet effluent (le cuivre dans $CuSO_4$).

Les résultats expérimentaux ont montré qu'on peut obtenir un système optimal (pH, intensité de courant, concentration…) de traitement.

Dans le cas du traitement polleunt par adsorption, les résultats ont montré également qu'on peut obtenir un bon rendement en utilisant un bon adsorbant.

Une étude comparative montre que chaque procédé donne de bon résultat et que chaque procédé présente des avantages et des inconvénients.

Pour le procédé d'électrocoagulation, il présente des avantages tels que :

La fiabilité, un équipement simple et facile à utiliser, cette technique peut donner, après traitement, une eau agréable au gout, claire, sans couleur et sans odeur. La boue constituée par électrocoagulation tend à être facilement séchée parce qu'elle se compose principalement d'oxydes et d'hydroxydes. Pas d'utilisation de produits chimiques, donc il n'y a pas de

possibilités de pollution provoquée par les substances chimiques comme dans le cas du traitement par coagulation floculation. Les bulles de gaz formées pendant l'électrolyse peuvent entraîner la polluant à la surface de l'eau traitée .

Parmi les inconvénients de ce procédé on cite : le sacrifice des électrodes qui sont dissoutes en raison de l'oxydation ou dissolution de l'électrode (anode soluble), ces dernières doivent être régulièrement remplacées.

Pour le procédé de traitement par adsorption, il présente aussi des avantages et des inconvénients. Ce dernier peut utiliser des adsorbants ne présentant pas de toxicité tels que le charbon actif, animal ou végétal ou autres adsorbant naturels. Aussi, le procédé par adsorption n'utilise pas aussi des produits chimiques.Les inconvénients de ce procédé résident dans les difficultés de la régénération des adsorbants, surtout quand ces derniers sont économiquement couteux.

Conclusion Générale

Le travail que nous avons mené entre dans le cadre de la recherche des conditions optimales du traitement des effluents causant des effets néfastes sur l'agriculture en particulier et sur l'environnement en général. Notre travail a porté sur le choix d'un fongicide appartenant à la famille des pesticides : la bouillie bordelaise dont l'utilisation en doses non conformes cause un problème sur la flore d'abord, ensuite sur la flore et même parfois il a un effet néfaste sur l'homme.

Dans un premier temps, nous avons, tout d'abord étudié le comportement des électrodes d'aluminium dans des solutions synthétiques. Nous avons ensuite étudié l'élimination de la matière polluante d'une part par électrocoagulation à l'aide d'électrodes d'aluminium, et d'autre part par adsorption sur charbon actif de la bouillée bordelaise, qui représente notre effluent .

Nous avons à cet effet choisi deux méthodes de traitement de cet effluent en vue de faire une étude comparative. Notre travail est donc une étude comparative de deux méthodes de traitement. Lors de l'étude de l'élimination du fongicide par la méthode d'électrocoagulation, nous avons abouti à un rendement d'élimination de 98% pour un pH optimal=9 et que l'étude a montré que l'intensité de courant optimal est obtenu pour i=0.3A qui donne un rendement de 100% d'élimination pour un temps de 20 minutes. Enfin une concentration initiale de 2 mg/l a permit d'atteindre une concentration de 0.01 mg/l au bout d'un temps de 40 min.

Les résultats de l'étude du processus de la réduction de la concentration en effluent par le procédés d'adsorption a permis également de montrer que ce dernier donne aussi de bon rendement . Les résultats obtenus à partir des courbes donnent les mêmes allures de la diminution de la concentration en fonction du temps et on constate que l'adsorption est meilleure pour une concentration de 0.24 mg/L. L équilibre est obtenu pour un temps d adsorption de 105 min. Une concentration de 0.08 mg/L donne aussi une concentration à l équilibre de 0.2 mg/L.

Une étude comparative du temps de traitement montre que Lors du procédé d'électrocoagulation, le traitement se réalise dans un temps voisin de 40 min, alors que dans le cas de l adsorption, l opération se realise pendant un temps d environ 120 min.

Mais en dehors du parameter temps, d autres facteurs interviennent, ce qui ne permet pas de conclure par rapport à ce paramètre.

Enfin, on peut dire que seule une évaluation économique peut permettre de conclure quand à l efficacité d un procédé par rapport à un autre. Ce travail est loin d être terminé

et on souhaiterai le poursuivre dans d utres conditions meilleures et obtenir des conditions optimales.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1]. STUMM Met J.J. MORGAN (1962) "Chemical aspects of coagulation" **J.A.W.W.A... P514 à 518**

[2]. MOHTADI M.F, RAO P.N (1973) "Effect of temperature on Flocculation of aqueous dispersions" **W.Res.7. 747-767**

[3]FETTIG J and RATNAWEERA H (1993) "Influence of dissolved organic matter on coagulation / Flocculation of wastewater by alum" Water Science and Technology, Vol **27, N° 11, pp 103 – 112.**

[4]. EDZWALD J.K (1993) "Algae, bubles coagulants and dissolved and Flotation" Wat. Sci, Tech. Vol **27, N°10, pp 67-81**.

[5]. ZUCKERMAN MM, MOLOF AH (1970) High quality reusewater by chemical – physical waste water treatment. Polluti control Fed; **42 (3)437-63.**

[6]. EISENHAUER J.HORN D (1984) Flockungschenikalien: Organishe Stoffe in **DVGW** Schriflenrcihe **n°42, 59-72.**

[7]. EDELINE. F, Epuration physico-chimique des eaux.

[8]. PETIA MIJALYLOVA NACHEVA, LUIS TORRES BUSTILLOS, ESPERANZA RAMIREZ CAMPEROS, SOCORRO LOPEZ ARMENTA and LINA CARDOSO VIGUEROS (1996).
"Characterization and coagulation – Flocculation treatability of Mexico City. Wastewater applying ferric chloride and polymers" Wat. Sci. Tech. Vol 34, **N° 3 – 4, pp 235 – 247.**

[9]. ARAFAT HA (2007) "simple physical treatment for the reuse of wastewater from textile industry in the middle East" **J. ENVIRON**. Eng Sci **6. 115-122.**

[10]. MOULIN C (1990) "Potabilisation d'une eau de surface par, filtration tangertielle sur membranes minérales étude de traitements physico – chimiques associés" Thèse de Doctorat. Montpellier. France

[11]. Claude Cardot ; « les traitements de l'eau», Procèdes physico–chimiques et biologique - cours et problèmes résolus – Edition Marketing.**S.A.1999.**

[12]. DERYAGIN B.V and LANDAU L.D (1941) Acta Physicochim URSS, 14 p633.

[13]. VERWEY E.J.W and OVERBEEK J.T.G (1948) "Theory of the stability of lyophobic colloids" Ed Elsevier Applied Sc. Publishess.

[14]. Raymond Desjardins; « le traitement des eaux » édition de l'école polytechnique de Montréal, **1997.**

[15]. EDELINE. F, Epuration physico-chimique des eaux.

[16]. Héctor Ricardo Hernández De León; « Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable», Thèse de doctorat à l'institut nationale des sciences appliquées de Toulouse, **2006.**

[17]. Biggs, S., Habgood, M., Jameson, G. J. Yan. Y. «Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism», vol. **80 (1-3),** Conference on Solid Liquid Separation Systems: special issue, **2000, p. 13-22.**

[18]. Swarovsky, Ladislav. « Solid-Liquid Separation », Chemical Engineering Series, London, Editions Butterworth's, **1977, 333 pages.**

[19]. Héctor Ricardo Hernández De León ; « Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable», Thèse de doctorat à l'institut nationale des sciences appliquées de Toulouse, Année 2006.

[20].Adapté de la définition de l'OCDE, 1974, « Transboundary transfer of potentially hazardous substances »[archive]

[21] Encyclopédie Larousse de 2009, la formation de substrats inhabituellement acides, radioactifs ou chargés en métaux toxiques
[22]AFP, « La pollution de l'air a causé 7 millions de morts en 2012, selon l'OMS », Le Monde.fr, 25 mars 2014 (lire en ligne [archive])
[23]. Article [archive] Synergie entre pollens et polluants chimiques de l'air : les risques croisés, Environnement, Risques & Santé. Volume 1, Numéro 1, 42-9, mars - avril 2002, Synthèses
[24].Barletta C, Aix : pollution plein pot en poussette [archive], La Provence, 30 mars 2011
[25]. (en)David, Michael, and Caroline, « Air Pollution – Effects » [archive], sur Library.thinkquest.org (consulté le 26 octobre 2010)
[26].avec AFP, « Pollution : plus de 30 départements en alerte, transports gratuits en Ile-de-France », Le Monde.fr, 14 mars 2014 (lire en ligne [archive])
[27]. « La pollution à Paris en deux photos », Le Monde.fr, 14 mars 2014 (lire en ligne [archive])
[28].[a] et [b](en) « A special report on India: Creaking , groaning: Infrastructure is India's biggest handicap », The Economist.com, 11 décembre 2008 (lire en ligne [archive])
[29].(en) Joseph Kahn ET Jim Yardley, « As China Roars, Pollution Reaches Deadly Extremes », The New York Times.com, 26 août 2007 (lire en ligne [archive])
[30]. «Des médecins lancent une enquête sur l'impact des antennes relais sur la santé» [archive], sur Robin des toits, 3 octobre 2011
[31]. (es)«Types de pollution - les sources de pollution de l'environnement » [archive]
[13] www.sealife.fr
[32].L'insalubrité de l'environnement provoque 12,6 millions de décès par an [archive], Organisation mondiale de la santé, 15 mars 2016.
[33].avec AFP, « La pollution de l'air a causé 7 millions de morts en 2012, selon l'OMS. », Le Monde, 25 mars 2014 (lire en ligne [archive])
[34].(en)Chinese Air Pollution Deadliest in World, Report Says [archive]. National Geographic News. 9 juillet 2007
[35].[a] et [b](en)« A special report on India: Creaking, groaning: Infrastructure is India's biggest handicap », The Economist.com,11 décembre 2008 (lire en ligne [archive])
[36].« Tu auras l'esprit lent, mon fils! », The Conversation (Courrier International), n° 1277, du 23 au 29 avril 2015, p. 32
[37].L'UE s'attaque à la "criminalité environnementale" [archive], dépêche de l'AFP du 9février2007
[38]. López B. C., Gómez Á. S., Rey G. M., Cancho G B., Simal G J. 2005. Determination of carbamates and organo phosphorus pesticides by SDME–GC in natural water, Analytical and bioanalytical chemistry. Vol 383(4): 557-561.
[39]. Loi algérienne N° 87-17 relative à la protection phytosanitaire. 1987. Journal officiel de la république algérienne N°32 du 05-08-1987
[40]. Aubertot J. N., BarbierJ. M., Carpentierx A., GrilJ.J.GuichardL., Lucas P., Savary S.Savini I., Voltz M., 2005. Pesticides, agriculture et environnement :Réduire
L'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux;
Rapport d'Expertise scientifique collective, INRA ET CEMAGREF. France.64p
[41].FaurieC.Erra C.Médorie P.Devane J.Remptime J. L. 2003.
Écologie, approche scientifique et pratique.5ème édition LAVOISIER.

823p.
[42].Belmonte V. A. A.Garrido F.Martinez V. J.L. 2005. Monitoring of pesticide sin agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry, Analytica Chimica, ACTA, vol 538:117-127.
[43].CairnsT, ShermaJ.1996.Emerging Strategies for Pesticide Analysis.CRC Press, Boca Raton Florida. USA.vol 754:125–135.
[43]. Hildebrandt A., Guillamon M., Lacor S., Taulerr, BarceloD.2008. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain); Water research ISSN 0043-1354
CODEN WATRAG, vol.42, no13:3315-3326.
[44].Carsel R. F, Mulkey L. A., N. Lorber M., Baskin L. B. 1985. The Pesticide Root Zone Model (PRZM): A Procedure for Evaluating Pesticide Leaching Threats to Ground Water, Ecol Modeling, Vol30:4969.
[45]. Barriuso E., Calvet R., Schiavon M, SoulasG.1996.
Les pesticides et les polluants organiques des sols. Transformations et dissipation. Etude Gestion Sols .Vol3:279-296.

[45]. Calvet R., Barriuso E., Benoit P., Charnay M.P, Coquet Y. 2005. Devenir des pesticides dans les sols: conséquences agronomiques et environnement, Editions FRANCE AGRICOLE -DUNOD, Paris
.637p.
[46]. CORPEN groupe.1995. Protection des cultures et prévention des risques de pollution des eaux par les produits phytosanitaires utilisés en agriculture : Recommandations générales.
CORPEN groupe « Phytoprat », Ministères de l'Agriculture et de la pêche, et de l'Environnement .France. 89p.
[47]. Scheunert I. 1992. Transformationandegradation of pesticides in soil, SPRINGER-VERLAG, Berlin. 125p.

[48]. Schiavon M., Perrier C.G., PortalJ.M.1995. La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires, état et origine, Agronomie, vol15:
157-170.
[49]. Soulas G. 1996.La biodégradabilité des pesticides dans le sol; Congrès: Microbiologie, Industrielle et Environnement .Société
Française de Microbiologie.98p.
[50]. Marlière F.2001.Pesticides dans l'air ambiant Rapport INERIS DRC 01–27138–AIRE n°801. 182p.
[51]. Gril J .J. Guoy V., Carluer C.1998. Processus de transfert des pesticides par ruissellement, de la parcelle au bassin versant.
Agriculture et Environnement «Les produits entraînés par l'eau».
Colloque d'Hydrotechnique159' Session du Comité Scientifique et Technique. Document de la Société Hydrotechnique de France.380p.
[52]. Landreau A., Mouvet C., Normand B. 2007. Quelques aspects hydrologiques des transferts de solutés de l'infiltration vers les nappes «nitrates et phytosanitaires». Agriculture et Environnement «Les produits entraînés par l'eau .Colloque

d'Hydrotechnique 159' Session du Comité Scientifique et Technique. Document de la Société Hydrotechnique de France.380p.

[53]. Mouvet C.1996. La problématique du transfert des phytosanitaires vers les eaux souterraines : Produits phytosanitaires, processus de transfert et modélisation dansles bassins versants, Actes du Séminaire Hydro-systèmes, Nancy 22-23mai1996.255p.
[54]. JokanovićM.2009.Medical treatment of acute poisoning with organ phosphorus and carbonate pesticides .Toxicology Letters, vol190 (2):107-115.
[55]. Meyer A, Chrisman J., Moreira J.C., Koifman S.2003.Cancer mortality among agricultural workers, from Serrana Region. State of Rio de Janeiro Brazil. Environmental Research, vol93:264-271.
[56]. Marinovich M., Ghilardi F., Galli C.L. 1996. Effect of pesticide mixtures on in vitro nervouscells: Comparison with single pesticides.
Toxicology. vol108:201-206.

[57].Levine S.L, OrisJ.T. 1999. Enhancement of Acute Parathion Toxicity to Fathead Minnows Following Pre-exposure to Propiconazole .Pesticide biochemistry and Physiology, Vol65:102-109
[58]. Arias E. M., Lopez P. E., Martinez C. E., Simal G. J., Merut J. C., Garcia R. L.2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of ground water resources. Agriculture, Ecosystems and Environment vol 123: 247-260.
[59].Capkin E., Altinok I., Karahan S. 2006. Water quality and fish size affect toxicity of endosulfan, anorgano chlorine pesticide, to rainbow trout. Chemosphere vol 64:1793–1800.
[60]. Cuppen J.G.M., Van den Brink P.J., Camps E., Uil K.F., Brock T.C.
M. 2000. Impact of the fungici de carbendazim in fresh water micro cosms.
Water quality breakdown of particulate organic matter and responses of macro invertebrates. Aquat Toxicol. Vol 48: 233–250.
[61]. **Relyea R. A.2009**. A cocktail of contaminants: How mixtures of pesticides at low concentrations affect aquatic communities. Oecologia, vol 159 (2): 363-376.

[62]. service de l'environnement, la cité administrative, wilaya de Mila.

[63].IBANEZ J.G, SINGH M.M and SZAFRAN Z, 1998 Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4. Color removal of sinutai led wastewater by electrocoagulation. Electro flotation. Journal of chemical Education, 1040 – (104) pp.
[64].Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designed. J. Wiley & Sons, New York. **[22].** W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Water Res. 25 (1991), 499-528.
[65].A-zerrouati. ‘’Etude hydrodynamique et physico-chimique liquide courgette fibreuse «Application aux traitements des eaux»’’thèse de magistère (2001).
[66].R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31(1980), 385-427.
[67].M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14(1998), 1880-1886.
[68].R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron. 31 (1980) 33-62.

[69]D. GARDIA, B. GUELLARD, environnement et électricité « les procédés de traitement des rejets industriels ».Edition et année
[70] J.M SMITH, « chemical Engineering Kinetics ». Ed. Mc GRAWHILL 2éme édition 1981.
[71] E. KOLLE ≪ génie chimique≫. Edition DUNOD, Paris 2001,pp 339-349.
Technique de l'ingénieur J.2730.
[72] P. BACHMANN ; P. TISSOT « Précis de génie chimique ». Edition GEORG GENEVE 1981.
[73]C. E. Chitour « physico-chimie des surfaces » Vol. 2office des publications universitaires 2éme édition, 2004, pp23-27.
[74] G. Scacchi. ; M. Bouchy «Cinétique et catalyse» The chemical Engineering journal, volume 41, Issue2, july 1989.
[75] Metouchi N, Tyzkowskia A « Etude cinétique d'adsorption d'une solution aqueuse de phénol sur un charbon actif ».PFE 1998.
[76] Chebahi, Siameur « Dépollution des eaux contaminées par les hydrocarbures, traitement par charbon actif ».PFE 1998.
[77] L. Robert. « Technique de l'ingénieur- Traité génies des procédés chimiques-Opération unitaire-Adsorption des mélanges liquides, J.2731-1989.
[78]A. Zerraouati « Etude hydrodynamique et physico-chimique du système liquide, courgette fibreuse » thèse de magistère C.U.M 2000.
[79] C. E. Chitour « physico-chimique des surfaces volume 1 », l'interaction gaz-solide Ed. OPU-Alger. 1992.
[80] L.Robert ; « technique de l'ingénieur-Traité de génie des procédés chimique-Opération unitaire-Adsorption, J.2730-1989.
[81] M. Kalem « Contribution à l'étude de l'adsorption statique » PFE CU. Medea .1998.
[82] A. Rave yarded. A.N. AAYDO; « Introduction to the principal of surface chemistry" Cambridge University Press 1973.
[83]Technique de l'ingénieur J.2731.
[84] K. Winnaker., L. Kucnler. "Chimie organique tome VII". Edition Eyrolles, Paris 1968.