



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة عبد الحميد ابن باديس - مستغانم  
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° D'ORDRE :D ...../2023

## Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme  
**DE DOCTORAT EN SCIENCES**

En  
Génie des procédés  
Spécialité : Génie des procédés

*Par*

**RAYAH Houari**

***Étude comparative entre les techniques thermiques  
et membranaires de dessalement de l'eau de mer***

*Soutenue le 16 Mars 2023 devant le jury composé de :*

<b>Président :</b>	Pr. HARRATS Charef	Université de Mostaganem
<b>Examineurs :</b>	Pr. BOUAMRANE Rachid	Université d'USTO - Oran
	Pr. BELHAOUARI Benkhedda	E.S.A - Mostaganem
<b>Directeur de thèse :</b>	Pr. ABSAR Belkacem	Université de Mostaganem

# *Remerciements*

## **Remerciements**

Ce travail a été effectué dans le laboratoire sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation de l'université de Mostaganem « Abdelhamid Ibn Badis », dirigé par Monsieur **Belkacem ABSAR**, Professeur à l'université de Mostaganem.

*Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Monsieur **Belkacem ABSAR**, d'avoir accepté de diriger ce travail, Il a su me faire partager son enthousiasme et son savoir scientifique, et pour l'attention et la patience avec laquelle il m'a constamment dirigé. Son soutien et conseils m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*Ma profonde gratitude s'adresse également à Monsieur **Mouffok Redouane GHEZZAR**, Professeur à l'université de Mostaganem et co-encadreur de cette thèse qui m'a accueilli dans son laboratoire, je le remercie sincèrement pour son aide, sa disponibilité, ses nombreuses idées ainsi que ses conseils concernant mon avenir...*

*Je tiens à remercier Monsieur **GUENOUNE Abdelkader** Directeur de l'institut Algérien du Pétrole/Sonatrach et Madame **Halima ALLALI** qui m'ont aidé et facilité la réalisation de ce travail sur les plateformes industrielles.*

*Je remercie également le professeur **Charef HARRATS** pour l'honneur qu'il nous fait en voulant bien accepter de présider le jury.*

*J'adresse mes remerciements au professeur **Rachid BOUAMRANE** de l'université des sciences et de la technologie d'Oran « Mohamed BOUDIAF » et **Benkhedda BELHAOUARI** de l'Ecole Supérieur d'Agronomie de Mostaganem d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail et nous honorent en participant à ce jury.*

*Merci à **Fethi, Mekki, Morad, Sidiyekhlef, Boukerma** et **Karrar** pour leur aide, leur sympathie, les blagues et leur bonne humeur quotidienne.*

*Merci aussi à mes collègues de travail (**Daoud, Ilyas, Miloud, Hadjira, Gaffeur**, ...).*

*Une pensée particulière à **ma femme** et **mes enfants** qui m'ont apporté courage et soutien, ainsi qu'à **ma sœur** et **mes frères** qui m'ont soutenu tout au long de ce travail.*

*Je tiens particulièrement à remercier mes **très chers parents** qui sans eux je ne serai arrivé là aujourd'hui. Je leur dédie ce travail.*

# **Sommaire**

# Sommaire

<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>V</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>X</b>
<b>Nomenclature.....</b>	<b>XXVII</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>XX</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>2</b>
<b>Chapitre I. Revue bibliographique.....</b>	<b>7</b>
<b>1 Le dessalement de l'eau de mer.....</b>	<b>7</b>
1.1 Histoire de dessalement.....	7
1.2 Le dessalemenet en Algérie.....	7
1.3 Le dessalemenet.....	12
1.4 Technique de dessalement.....	12
1.4.1 Procédés de distillation.....	13
1.4.2 Procédés de membranaires.....	14
<b>2 Le traitement des eaux usées.....</b>	<b>15</b>
2.1 Traitement des eaux chargées en métaux lourds.....	16
2.1.1 Généralité sur la toxicité et la pollution métallique.....	19
2.2 Procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds.....	19
2.2.1 Procédés biologiques.....	19
2.2.2 Procédés de transfert solid-liquide.....	20
2.2.2.a Précipitation.....	20
2.2.2.b Cémentation.....	22
2.2.2.c Échange d'ion.....	22
2.2.2.d Adsorption.....	22
2.2.2.d Électrodialyse.....	23
2.2.3 Procédés de transfert membranaires.....	25
2.2.3.a Filtration et la microfiltration.....	27
2.2.3.b Ultrafiltration.....	27
2.2.3.c Couplage complexation-ultrafiltration.....	28
2.2.3.d Osmose inverse.....	29

<b>3 Généralités sur les complexes métalliques.....</b>	<b>30</b>
3.1 Introduction.....	30
3.2 Définition d'un complexe .....	31
3.3 Equilibres de complexation et stabilité des complexes.....	31
3.3.1 La loi générale de l'équilibre.....	31
3.3.2 Ligands formant les complexes .....	34
3.3.2.a Théorie de la réaction de complexation d'un cation par l'EDTA .....	34
3.3.2.b Théorie de la réaction de complexation d'un cation par un acide aminé .....	35
3.4 Facteurs influençant la stabilité des complexes.....	38
3.4.1 Aptitude des métaux à se complexer.....	38
3.4.2 Aptitude des coordinats à former des complexes.....	39
3.5 Les ligands.....	41
3.5.1 Classification des ligands .....	41
3.5.2 Les ligands chélatants.....	42
3.5.3 Les ligands pontants.....	42
3.5.4 Les ligands ambidentés.....	43
<b>Chapitre II. Étude comparative entre les techniques thermiques et membranaires de dessalement de l'eau de mer .....</b>	<b>44</b>
<b>1 Aspect économique .....</b>	<b>45</b>
1.1 Évaluation du coût de dessalement.....	45
1.1.1 La consommation énergétique .....	45
1.1.2 La capacité de la station.....	47
1.1.3 La salinité de l'eau à traiter .....	51
1.1.4 Coûts des investissements .....	54
1.2 Impacts sur l'environnement.....	58
1.2.1 La prise d'eau .....	58
1.2.2 Au rejet de la saumure.....	58
1.2.3 La salinité .....	58
1.2.4 Augmentation de la température.....	60
1.2.5 Présence des produits chimiques.....	61
1.2.6 Les émissions de gaz à effet de serre .....	62
1.3 Capacité installée dans le monde.....	63
<b>2 Procédés Thermiques ou Membranaires ? .....</b>	<b>64</b>
2.1 Multi-flash étagé (MSF).....	65
2.2 Distillation multiples effets (MED) .....	66
2.3 Distillation par compression de la vapeur (TCV) .....	67
2.4 Osmose inverse (OI).....	68
<b>3 Etude Technico-Economique .....</b>	<b>71</b>
3.1 Approche technico-économique.....	71
3.2 Définitions et Méthodologie d'Analyse.....	71
3.2.1 Composition du prix d'un mètre cube d'eau dessalée .....	71
3.2.2 Prix de revient du mètre cube d'eau dessalée .....	72
3.1.2.a Facteurs liés au site de l'installation.....	72
3.1.2.b Facteurs liés à l'usine .....	72
3.3 Coûts des projets de dessalement.....	73
3.3.1 Coût d'investissement .....	73
3.3.2 Coût des équipements .....	76

3.3.3 Coût d'exploitation.....	78
3.4 Etude de cas.....	79
3.4.1 Procédés thermiques Complexe de liquéfaction du gaz naturel GL1/Z et GL2/Z .....	79
3.4.2 Procédé membranaires Station Bousmail.....	84
<b>4 Conclusion.....</b>	<b>90</b>
<b>Chapitre III. Étude du comportement des complexes des acides aminés avec les métaux lourds en vue de leur élimination par ultrafiltration .....</b>	<b>91</b>
<b>1 Recherche des complexes par méthode spectroscopique .....</b>	<b>92</b>
1.1 Technique et appareillage utilisés.....	93
1.2 Mode opératoire .....	93
1.3 Résultats et discussion.....	97
<b>2 Optimisation des paramètres de complexation.....</b>	<b>116</b>
2.1 Influence du pH.....	116
2.2 Influence de la vitesse d'agitation .....	117
2.3 Influence de la température.....	118
2.4 Temps de contact .....	120
<b>3 Etude conductimétrique du comportement des complexes .....</b>	<b>121</b>
1.1 Technique et appareillage utilisés.....	121
1.2 Mode opératoire .....	121
1.3 Résultats et discussion.....	124
<b>4 Conclusion générale .....</b>	<b>130</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>133</b>
<b>Références .....</b>	<b>171</b>

# Liste des tableaux



## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b>	Les usines de dessalement algériennes à usage industriel .....	Page 10
<b>Tableau I.2 :</b>	Capacité réelle de dessalement pour 2020.....	Page 11
<b>Tableau I.3 :</b>	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement .....	Page 17
<b>Tableau I.4 :</b>	Classification de quelques métaux selon leur densité et leur toxicité....	Page 18
<b>Tableau I.5 :</b>	Stabilité des complexes .....	Page 41
<b>Tableau II.1 :</b>	Les coûts du dessalement selon le type d'énergie .....	Page 46
<b>Tableau II.2 :</b>	Ordres de grandeur du coût de l'eau dessalée .....	Page 47
<b>Tableau II.3 :</b>	Coûts du m <sup>3</sup> d'eau produit par les procédés thermiques .....	Page 48
<b>Tableau II.4 :</b>	Coûts du m <sup>3</sup> d'eau produit par les procédés membranaires .....	Page 49
<b>Tableau II.5 :</b>	Coûts de dessalement pour 4 procédés .....	Page 51
<b>Tableau II.6 :</b>	Variation des coûts de dessalement par osmose inverse en \$/m <sup>3</sup> en fonction de la taille de l'installation et de la salinité de l'eau.....	Page 53
<b>Tableau II.7 :</b>	Ordres de grandeur des investissements des différents procédés de dessalement.....	Page 53
<b>Tableau II.8 :</b>	Propriétés de la saumure rejetée des différents procédés de dessalement.....	Page 60
<b>Tableau II.9 :</b>	Les concentrations des produits chimiques toxiques dans la saumure...	Page 62

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau II.10 :</b>	Emissions toxiques produites par diverses centrales couplées aux procédés MSF, MED et RO.....	Page 63
<b>Tableau II.11 :</b>	La capacité contractée du procédé MSF.....	Page 65
<b>Tableau II.12 :</b>	La répartition de la capacité de production contractée du procédé MED.....	Page 66
<b>Tableau II.13 :</b>	Coût du m <sup>3</sup> en fonction de la capacité de production des stations de dessalement.....	Page 67
<b>Tableau II.14 :</b>	Capacité de production contractée du procédé OI.....	Page 69
<b>Tableau II.15 :</b>	Coût du m <sup>3</sup> en fonction de la capacité de production pour les quatre procédés de dessalement	Page 70
<b>Tableau II.16 :</b>	Coûts des Equipements électromécaniques et de laboratoire	Page 80
<b>Tableau II.17 :</b>	Frais d'exploitation.....	Page 81
<b>Tableau II.18 :</b>	Prix du mètre cube d'eau dessalée pour les deux procédés thermiques TCV et MSF.....	Page 83
<b>Tableau II.19 :</b>	Composition du coût d'un mètre cube dessalée.....	Page 84
<b>Tableau II.20 :</b>	Coûts des Equipements électromécaniques et de laboratoire (E) .....	Page 85
<b>Tableau II.21 :</b>	Frais d'exploitation (EX) .....	Page 86
<b>Tableau II.22 :</b>	Récapitulatif global des coûts d'investissement et d'exploitation pour les deux procédés thermiques et membranaire (Cas Complexes GNL1,2/Z et Bousmail) .....	Page 88
<b>Tableau II.23 :</b>	Consommation d'énergie.....	Page 89
<b>Tableau III.1 :</b>	Longueur d'onde $\lambda_{\max}$ (nm) des complexes de cuivre Cu (II) avec des différents donneurs acides aminés, en solution aqueuse.....	Page 97
<b>Tableau III.2 :</b>	Constantes d'équilibre $k^{AD}$ , le coefficient d'extinction molaire $\varepsilon^{AD}$ et l'enthalpie libre de Gibbs $\Delta G^0$ , pour chacun des complexes d'acides aminés Cu (II).....	Page 111

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau III.3</b> : L'énergie d'absorption $E_{CT}$ (eV), pour chacun des complexes d'acides aminés Cu (II) en solution aqueuse.....	Page 114
<b>Tableau III.4</b> : Potentiel d'ionisation $I^D$ du différent acide aminé, en solution aqueuse.....	Page 115
<b>Tableau III.5</b> : Influence du pH sur les complexes de Cu(II).....	Page 116
<b>Tableau III.6</b> : Influence de la vitesse d'agitation sur les complexes de Cu(II).....	Page 118
<b>Tableau III.7</b> : Influence de la température sur les complexes de Cu(II).....	Page 119
<b>Tableau III.8</b> : Influence du temps de contact sur les complexes de Cu(II).....	Page 120
<b>Tableau III.9</b> : Conductance équivalente des complexes.....	Page 129
<b>Tableau III.10</b> : Paramètres thermodynamiques des complexes.....	Page 130
<b>Tableau A.1</b> : Constituants utilisés et leurs caractéristiques.....	Page 157
<b>Tableau A.2</b> : Propriétés physiques et atomiques du cuivre bivalent (Cu (II)).....	Page 161
<b>Tableau B.1</b> : Paramètres de qualité de l'eau de consommation humaine (paramètres avec valeurs limites et indicatives).....	Page 163
<b>Tableau B.2</b> : Tolérance a certaines valeurs limites des paramètres de rejets diffusants liquides industriels selon les catégories d'installations.....	Page 166

# Liste des figures

## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b>	Répartition des technologies de dessalement par capacités de production .....	Page 11
<b>Figure I.2 :</b>	Différents procédés de dessalement de l'eau de mer .....	Page 13
<b>Figure I.3 :</b>	Les effluents chargés en métaux lourds dans un procédé industriel .....	Page 15
<b>Figure I.4 :</b>	Représentation du phénomène de filtration .....	Page 26
<b>Figure I.5 :</b>	Ultrafiltration assistée par complexation – schéma de procédé .....	Page 29
<b>Figure I.6 :</b>	Structure générale des acides aminés .....	Page 35
<b>Figure I.7 :</b>	Les transformations d'une solution d'un acide aminé, en passant d'un PH acide à un PH alcalin.....	Page 38
<b>Figure I.8 :</b>	Structure octaédrique d'un chélate métal-EDTA .....	Page 40
<b>Figure I.9 :</b>	Complexe d'un ligand chélate .....	Page 42
<b>Figure I.10 :</b>	Complexe avec un ligand ponté (OH).....	Page 42
<b>Figure II.1 :</b>	Optimisation d'une unité de dessalement .....	Page 46
<b>Figure II.2 :</b>	Évolution des coûts du dessalement au cours du temps .....	Page 48
<b>Figure II.3 :</b>	Évolution du capital en fonction de la capacité de production .....	Page 50
<b>Figure II.4 :</b>	Évolution du coût du m <sup>3</sup> d'eau produit par unité en fonction de la capacité de production .....	Page 50
<b>Figure II.5 :</b>	Coûts du dessalement en fonction de la salinité de l'eau saumâtre.....	Page 52
<b>Figure II.6 :</b>	Domaine d'utilisation des différentes techniques de déminéralisation en fonction de la salinité de l'eau à traiter .....	Page 54

## Liste des figures

---

<b>Figure II.7 :</b>	Composition du coût d'un mètre cube dessalée par les procédés membranaires .....	Page 57
<b>Figure II.8 :</b>	Composition du coût d'un mètre cube dessalée par le procédé MSF.....	Page 57
<b>Figure II.9 :</b>	Effet de la saumure .....	Page 60
<b>Figure II.10 :</b>	Capacité installée par procédé dans le monde .....	Page 63
<b>Figure II.11 :</b>	Capacité installée par procédé dans les pays de Golf .....	Page 64
<b>Figure II.12 :</b>	La répartition de la capacité de production contractée du procédé MED.....	Page 72
<b>Figure III.1 :</b>	Structure proposée des complexes .....	Page 98
<b>Figure III.2 :</b>	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D1]_0)$ pour le complexe [Glycine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C.....	Page 100
<b>Figure III.3 :</b>	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D2]_0)$ pour le complexe [DL - Alanine /Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C.....	Page 100
<b>Figure III.4 :</b>	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D3]_0)$ pour le complexe [Leucine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C .....	Page 101
<b>Figure III.5 :</b>	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D4]_0)$ pour le complexe [Isoleucine /Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C .....	Page 101
<b>Figure III.6 :</b>	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D5]_0)$ pour le complexe [Valine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C).....	Page 102
<b>Figure III.7 :</b>	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D6]_0)$ pour le complexe [ $\beta$ - Alanine /Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C .....	Page 102
<b>Figure III.8 :</b>	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D7]_0)$ pour le complexe [Sarcosine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C .....	Page 103
<b>Figure III.9 :</b>	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D8]_0)$ pour le complexe [Thréonine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C .....	Page 103
<b>Figure III.10 :</b>	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D9]_0)$ pour le complexe [Sérine /Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C .....	Page 104
<b>Figure III.11 :</b>	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D10]_0)$ pour le complexe [Glutamine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C.....	Page 104

## Liste des figures

---

<b>Figure III.12</b> :	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D11]_0)$ pour le complexe [Asparagine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C.....	Page 105
<b>Figure III.13</b> :	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D12]_0)$ du complexe [Glutamate / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C .....	Page 105
<b>Figure III.14</b> :	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D13]_0)$ du complexe [Asparatate /Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C.....	Page 106
<b>Figure III.15</b> :	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D14]_0)$ du complexe [Arginine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C.....	Page 106
<b>Figure III.16</b> :	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D15]_0)$ du complexe [Lysine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C.....	Page 107
<b>Figure III.17</b> :	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D16]_0)$ pour le complexe [Méthionine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C.....	Page 107
<b>Figure III.18</b> :	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D17]_0)$ pour le complexe [Cystéine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C.....	Page 108
<b>Figure III.19</b> :	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D18]_0)$ du complexe [Tryptophane / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C .....	Page 108
<b>Figure III.20</b> :	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D19]_0)$ du complexe [Phénylalanine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C.....	Page 109
<b>Figure III.21</b> :	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D20]_0)$ pour le complexe [Proline / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C .....	Page 109
<b>Figure III.22</b> :	Variation de $([A]_0/ABS)$ en fonction de $(1/[D_{EDTA}]_0)$ pour le complexe [EDTA / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C .....	Page 110
<b>Figure III.23</b> :	Influence du pH sur les complexes d'EDTA-Cu (II), Glu-Cu(II).....	Page 117
<b>Figure III.24</b> :	Influence de l'agitation sur les complexes de Cu(II)-EDTA, Cu(II) Glutamique.....	Page 118
<b>Figure III.25</b> :	Influence de la température sur les complexes de Cu(II)-EDTA, Cu(II)- Glutamique.....	Page 119
<b>Figure III.26</b> :	Influence du temps sur les complexes de Cu(II)-EDTA, Cu(II)- Glutamique .....	Page 120
<b>Figure III.27</b> :	Conductivité équivalente, en fonction $\sqrt{C}$ pour le complexe Cu (II) / Sarcosine D7, en solution aqueuse, à 25°C.....	Page 124
<b>Figure III.28</b> :	Conductivité équivalente, en fonction $\sqrt{C}$ pour le complexe Cu (II) / Thréonine D8, en solution aqueuse, à 25°C.....	Page 124
<b>Figure III.29</b> :	Conductivité équivalente, en fonction $\sqrt{C}$ pour le complexe Cu (II) / Sérine D9, en solution aqueuse, à 25°C.....	Page 125

## Liste des figures

---

<b>Figure III.30</b> :	Conductivité équivalente, en fonction $\sqrt{c}$ pour le complexe Cu (II) / Glutamate D12, en solution aqueuse, à 25°C.....	Page 125
<b>Figure III.31</b> :	Conductivité équivalente, en fonction $\sqrt{c}$ pour le complexe Cu (II) / Asparatate D13, en solution aqueuse, à 25°C.....	Page 126
<b>Figure III.32</b> :	Conductivité équivalente, en fonction $\sqrt{c}$ pour le complexe Cu (II) / Arginine D14, en solution aqueuse, à 25°C .....	Page 126
<b>Figure III.33</b> :	Conductivité spécifique, en fonction $\sqrt{c}$ pour le complexe Cu (II) / Méthionine D16, en solution aqueuse, à 25°C.....	Page 127
<b>Figure III.34</b> :	Conductivité équivalente, en fonction $\sqrt{c}$ pour le complexe Cu (II) / Cysteine D17, en solution aqueuse, à 25°C.....	Page 127
<b>Figure III.35</b> :	Conductivité équivalente, en fonction $\sqrt{c}$ pour le complexe Cu (II) / Tryptophane D18, en solution aqueuse, à 25°C.....	Page 128
<b>Figure III.36</b> :	Conductivité équivalente, en fonction $\sqrt{c}$ pour le complexe Cu (II) / Phenylalanine D19, en solution aqueuse, à 25°C.....	Page 128
<b>Figure A.1</b> :	Spectre d'absorption UV-ISIBLE [Glycine (D1)] dans la solution aqueuse.....	Page 135
<b>Figure A.2</b> :	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [DL - Alanine (D2)] dans la solution aqueuse.....	Page 135
<b>Figure A.3</b> :	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [Leucine (D3)] dans la solution aqueuse .....	Page 136
<b>Figure A.4</b> :	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [Isoleucine (D4)] dans la solution aqueuse.....	Page 136
<b>Figure A.5</b> :	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [Valine (D5)] dans la solution aqueuse.....	Page 137
<b>Figure A.6</b> :	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [ $\beta$ - Alanine (D2)] dans la solution aqueuse.....	Page 137
<b>Figure A.7</b> :	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [Sarcosine (D7)] dans la solution aqueuse.....	Page 138
<b>Figure A.8</b> :	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [Thréonine (D8)] dans la solution aqueuse.....	Page 138
<b>Figure A.9</b> :	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [Sérine (D9)] dans la solution aqueuse .....	Page 139
<b>Figure A.10</b> :	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [Glutamine (D10)] dans la solution aqueuse.....	Page 139
<b>Figure A.11</b> :	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [Asparagine (D11)] dans la solution aqueuse.....	Page 140



## Liste des figures

---

<b>Figure A.12</b>	: Spectre d'absorption UV-VISIBLE [Glutamate (D12)] dans la solution aqueuse .....	Page 140
<b>Figure A.13</b>	: Spectre d'absorption UV-VISIBLE [Asparatate (D13)] dans la solution aqueuse.....	Page 141
<b>Figure A.14</b>	: Spectre d'absorption UV-VISIBLE [Arginine (D14)] dans la solution aqueuse.....	Page 141
<b>Figure A.15</b>	: Spectre d'absorption UV-VISIBLE [Lysine (D15)] dans la solution aqueuse.....	Page 142
<b>Figure A.16</b>	: Spectre d'absorption UV-VISIBLE [DL - Méthionine (D16)] dans la solution aqueuse.....	Page 142
<b>Figure A.17</b>	: Spectre d'absorption UV-VISIBLE [Cystéine (D17)] dans la solution aqueuse.....	Page 143
<b>Figure A.18</b>	: Spectre d'absorption UV-VISIBLE [Tryptophane (D18)] dans la solution aqueuse.....	Page 143
<b>Figure A.19</b>	: Spectre d'absorption UV-VISIBLE [Phénylalanine (D19)] dans la solution aqueuse .....	Page 144
<b>Figure A.20</b>	: Spectre d'absorption UV-VISIBLE [Proline (D20)] dans la solution aqueuse.....	Page 144
<b>Figure A.21</b>	: Spectre d'absorption UV-VISIBLE EDTA (D1).....	Page 145
<b>Figure A.22</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 145
<b>Figure A.23</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>1</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 146
<b>Figure A.24</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>3</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 146
<b>Figure A.25</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>3</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 147
<b>Figure A.26</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>4</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 147
<b>Figure A.27</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>5</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 148
<b>Figure A.28</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>6</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 148
<b>Figure A.29</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>7</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 149

## Liste des figures

---

<b>Figure A.30</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>8</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 149
<b>Figure A.31</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>9</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 150
<b>Figure A.32</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>10</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 150
<b>Figure A.33</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>11</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 151
<b>Figure A.34</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>12</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 151
<b>Figure A.35</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>13</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 152
<b>Figure A.36</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>14</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 152
<b>Figure A.37</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>15</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 153
<b>Figure A.38</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>16</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 153
<b>Figure A.39</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>17</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 154
<b>Figure A.40</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>18</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 154
<b>Figure A.41</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>19</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 155
<b>Figure A.42</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE [D <sub>20</sub> /Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] dans la solution aqueuse.....	Page 155
<b>Figure A.43</b>	Spectre d'absorption UV-VISIBLE du [Cu (II)- EDTA] dans la solution aqueuse.....	Page 156

# **Nomenclature**

## Nomenclature

AEC	: Algerian Energy Company spa
O.M.S	: Organisation mondiale de la Santé
UNEP	: United Nations Environment Program
ODD	: Objectifs de développement durable
AEP	: Alimentation en eau potable
AEPI	: Alimentation en eau industrielle
STEP	: Station d'épuration des eaux usées
DZD	: Dinar algérien
Mds	: Million dollar sellers
EUR€	: Euros
US\$	: United States Dollar
GL1/Z	: Complexes de liquéfaction du gaz naturel 1/Arzew
GL2/Z	: Complexes de liquéfaction du gaz naturel 2/Arzew
MTH	: Maladie à transmission hydrique
T.E.D	: Troubles envahissants du développement
RO	: Reverse Osmosis
SWRO	: Seawater Reverse Osmosis
BWRO	: Brackish Water Reverse Osmosis
ED	: Électrodialyse
IE	: Échange d'ions
MF	: Microfiltration
UF	: Ultrafiltration
NF	: Nano- filtration
TCV	: Compression thermique de Vapeur
MSF	: Multi-Stage flash
MED	: Multi-Effect distillation
PAUF	: Polymer Assisted Ultrafiltration
OI	: Osmose inverse
HCl	: Acide chlorhydrique
NaOH	: Hydroxyde de sodium
EDTA	: Acide éthylène diamine tétra-acétique
NTA	: Nitrotriacétate
DMF	: Diméthylformamide
DMSO	: Diméthylsulfoxyde

## Nomenclature

---

$\Delta P$	: Pression à exercer de l'osmose inverse sur la solution concentrée
$\Delta \pi$	: Pression de la solution concentrée.
$[Mm Ln]$	: Concentration du complexe
$[M]$	: Concentration du cation
$[L]$	: Concentration du ligand
$\alpha$	: Activité
$C_i$	: Concentration d'ion individuel
$Z_i$	: Charge d'ion individuel
$\gamma_i$	: Coefficient d'activité
$\mu$	: Force ionique
$pK_a$	: Constante logarithmique de la constante de dissociation acide
$pH$	: Potentiel hydrogène
$C_{\$/m^3}$	: Coût de l'eau dessalée en $\$/m^3$
$Q$	: Taille de l'installation en $m^3/jour$
TDS	: Salinité de l'eau à traiter en $mg/l$
ppm	: partie par million
HTA	: Haute tension
BT	: Base tension
I	: Investissement global de l'installation
a	: Coefficient d'annuité
taux	: Taux d'actualisation
N	: Durée d'amortissement économique
CCW	: Cooling coil water
(E)	: Coût d'équipements électromécaniques
(G)	: Coût travaux de génie civil
(EX)	: Frais d'exploitation
C	: Coût produits chimiques
W	: Energie globale
$W_t$	: Energie thermique
$W_e$	: Energie électrique
MO	: Main d'œuvre
B	: Charges financières
P	: Prix du mètre cube d'eau dessalée
Q	: Débit total
M	: Coût de remplacement des membranes
F	: Coût de remplacement des cartouches

## Nomenclature

---

mgd	: 1 Million Gallons per Day
$k^{AD}$	: Constante d'équilibre
$\varepsilon^{AD}$	: Coefficient d'extinction molaire du donneur au $\lambda_{\max}$
$E^{CT}$	: Énergie d'absorption.
$\Delta G_0$	: Variation de l'enthalpie libre de la réaction de complexation
$I^D$	: Potentiel d'ionisation
$\lambda_{\max}$	: Longueur d'onde
ABS	: Absorbance du mélange à l'équilibre au $\lambda_{\max}$
$[A_0]$	: Concentration initiale de l'accepteur
$[D_0]$	: Concentration initiale du donneur
$\varepsilon^A$	: Coefficient d'extinction molaire de l'accepteur au
$\varepsilon^D$	: Coefficient d'extinction molaire du donneur au
$[D]$	: Concentration du donneur à l'équilibre
$[A]$	: Concentration de l'accepteur à l'équilibre
$[AD]$	: Concentration du complexe à l'équilibre
$R$	: Constante des gaz parfaits
$T$	: Température de la réaction
E	: L'énergie d'absorption du complexe
h	: Constante de Planck
C	: Vitesse de la lumière
$h\nu_{CT}$	: Énergie de la bande de transfert de charge du complexe
$\nu_{CT}$	: Fréquence de la bande de transfert de charge du complexe d'iode
$I_{moy}^D$	: Valeur moyenne des potentiels
UV	: Ultraviolet
$\Delta H^0$	: Enthalpie
$\Lambda_0$	: Valeur limite de la conductivité molaire
$\Delta S^\circ$	: Entropie
DBO <sub>5</sub>	: Demande Biochimique en Oxygène pendant 5 jours
DCO	: Demande chimique en oxygène
MES	: Matière en suspension

# Résumé

## Résumé

La technologie membranaire est devenue une véritable technologie de séparation lors de la dernière décennie. Elle est devenue un outil de plus en plus fiable et de moins en moins coûteux dans le domaine de dessalement de l'eau de mer et dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. Le travail présenté dans cette thèse a été développé sous deux objectifs complémentaires.

Le premier vise à comparer la rentabilité économique entre les unités thermiques de dessalement de l'eau de mer opérationnelles dans les complexes de liquéfaction de gaz naturel d'Arzew (GL1Z, GL2Z) et l'unité de dessalement utilisant l'osmose inverse située à Bousmail (Alger). L'étude comparative a révélé que le coût global du mètre cube d'eau produit par le procédé d'osmose inverse est plus faible (0.42 US \$/m<sup>3</sup>) par rapport au procédé thermique. Ce résultat nous a conduit à explorer davantage la technique membranaire en l'employant dans la dépollution de l'eau des métaux lourds.

Le deuxième objectif de cette thèse s'intéresse tout particulièrement à la complexation des métaux lourds en vue de leur élimination par ultrafiltration. L'ultrafiltration est considérée comme une technique complémentaire de prétraitement aux procédés membranaire, elle est présentée comme un filtre moléculaire bien adapté à la séparation des grosses molécules. Mais elle reste inefficace dans la séparation des cations métalliques à cause de leurs faibles tailles. Nous avons réussi à complexer ces métaux par des ligands d'acides aminés et ainsi faciliter leur élimination par ultrafiltration. Cette approche de prétraitement contribue à réduire le coût de production de l'eau en réduisant considérablement l'encrassement de membrane et donc la consommation de filtre. Contrairement à l'EDTA, les acides aminés que nous avons utilisés ne sont pas toxique, ils sont biodégradables et jouissent d'une activité antibactérien remarquable. La complexation des métaux a été mise en évidence par conductimétrie et par spectrophotométrie d'absorbance UV/visible. L'utilisation de l'équation Benesi-Hildebrand, nous a permis de déterminer les constantes de formation ( $K^{AD}$ ) et les coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon^{AD}$ ) des complexes formés. En outre, l'énergie d'absorption ( $E^{CT}$ ), les potentiels d'ionisation des ligands ( $I^D$ ), ainsi que les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) ont été calculés et discutés afin de mieux identifier le comportement de ces complexes.



## Abstract

Membrane technology has become a true separation technology over the past decade. It has become an increasingly reliable and less expensive tool in the field of seawater desalination and in the treatment of water containing heavy metals. The objective of this work is twofold.

It first aims to compare the economic profitability between the thermal seawater desalination units operating in the Arzew natural gas liquefaction plants (GL1Z, GL2Z) and the desalination unit using reverse osmosis located at Bousmail (Algiers). The comparative study revealed that the overall cost of the cubic meter of water produced by the reverse osmosis process is lower (0.42 US \$/m<sup>3</sup>) compared to the thermal process. This result led us to further explore the membrane technique by using it in the depollution of water from heavy metals.

The second objective of this work was the depollution of polluting metals by complexation to favor their elimination by ultrafiltration. Ultrafiltration is considered a suitable molecular filter for the separation of big molecules. But it is still inefficient for the separation of the free ions due to their small sizes. Consequently, the considered solution to overcome the difficulty was to carry out a complexation reaction with amino acids ligands in order to trap the ions and to retain them by the membrane. We have succeeded in complexing these metals with amino acid ligands and thus facilitating their elimination by ultrafiltration. This pre-treatment approach helps reduce the cost of water production by significantly reducing membrane fouling and therefore filter consumption. Unlike EDTA, the amino acids we used are not toxic, they are biodegradable and have remarkable antibacterial activity. The complexation has been studied by Conductometric and UV/visible absorbance spectrophotometry. The spectroscopic physical quantities including association constant  $K_{ad}$  and the molar extinction coefficient ( $\epsilon^{AD}$ ) for each complex were calculated using the Benesi-Hildebrand equation, . Moreover, the energy absorption ( $E^{CT}$ ), and the ionization potentials of the complexes ( $I^D$ ), as well as the thermodynamic parameters ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ , and  $\Delta S^\circ$ ) were determined and discussed in order to better understand the behavior of these complexes.

## ملخص

أصبحت تقنية الأغشية تقنية فصل حقيقية خلال العقد الماضي. لقد أصبحت أداة موثوقة بشكل متزايد وأقل تكلفة في مجال تحلية مياه البحر ومعالجة المياه التي تحتوي على معادن ثقيلة , الهدف من هذا العمل ذو شقين.

يهدف الأول إلى مقارنة الربحية الاقتصادية بين وحدات تحلية مياه البحر الحرارية العاملة في مجمعات أرزيو لإسالة الغاز الطبيعي (GL1Z ، GL2Z) ووحدة تحلية المياه باستخدام التناضح العكسي الموجود في بوسماعيل (الجزائر). أظهرت الدراسة المقارنة أن التكلفة الإجمالية للمتر المكعب من المياه الناتجة عن عملية التناضح العكسي أقل (0.42 دولار أمريكي / م<sup>3</sup>) مقارنة بالعملية الحرارية. أدت هذه النتيجة إلى مزيد من استكشاف تقنية الأغشية باستخدامها في إزالة تلوث المياه من المعادن الثقيلة.

الهدف الثاني من هذا العمل هو إزالة التلوث من المعادن الملوثة عن طريق التعقيد لصالح القضاء عليها عن طريق الترشيح الفائق. يعتبر الترشيح الفائق مرشحًا جزيئيًا مناسبًا لفصل الجزيئات الكبيرة. لكنها لا تزال غير فعالة لفصل الأيونات الحرة بسبب صغر حجمها. وبالتالي، كان الحل المدروس للتغلب على الصعوبة هو إجراء تفاعل معقد باستخدام روابط الأحماض الأمينية من أجل حبس الأيونات والاحتفاظ بها بواسطة الغشاء. لقد نجحنا في تعقيد هذه المعادن بروابط الأحماض الأمينية وبالتالي تسهيل إزالتها عن طريق الترشيح الفائق. يساعد أسلوب المعالجة المسبقة هذا على تقليل تكلفة إنتاج المياه عن طريق تقليل تلوث الأغشية بشكل كبير وبالتالي استهلاك الفلتر. على عكس EDTA، فإن الأحماض الأمينية التي استخدمناها ليست سامة، فهي قابلة للتحلل الحيوي ولها نشاط مضاد للجراثيم ملحوظ. تمت دراسة المركب بشكل شامل بواسطة قياس الطيف الضوئي بالامتصاص المرئي والأشعة فوق البنفسجية / المرئية. تم تحديد الكميات الفيزيائية الطيفية باستخدام معادلة Benesi-Hildebrand ، مثل ثابت الارتباط ( $KAD$ ) ومعاملات الانقراض المولي ( $\epsilon^{AD}$ ) لكل مجمع. علاوة على ذلك ، تم إنشاء ومناقشة امتصاص الطاقة ( $E^{CT}$ ) ، وإمكانات التأين للمجمعات ( $ID$ ) ، وكذلك المعلمات الديناميكية الحرارية ( $\Delta H^\circ$ ،  $\Delta G^\circ$ ،  $\Delta S^\circ$ ) من أجل تحديد السلوك بشكل أفضل من هذه المجمعات.

# **Introduction**

## **Introduction**

L'eau est utile et vitale à la vie et à l'activité humaine sur terre. La multiplication et l'aggravation des états de carence en eau sont en train de prendre mondialement une dimension de premier ordre. D'ici à 2050, au moins une personne sur quatre vivra dans un pays où le manque d'eau potable sera chronique ou récurrent », s'est alarmé, la géopolitique de l'eau voulant que neuf pays se partagent 60% des réserves d'eau mondiales. Il n'est donc pas exclu que l'eau est amenée à devenir un enjeu stratégique international, pouvant engendrer de graves conflits régionaux.

Depuis plus de trois décennies, l'Algérie a connu une baisse régulière de la pluviométrie. Le spectre de la sécheresse commence à se faire sentir surtout dans les régions de l'ouest du pays. En même temps, notre pays a connu également un essor démographique impressionnant, conséquence logique du développement économique et social qu'a connu notre pays depuis l'indépendance. Ces deux facteurs ont conduit à un manque d'eau considérable et une diminution importante de la dotation en eau par habitant et par jour.

En Algérie, le déficit de cet or bleu est devenu inquiétant confirmant les diverses expertises partant d'hypothèse et usant de méthodologie différentes qui ont toutes conclu que notre pays se trouvera entre 2020 et 2035 confronté à cette pénurie quasi-endémique. Aujourd'hui, la facture des épidémies de MTH (maladie à transmission hydrique) est lourde pour l'état algérien. Le coût de ces épidémies a été évalué à l'équivalent du budget de construction de plus d'une dizaine de stations de traitement des eaux. Les principaux facteurs de ces maladies sont l'insuffisance des ressources hydriques conjuguée à l'absence de traitement de certains points d'eau.

A travers ce constat la situation est alarmante et par conséquent il est urgent voire vital de définir une politique claire en matière de gestion, d'inventaire, de conservation, de traitement, d'utilisation et de recherche des ressources en eau, indispensable pour tout développement économique.

Pour faire face à cette situation, l'Algérie a déployé un plan d'urgence pour le dessalement de l'eau de mer et le traitement des eaux usées, d'autant que les prévisions du Centre de recherche de dessalement au Moyen-Orient, indiquent que l'Algérie devrait se classer derrière l'Arabie saoudite, les Emirats arabes unis et les Etats-Unis en termes de capacité de production d'eau potable à partir d'eau de mer. L'Algérie compte actuellement 11 stations de dessalement qui produisent 17 % de la quantité totale d'eau potable consommée au niveau national. Les 11 stations ont atteint 2 110 000 m<sup>3</sup>/jour, soit l'équivalent de 770 M m<sup>3</sup>/an, ce qui permet de fournir l'eau potable à travers les différentes wilayas du pays. Ces stations se trouvent dans les wilayas de Chlef, Tlemcen, Alger, Skikda, Mostaganem, Oran, Boumerdès, Tipaza et Aïn Témouchent. Aussi la réalisation de 3 nouvelles stations de dessalement à l'horizon 2021 permettront de produire 770 000 m<sup>3</sup>/jour supplémentaires.

Si le dessalement de l'eau de mer pour la production d'eau est une solution pleine d'espoir pour l'avenir, cette opération est financièrement coûteuse. Les procédés membranaires, et plus récemment de nanofiltration, sont venus concurrencer progressivement les procédés plus anciens tels que : les procédés thermiques, la distillation, l'électrodialyse, les échanges d'ions, la dé-carbonatation, pour des raisons essentiellement économiques et de facilité de mise en œuvre (automatisme simple, dépense énergétique faible...etc.). Vu l'importance des installations, et sachant que les pressions osmotiques deviennent importantes dès que l'on atteint des salinités de quelques grammes par litre, les problèmes de compacité et d'énergie sont prépondérants, ce qui rend le prix du mètre cube d'eau/t excessivement cher en particulier pour la production de l'eau à des usages industriels.

Une autre solution prometteuse utilise l'énergie solaire. Cette solution, est envisagée depuis longtemps par les autorités algériennes. A titre d'exemple, les groupes Sonatrach et Sonelgaz sous Algerian Energy Company (AEC) ont réalisé une station de dessalement de l'eau de mer, KAHRAMA, pour assurer les besoins en eau de la ZI d'Arzew et de certains complexes stratégiques, et une partie de la population de l'agglomération oranaise, soit quelque 350 000 personnes. Mais avec une production annuelle de 28 millions de m<sup>3</sup>, sans oublier les 2,7 millions MWh d'électricité, puisqu'il s'agit d'une station mixte combinant dessalement et production d'électricité.

L'Algérie mise aussi sur l'épuration des eaux usées STEP. Plusieurs projets ont été réalisés. Selon les dernières statistiques du ministère des ressources en eau, l'Algérie a investi 450 Mds DZD (3,334 Mds EUR) dans la réalisation de projets de réseaux d'assainissement et 200 stations d'épuration entre 2000 et 2013, et ambitionne d'atteindre l'objectif zéro rejets d'eaux usées à l'horizon 2030.

L'estimation des charges d'une STEP est de 0.4M US\$. En attendant les STEP, les eaux usées sont déversées dans les oueds, irriguant les vallées agricoles. Les risques d'épidémies de maladies à transmission hydrique tel que le choléra, la dysenterie, la fièvre typhoïde, la poliomyélite, les hépatites A et E, et les maladies liées à la toxicité d'une eau polluée par des métaux lourds, radio nucléides ou produits chimiques sont devenus énormes surtout en hiver. Une analyse réalisée sur l'eau de mer de Skikda a révélé que celle-ci contenait du mercure à un taux 1000 fois supérieur à la norme internationale. Une solution urgente pour diminuer le nombre de rejets des eaux usées vers la mer est la création de bassins de décantation en attendant que l'hygiène du milieu, du cadre de vie, de la protection de l'environnement et de la lutte contre les pollutions et nuisances soient pris en charge par les autorités du pays.

Parmi les méthodes les plus développées au cours de ces dernières années dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds, on trouve les procédés membranaires mettant en jeu un transfert liquide-liquide au travers d'une membrane sélective qui assure à la fois la séparation physique des deux phases liquides et le transfert de matière sélectif entre elles. Ces méthodes de séparation par membrane représentent de nombreux avantages énergétiques et économiques avec des sélectivités élevées. Dans ce domaine, l'ultrafiltration a vu son champ d'application s'accroître, car elle est considérée comme un filtre moléculaire bien adapté à la séparation des grosses molécules. Mais elle reste inefficace dans la séparation d'ions libres à cause de leurs faibles tailles (tailles inférieures aux pores des membranes). Pour cela la solution considérée pour pallier à cette difficulté était de mettre au point une réaction de complexation avec des ligands de nature organique afin de piéger les ions par la membrane.

De nombreux travaux récents ont étudié cette technique d'ultrafiltration assistée par complexation comme ceux de *Pascal Reiller et al.* ou de *Hojeong Kim et al.* dans l'ultrafiltration améliorée par les micelles, *S.Petrov et al.* dans l'élimination et la

récupération du cuivre à partir des eaux usées, ou encore ceux de *Raffaele Molinari et al.* dans l'élimination des ions métalliques à partir des eaux de lavage des sols contaminés.

Ce procédé hybride d'ultrafiltration assistée par complexation a trouvé une large application comme une technique de prétraitement qui peut être intégrée à l'ensemble des procédés thermique et membranaire du dessalement, *Zhou et al.*, (2015) ont prouvé que du point de vue économique il y a une réduction de 2 % à 7 % des coûts d'investissement en évitant le nettoyage chimique et remplacement des membranes encrassées.

La technologie membranaire est devenue une véritable technologie de séparation lors de la dernière décennie. Elle est devenue un outil de plus en plus fiable et de moins en moins coûteux dans le domaine de dessalement de l'eau de mer et dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. A travers cette étude notre travail se présente en double objectif :

Le premier vise d'abord une analyse comparative entre les techniques thermiques et membranaires employées dans le dessalement de l'eau de mer. L'étude se focalise sur l'évaluation du coût global du mètre cube d'eau produit.

Le deuxième objectif de ce travail, s'intéresse tout particulièrement à la dépollution de métaux lourds par complexation à transfert de charges. Nous avons utilisé des acides aminés de façon à créer des complexes avec les métaux polluants en vue de leur élimination par ultrafiltration.

Pour mener à bien cette étude, nous avons adopté un plan de travail structuré en trois chapitres :

- Le premier est consacré à une rétrospective bibliographique portant tout d'abord sur l'évolution des technologies et des coûts de production d'eau dessalée des différents procédés de dessalements de l'eau de mer rapportés par littérature. L'étude bibliographique a ensuite porté sur le problème de pollution des eaux par les métaux lourds, et à décrire quelques rappels concernant les complexes moléculaires, les acides aminés et les principales méthodes de traitement en insistant en particulier sur les procédés membranaires et notamment sur la complexation-ultrafiltration.

- Dans le second chapitre « Étude comparative entre les techniques thermiques et membranaires de dessalement de l'eau de mer », nous nous sommes intéressés à une analyse comparative entre les techniques thermiques et membranaires de dessalement de l'eau de mer, portant l'évaluation du coût global du mètre cube d'eau produit. Pour atteindre cet objectif, les unités de dessalement Flash multi-étages (MSF) et Distillation multi-effets (MED) du complexe de liquéfaction de gaz naturel GL1/Z et GL2/Z ont été sélectionnées comme exemple type pour le système thermique et l'unité de dessalement osmose inverse (RO) de la station de Bousmail comme système Membranaire.
- Dans Le troisième chapitre « Étude de la complexation des métaux lourds avec des acides aminés en vue de leur élimination par ultrafiltration », il sera question de l'étude du comportement en solution des complexes d'acides aminés vis-à-vis des métaux lourds, suivi d'une étude par le biais de la spectroscopie électronique. L'utilisation de l'équation de **Benesi-Hildebrand**, a permis d'établir pour nos complexes un certain nombre de grandeurs physiques les caractérisant, leurs constantes de formation  $k^{AD}$ , leurs coefficients d'extinction molaire,  $\varepsilon^{AD}$  ainsi que les variations de l'enthalpie libre  $\Delta G^0$ . Les énergies de transfert de charge  $E_{CT}$  des réactions de complexation ainsi que les potentiels d'ionisation des acides aminés ont enfin été établis à la lumière des résultats spectroscopiques obtenus. Un nombre relativement grand de références bibliographiques rapporte les résultats obtenus lors de la complexation en solution aqueuse des métaux avec les acides aminés.

Une conclusion générale résumera chaque partie enfin les résultats les plus importants obtenus et évoquera quelques perspectives à venir.



# **Chapitre I**

## **Revue bibliographique**

## **Chapitre I. Revue bibliographique**

L'eau est la ressource la plus abondante de la planète, elle couvre 70 % de la superficie terrestre, néanmoins, 97,5 % de cette ressource est enfermée dans les océans et possède une teneur en sel très élevée. La majeure partie, soit 98,8 % des réserves en eau douce est localisée dans les calottes glaciaires polaires, l'atmosphère, le sol ou dans les aquifères très profonds. Seulement 2,8 % de cette ressource, soit 0,4 % du total de l'eau dont 0,26% sous forme de lacs et de rivières, est disponible pour les usages des sociétés humaines [1].

Au cours des 100 dernières années, l'utilisation mondiale d'eau a été multipliée par six et continue d'augmenter rapidement de près de 1 % par an en raison de la croissance démographique, du développement économique et de l'évolution de la consommation. Selon le rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2020, 91 % de la population mondiale utilisait une source d'eau potable améliorée, tandis que 68 % utilisait des installations sanitaires améliorées. Davantage de mesures sont nécessaires pour atteindre des niveaux plus élevés de services d'approvisionnement en eau et d'assainissement gérés en toute sécurité, conformément aux ODD, pour les 2,2 milliards et 4,2 milliards de personnes, respectivement, qui ne disposent pas de ce niveau de service.

En Algérie, l'eau a toujours été une véritable obsession et sa disponibilité une lutte permanente. Le constat des difficultés liées à la disponibilité de cette denrée précieuse se ressent auprès de la population, l'industrie et l'agriculture. Suite à ce problème majeur de notre siècle, l'Algérie a déployé un plan d'urgence pour le dessalement de l'eau de mer et le traitement des eaux usées comme moyen de mobilisation d'eau complémentaire, pour faire face aux différents plans de développement pour les besoins de l'agriculture, l'alimentation en eau potable (AEP) et industrielle (AEPI).

## **1 Le dessalement d'eau de mer**

### **1.1 Histoire du dessalement**

Dès le IV<sup>e</sup> siècle, Aristote observe le principe de distillation et les premiers appareils industriels de distillation sont apparus probablement dans la première moitié du XIX<sup>e</sup> à bord des navires, les marins ont dessalé l'eau de mer à partir de simples bouilleurs sur leurs bateaux, mais l'utilisation à des fins industrielles est récente.

Les efforts de recherches dans le dessalement initié par les états unis à partir des années 1950. En 1952, un organisme a été créé sous tutelle du ministre de l'intérieur : « l'office of Saline Water » et ayant pour mission de promouvoir des études économiques concernant le dessalement de l'eau. En 1962, le premier symposium européen à Athènes « eau douce à partir de l'eau de mer »[2].

Dans le monde arabe, le Koweït, qui a construit la première usine au cours des années 50, est presque entièrement dépendant de quatre usines de dessalement pour sa consommation urbaine et industrielle (200 million de m<sup>3</sup>/an) : ce sont des eaux souterraines. L'Arabie saoudite a mis en œuvre depuis les années 60 le programme de dessalement le plus ambitieux, elle compte 23 complexes de dessalement, elle est le premier producteur mondial, elle a investi de 1980 à 1985 plus de 10 milliards de \$ dans la construction d'unités de dessalement, la plupart des villes saoudiennes sont alimentées par une eau dessalée grâce à un réseau de canalisations qui achemine l'eau depuis les usines de la Mer Rouge ou du Golfe persique. Le Qatar dépend essentiellement de l'eau dessalée pour la satisfaction de ses besoins, il en est de même pour Bahreïn, le sultanat d'Oman est le dernier à avoir recours à ces techniques.

### **1.2 Le dessalement en Algérie**

Beaucoup d'efforts ont été consentis par les pouvoirs publics pour pallier au déficit en eau potable des populations et juguler à cet épineux problème qui freine le développement socio-économique. Ainsi l'expérience Algérienne en matière de dessalement d'eau est étroitement liée au développement de l'industrie pétrolière et

sidérurgique, la plupart était concentrée dans les usines pétrolières et gazières d'Arzew Oran (nord-ouest), Skikda (nord-est) et Hassi Rmel, Hassi Messaoud, Ain Amenas dans le sud-est de l'Algérie, et d'autres unités de production d'électricité comme montre le tableau I.1. Les technologies utilisées sont généralement le flash multi-étages (MSF) et l'évaporation à effets multiples (MED) pour le dessalement de l'eau de mer, et l'électrodialyse (ED), l'échange d'ions (IE) et l'osmose inverse (RO) pour le traitement des eaux saumâtres

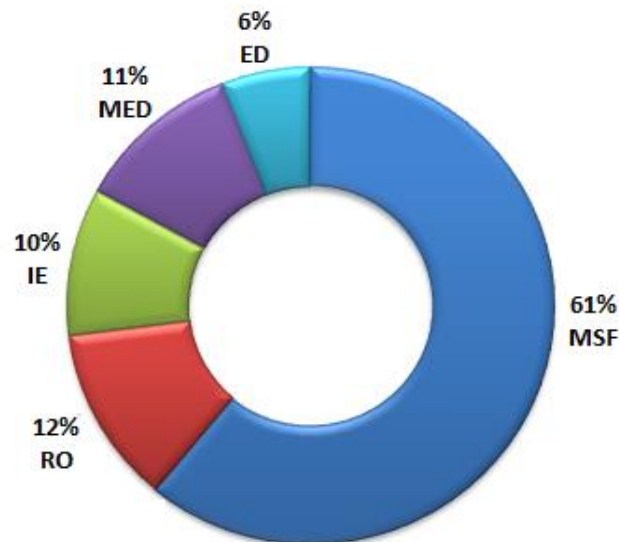
**Tableau I.1:** Les usines de dessalement algériennes à usage industriel

Location	Nombre	Débit, m <sup>3</sup> /j	Industrie	Procédés
Alger	1	4.200	Energie	MED, MSF
Annaba	9	30.560	Pétrole, Acier	MSF, MED, IE
Arzew	18	182.443	Gaz, Pétrole	MSF, MED, IE
Bethioua	2	5.000	Gaz	MSF
Boumerdes	1	2.000	Energie	MSF
Jijel	1	2.000	Energie	MSF
Hassi-Messaoud	6	4.070	Pétrole	ED
Hassi-Rmel	6	2.070	Gaz	ED, RO
Ghazaouet	1	3.000	Energie	MED
Marsat el Hadjadj	1	500	Energie	MED
Skikda	4	34.096	Fertilization, Pétrole	MSF, MED, IE
Total	51		269.939	

La capacité réelle d'eau dessalée est de 269,939 m<sup>3</sup>/jour (voir Tableau I.2). MSF représente la majorité de ces procédés à usage industriel en Algérie comme le montre la figure I.1 avec 61 % de l'eau dessalée produite [3].

**Tableau I.2 :** Capacité réelle de dessalement pour 2020

Procédés	Capacité (m <sup>3</sup> /Jour)
MSF	165.010
RO	30.012
IE	28.000
MED	30.008
ED	16.909
Total	269.939



**Figure I.1:** Répartition des technologies de dessalement par capacités de production

Par exemple, l'unité de Kahrama à Arzew, basée sur la technologie MSF, a une capacité de production de 90 000 m<sup>3</sup>/jour. De plus, les usines GL1/Z et GL2/Z exploitent les technologies MSF et MED et ont une capacité de production de 12.000 m<sup>3</sup>/jour. En Algérie, toutes les grandes unités utilisent des systèmes de cogénération d'eau d'électricité et de combustible, le gaz naturel est prédominant. Les raisons de cette forte dépendent vis-à-vis de MSF sont [4,5] :

- La relative bon marché de l'énergie,
- Bonne fiabilité,
- TDS élevé,
- Exigence de grande capacité.

L'Algérie compte actuellement 11 stations de dessalement qui produisent 17 % de la quantité totale d'eau potable consommée au niveau national. Les 11 stations ont atteint 2 110 000 m<sup>3</sup>/jour, soit l'équivalent de 770 M m<sup>3</sup>/an, ce qui permet de fournir l'eau potable à travers les différentes wilayas du pays.

Ces stations se trouvent dans les wilayas de Chlef, Tlemcen, Alger, Skikda, Mostaganem, Oran, Boumerdès, Tipaza et Aïn Témouchent. Aussi la réalisation de 3 nouvelles stations de dessalement à l'horizon 2021 permettront de produire 770 000 m<sup>3</sup>/jour supplémentaires.

### **1.3 Le dessalement**

Le dessalement est un procédé destiné à éliminer les minéraux dissous dans l'eau de mer ou dans l'eau saumâtre (CaCO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Na Cl, MgC<sub>2</sub> etc. y compris les matières en suspension).

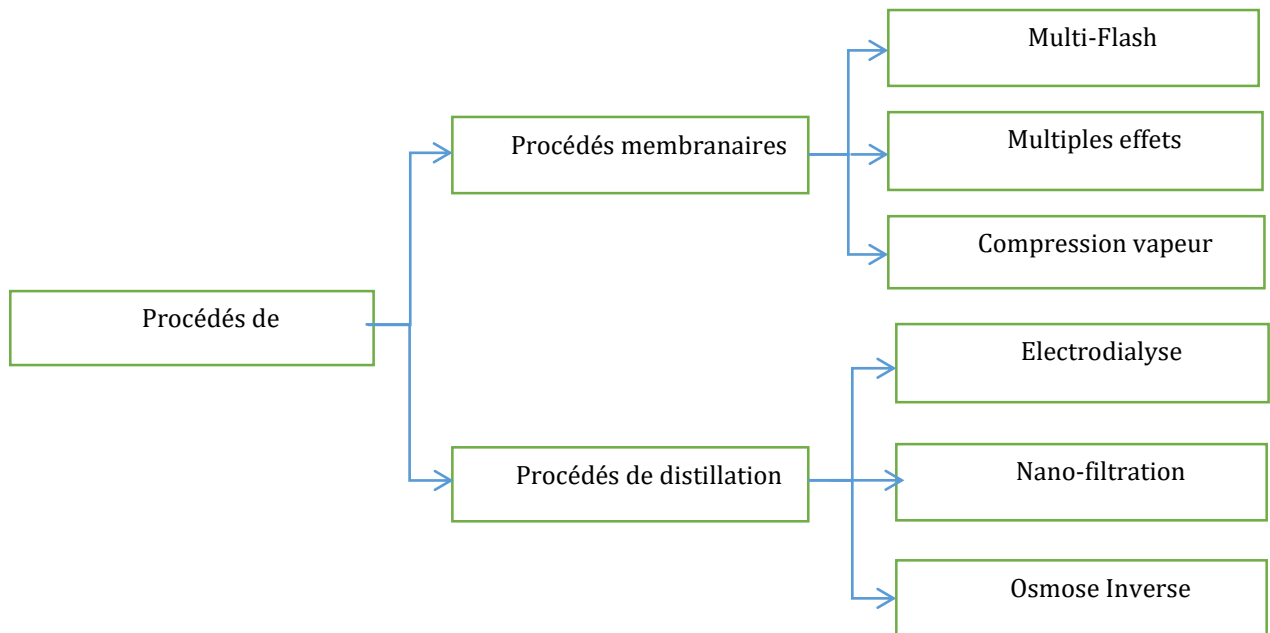
Les procédés qui peuvent être utilisés pour obtenir de l'eau pure à partir d'une eau salée sont nombreux et basés sur différents principes.

Le choix du procédé particulier et approprié est basé sur des facteurs dépendants des caractéristiques de l'eau salée à dessaler à savoir sa salinité, sa température et les matières en suspension mais aussi des besoins de la région d'implantation de l'unité de dessalement [6-7].

### **1.4 Techniques de dessalement**

Les procédés de dessalement peuvent être regroupés en deux grandes familles (voir Figure I.2)

- Procédés de distillation (ou d'évaporation),
- Procédés membranaires.



**Figure I.2 :** Différents procédés de dessalement de l'eau de mer

### 1.4.1 Procédés de distillation

La distillation est la technique de dessalement de l'eau de mer la plus ancienne. Elle s'appuie sur les propriétés d'évaporation-condensation de l'eau : le chauffage de la solution à purifier permet la vaporisation de l'eau et sa récupération par condensation. Elle conduit à la production d'une eau pure et d'une solution concentrée, le concentrât.

Ce procédé thermique est un grand consommateur d'énergie. En effet, la vaporisation d'un volume d'eau salée exige une quantité de chaleur importante pour augmenter la température jusqu'à ébullition puis pour vaporiser l'eau.

L'apport de chaleur nécessaire dépend en fait des conditions de température et de pression : à une pression inférieure à la pression atmosphérique, la quantité de chaleur à fournir est moindre car la température d'ébullition de l'eau est plus basse.

L'ajustement des conditions de pression et de température, les principes de la distillation en série et de la récupération d'énergie calorifique ont été utilisés pour optimiser le procédé de distillation simple, qui pâtit en outre de rendements faibles [8].

L'optimisation de la consommation énergétique et du rendement, nécessaire pour assurer un intérêt économique à la distillation, a conduit aux techniques actuelles. Les plus utilisées sont :

- La distillation multi-flash (MSF),
- La distillation à multiples effets (MED),
- La compression mécanique de vapeur (VC).

### **1.4.2 Procédés membranaires**

Une membrane est une barrière de très faible épaisseur à travers laquelle on fait passer de manière sélective, des fluides ou des solutions, sous l'effet d'une force d'entraînement. Elle diffère selon le procédé de séparation : par gravité, par pression, par gradient de concentration ou par champ électrique [9].

#### **- Electrodialyse**

Par électrodialyse, on produit relativement facilement une eau ayant une teneur en sel de l'ordre de 300 - 400 mg/l. Ce procédé convient donc principalement pour les usages domestiques.

#### **- Osmose inverse**

La salinité de l'eau produite par osmose inverse dépend principalement de la sélectivité de la membrane. Dans le cas de l'eau de mer on utilise en général des membranes ayant une sélectivité de l'ordre de 99 % ce qui permet d'obtenir une eau aux environs de 400 mg/l à partir d'une eau de mer à 40 g/l. Dans le cas des eaux saumâtres la sélectivité des membranes utilisées est plutôt d'environ 90 %. On obtient ainsi une eau de salinité comprise entre 100 et 500 mg/l lorsque la salinité de l'eau saumâtre varie entre 1 et 5 g/l [10]. Toutefois elles sont souvent agressives et doivent être remises à l'équilibre (neutralisation).

#### **- Nano-filtration**

La nano-filtration (NF) est un procédé de séparation faisant intervenir la pression comme force motrice. Les membranes utilisées ont un seuil de coupure, variant de 1 à 5 nm, laissant passer les ions monovalents et molécules de diamètre équivalent. Ceux-ci contribuent à la valeur élevée de la pression osmotique de la solution, leur non-rétention



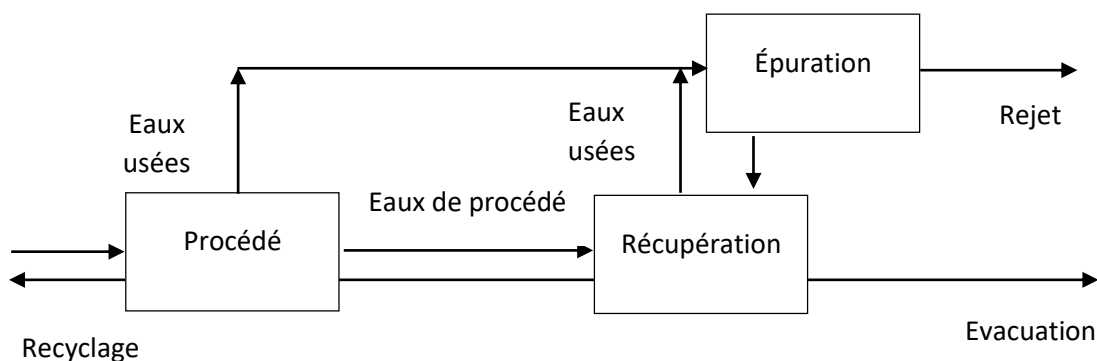
implique la diminution de la pression à appliquer, environ 5 à 10 bars. Alors, l'énergie consommée sera plus faible. La NF peut trouver ses applications dans la séparation entre ions monovalents et divalents ou plus généralement au dessalement d'effluents et plus récemment à la désacidification. La séparation ionique est alors en concurrence avec les procédés électro-dialytiques.

## 2 Le traitement des eaux usées

Les eaux usées proviennent de la collecte de divers effluents : les purges sur les circuits de recyclage, les eaux de lavage, les rejets accidentels et parfois une partie des eaux pluviales. En raison du mélange d'effluents d'origines diverses, la composition des eaux usées est souvent très complexe et variable dans le temps.

La présence de matières organiques peut éventuellement interférer avec les métaux lourds et rendre leur élimination plus difficile.

En général, les concentrations en métaux lourds sont assez faibles : de l'ordre de quelques milligrammes à quelques dizaines de milligrammes par litre. Ces concentrations sont trop faibles pour justifier économiquement la récupération des métaux. Elles sont cependant encore beaucoup trop élevées pour autoriser le rejet direct de ces eaux dans l'environnement. Elles devront donc subir un dernier traitement d'épuration avant rejet (voir Figure I.3).



**Figure I.3** : Les effluents chargés en métaux lourds dans un procédé industriel [10].

## 2.1 Traitement des eaux chargées en métaux lourds

### 2.1.1 Généralités sur la toxicité et la pollution métallique

La pollution métallique peut être due à différents métaux comme le cuivre l'aluminium, l'arsenic, le chrome, le cobalt, le manganèse, le molybdène, le nickel, le zinc... ou encore à des métaux lourds comme le cadmium, le mercure ou le plomb, plus toxiques que les précédents. De multiples activités humaines en sont responsables. Cette pollution provient en effet essentiellement :

- Des rejets d'usines, notamment de tanneries (cadmium, chrome), de papeteries (mercure), d'usines de fabrication de chlore (mercure) et d'usines métallurgiques,
- Des épandages sur les sols agricoles d'oligo-éléments ou de boues résiduelles de stations d'épuration,
- De l'utilisation de certains fongicides (mercure),
- Des retombées des poussières atmosphériques émises lors de l'incinération de déchets (mercure) ou de la combustion d'essence automobile (plomb),
- Du ruissellement des eaux de pluie sur les toitures et les routes (zinc, cuivre, plomb).

La pollution métallique pose un problème particulier, car les métaux ne sont pas biodégradables. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, connue les poissons. Cette bioaccumulation explique leur très forte toxicité.

Tous les métaux lourds peuvent avoir un rôle dans l'autisme et les T.E.D. de l'enfant, de l'adolescent et aussi dans les pathologies de l'adulte (dépression, fibromyalgie, etc.). Il s'agit :

- Du plomb, dans les peintures et essence,
- De l'aluminium, dans les ustensiles de cuisine,
- De l'arsenic, dans les fruits de mer,
- Du cadmium, dans la fumée de cigarette.

Pour tous les métaux lourds en général, l'intoxication se voit au niveau du sang par une analyse des métaux érythrocytaires. On peut aussi faire une analyse des cheveux ou une analyse d'urine, mais elles sont le reflet du sang. En effet les métaux lourds se lient aux protéines des tissus au bout de six mois et dans les organes (foie, rein, cerveau). Pour prouver la présence de mercure dans les tissus, il faudrait faire une biopsie. Evidemment on va choisir d'autres procédés [11-12].

Le tableau I.3 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement [13].

**Tableau I.3 :** Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [13].

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni.
Pigments et Peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe.
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu.
Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn.
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn.
Verre	As, Sn, Mn.
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn.
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb.
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg.
Textiles	Cr, Fe, Al.
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn.
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état de traces, Certain métaux considérés comme toxiques sont en fait des éléments essentiels pour les processus métaboliques des organismes vivants (voir Tableau I.4), comme par exemple : Zn, Cu, Mn, Fe et Cr, qui sont indispensables à la croissance et au bien-être des êtres vivants, y compris de l'homme. On peut néanmoins s'attendre à ce

qu'ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement.

D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques [13-15].

**Tableau I.4 :** Classification de quelques métaux selon leur densité et leur toxicité [14].

Métal	Plante	Animaux		Densité (en g/cm <sup>3</sup> )
Pt	Toxique			21.4
Hg	Toxique		Toxique	13.59
Pb	Toxique		Toxique	11.34
Mo		Essentiel	Toxique	10.2
Cu	Toxique	Essentiel	Toxique	8.92
Ni	Toxique	Essentiel		8.90
Co		Essentiel		8.9
Cd	Toxique		Toxique	8.65
Fe		Essentiel		7.86
Sn		Essentiel		7.28
Cr		Essentiel		7.20
Mn	Toxique	Essentiel		7.2
Zn	Toxique	Essentiel		7.14
V		Essentiel		5.96

Suite à une proposition de l'O.M.S., de nombreux pays dont l'Algérie ont adopté une nouvelle réglementation concernant la teneur en éléments des eaux destinées à la consommation humaine. La directive de mars 2011, donne des normes de qualité des eaux potables ; elle a été transcrite en droit algérien par le décret n°11-125, relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.

Les concentrations maximales admissibles concernant la teneur en éléments des eaux destinées à la consommation humaine en Algérie, correspondent aux concentrations maximales admissibles sont présentées dans l'Annexe B (Tableau B).

## 2.2 Procédés de traitements des eaux chargées en métaux lourds

Le traitement des eaux chargées en métaux lourds peut revêtir des formes fort différentes selon qu'il s'agit d'une opération de récupération/ recyclage ou d'une épuration mais aussi selon la nature et l'importance des copolluants (matières organiques et minérales) et selon la spécificité des métaux à récupérer. Il est normal que, face à cette diversité, un grand nombre de solutions techniques ait été envisagé. La plupart de ces solutions sont encore au stade du laboratoire ou d'installations pilotes.

Actuellement, on recense annuellement plusieurs centaines de publications scientifiques consacrées à ce problème. Il est évidemment impossible d'analyser l'ensemble de ces travaux dans le cadre de la présente étude. Nous tenterons simplement de dégager les grandes voies de développement qui se dessinent à l'heure actuelle en regroupant les procédés en trois grands domaines [16] :

- Les procédés biologiques
- Les procédés de transfert liquide-solide ;
- Les procédés de transfert membranaire ;

### 2.2.1 Procédés biologiques

Les micro-organismes tels que les bactéries, les levures, les moisissures et les algues développent divers mécanismes d'interaction avec les métaux. A de faibles concentrations, certains de ces métaux sont indispensables, en tant qu'oligoéléments, à la croissance et au métabolisme microbien (cuivre, zinc, fer et manganèse). D'autres métaux n'ont aucune fonction biologique connue (plomb et cadmium) [17].

A des concentrations plus élevées tous ces métaux ont un effet toxique, inhibant le métabolisme microbien. Des mécanismes de protection sont développés pour s'opposer à cette toxicité. Il s'agit de mécanismes de piégeage, de séquestration, d'adsorption ou de complexation qui soustraient les cations métalliques de la phase liquide.

Afin de mieux voir l'application de ce type de procédés, nous considérerons successivement ces trois voies d'action microbiennes :

- **La biosorption** : qui veut dire la sorption sur les parois des micro-organismes, résulte d'un ensemble complexe de mécanismes d'échange d'ions, d'adsorption et de complexation. L'importance relative de ces divers mécanismes dépend, des caractéristiques chimiques et physiques de la paroi. La biosorption pourrait être aussi définie comme l'absorption passive de substances toxiques par matériaux biologiques inactifs ou par des matériaux issus de sources biologiques.
- **L'accumulation intracellulaire** : qui est directement liée au métabolisme et à la physiologie cellulaire. Elle résulte de mécanismes d'inactivation des cations métalliques par précipitation (phosphates, sulfures) ou réduction à l'état métallique.
- **L'accumulation exocellulaire** : qui est provoquée par des sous-produits du métabolisme (métabolite) qui sont excrétés par les micro-organismes. C'est le cas des groupements  $S^{2-}$ ,  $CO_3^{3-}$  et  $PO_4^{3-}$  précipitent les métaux sous forme de sels métalliques correspondants très peu solubles. Ces précipités peuvent se former directement sur la paroi cellulaire qui sert alors de germe de précipitation [17].

## 2.2.2 Procédés de transfert liquide-solide

Ces procédés sont basés sur des mécanismes physico-chimiques de transfert du métal sous forme solubilisé vers une phase solide. Les procédés de transfert liquide-solide sont mal adaptés à un recyclage continu des métaux, mais ils ont par contre, l'avantage d'être assez simples à conduire. Les travaux actuels visent à atteindre avec ces techniques les concentrations résiduelles les plus faibles en métaux lourds afin de satisfaire les spéciations des eaux usées les plus exigeantes [17].

### 2.2.2.a Précipitation

Cette méthode consiste à précipiter des métaux lourds (Zn, Cd, Cu, Ni.....) dissous rencontrés principalement dans les effluents urbains au moyen des réactifs spécifiques. Elle conduit, suite à une réaction chimique, à la formation de complexes insolubles qui peuvent être ensuite éliminés par une technique de séparation appropriée telle que la filtration ou la décantation.

Lorsqu'il s'agit de traiter des eaux contenant des métaux lourds, il est souvent nécessaire de les prétraiter en vue d'éliminer les composés qui interfèrent avec la précipitation. Il en est ainsi de l'ammoniac et des cyanures qui forment des complexes solubles avec les métaux lourds. Ils peuvent être détruits par chloration en milieu alcalin.

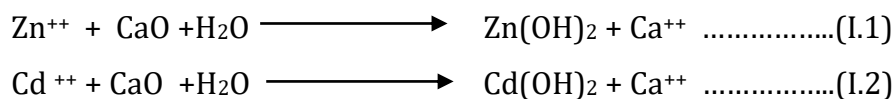
Plusieurs procédés peuvent être envisagés comme la précipitation sous forme d'hydroxydes ou de sulfures. [18]

### **Précipitation sous forme d'hydroxydes**

C'est une méthode qui consiste à neutraliser les effluents acides, permettant ainsi de précipiter les métaux lourds. Chaque métal dissous a un pH distinct auquel la précipitation optimale d'hydroxydes peut se produire. En se dissociant, les ions OH<sup>-</sup> se lient aux métaux pour donner des hydroxydes métalliques insolubles.

Parmi les différentes bases employées pour la neutralisation, la chaux hydratée et la soude sont les plus utilisées. La soude caustique est plus facile à manipuler et à doser, cependant son emploi est plus coûteux et les boues formées sont plus légères, ce qui entrave leur élimination par décantation. Par contre la précipitation à la chaux est relativement peu onéreuse et les boues formées sont plus compactes et peuvent être éliminées facilement. [18]

A titre d'exemple, Les réactions de bases du zinc et cadmium avec de la chaux vive sont présentées comme suit :



### **Précipitation sous forme de sulfure**

Les métaux lourds peuvent être également précipités sous forme de sulfures par réaction avec le sulfure de sodium (Na<sub>2</sub>S), dans une étroite zone de pH (6-10), donnant des sulfures colloïdaux qui exigent la coprésence d'hydroxyde de fer pour être floculés. Par

exemple la précipitation du sulfure de cadmium est réalisée à un pH compris entre 7,5-8,5.

Cette méthode semble donner de meilleurs résultats que la précipitation d'hydroxydes de cadmium par addition de chaux. [18]

Les réactions de base se traduisent par les équations suivantes :



### 2.2.2.b Cémentation

Métaux concernés : As, Cd, Co, Cu, Pb, Sb, Sn.

La cémentation ou dépôt oxydo-réducteur est une application particulière des réactions chimiques d'oxydo-réduction. Un corps métallique noble, oxydé et dissous, est réduit par un autre corps métallique ajouté à la solution sous forme de suspension. Le premier corps se dépose après réduction sur les particules du second dont une partie dissoute passe en solution sous forme oxydée. La cémentation peut être utilisée dans le traitement des effluents des ateliers de cuivrage chimique (fabrication des circuits imprimés, etc.). Le cuivre qui est complexé soit par l'EDTA ou le nitrotriacétate (NTA) est récupéré sur des copeaux de fer [17].

### 2.2.2.c Échange d'ion

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles (résine), comportant dans leurs structures moléculaires des radicaux acides ou basiques susceptible de permuter, sans modification apparente de leur aspect physique, et sans altérations ou solubilisation, les ions positifs ou négatifs, fixés sur les radicaux, contre des ions de même signe se trouvant en solution dans le liquide à leur contact. Cette permutation appelée échange d'ions permet de modifier la composition ionique du liquide objet du traitement, sans modification du nombre total d'ions existant dans le liquide au début de l'échange [19].

Les réactions d'échange d'ions sont réversibles et sélectives. Elles sont représentées comme suit :





Où

R : radical anionique faisant partie de la résine échangeuse d'ions

A<sup>+</sup> : ions fixés sur la résine neuve

B<sup>+</sup> : ions en solution

Métaux concernés : Cd, Cr(VI), Cu, Pb, Hg, Ni, Se et Zn.

### 2.2.2.d Adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques...etc.) extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle elles sont immergées. La fixation sur la surface solide se fait d'une manière plus ou moins réversible. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [20].

Les procédés d'adsorption sont utilisés pour plusieurs applications principales, comme les traitements d'affinage des eaux potables, le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Les adsorbants naturels employés présentent des surfaces spécifiques variables : 40 à 800 m<sup>2</sup>/g pour les bentonites, 600 à 1200 m<sup>2</sup>/g pour les charbons actifs.

De nouveaux adsorbants minéraux et organiques sont développés : les alumines et oxydes métalliques de surfaces qui varient de 300 à 400 m<sup>2</sup>/g et les résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 à 750 m<sup>2</sup>/g.

L'expérience a montré que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre, et présentent une grande capacité d'adsorbant (surface d'adsorbant importante) par rapport aux autres adsorbants [20].

### Adsorption par charbon actif

Le charbon actif est produit à partir de matières carbonées d'origine végétale ayant subi un traitement thermique appelé "activation". Un traitement à très haute température lui

donne une structure hexagonale, analogue à celle du graphite, permettant l'adsorption des micro-éléments sur les surfaces externes et internes du charbon.

Il est produit au moyen de deux procédés :

- **Procédés physiques** : carbonisation, puis activation à 800-1000°C sous atmosphère contrôlée, en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau.
- **Procédés chimiques** : déshydratation, carbonisation et activation à 400-600 °C simultanées.

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes :

1. Transfert de la particule.
2. Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du charbon.
3. Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration.
4. Adsorption dans un micropore

#### 2.2.2.e Électrodialyse

L'électrodialyse est une technique qui assure une extraction des ions suffisamment ionisés d'une solution. L'appareil qui l'effectue, un compartiment et de membranes alternativement anioniques et cationiques. Lors de l'action du champ électrique, la membrane anionique autorise le passage des anions et la membrane cationique laisse franchir les cations. [21]

Les cations sortent du premier compartiment en franchissant la membrane cationique et sont bloqués dans le deuxième compartiment par la membrane anionique. Les anions migrent dans le sens inverse du courant électrique, ils sortent aussi du premier compartiment en migrant la membrane anionique et sont bloqués par la membrane cationique.

Ce qui explique que le premier compartiment a sa concentration en sel dissous qui diminue. C'est donc un compartiment de dilution. Le deuxième compartiment se voit augmenter en sels dissous.

C'est alors un compartiment de concentration. Un compartiment est en dilution, l'autre en concentration, l'autre en dilution, l'autre en concentration et ainsi de suite. Une électrode à chaque extrémité de l'appareil assure le passage du courant.

Les membranes alternativement anioniques et cationiques séparent les compartiments. Les substances non ionisées qui sont dissoutes dans la solution à sa teneur qui reste la même, car le courant électrique n'a aucune influence électrodialyseur, est composé de nombreux.

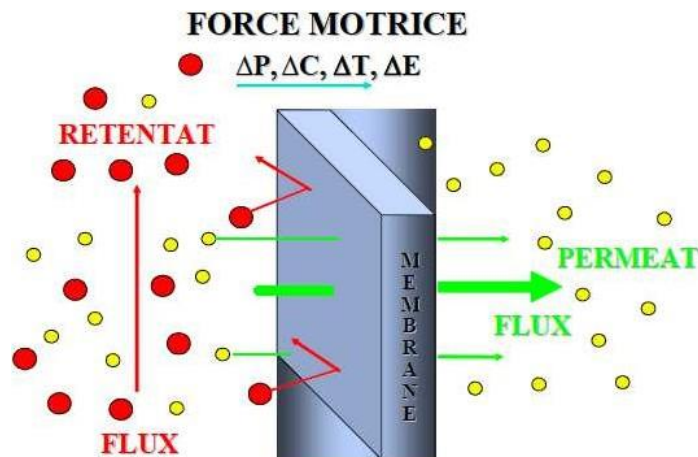
### **2.2.3 Les procédés de transfert membranaire**

Les procédés de récupération basés sur le transfert liquide-solide et cités précédemment, conduisent inévitablement à des techniques de stockage et de conditionnement plus en moins complexes de la phase solide chargée en métaux lourds.

Ces techniques sont souvent coûteuses et difficiles à réaliser. Les métaux ainsi récupérés sont rarement recyclés à l'intérieur de l'usine mais doivent être réinsérés dans une filière métallurgique en amont de celle-ci.

Afin de lever ces difficultés, les mondes scientifiques et industriels se sont depuis longtemps intéressés aux techniques mettant en œuvre un transfert liquide-liquide aux travers d'une membrane. Moyennant certaines précautions, le métal accumulé dans la phase liquide réceptrice peut être recyclé, tel quel, en continu dans le procédé [17].

Les procédés membranaires connaissent un incroyable essor depuis plusieurs années et sont maintenant reconnues comme une technologie fiable, efficaces dans le traitement des eaux usées et économiquement rentable avec une faible consommation d'énergie. Une membrane est une barrière permselective qui assure à la fois la séparation physique des deux phases liquides et le contrôle du transfert sélectif des métaux entre ces deux phases (permet le passage de certaines espèces et en retient d'autres) (voir Figure I.4) [22].



**Figure I.4 :** Représentation du phénomène de filtration [22].

Il existe plusieurs catégories de techniques membranaires qui se différencient par la nature et la sélectivité de la membrane mais aussi par la nature du potentiel moteur qui assure le transfert liquide-liquide. Les procédés membranaires fonctionnels disponibles pour la séparation des liquides sont la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF), l'osmose inverse (RO), et la dialyse (D). Les techniques souvent utilisées pour l'élimination des métaux lourds sont l'ultrafiltration et la nanofiltration (ayants la différence de pression comme force motrice), l'électrodialyse (ayant une force motrice électrique). Et parfois la dialyse Donnan (ayant le gradient de concentration comme force motrice) [23].

On pourrait établir une classification des techniques d'échange membranaires suivant la taille des espèces à séparer :

- La filtration classique : dont l'échelle caractéristique est comprise entre  $10 \mu\text{m}$  et plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  (particules solides obtenues, par exemple par coagulation- floculation) ;
- La microfiltration dont l'échelle caractéristique est comprise entre  $0.1$  et  $10 \mu\text{m}$  (particules colloïdales) ;
- L'ultrafiltration dont l'échelle caractéristique est comprise entre  $10^{-3}$  et  $0.1 \mu\text{m}$  (molécules de poids moléculaire élevé) ;
- La filtration à l'échelle moléculaire (osmose inverse, dialyse, ...) dont les échelles caractéristiques se situent toutes en dessous de  $10^{-3} \mu\text{m}$  ( $10\text{\AA}$ ) [17].

### **2.2.3.a Filtration et microfiltration**

Le potentiel moteur assurant le transfert membranaire est un gradient de pression dont l'importance dépend de la taille des pores de la membrane : entre quelques centaines de mbars et quelques bars. La taille des cations métalliques même solvatés n'atteint évidemment pas la dimension caractéristique de filtration ou même de microfiltration.

C'est donc à des métaux sous forme particulaire que ces procédés peuvent s'appliquer. En fait, ces techniques doivent plutôt être considérées comme des étapes de finition indispensables à un procédé de récupération des métaux lourds par transfert liquide-solide, par exemple la précipitation [17].

### **2.2.3.b Ultrafiltration**

L'ultrafiltration est un procédé de séparation soluté/solvant qui est largement utilisé pour concentrer des solutions de macromolécules et de particules colloïdales en ne laissant passer à travers la membrane que le solvant et les solutés de faibles masses molaires [24].

La pression osmotique des macromolécules est très inférieure à celle des solutés de petites tailles, et par conséquent la pression à laquelle opère l'ultrafiltration est nettement inférieure à celle appliquée en osmose inverse. D'une manière générale, l'ultrafiltration est d'avantage utilisée pour séparer les fluides que pour les concentrer. Son champ d'application s'étend à plusieurs domaines parmi lesquels : le traitement des eaux de rinçage des dépôts électrolytiques, le traitement de lactosérum des fromages et le traitement des eaux usées des industries de pâtes et de papier et aussi les eaux d'usage domestique [25].

La taille des espèces retenues par les membranes d'ultrafiltration est comprise entre 2 et 100 nm et donc avec un poids moléculaire élevé. Les cations métalliques restent cependant de taille largement insuffisante pour être arrêtées par les membranes ultrafiltrantes [17], [26].

De ce point de vue, ce type de procédé peut être appliqué à la récupération des cations métalliques fixés ou séquestrés dans des macromolécules. C'est par exemple le cas des

pigments métalliques rencontrés dans les effluents d'ateliers de fabrication ou d'utilisation de peintures.

Lorsque ces macromolécules ne sont pas naturellement présentes dans l'effluent, on peut envisager de les y ajouter. On utilisera alors des macromolécules disposant de groupements fonctionnels capables de piéger les métaux par échange d'ions ou par complexation [17].

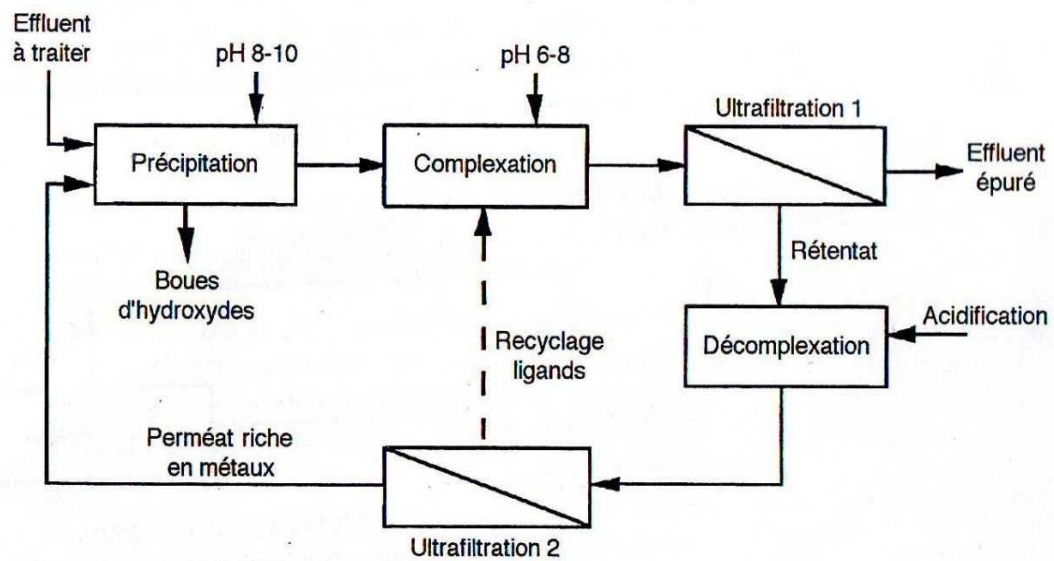
La plupart des procédés d'ultrafiltration mis en œuvre actuellement dans l'industrie utilisent le mode tangentiel dans lequel le flux d'alimentation est parallèle à la surface de la membrane et se divise en deux effluents (Figure I-3) :

- Le perméat : dans lequel la concentration des cations métalliques est très faible :souvent inférieure à 1 mg/l ;
- Le retentât : dans lequel le métal complexé par les macroligands est en grande concentration estimée à plusieurs centaines de g/l [17], [26].

### **2.2.3.c Couplage complexation-ultrafiltration (*Polymer Assisted Ultrafiltration, PAUF*)**

Le concept de la complexation-ultrafiltration a été introduit pour la première fois par Michaels en 1968. Etant donné qu'une membrane UF est considérée comme une barrière macromoléculaire qui laisse passer les ions facilement, l'idée émise fut d'augmenter « Artificiellement » leur taille en les complexant par un macroligand qui sera retenu par la membrane [24].

L'ultrafiltration assistée par complexation (voir Figure I.5) a été appliquée au traitement d'effluents industriels contenant des cations (Pb, Cd, Hg, Cu, Fe et Zn) issus d'une étape classique de précipitation sous forme d'hydroxydes vers pH 8-10. Dans le cas présent, le macroligand retenu par Durand et *al*, est une polyéthylèneimine (PEI) commerciale. La décomplexation est très simplement obtenue en abaissant le pH de la solution. Une seconde unité d'ultrafiltration permet de retenir le ligand dans le retentât qui est renvoyé à l'entrée de l'étage de complexation. Les cations métalliques qui traversent la membrane avec le perméat peuvent ensuite être séparés de la solution par un procédé classique (précipitation, électrolyse) [26].



**Figure I.5** : Ultrafiltration assistée par complexation – schéma de procédé [26].

Les résultats obtenus montrent qu'un étage d'ultrafiltration permet d'abaisser d'un facteur 50 le niveau de concentration des métaux lourds, quelle que soit la condition initiale [17].

#### 2.2.3.d Osmose inverse

L'échelle caractéristique des membranes utilisées pour ce genre de filtration ( $< 10^{-3} \mu\text{m}$ ) est celle des cations métalliques que l'on cherche à récupérer. La séparation peut être appliquée à ces seuls ions sans ajout de réactif ou de séquestration des métaux. Parmi les procédés de ce type de filtration on trouve l'osmose inverse [26].

A la différence de la microfiltration et de l'ultrafiltration, l'osmose inverse (OI) est une technique de séparation utilisant des membranes denses. La séparation des solutés ne se fait donc plus sur la base de leur taille mais plutôt en fonction de leur affinité vis-à-vis de la phase membranaire [26].

On appelle osmose le transfert de solvant à travers une membrane semi-perméable sous l'action d'un gradient de concentration. Il en résulte entre les deux faces de la membrane une différence de pression hydrostatique. A l'équilibre, cette différence de pression correspond à la valeur de la pression osmotique  $\Delta\pi$  qui est proportionnelle à la teneur en soluté.

L'osmose inverse consiste à exercer sur la solution concentrée une pression  $\Delta P$  supérieure à  $\Delta\pi$ , de façon à inverser le flux d'eau et à enrichir ainsi la solution concentrée. Les pressions généralement appliquées se situent entre 20 et 80 bars (à cause de la faible taille des pores). Ceci implique évidemment le choix des membranes semi perméables résistantes à de telles pressions [26].

Les principales applications de l'osmose inverse sont les suivantes :

- Le dessalement d'eau de mer et des eaux saumâtres.
- L'élimination de pesticides et d'herbicides.
- La production d'eau ultra-pure (industrie électronique, pharmacie ...).

### 3. Généralités sur les complexes métalliques

#### 3.1 Introduction

Une réaction de formation de complexe correspondra à un processus au cours duquel un ion simple est transformé en ion complexe.

Il n'existe réellement d'ions libres qu'en phase gazeuse à haute température. Dans les solutions de sels métalliques, les ions sont toujours solvatés, les molécules de solvant pouvant être toutefois plus ou moins solidement liées à l'ion central. La gaine de solvant constitue une partie très importante de l'ion métallique en solution et il convient de noter que l'énergie de solvation de nombreux cations est de l'ordre de plusieurs centaines de kilocalories.

La formation d'un complexe correspond donc au remplacement d'une ou de plusieurs molécules de solvant par d'autres groupes d'atomes.

Les ligands sont des atomes possédants au moins une paire d'électrons libres. Ce sont généralement des éléments non métalliques, électronégatifs donateurs d'électrons (base de Lewis) comme O, N, et S.

Les cations métalliques (acide de Lewis) peuvent réagir avec ces ligands présents dans la phase aqueuse capable d'accepter ce pair d'électron pour former des complexes du fait justement de la présence de couche de valence incomplète.



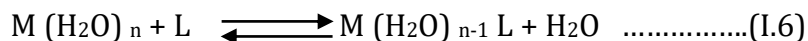
### 3.2 Définition d'un complexe

Un complexe de coordination peut être défini comme une entité composée d'un ou plusieurs atomes métalliques (Accepteur d'électron) situé au centre entouré d'un certain nombre de molécules ou ions appelés ligands (Donneur d'électron).

La liaison créée est dite de coordination et peut être symbolisée de la manière suivante :



La complexation d'un ion métallique en solution aqueuse s'exprime par la réaction suivante :



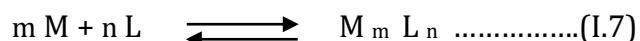
L pouvant être une molécule ou un ion chargé. D'autres groupes L peuvent remplacer progressivement les groupes aqua restants, jusqu'à la formation du complexe  $M L_n$  [27].

D'une importance considérable dans un grand nombre de phénomènes biologiques, les réactions de complexation sont largement utilisées en chimie pour titrer certaines solutions, extraire les constituants d'un mélange, modifier ou masquer les propriétés physique ou chimique d'un corps [28].

### 3.3 Equilibres de complexation et stabilité des complexes

#### 3.3.1 La loi générale de l'équilibre

En chimie, tous les calculs des concentrations à l'équilibre sont basés sur la loi d'action de masse. Sous sa forme la plus élémentaire cette loi implique que, pour une réaction de complexation suivante :



Les concentrations des constituants en solution à l'équilibre sont reliées par l'équation suivante :

$$K (M_m L_n) = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m \cdot [L]^n} \dots\dots\dots(I.1)$$

Où les termes entre crochets désignent les concentrations en moles par litre de solution et  $K (M_m L_n)$  est une constante de formation appelée constante de stabilité du complexe. Le taux de complexation dépend donc de la concentration en métal et en ligand [29].

$[M_m L_n]$ = concentration du complexe,  $[M]$ = concentration du cation,  $[L]$ = concentration du ligand.

Cette expression n'est cependant pas satisfaisante du point de vue thermodynamique. D'après les mêmes principes qui ont permis de l'établir, cette loi n'est valable que si les constituants individuels ont des potentiels chimiques définis, c'est-à-dire des structures définies. Pour des molécules non chargées, cette hypothèse correspond à la réalité, puisque l'état des molécules dissoutes n'est pas très sensible aux légères modifications de la nature du milieu. Par contre, l'état d'un ion chargé en dépend assez largement. Comme les ions nus n'existent pas en solution, il y aura interaction des ions avec le solvant, et avec les autres ions présents. Il se forme des gaines de solvant, des nuages d'ions et des paires d'ions, processus dépendant des concentrations des ions et des dipôles en solution. Un ion dissous dans l'eau à dilution « infinie » n'est entouré que de molécules d'eau ; une telle solution constitue un état idéal impossible à atteindre, mais il représente l'état standard auquel se réfère la thermodynamique lorsqu'elle établit la loi d'action de masse.

A dilution « finie », la constante s'exprimant en fonction des concentrations n'est plus véritablement une constante et il faut multiplier toutes les concentrations par des « coefficients d'activités » pour obtenir la constante thermodynamique.

Cette correction est fonction des concentrations de tous les ions chargés en solution et l'on utilise couramment la notion de *force ionique* pour tenir compte de cet effet [29].

La force ionique  $\mu$  est définie par l'équation :

$$\mu = 1/2 \sum_i C_i Z_i^2 \dots\dots\dots(II.2)$$

Où  $C_i$  représente la concentration d'un ion individuel et  $Z_i$  sa charge.

Pour décrire quantitativement la concentration effective des ions qui participent à un équilibre à force ionique donnée, on utilise le terme  $\alpha$ , appelé activité, qui pour l'espèce  $i$  est défini par :

$$\alpha_i = \gamma_i [i] \dots\dots\dots(1.3)$$

Où  $\alpha_i$  est l'activité de l'espèce  $i$ ,  $[i]$  sa concentration molaire et  $\gamma_i$  son coefficient d'activité (quantité sans dimension). Le coefficient d'activité et l'activité de  $i$ , varient avec la force ionique. Ce qui nous amène à distinguer deux cas :

- A force ionique modérée,  $\gamma_i < 1$  et  $\alpha_i < [i]$ , les ions agissent comme si leur concentration était faible.
- Dans les solutions très diluées ou la force ionique est minimale

$$(\mu \rightarrow 0), \gamma_i \rightarrow 1 \text{ et } \alpha_i \rightarrow [i]. [27-30].$$

En résumé, trois espèces de constantes d'équilibre peuvent être distinguées [29] :

- Constante d'activité** : tous les termes des équations d'équilibre sont exprimés en activité : elles sont donc relatives à une force ionique nulle. Si l'on désire connaître les concentrations, il faut faire intervenir les coefficients d'activité ; les corrections seront assez importantes et, en règle générale, elles ne pourront pas être négligées.
- Constantes de concentration** : (appelées aussi « constantes apparentes » ou « constantes stœchiométriques » ou « quotients de concentration »). Tous les termes des équations d'équilibre sont exprimés en concentrations, c'est-à-dire en moles par litre. Une constante de concentration est valable seulement pour une force ionique donnée (très souvent  $\mu=0.1$ ).
- Constantes mixtes** : (des acides et des bases). Tous les termes des équations d'équilibre sont exprimés en concentration excepté ceux qui concernent les ions hydrogènes et les ions hydroxydes qui sont exprimés, en activité.

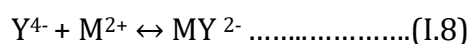
Une constante mixte n'est valable qu'à une force ionique donnée, par exemple  $\mu = 0.1$ .

### 3.3.2 Ligands formant les complexes

#### 3.3.2.a Théorie de la réaction de complexation d'un cation par un ligand (EDTA)

[31]

Soit un cation divalent  $M^{2+}$  de concentration initiale  $[M^{2+}]_0$ , et soit le ligand  $Y^{4-}$  : (EDTA) de concentration initiale  $[Y^{4-}]_0$ ; dans une solution qui contient le mélange  $Y^{4-}$  et  $M^{2+}$ ; nous aurons la réaction suivante :

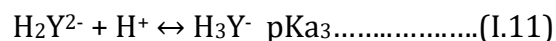
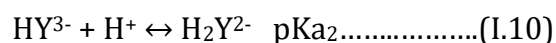
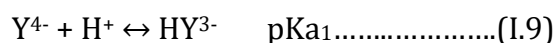


Avec une constante  $K_c$  qui est définie par :

$$K_c = \frac{[Y^{4-}].[M^{2+}]}{[MY^{2-}]} \dots\dots\dots(II.4)$$

$K_c$  est la constante de dissociation du complexe  $MY^{2-}$ .

$Y^{4-}$  est considérée comme une base, elle peut donc réagir avec les ions  $H^+$  suivant les réactions :



$pK_a$  est logarithme décimale de la constante d'acidité.

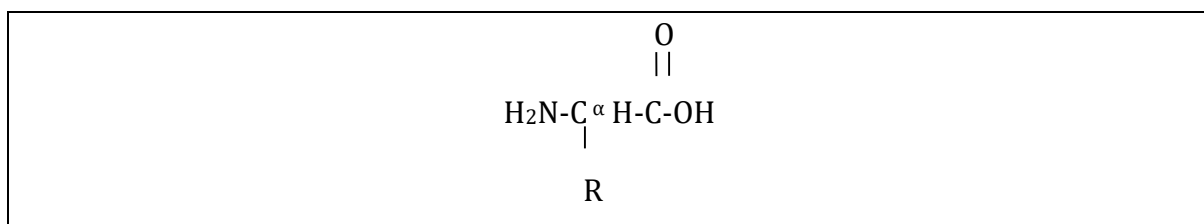
### 3.3.2.b Théorie de la réaction de complexation d'un cation par un ligand (acide aminé)

#### 1. Généralités

Les acides aminés sont considérés comme des principaux agents complexant d'ions métalliques et sont utilisés comme agents chélateurs analytique.

Parmi toutes les structures possibles d'acides aminés, les acides  $\alpha$ -aminés présentent un intérêt particulier (voir Figure I.6) : ils jouent un rôle fondamental dans la constitution des tissus et dans les processus chimiques du vivant [32].

Les acides aminés, dérivés d'une hydrolyse de protéines présente tous une structure similaire. Ils sont constitués d'une fonction acide carboxylique et d'une fonction amine reliées entre elles par un carbone, appelé carbone alpha qui est un carbone asymétrique (à l'exception de la glycine). Ce sont des composés amphotères [33].



**Figure I.6 :** Structure générale des acides aminés.

Acide  $\alpha$ -aminé

Le groupement R représente la chaîne latérale.

#### 2. Classification des acides aminés selon les caractéristiques de leur chaîne latérale

Les  $\alpha$ -amino acides à partir desquels toutes les protéines sont construites sont au nombre de vingt. Ils se différencient les uns des autres par la nature de leur chaîne latérale (R). Chaque acide aminé aura des propriétés chimiques particulières qui seront déterminées par les caractéristiques de sa chaîne latérale [34].

Dans le répertoire des  $\alpha$ -amino acides, selon la nature de la chaîne latérale. On distingue trois groupes [34-35] :

**a- Les chaines latérales des  $\alpha$ -amino acides apolaires**

Elles sont de nature aliphatique : glycine, alanine, valine, leucine et isoleucine...etc, ou aromatique : phénylalanine et tryptophane ; elles sont plus en plus volumineuse donc un caractère hydrophobe très croissant. Ces derniers possèdent des propriétés chimiques supplémentaires en raison de ses doublets électroniques capables de se lier à des métaux.

**b- Les chaines latérales des  $\alpha$ -amino acides polaires non ionisables**

Elles présentent des groupes fonctionnels hydroxyle, sulfhydrile ou amide. Par exemple les hydroxyles de la sérine et de la thréonine, comme ceux des alcools primaires ou secondaires, sont polaires et très peu ionisables. L'hydroxyle primaire ou secondaire de la sérine et de la thréonine est non ionisables donc plus hydrophobe.

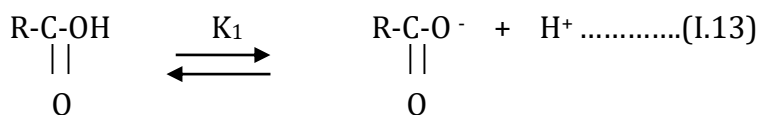
**c- Les chaines latérales des  $\alpha$ -amino acides polaires ionisables**

Elles possèdent des groupes fonctionnels dont la charge en milieu aqueux est fonction du pH. Elles sont aussi très hydrophiles. Exemple L'acide glutamique se termine par un groupe carboxyle.

**3. Propriétés physico-chimiques des acides aminés**

**a. Propriétés ioniques**

Selon le PH de la solution, le groupement carboxyle peut céder un proton et le groupement amine peut en fixer un [35] :



K1 et K2 sont les constantes de dissociation correspondantes aux deux équations d'équilibres :

$$K1 = \frac{[R-COOH]}{[R-COO^-][H^+]} \dots\dots\dots(I.5)$$

$$K2 = \frac{[R-NH_2][H^+]}{[R-NH_3^+]} \dots\dots\dots(I.6)$$

**b- propriétés acido-basiques**

En solution aqueuse les  $\alpha$ -amino acides se trouvent sous forme d'un ion dipolaire, résultant d'un transfert de  $H^+$  entre deux fonctions, c'est-à-dire d'une sorte de neutralisation << interne >>. On appelle cet ion << zwitter-ion >> [32].

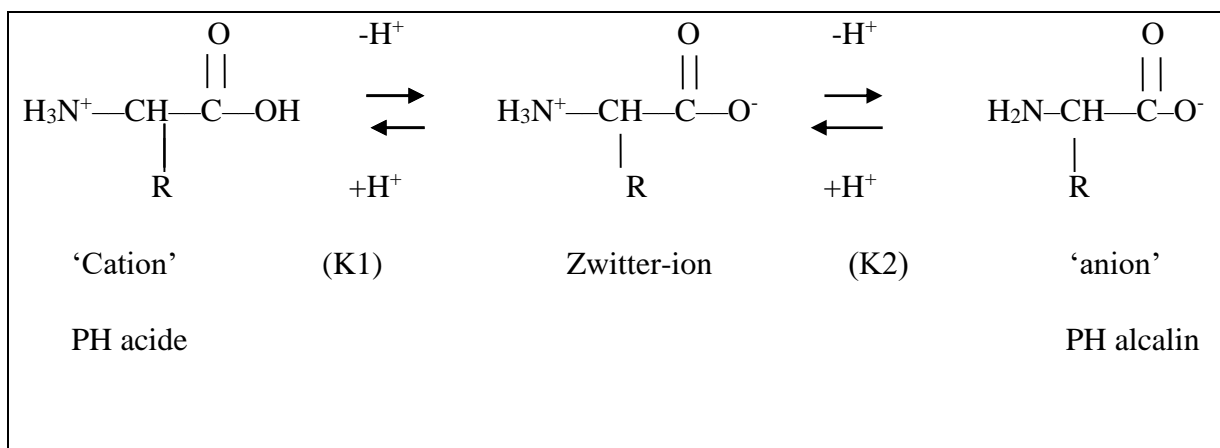
- A  $pH < pK_{a\ COOH}$  , le carboxyle et la fonction amine sont protonés pour donner  $-COOH$  et  $-NH_3^+$  , respectivement et l'acide aminé porte une charge positive.
- A  $pK_{a\ COOH} < PH < pK_{a\ NH_2}$  , l'acide aminé a une égale quantité de charge positive et de charge négative et se présente sous la forme dipolaire  $NH_3^+-CHR-COO^-$  dont la charge globale est zéro ; cette valeur du pH est appelée pH isoélectrique (pHi)

Avec ;

$$pHi = \frac{1}{2} \cdot (pKa(COOH) + pKa(NH_2)) \dots\dots\dots(I.7)$$

- A  $PH > pK_{a\ NH_2}$  , le carboxyle et la fonction amine sont déprotonés pour donner  $-COO^-$  et  $-NH_2$  , respectivement et l'acide aminé porte une charge négative.

Pour une solution d'un acide aminé, en passant d'un PH acide à un PH alcalin, on obtient les transformations suivantes (voir Figure I.7) :



**Figure I.7 :** Les transformations d’une solution d’un acide aminé, en passant d’un PH acide à un PH alcalin [32].

#### 4. Domaine d’utilisation des acides aminés

Les acides aminés sont les principaux constituants des protéines et des enzymes chez les organismes vivants, leur production dépend des besoins alimentaires et thérapeutiques.

Beaucoup d’acides aminés sont utilisés en médecine, particulièrement comme ingrédients dans les infusions comme traitement post opératoire.

Ils sont d’importants constituants de nombreuses denrées alimentaires. Exemples : la L-lysine et le tryptophane sont les principaux acides aminés ajoutés aux aliments de bétail. L-cystéine agit comme un antioxydant dans les jus de fruit [36].

### 3.4 Facteurs influençant la stabilité des complexes

#### 3.4.1 Aptitude des métaux à se complexer

Il est difficile de formuler des règles générales, ou des échelles de force pour la stabilité des complexes puisque beaucoup d’exceptions aux règles existent. Toutefois, certaines classifications peuvent être faites afin de nous aider à prédire ce qui pourrait avoir lieu en solution aqueuse [27].

Les cations métalliques de **classe A** sont fortement électropositifs, ayant la configuration des gaz nobles et incluant les métaux alcalins, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> ; les métaux alcalino-terreux,



$Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  et d'autres ions comme  $Al^{3+}$  et  $Si^{4+}$  coordonnent préférentiellement avec les ligands durs fortement électronégatifs contenant l'oxygène comme donneur d'électrons, comme les carbonates, les hydroxydes et les borates [29-37].

Les cations métalliques de **classe B**, ayant leurs sous-couches d complètement remplies et incluant principalement les cations Cu(I), Ag(I) et Au(I) forment des complexes d'autant plus stables que le métal est plus noble et que l'atome donneur est moins électronégatif [38]. Par exemple  $Cd^{2+}$  et  $Hg^{2+}$  possèdent une forte affinité pour les ligands mous et tendent à former des liaisons covalentes et des complexes très stables avec les ions iodures et cyanures.

Les cations métalliques de transition avec des sous couches d incomplètes forment la **classe C « frontière »**, et possèdent les deux tendances caractéristiques des classes A et B. La série la plus étudiée dans cette classe est celle des métaux divalents Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn et les résultats ont montré que la stabilité des complexes pour cette série augmente progressivement et atteint un maximum pour le cuivre. La tendance des métaux divalents de cette classe à se complexer est particulièrement marquée avec l'azote, le carbone ou le soufre (ligands mous) comme atome donneur, mais elle est moins forte avec l'oxygène (ligand dur). Co (II) par exemple, qui ressemble beaucoup plus dans sa tendance à former des complexes aux métaux de la classe B [29].

### 3.4.2 Aptitude des coordinats à former des complexes

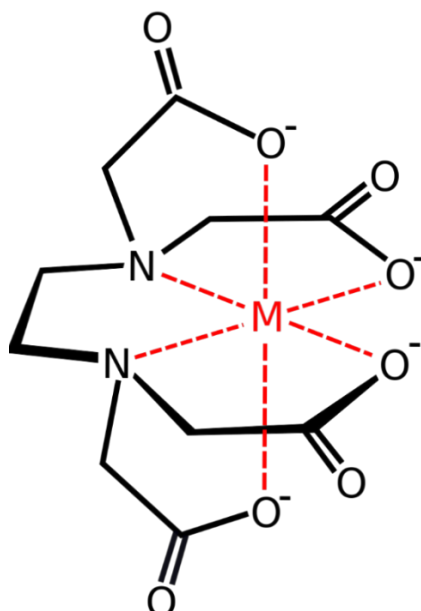
Les ligands diffèrent aussi dans leur capacité à former des complexes stables. Les ligands phosphates, hydroxydes et carbonates sont des exemples des agents complexants puissants, tandis que les ions perchlorates,  $ClO_4$ , et nitrates,  $NO_3$  considérés comme des bases faibles montrent une très faible tendance à former des complexes [37].

L'analyste s'intéresse tout particulièrement aux réactifs à très fort pouvoir complexant. Cette propriété est très importante si le réactif doit servir à un dosage ou à un masquage. Les agents complexants les plus forts sont ceux qui sont multi dentés et qui forment des cycles à cinq et à six chaînons particulièrement stables. Par exemple les complexes d'EDTA ( $Y^{4-}$ ) et de la phénantroline, avec des cycles à cinq chaînons, sont plus stables que ceux formés par les carbonates et les sulfates avec des cycles à quatre chaînons [29-37].

Les bons agents chélatants multi dentés de ce type sont des molécules contenant à la fois de l'oxygène et de l'azote, comme atomes donneurs ; en se basant surtout sur des considérations de structure, Schwarzenbach a montré pourquoi l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) conduisait à des complexes extraordinairement stables [29].

L'EDTA chélate de très nombreux ions métalliques (environ cinquante). Il donne des chélates octaédriques présentant six sites de coordination par molécule d'ion et par molécule d'EDTA (Figure II.3).

La Figure I.8 montre bien que l'ion métallique se trouve enserré comme dans de multiples pinces [38].



**Figure I.8 :** Structure octaédrique d'un chélate métal-EDTA [38].

Les cations durs forment des complexes stables avec des ligands durs. Souvent, la stabilité des complexes augmente avec la basicité de Bronsted des ligands. Alors que les cations mous forment des complexes stables avec des ligands mous.

On peut résumer la relation entre la stabilité des complexes, la nature des cations et ligands dans le tableau I.5 suivant :

**Tableau I.5 : Stabilité des complexes [41].**

Cations / Ligands	Ligands durs	Ligands mous
Cations durs (A)	Complexes stables	Complexes peu stables
Cations mous (B)	Complexes peu stables	Complexes stables

### 3.5 Les ligands

La coordination d'un ligand est susceptible de modifier les niveaux d'énergie des orbitales  $d$  et donc la couleur des composés d'un métal de transition donné.

Les facteurs déterminant la couleur d'un complexe sont :

- La nature de l'ion métallique, en particulier le nombre d'électrons de l'orbitale  $d$  dans la couche de valence ;
- La nature des ligands autour de l'ion métallique, ce qui conditionne l'effet sur les niveaux d'énergie des orbitales  $d$  ;
- La géométrie de ces ligands autour de l'ion métallique, car des diastéréoisomères peuvent avoir des couleurs différentes.

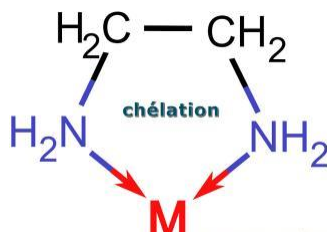
#### 3.5.1 Classification des ligands

On peut classer les ligands selon plusieurs méthodes telles que : le nombre d'électrons fournis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec le centre métallique. On distingue les ligands unis dentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple : l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ )) et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le cation métallique. Ils sont classés en plusieurs catégories [39] :

- les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique),
- les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique),
- les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique),
- les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique),
- les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique),
- les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique.

### 3.5.2 Les ligands chélatants

Un ligand chélatant a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal. Dans l'exemple ci-dessous, les deux azotes du ligand 1,2-diaminoéthane (éthylène diamine, en abrégiation) se lient au métal. Le ligand forme donc un anneau chélatant à cinq membres comme montre la figure I.9 [30].

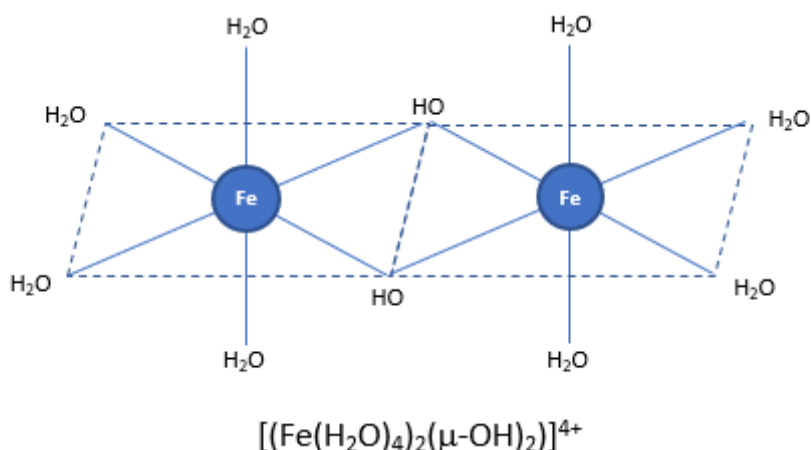


**Figure I.9 :** Complexe d'un ligand chélate [30].

Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés correspondants.

### 3.5.3 Les ligands pontants

Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations. Dans le di-hydroxo bis (Tétraaquofer (III)), aussi appelé Octoaquo-di-hydroxo-difer (III), (Voir Figure I.10), deux ligands hydroxyles font le pont entre deux cations métalliques [39].

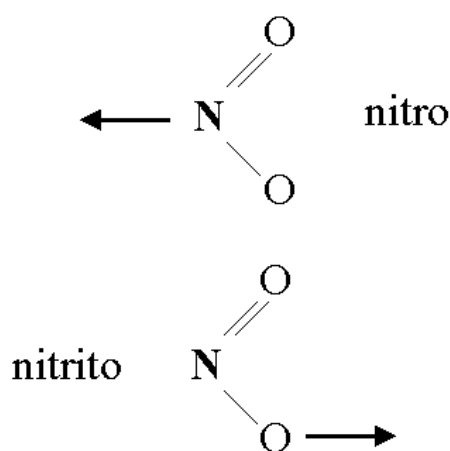


**Figure I.10 :** Complexe avec un ligand ponté (OH) [39].

Les ligands ponts les plus courants sont : -OH, -S<sub>2</sub>, -CO<sub>3</sub>, -PO<sub>4</sub>, -NH<sub>2</sub> [39].

### 3.5.4 Les ligands ambidentés

Un ligand ambidentés a deux atomes différents qui peuvent fonctionner comme ligand, c'est à dire que le ligand a deux atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. Ces ligands ambidentés peuvent donner lieu à des isomères de structure, citons comme exemple les ligands :  $\text{CN}^-$  ,  $\text{CO}$  ,  $\text{SCN}^-$  ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  (diméthylsulfoxyde = DMSO),  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  (diméthylformamide = DMF). Ces ligands prennent un nom différent suivant l'atome par lequel ils sont liés [40].



**Figure I.11 :** Complexe avec ligand ambidenté [40]

Les ligands peuvent se lier au métal par un atome d'oxygène ou par l'atome d'azote. Ce ligand se nomme « nitro » s'il est lié par l'atome d'azote et « nitrito » s'il est lié par un atome d'oxygène (voir Figure I.11) [40].

# **Chapitre II**

## **Étude comparative entre les techniques thermiques et membranaires de dessalement de l'eau de mer**

## **Chapitre II. Étude comparative entre les techniques thermiques et membranaires de dessalement de l'eau de mer**

Le coût du dessalement a diminué considérablement ces dernières années, cela est dû essentiellement aux récents développements technologiques apportés aux procédés de dessalement. Actuellement, le dessalement est capable de rivaliser avec succès avec les ressources conventionnelles d'eau potable [42]. Ce chapitre se veut comme une étude bibliographique passant en revue l'évolution au cours de ces dernières décennies du :

- Le coût de dessalement,
- Les progrès accumulés par l'industrie du dessalement,
- La dépendance énergétique,
- L'impact sur l'environnement et l'écosystème.

### **1 Aspect économique**

#### **1.1 Évaluation du coût de dessalement**

Il est très difficile d'évaluer les coûts de dessalement car les avancées technologiques empêchent, la plupart du temps, de couvrir les périodes d'amortissement prévues (15 et 25 ans) [43]. Les paramètres et les facteurs qui entrent en jeu dans la détermination des coûts de production de l'eau sont principalement les suivants :

- La consommation d'énergie,
- La capacité de la station,
- Les conditions locales,
- La main d'œuvre...etc.

##### **1.1.1 La consommation énergétique**

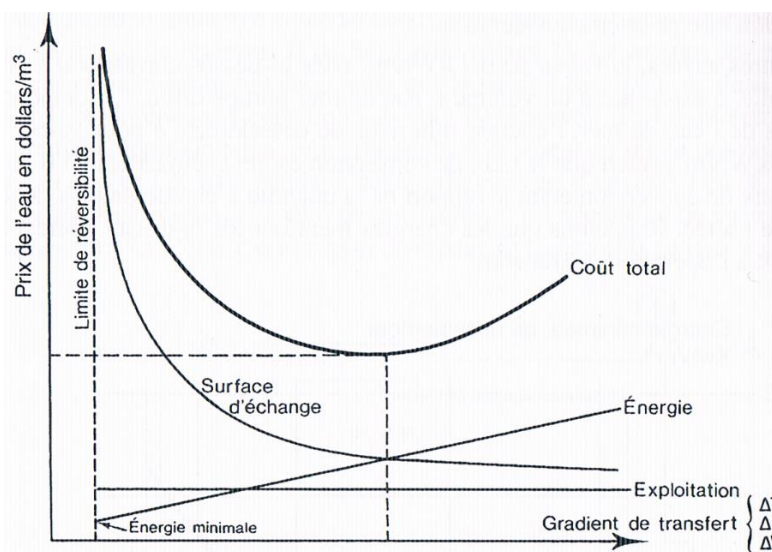
Pour la consommation d'énergie, les coûts dépendent de la consommation d'énergie associée à la technologie employée. Même s'il existe un grand nombre d'éléments qui influent, comme l'utilisation des technologies hybrides, technologies avec cogénération ou la qualité même de l'eau traitée qui, parfois, requiert des traitements ultérieurs qui enchérissent le prix.

**Le tableau II.1** : montre les coûts du dessalement selon le type d'énergie [44].

Type d'eau d'alimentation	Type d'énergie utilisée	Coût (€/m <sup>3</sup> )
Saumâtre	Conventionnelle	0.21-1.06
	Photovoltaïque	4.50-10.32
	Géothermique	2.00
Eau de mer	Conventionnelle	0.35-2.70
	vent	1.00-5.00
	Photovoltaïque	3.14-9.00
	Panneaux solaires	3.50-8.00

Dans la pratique les quantités d'énergie consommées sont très supérieures aux valeurs indiquées plus haut et ceci pour deux raisons principales :

- Le fonctionnement d'une unité de dessalement dans les conditions de réversibilité entraînerait une surface d'échange (chaleur ou matière) infinie. Il est donc nécessaire de trouver un optimum économique entre le coût des investissements et le coût des dépenses d'énergie comme le montre la figure II.1 ;
- En plus de l'énergie propre au procédé de dessalement il faut de l'énergie pour le fonctionnement des auxiliaires notamment pour le pompage.



**Figure II.1** : Optimisation d'une unité de dessalement.



### 1.1.2 La capacité de la station

Concernant la capacité de la station, les coûts de dessalement diminuent de manière importante avec la taille de l'installation d'où l'intérêt de construire des installations de capacités importantes. Les économies d'échelles sont particulièrement importantes pour l'ensemble des technologies, à condition que la capacité de production couvre la demande [45].

Les ordres de grandeur du coût de l'eau dessalée sont donnés dans le tableau II.2.

**Tableau II.2 :** Ordres de grandeur du coût de l'eau dessalée [45].

Type d'eau d'alimentation	Grandeurs	Coût \$ US/m <sup>3</sup>
Saumâtre	Unités très grandes	0,60-0,80
	Unités moyennes	1,00-1,50
	Unités petites	2,00-3,00
Eau de mer	Grandes unités	0,20-0,40
	Petites unités	0,50-0,70

De ce tableau, plusieurs constatations peuvent être faites :

1. Le coût du dessalement des eaux saumâtres est nettement inférieur à celui du dessalement de l'eau de mer : le rapport entre les deux est d'environ 40 %.
2. Les coûts du dessalement diminuent de manière importante avec la taille de l'installation d'où l'intérêt de construire des installations de capacité importante si la demande le permet.
3. Dans les conditions techniques et économiques les plus favorables, les coûts de l'eau dessalée se situent aux environs de :
  - 0,60-0,80 \$/m<sup>3</sup> dans le cas de l'eau de mer ;
  - 0,20-0,40 \$/m<sup>3</sup> dans le cas des eaux saumâtres.

Ces coûts se rapprochent des coûts de traitement de l'eau par les techniques conventionnelles (chloration, coagulation, floculation, filtration), mais ils sont et

resteront toujours supérieurs, compte tenu des investissements nécessaires (membranes, échangeurs de chaleur...) et des coûts de fonctionnement, (réactifs chimiques et consommation d'énergie en particulier) (voir figure II.2).

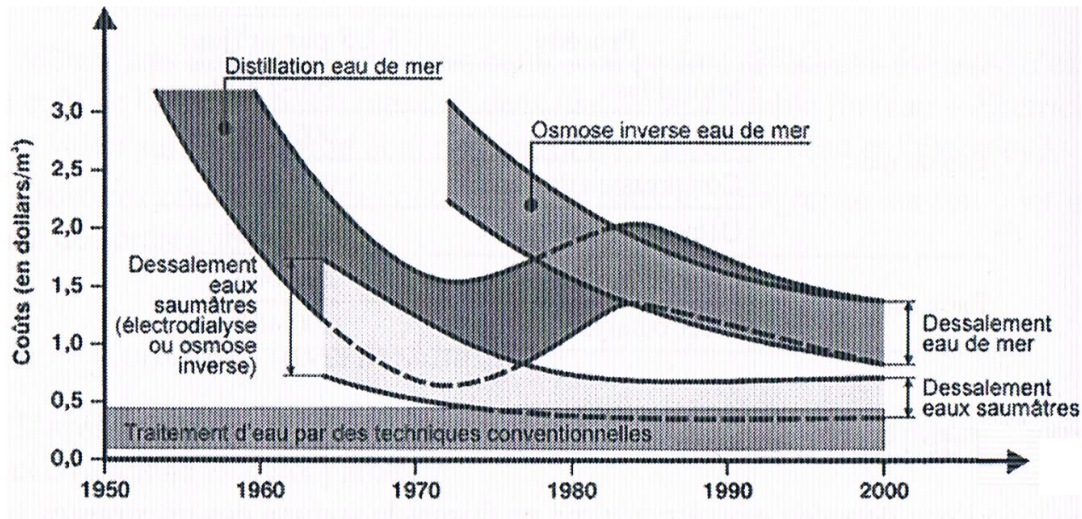


Figure II.2 : Évolution des coûts du dessalement au cours du temps [46].

Le tableau II.3 montre les coûts du m<sup>3</sup> d'eau produit par les procédés thermiques [44].

Tableau II.3 : Coûts du m<sup>3</sup> d'eau produit par les procédés thermiques [44].

Procédé de dessalement	Grandeurs m <sup>3</sup> /j	Coût € /m <sup>3</sup>
MED	<100	2.00-8.00
	12.000-55.000	0.76-1.56
		0.95-1.95
		0.42-0.81
	>91.000	0.52-1.01
MSF	23.000-528.000	0.42-1.40
		0.52-1.75
VC	1000-1200	1.61-2.13

Le tableau II.4 montre les coûts du m<sup>3</sup> d'eau par les procédés membranaires [44].

**Tableau II.4 :** Coûts du m<sup>3</sup> d'eau produit par les procédés membranaires [44].

Type d'eau d'alimentation	Grandeurs m <sup>3</sup> /j	Coût € /m <sup>3</sup>
Saumâtre	<20	4.50-10.32
	20-1200	0.62-1.06
		0.78-1.33
	40.000-46.000	0.21-0.43
		0.26-0.54
Eau de mer	<100	1.20-15.00
	250-1000	1.00-3.14
	1000-4800	0.56-1.38
		0.70-1.72
	15.000-60.000	0.38-1.30
		0.48-1.62
	100.000-320.000	0.36-0.53
	0.45-0.66	

M.K. Wittholz et All [47], ont mené une étude comparative sur trois procédés de dessalement à savoir MSF, OI, MED, pour quatre capacités différentes.

Les figures (II.3 et II.4) montrent les résultats obtenus par les auteurs [47]. Ils correspondent respectivement à l'évolution du capital et du coût du m<sup>3</sup> d'eau produit par unité en fonction de la capacité de production.

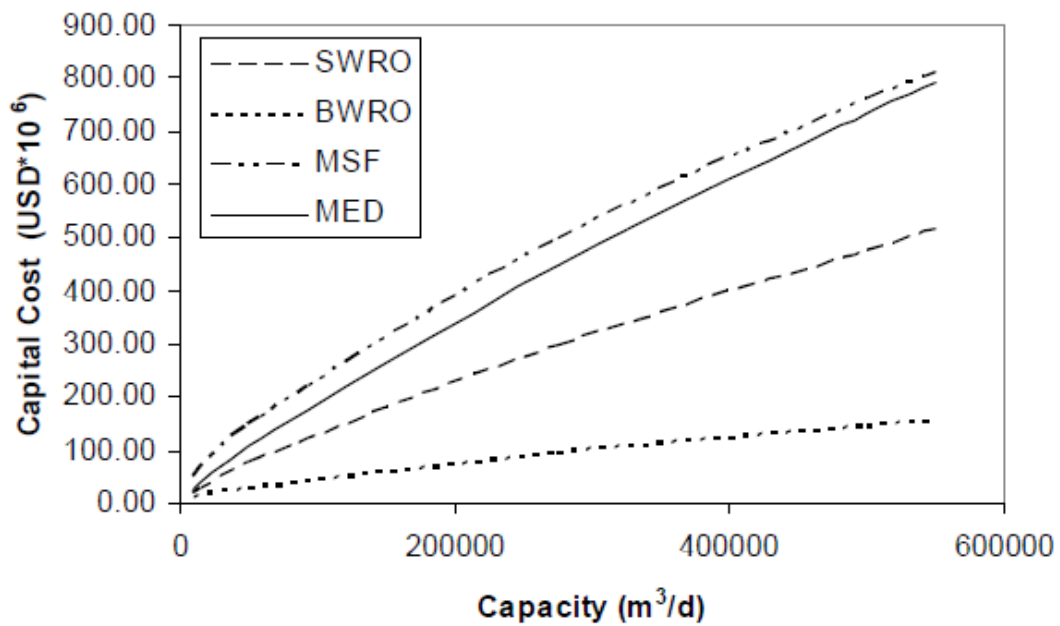


Figure II.3 : Évolution du capital en fonction de la capacité de production [47].

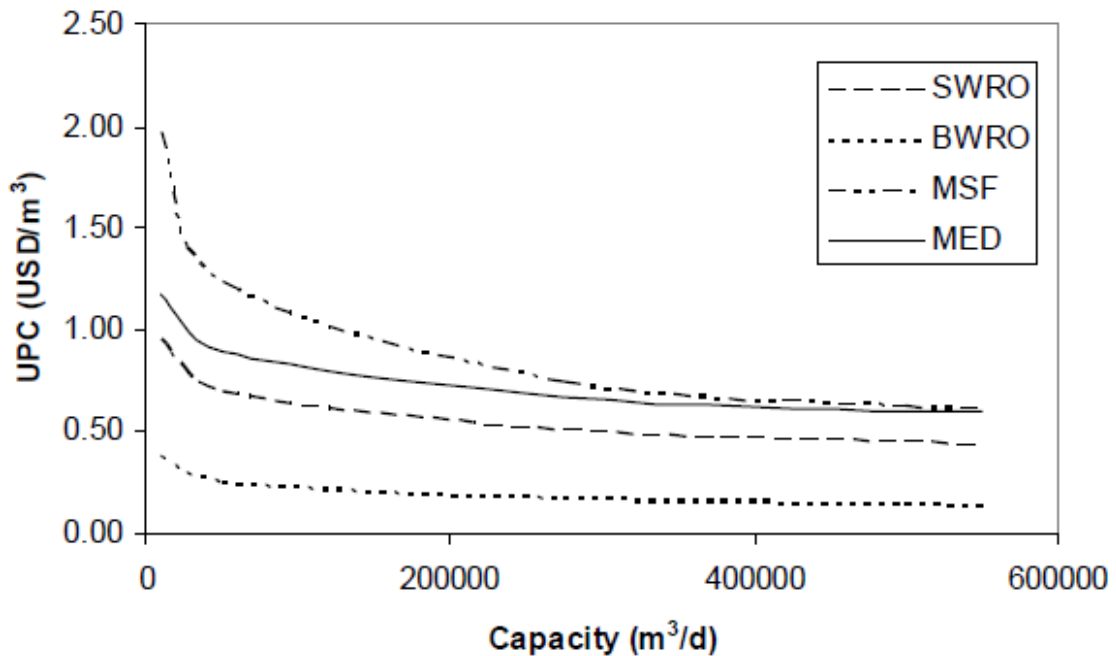


Figure II.4 : Évolution du coût du m<sup>3</sup> d'eau produit par unité en fonction de la capacité de production [47].

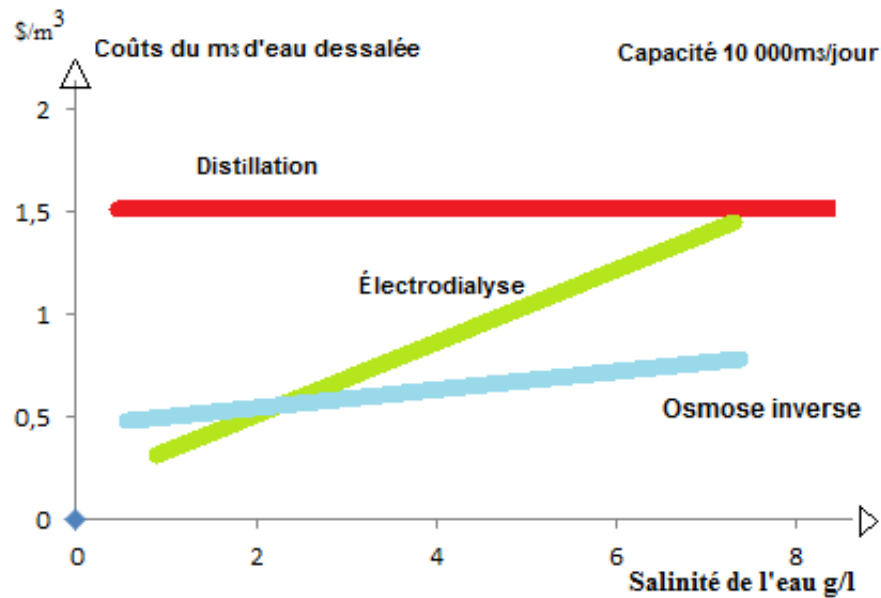
Le tableau II.5 donne les détails des coûts pour 4 procédés de dessalement.

**Tableau II.5 :** Coûts de dessalement pour 4 procédés [47].

Procédé de dessalement	Capacité (m <sup>3</sup> /j)	Coût d'investissement (US\$ x 10 <sup>6</sup> )	UPC (US\$)
SWRO	10.000	20.1	0.95
	50.000	74.0	0.70
	275.000	293.0	0.50
	500.000	476.7	0.45
BWRO	10.000	8.1	0.38
	50.000	26.5	0.25
	275.000	93.5	0.16
	500.000	145.4	0.14
MSF	10.000	48.0	1.97
	50.000	149.5	1.23
	275.000	498.1	0.74
	500.000	759.6	0.62
MED	10.000	28.5	1.17
	50.000	108.4	0.89
	275.000	446.7	0.67
	500.000	734.0	0.60

### 1.1.3 La salinité de l'eau à traiter

Dans le cas de la distillation, les coûts sont dans une première approche indépendante de la salinité (figure. II.5).



**Figure II.5** : Coûts du dessalement en fonction de la salinité de l'eau saumâtre [46].

Dans le cas de l'électrodialyse, une augmentation de salinité se traduit par des investissements (surface de membranes) plus importants et une consommation d'énergie proportionnelle à la quantité de sel à extraire.

Dans le cas de l'osmose inverse, une hausse de salinité implique l'utilisation de membranes plus sélectives et par là même moins perméables. D'autre part, la pression osmotique de l'eau de mer varie presque linéairement en fonction de la salinité.

Pour situer des ordres de grandeur, comparons la pression osmotique de l'eau de mer standard avec celle du Golfe arabique.

• **Eau de mer standard**

C = 35 g/l

T = 20°C

P = 25.3 atm

• **Eau de mer Golfe**

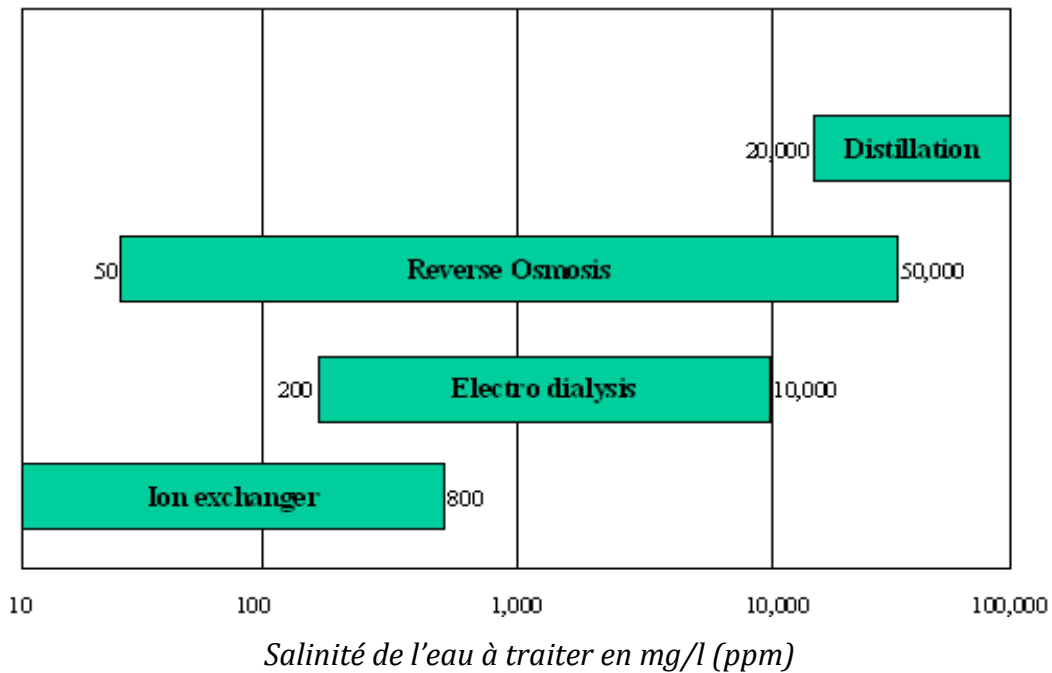
C = 45 g/l

T = 30°C

P = 35.2 atm

Cet exemple montre que l'eau de mer du Golfe arabique a une pression osmotique qui est près de 40 % supérieure à celle de l'eau de mer standard (type Atlantique). Dans le cas d'une installation d'osmose inverse fonctionnant à 60 bar la diminution de la capacité





**Figure II.6 :** Domaine d'utilisation des différentes techniques de déminéralisation en fonction de la salinité de l'eau à traiter [49].

### 1.1.4 Coûts des investissements

L'investissement spécifique (euros ou dollars par m<sup>3</sup>/jour de capacité installée) peut être scindé en deux parties :

- coût de l'usine proprement dite ;
- frais du propriétaire.

#### ***Coût de l'usine proprement dit***

Cette partie correspond au coût de l'usine de dessalement montée sur un site aménagé où vapeur et électricité sont disponibles sauf pour les petites unités de distillation où le générateur de vapeur est inclus.

#### ***Frais du propriétaire***

Cette partie des investissements comprend :

- Les études préliminaires ainsi que les frais d'ingénieurs-conseils ;
- L'achat éventuel du terrain et l'aménagement du site (génie civil, route d'accès, clôtures...);



- La prise d'eau de mer (pompage, filtration grossière, chloration). Rappelons que dans le cas du Flash pour produire 1 m<sup>3</sup> d'eau douce, il faut pomper 10 m<sup>3</sup> environ d'eau de mer ;
- Les rejets de saumure (il faut en effet que le lieu de rejet soit situé à une distance suffisante de la prise d'eau de mer) ;
- Les tuyauteries ainsi que le stockage de l'eau douce ;
- Les magasins pour pièces détachées et outillages ainsi qu'un jeu de pièces de rechange;
- Le démarrage de l'usine ainsi que la formation du personnel.

Il est évident que cette partie des investissements dépend de chaque cas particulier. Elle peut être très faible dans le cas d'une usine qui s'implante sur un site industriel existant. Elle peut être élevée dans le cas d'une usine construite sur un site sans infrastructure.

Les ordres de grandeur des investissements des différents procédés de dessalement d'eau de mer et d'eaux saumâtres sont donnés dans le tableau II.7 [47].

**Tableau II.7 :** Ordres de grandeur des investissements des différents procédés de dessalement [47].

Type d'eau d'alimentation	Procédé	\$ US par m <sup>3</sup> /jour
Eau de mer	Multi-Flash	1 200-2 500
	Multiplés effets	1 000-2 000
	Compression de vapeur	1 000- 1 600
	Osmose inverse	800-2 000
Eaux saumâtres	Osmose inverse	200-500
	Electrodialyse	300-400

D'autres conditions locales à la fois techniques et économiques entrent aussi en jeu dans la détermination des coûts de production de l'eau :

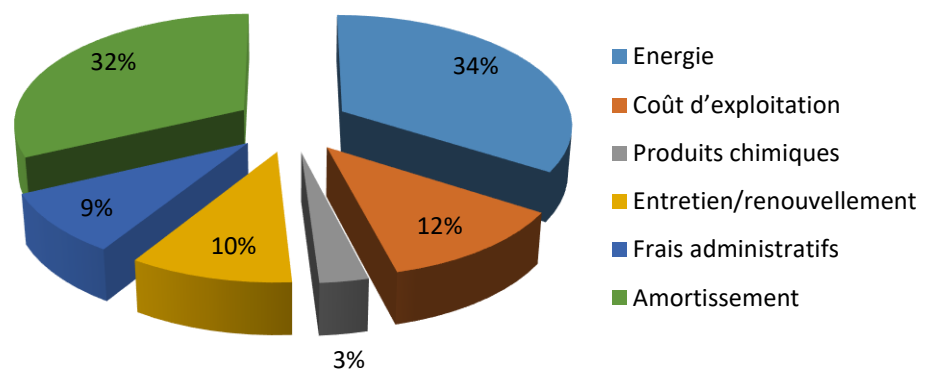
- Salinité de l'eau produite : eau destinée à la consommation humaine ou eau de haute pureté pour l'industrie. Même dans le cas précis de la fourniture d'eau potable par

osmose inverse à partir de l'eau de mer, il faudra envisager un ou deux étages suivant que le client exige une salinité inférieure ou égale à 500 mg/l ou tolère une salinité de 600-700 mg/l.

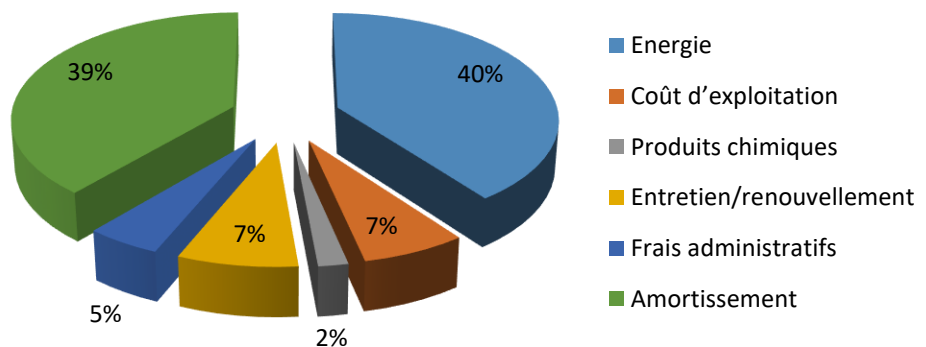
- Caractéristiques physiques de l'eau (turbidité, matières en suspension) qui peuvent, en particulier dans le cas de l'osmose inverse, imposer un prétraitement très complexe si l'eau est très polluée ou au contraire l'absence de prétraitement si l'on a une eau très propre (cas des sous-marins en haute mer).
- Composition chimique de l'eau à traiter dans le cas des eaux saumâtres (dureté, teneur en sulfates).
- Facteur de charge : à titre d'exemple une installation prévue pour fonctionner quelques semaines par an pourra avoir un rendement relativement faible ce qui permettra d'abaisser le coût d'investissement.
- Degré d'automatisation et de contrôle : en particulier pour une petite unité, la mise en place d'une mesure et/ou d'un enregistrement du pH, de la température, de la résistivité de l'eau produite peut augmenter l'investissement de façon considérable.
- Coût des produits chimiques suivant que ces produits sont fabriqués localement ou doivent subir des transports plus ou moins longs.
- Fluctuation des monnaies : en particulier pour les modules d'osmose inverse qui proviennent presque exclusivement des États-Unis, les variations du cours du dollar ne permettent pas de donner des coûts avec une grande précision.
- Les conditions locales influentes directement sur la nécessité ou non d'un prétraitement, la capacité de pompage, etc. on peut inclure parmi ces conditions locales, la quantification des coûts découlant de la tarification électrique.
- Le besoin en main d'œuvre a un effet sur les coûts, mais la nécessité de qualification influe aussi.
- Inflation variable en fonction des pays et au cours du temps.
- Conditions de financement (taux d'intérêt).

Même dans des cas concrets, ces coûts sont parfois difficiles à évaluer : c'est le cas du coût de la vapeur basse pression dans une usine à double fin (eau + électricité) qui peut varier suivant la façon dont on répartit les frais entre l'eau et l'électricité.

Le coût du mètre cube d'eau dessalée se compose de différents pourcentages affectés à plusieurs désignations, comme suit (Figure II-7 et 8) [45] :



**Figure II-7 :** Composition du coût d'un mètre cube dessalée par les procédés membranaires [45].



**Figure II-8 :** Composition du coût d'un mètre cube dessalée par le procédé MSF [45].

## **1-2 Impacts sur l'environnement**

Quand on parle de dessalement, on ne peut en général pas s'empêcher de parler d'environnement. Le dessalement est un gouffre d'énergie et peut même engendrer, dans certains cas, des émissions de gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>). Mais ce sont surtout les rejets directement en mer d'une eau deux fois plus salée que la moyenne qui posent question. Cependant, il ne faut pas négliger l'impact environnemental causé par une station de dessalement, comme les problèmes de dégradation du paysage et de l'écosystème, ou encore les rejets associés comme les eaux provenant du nettoyage (filtres de sable, membranes et dépôts).

Néanmoins, l'ampleur de l'impact sur l'environnement de chaque procédé n'est pas connue, vu le manque de données relatives aux émissions de gaz et aux dépôts de saumure. Habituellement, le rejet des saumures résultant du dessalement de l'eau marine s'effectue dans la mer, soit directement près de la côte, soit au moyen d'un émissaire sous-marin. L'impact des saumures ainsi déversées dans la mer sur le système récepteur n'est guère connu avec précision, encore qu'à l'heure actuelle de nombreuses études sont en cours.

Quel que soit le procédé utilisé, il n'est pas sans inconvénients :

### **1.2.1 Prise d'eau**

Les prises d'eau peuvent perturber le fond marin et interférer avec des routes maritimes.

### **1.2.2 Au rejet de la saumure (eau à très forte salinité)**

Les saumures sont rejetées dans la mer le plus loin possible des côtes [50].

### **1.2.3 Salinité**

Le principal rejet des usines de dessalement est la saumure. Cette dernière peut être définie comme de l'eau de mer globalement plus concentrée pour tous les éléments qu'elle contient et notamment en sels. Pour les usines à procédé thermique, le taux de conversion de l'eau de mer en eau douce est de 10%, c'est à dire qu'avec 10 l d'eau salée est produit 1 l d'eau pure. Ainsi, la concentration des eaux de rejet des usines est en

moyenne 10 % fois plus concentrée que l'eau d'alimentation. De plus, dans ce procédé, ces eaux de rejets sont souvent diluées par deux avec des eaux de refroidissement (eau de mer classique), ce qui donne donc une eau de rejet seulement 5% plus concentrée que l'eau de mer naturelle [50].

Pour les usines à procédé membranaire en revanche, l'eau de rejet est 30 à 70 % plus concentrée en moyenne (UNEP, 2003). Ainsi, si on considère une moyenne de salinité de 35 g/l dans l'eau de mer, on peut calculer que l'eau de rejet contient entre 45,5 g/l et 59,5 g/l de sels. L'exemple de l'usine à procédé membranaire des îles Canaries est représentatif de l'augmentation importante de concentration des différents éléments de l'eau de mer dans les saumures : la salinité totale des eaux de rejets est 64% plus élevée que dans l'eau de mer.

La forte salinité des eaux de rejets est à l'origine des principaux impacts des usines de dessalement sur les écosystèmes marins. Le rejet de saumure dans la mer aboutit en effet à la formation d'un système stratifié de couches de plus en plus salées vers le fond (cf. Figure II-9 ci-dessous). Une couche sur salée recouvre le fond, induisant une diminution du taux d'oxygène des sédiments et une augmentation de la turbidité de l'eau de fond (l'eau devient moins transparente). Dans certains cas et en fonction des courants marins locaux, 40% de la zone environnante est recouverte de sel.

L'ensemble de ces modifications du milieu marin peut avoir plusieurs conséquences : les espèces photo synthétiques benthiques sensibles (organismes du fond de mer qui puisent leur énergie de la lumière) ne peuvent plus se développer et meurent, tout comme les larves et juvéniles de la faune locale [52].

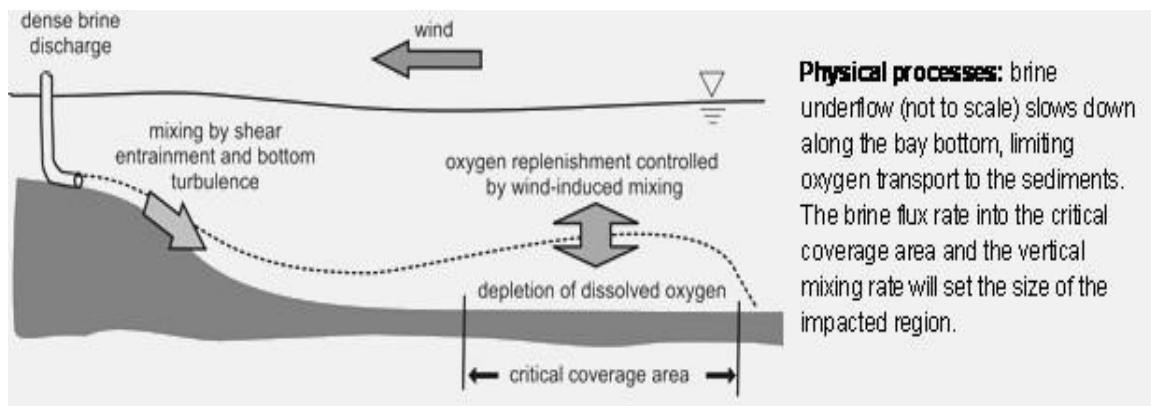


Figure II.9 : Effet de la saumure

Les rejets de saumure descendent vers le fond des mers, diminuant la concentration d'oxygène du fait de la diminution des brassages entre eau de fond et eau de surface

### 1.2.4 Augmentation de la température

L'énergie thermique (procédé de distillation) ou l'énergie mécanique (procédé d'osmose inverse) nécessaires au processus de dessalement de l'eau de mer sont à l'origine de l'augmentation de la température de l'eau et donc d'une température élevée dans la saumure. Pour les usines à procédé thermique, l'augmentation moyenne de température entre l'eau de mer et la saumure est de +5°C (Tableau II.8). Pour les usines à procédé membranaire, l'augmentation est moindre : une élévation de 0,65°C a été relevée dans les eaux de rejets de l'usine Fujairah aux Emirats arabes unis.

Tableau II.8 : Propriétés de la saumure rejetée des différents procédés de dessalement [51].

Propriétés	Procédé		
	BWRO	SWRO	MSF/MED (SW)
Taux de récupération	60-85 %	30-50 %	15-50 %
Température	Ambiante	Ambiante	10-15 °F > Ambiante
Concentration Final	2.5-6.7	1.25-2.0	<1.15

Du fait de l'augmentation de la température locale de l'eau des zones de rejets de saumure, les organismes vivant autour du rejet ont un métabolisme accru. Cependant, la température de l'eau n'est modifiée que très localement.

### **1.2.5 Présence des produits chimiques**

#### ***Métaux lourds***

Des alliages Cuivre-Nickel sont généralement utilisés comme matériaux pour les échangeurs thermiques. La contamination de la saumure avec du cuivre due à la corrosion peut être une source de pollution, le cuivre étant toxique à fortes doses.

#### ***Anti-tartre***

Problèmes d'eutrophisation à cause des polyphosphates.

#### ***Coagulants (OI)***

Le chlorure ferrique utilisé dans les stations d'osmose inverse augmente la turbidité de la saumure en sortie pouvant causer une gêne pour la faune et la flore.

#### ***Agents anti-mousse (thermique)***

Le polyglycol contenu dans l'anti-mousse est faiblement biodégradable.

#### ***Biocides***

Dans la plupart des usines de dessalement, du chlore est ajouté à l'eau pour réduire le biofouling, ce qui mène à la formation d'hypochlorite et d'hypobromite dans l'eau de mer. Le dioxyde de chlore se développe actuellement dans une alternative au dosage de chlore. Le dioxyde de chlore est un oxydant fort, mais forme moins de trihalométhanes que le chlore (Tableau II.9) [53].

**Tableau II.9 :** Les concentrations des produits chimiques toxiques dans la saumure [53].

Produit chimique	Procédé thermique	Procédé membranaire
Chlorine/seul & mélangé chlorine résiduale	200-500 µg/l 10-25 % de concentration	20-50 µg/l
Trihalomethane, e.g. bromoform et haloacetic acids	Premier source : jusqu'à 9.5 µg/l Deuxième source : up to 9.5 µg/l	-
Métal lourd (Cuivre)	Dans la plage qui peut affecter la concentration naturelle de cuivre	15-100 µg/l

### 1.2.6 Les émissions de gaz à effet de serre

Le principal inconvénient est donc l'impact des saumures sur l'environnement, surtout dans le cas de l'osmose inverse où les rejets sont plus concentrés.

Par ailleurs, les stations de dessalement consomment une grande quantité d'énergie. Qu'il s'agisse d'énergie électrique ou thermique, les émissions de CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> et autres composés volatiles résultant de la combustion de ces centrales thermiques, sont nécessairement associés à la station de dessalement, la production de gaz à effet de serre par l'intermédiaire des centrales thermiques est élevée. (Tableau II.10) [54].

Il est clair que les procédés thermiques sont plus polluants que les procédés membranaires [43].

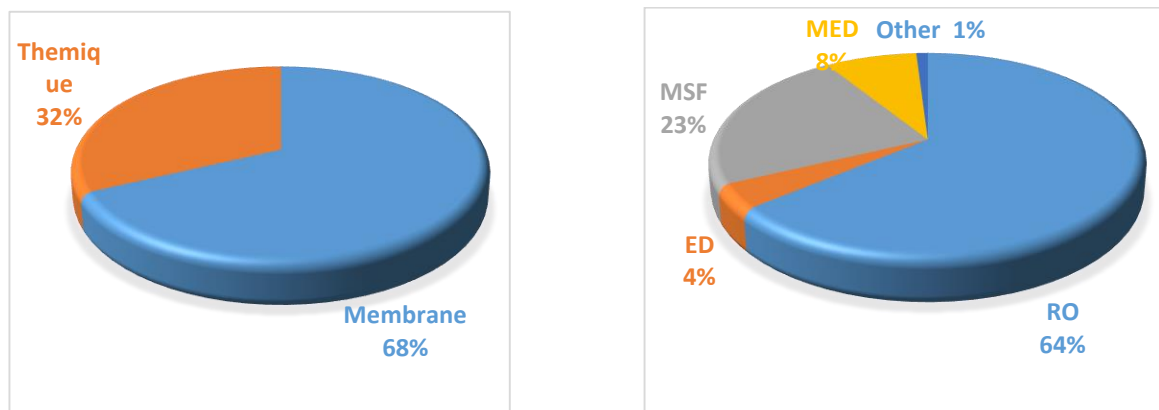


**Tableau II.10 :** Emissions toxiques produites par diverses centrales couplées aux procédés MSF, MED et RO [54].

Power plant	MSF (Mt/y)				MED (Mt/y)				RO (Mt/y)			
	CO <sub>2</sub>	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	Particules	CO <sub>2</sub>	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	Particules	CO <sub>2</sub>	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	Particules
Coal fired	264.45	0.33	0.54	0.04	141.90	0.1779	0.2903	0.0222	32.25	0.04042	0.06559	0.00505
Oil fired	216.22	1.31	0.3	0.03	115.83	0.7036	0.1605	0.0174	25.74	0.15635	0.03567	0.00386
Gas turbine, CC	141.58	0.01	0.23	0.01	74.65	0.00781	0.1224	0.0069	12.87	0.00135	0.0211	0.00119

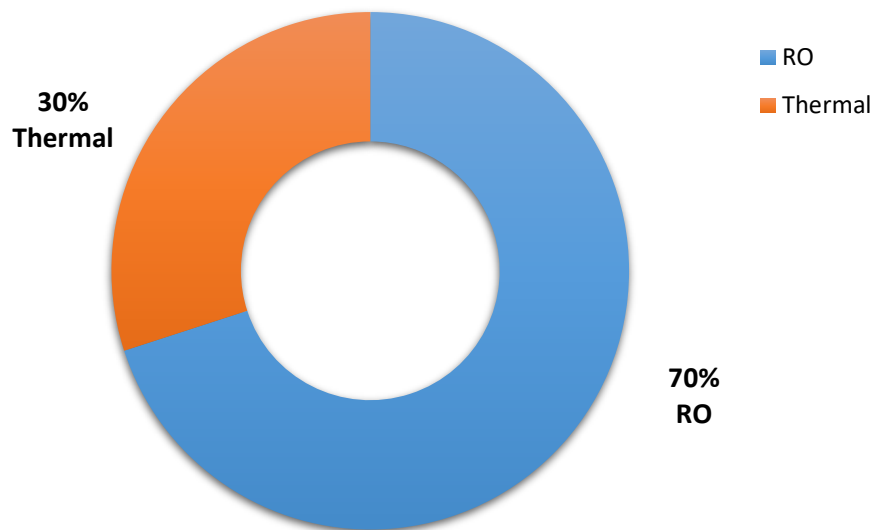
### 1.3 Capacité installée dans le monde

Les facteurs cités ci-dessus exigent une méthodologie adéquate pour évaluer et optimiser le coût du mètre cube d'eau produit pour chaque procédé, et ce, afin de déterminer la technologie convenable pour chaque site, et pour chaque région [47].



**Figure II.10 :** Capacité installée par procédé dans le monde [47].

La figure II.10, illustre la répartition en pourcentage de la capacité installée du dessalement pour chaque procédé dans le monde. Il apparaît clairement que l'osmose inverse occupe la première place suivie par le procédé MSF puis du procédé MED et des autres procédés.



**Figure II.11 :** Capacité installée par procédé dans les pays de Golf [55].

La figure II.11, montre la répartition en pourcentage de la capacité installée du dessalement pour les procédés thermiques et membranaires dans les pays de Golf. Il apparaît que l'osmose inverse occupe la première place suivie par les procédés thermiques.

## 2 Procédés Thermiques ou Membranaires ?

Pendant très longtemps, soit des années 1980-1990, le procédé utilisé pour les installations de dessalement de distillation Flash était le seul procédé utilisé pour les installations de dessalement de l'eau de mer de grandes capacités (> 10 000 m<sup>3</sup>/jour). L'osmose inverse est apparue vers les années 1970, d'abord pour les dessalements des eaux saumâtres, puis pour les unités de dessalement d'eau de mer de petite capacité (quelques dizaines de m<sup>3</sup>/jour). La première unité de grande capacité (20 000 m<sup>3</sup>/jour) a été mise en service sur l'île de Malte en 1983. Ensuite, progressivement, l'osmose inverse venue concurrencer la distillation pour les installations de capacité élevée (320000 m<sup>3</sup>/jour à Ashkelon).

Dans ce chapitre, nous allons présenter les caractéristiques de chaque procédé (thermiques et membranaires), en termes de consommation d'énergie, de viabilité, de rendement et de coût de production. Ces éléments permettent de conclure que certains

procédés dominant le marché et d'autres font l'objet d'applications disparates ou abandonnés.

## **2.1 Multi-flash étagé**

Les premières unités industrielles de distillation d'eau de mer sont apparues à bord des navires en même temps que la traction à vapeur. A partir des années 1950, Le procédé par détente successives ou procédé Flash s'est progressivement imposé. Ce procédé a été appliqué pour la première fois à une échelle commerciale entre 1957-1959, avec une capacité installée de l'ordre de 2700 m<sup>3</sup>/j, cette dernière a atteint 6,396 million de m<sup>3</sup>/j en 2005 [47]. Le tableau II.11 donne la capacité contractée du procédé MSF pour chaque décennie allant de 1959 à 2005.

**Tableau II.11** : La capacité contractée du procédé MSF.

Période	1950-59	1960-69	1970-79	1980-89	1990-99	2000-05	TOTAL
Capacités installées	0.027	0.694	3.213	3.546	3.124	6.396	17.00

Dans la période allant de 1984-1995, le procédé a dominé les autres technologies de dessalement, en particulier au Moyen-Orient où l'énergie coûtait moins chère. Mais cette tendance s'est renversée en faveur de l'osmose inverse ces dernières années. Et ce, à cause de la consommation excessive d'énergie de ce procédé comparé à l'osmose inverse [47].

Le coût de production du procédé a été considéré comme étant onéreux sur plusieurs décennies, comparé aux technologies conventionnelles. Bien que le concept de base n'ait pas changé depuis 1957, les améliorations apportées à ce procédé ont contribué à une réduction considérable du coût du m<sup>3</sup> produit au fil du temps. Jusqu'à 2008, le m<sup>3</sup> d'eau produit en utilisant le procédé MSF s'évalue entre 0.70 US\$/m<sup>3</sup> à 2.5 US\$/m<sup>3</sup>, selon la capacité de production de l'installation [56].

Les améliorations et les innovations apportées au procédé MSF ont fait que ce procédé est utilisé encore de nos jours (malgré que sur le plan de consommation d'énergie, il est considéré comme énergivore). Ces dernières peuvent être résumées comme suit [56] :

- La température de fonctionnement des installations a atteint 112°C avec l'avènement de nouveaux matériaux de construction ;
- L'amélioration du rendement des unités ;
- Utilisation d'aciers qui ont une grande résistance à la corrosion ;
- Amélioration des transferts de chaleur en utilisant des tubes très minces en titane au lieu d'alliage titane-cuivre ;
- La technologie utilisée est bien maîtrisée en termes de fiabilité, opérabilité et facilité d'exploitation.

## **2.2 La Distillation multiples effets**

Le procédé de distillation à multiple effets (MED), est la plus vieille méthode utilisée par l'Homme pour s'approvisionner en eau potable à partir d'une eau salée. Cependant, ce procédé a été appliqué pour la première fois à une échelle commerciale en 1930 en Arabie Saoudite. En 2005 la capacité de production installée du procédé a atteint 11,75 million de m<sup>3</sup>/j, il est classé loin derrière l'OI et MSF [42].

Le tableau II.12 montre la répartition de la capacité de production contractée du procédé MED pour chaque décennie de la période allant de 1950 à 2005, selon K. Wangnick [57].

**Tableau II.12** : La répartition de la capacité de production contractée du procédé MED.

Période	1950-59	1960-69	1970-79	1980-89	1990-99	2000-05	TOTAL
Capacités installées	0.083	0.108	0.292	0.242	0.239	0.207	1.171

Selon les données rapportées par la littérature, l'évolution décroissante du coût de production de ce procédé est similaire au procédé MSF, il varie selon la capacité de production sur la période allant de 1999 à 2006 [58].

- 0.52 US\$/m<sup>3</sup> à 1.01 US\$/m<sup>3</sup> pour des installations de grandes capacité de production (plus de 91000 m<sup>3</sup>/j) ;
- 0.95 US\$/m<sup>3</sup> à 1.5 US\$/m<sup>3</sup> pour les moyennes installations (12000 m<sup>3</sup> /j à 55000 m<sup>3</sup>/j) ;

- 2 US\$/m<sup>3</sup> à 8 US\$/m<sup>3</sup> pour les petites installations (autour de 100 m<sup>3</sup>/j).

Le tableau II.13 montre le coût du m<sup>3</sup> en fonction de la capacité de production des stations de dessalement [58].

**Tableau II.13 :** Coût du m<sup>3</sup> en fonction de la capacité de production des stations de dessalement.

Procédé de dessalement	Taille de l'installation (m <sup>3</sup> /j)	Coût (\$/ m)
MED	< 100	2\$ - 8\$
	12000-55000	0.95\$ - 1.95\$
	>91000	0.52\$ - 1.01\$

Thermodynamiquement, le MED est plus performant et moins consommateur d'énergie que le procédé MSF. Son rendement est directement lié aux nombres d'effets, d'où le nom de la distillation multiples effets ce qui n'est pas le cas du procédé MSF [42]. Néanmoins, le procédé présentait quelques problèmes par le passé auxquels des solutions ont été apportées par des études prônées essentiellement par les pays du Moyen-Orient, leaders dans le domaine du dessalement. Ces études étaient relatives à :

- L'amélioration du coefficient d'échange de chaleur en utilisant des évaporateurs arrosés par un film d'eau de mer ;
- La réduction de la température de fonctionnement à 70°C, ce qui minimise les problèmes d'entartrage ;
- La réduction du coût des installations en utilisation de l'aluminium pour la tuyauterie.

### 2.3 La distillation par compression de la vapeur

D'autres procédés rapportés par la littérature ont été développés ces dernières années pour dessaler l'eau de mer. Néanmoins, ils n'ont pas pu atteindre un niveau commercial comparés à l'essor des procédés OI, MSF, et MED. Parmi ces procédés, on peut citer : Le procédé de distillation par compression de la vapeur présente deux variantes à savoir (compression mécanique de la vapeur MVC, et la compression thermique de la vapeur TVC). Il offre un avantage par les basses températures nécessaires pour produire de l'eau potable. Ce procédé n'a pas pu atteindre un niveau commercial comparé à l'essor des

procédés OI, MSF, et MED. En raison de sa mise en œuvre difficile et compliquée et pour une production à grande échelle, il est souvent combiné avec la distillation multiple effets [59]. Une installation combinant ME-TVC-MED et construite en KOWEIT en 2005 [60].

Toutefois, on peut penser que les procédés de distillation par compression de la vapeur pour les petites unités et multiples effets pour les grandes unités) resteront présents sur le marché, une particulière dans les cas suivants :

- Eau de mer à salinité élevée (>40 g/l) comme dans le golfe arabo-persique : les performances et les coûts de distillation ne sont pas modifiés ;
- Eau de mer à forte pouvoir colmatant suite la présence de colloïdes, de matières en suspension très fines ou d'hydrocarbures ; les unités de distillation étant nettement moins sensibles aux problèmes de colmatage ;
- Obtention d'eau ultra pure pour l'industrie, soit pour l'alimentation de générateurs de vapeur, soit pour l'industrie électronique, l'eau produite par distillation pouvant atteindre facilement des salinités comprises entre 5 et 30 ppm ;
- Sites disposant d'énergie dégradée (vapeur ou eau chaude à 110 ou 120°C) à coût très faible, voire nul : le procédé de distillation à multiples effets, qui nécessite seulement 2 à 3kW/m<sup>3</sup> pour le pompage, devient alors plus performant du point de vue énergétique que l'osmose inverse [46].

## **2.4 L'osmose inverse (OI)**

Au lieu d'extraire par évaporation l'eau douce de l'eau de mer, on peut envisager une séparation de l'eau et des sels dissous au moyen de membranes sélectives.

L'osmose inverse a été appliquée pour la première fois, à une échelle commerciale à Kachma au Japon, en 1969, suivie en 1975 par une station d'une capacité de 1500 m<sup>3</sup>/j à Al-Khadj en Arabie saoudite. La capacité installée de l'OI en 2005 est de 23.6 millions de m<sup>3</sup>/j.

Actuellement, l'osmose inverse (OI) est le procédé le plus commercialisé dans le monde [42].

Le tableau II.14 montre la répartition de la capacité de production contractée du procédé OI pour chaque décennie de la période allant de 1950 à 2005 selon (IOANNIS C, 2008) [58].

**Tableau II.14 :** Capacité de production contractée du procédé OI.

Période	1950-59	1960-69	1970-79	1980-89	1990-99	2000-05	TOTAL
Capacités contractées (million m <sup>3</sup> /j)	-	0.016	1.241	3.168	7.227	11.713	23.365

Les coûts des investissements, ainsi que le coût du m<sup>3</sup> d'eau produit ont diminué considérablement ces dernières années. Selon (IOANNIS C, 2008) [58], le prix du m<sup>3</sup> en 1988, oscillait dans la gamme allant de 1.57\$ à 3.55\$. Avec un coût de 0.5 US\$/m<sup>3</sup>, l'OI occupe la première place en terme de coût de production. Plusieurs facteurs ont contribué à cet essor, en particulier l'amélioration des performances des membranes, l'augmentation de la durée de vie des modules et la réduction de la consommation d'énergie. Voire, la réduction des rejets de saumure ainsi que la réduction du coût des modules [42]. Parmi ces améliorations, on peut citer :

- Le taux de récupération des membranes était de 25% en 1980, de 35% en 1990. Actuellement, il est de 45% et il peut être amélioré en appliquant le dessalement étagé;
- L'augmentation de la surface par unité de volume avec l'avènement des modules en fibres et les modules en spirale ainsi que l'augmentation du débit d'eau de mer dessalé ont contribué à la réduction du coût des investissements [61] ;
- L'amélioration de la durée de vie des membranes et leur capacité à opérer à hautes pression ont induit une réduction des coûts de fonctionnement ;
- Le prix de revient d'un module a diminué de 86% de 1980 à 2005, ce qui se traduit par une réduction du coût du m<sup>3</sup> d'eau produit [61].

Récemment :

- L'introduction de systèmes performants de récupération d'énergie a diminué considérablement la consommation du procédé en énergie, qui est de 4,2 à 4,6 KW/m<sup>3</sup> [57].
- Utilisation de l'énergie solaire pour alimenter les installations d'OI afin de réduire la consommation d'énergie (le coût de production est 0.72U\$/m<sup>3</sup>) [58].

Bien que ce procédé permet de réduire 1/3 à 1/4 les consommations énergétiques par rapport au dessalement thermique (6 kWh/m<sup>3</sup> à 8 kWh/m<sup>3</sup> sans cogénération et 4 kWh/m<sup>3</sup> à 5 kWh/m<sup>3</sup> avec récupération d'énergie), des travaux de recherche sont menés dans le but d'améliorer certains points critiques tels que :

- La gestion des résidus (concentrât) pour améliorer le bilan environnemental ;
- L'augmentation du rendement (le volume d'eau de mer pompée est 2 à 3 fois supérieure au volume d'eau potable produite par le procédé ;
- La maîtrise des phénomènes de colmatage ;
- La réduction des coûts de fonctionnement et de maintenance.

M.K.Wittholz & All [62]. Ont mené une enquête comparative sur trois procédés de dessalement RO, MSF et MED, pour quatre capacités différentes.

Le tableau II.15 montre les résultats obtenus par les auteurs [62]. Ils donnent les détails des coûts de financement et d'eau pour les technologies SWRO, BWRO, MSF et MED pour quatre capacités différentes.

**Tableau II.15 :** Coût du m<sup>3</sup> en fonction de la capacité de production pour les quatre procédés de dessalement.

Procédé	Capacité (m <sup>3</sup> /d)	Coût d'investissement (US \$×10 <sup>6</sup> )	Coût du m <sup>3</sup> (US \$)
SWRO	10.000	20.1	0.95
	50.000	74.0	0.70
	275.000	293.0	0.50
	500.000	476.7	0.45
BWRO	10.000	8.1	0.38
	50.000	26.5	0.25
	275.000	93.5	0.16
	500.000	145.4	0.14
MSF	10.000	48.0	1.97
	50.000	149.5	1.23
	275.000	498.1	0.74
	500.000	759.6	0.62
MED	10.000	28.5	1.17
	50.000	108.4	0.89
	275.000	446.7	0.67
	500.000	734.0	0.60



### **3 Etude Technico-Economique**

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à une analyse technico-économique des différentes stations de dessalement en Algérie.

#### **3.1 Approche technico-économique**

L'approche technico-économique consiste à calculer le coût du mètre cube d'eau dessalée produit afin d'évaluer la possibilité d'intensifier ou de substituer les procédés thermiques par des procédés membranaires. Cette évaluation est faite pour deux types (Production d'eau dessalée pour le besoin du complexe de liquéfaction de gaz naturel GL1/Z. Production exclusive d'eau dessalée seule par les procédés thermiques et membranaires) qui seront comparées entre elles en termes de bilan économique, autrement dit, si la réalisation des dépenses d'investissement pourrait assurer un bilan avantageux pour l'exploitant sur la durée de vie du projet. Compte tenu du manque d'informations précises sur le coût réel d'évaluation, qui dépendent d'un ensemble de paramètres spécifiques aux sites (lieu, degré de salinité de l'eau, coût de l'énergie et du personnel etc.), une évaluation globale sera donnée en s'inspirant des données de la littérature et par comparaison au coût final des installations existantes (coût du m<sup>3</sup> d'eau dessalée).

#### **3.2 Définitions et Méthodologie d'Analyse**

##### **3.2.1 Composition du prix d'un mètre cube d'eau dessalée**

Le coût du mètre cube d'eau dessalée se compose de différents pourcentages affectés à plusieurs désignations, comme suit :

La figure II.12 montre la Composition du coût d'un mètre cube dessalée

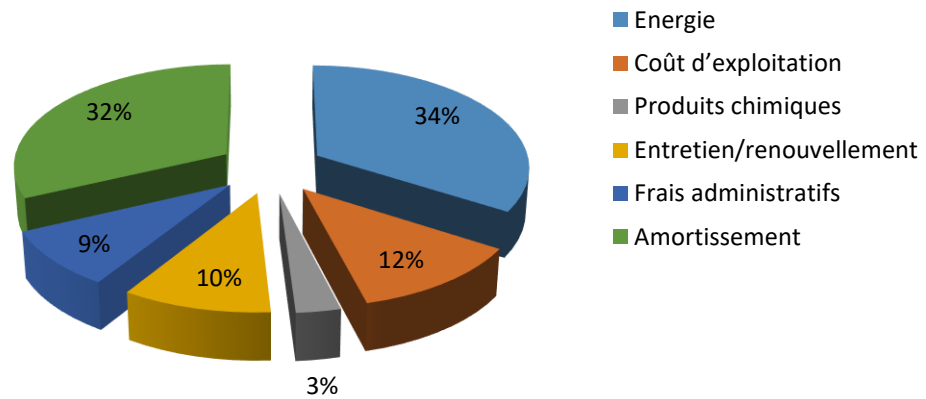


Figure II.12 : Composition du coût d'un mètre cube d'eau dessalée [1]

### 3.2.2 Prix de revient du mètre cube d'eau dessalée

Le prix de revient du mètre cube d'eau dessalée est influencé par plusieurs facteurs :

#### 3.2.2.a Facteurs liés au site de l'installation

- Qualité de l'eau d'alimentation : la qualité de l'eau brute nous renseigne sur le type de prétraitement adéquat ;
- Température de l'eau d'alimentation : pour le procédé d'osmose inverse, l'augmentation de 1°C entraîne une augmentation de production de 3 % ;
- Prix d'énergie : suivant la disponibilité de l'énergie, le prix d'un mètre cube d'eau dessalée peut varier considérablement, le coût d'énergie est très élevé pour des sites isolés.

#### 3.2.2.b Facteurs liés à l'usine

Sont en fonction du type de procédé de dessalement :

##### *Facteurs d'ordres techniques*

- Volume d'eau produit ;
- Qualité de l'eau produite ;
- Type de perméateurs utilisés (cas OI) ;

- Pression d'alimentation (cas OI) ;
- Taux d'exploitation, de conversion et de dosage chimique.

### ***Facteurs d'ordres économiques***

- Prix de l'énergie et des équipements ;
- Frais d'exploitation ;
- Taux d'amortissement ;
- Durée de construction et d'amortissement.

## **3.3 Coûts des projets de dessalement**

Ce coût est principalement engendré par :

### **3.3.1 Coût d'investissement**

#### ***Génie civil***

Ce poste comprend :

- L'infrastructure : Fouilles, fondations, dalles au sol, massifs supports de charpente et d'appareils au sol, caniveaux, tranchées techniques pour tuyauteries ou câbles, fosses, regards, cuvettes de rétention, bassin d'orage ou d'incendie, ... ;
- La superstructure : Piliers, poutres, planchers, etc. ;
- Les revêtements : Anti-acide, anti-abrasion, revêtement de propreté.

#### ***Charpente. Couverture. Bardage***

Ce poste comprend :

- Les structures métalliques : Ossature, escaliers, caillebotis, garde-corps, platelage, palier, passerelle, etc. ;
- Les ponts de tuyauterie (tuyauterie non comprise) ;
- La couverture et le bardage : Toitures, toitures terrasses, sous toitures, gouttières, descente d'eaux pluviales, bardage, portes extérieures, châssis vitrage extérieur.

#### ***Peinture***

Ce poste comprend les coûts de peinture :

- Des charpentes ;

- Des ponts de tuyauteries ;
- Des tuyauteries et supportages ;
- Du matériel principal.

### ***Calorifuge. Ignifuge. Insonorisation***

Ce poste comprend :

- Le calorifuge froid ;
- Le calorifuge chaud ;
- Le calorifuge de protection du personnel, pour le matériel principal, l'instrumentation et la tuyauterie et ses accessoires,
- L'ignifuge des structures ;
- L'insonorisation.

### ***Aménagement des lieux***

Ce poste comprend :

- La reconnaissance des sols : sondages, relevés de niveaux, frais de géomètre ;

### ***Bâtiments. Matériels. Mobilier***

Ce poste comprend :

- Les locaux : bureaux et bâtiments sociaux, laboratoires, ateliers, magasins, hangars, locaux techniques (salle technique, poste électrique, locaux analyseurs, salle de contrôle, ...) ;
- Les aménagements intérieurs : chauffage, éclairage, climatisation, pressurisation, paillasse, ... ;
- Le mobilier ;
- Les équipements.

### ***Équipements divers et particuliers***

Ce poste comprend :

- Les équipements de télécommunication : téléphone, interphone, télex ;
- Les équipements contre l'incendie : poteaux incendie, dispositifs d'arrosage, extincteurs, lances, générateurs de mousse, tuyauteries incendie... ;
- Les équipements de sécurité : système d'alerte, panneaux de consignes, barrières de sécurité, protection du personnel ;

- L'outillage et les engins mobiles ;
- Le matériel de manutention : ponts roulants, palans ;
- Les ponts bascules ;
- Les équipements divers... ;
- Les pièces de rechange.

### ***Frais techniques de chantier***

Ce poste comprend :

- Les frais d'installation : les bureaux de chantier, le magasin, la zone village entreprise et aires de travail, les équipements (mobilier, matériel et fournitures de bureau, outillage, matériel de sécurité, climatisation...), les raccordements (eau, électricité, téléphone, eaux usées), les accès (entrée, pistes et routes, signalisation, aires de stationnement) ;
- Les frais de fonctionnement : le nettoyage et l'entretien des locaux, le gardiennage, les consommations d'utilités (eau, électricité), les mesures de sécurité (filets de protection), les photos de chantier, le déchargement, la manutention, le magasinage du matériel reçu ;
- Les frais d'assurance : pour les chantiers où les risques sont importants, il peut être souscrit une police d'assurance « tous risques chantier » qui vient en couverture des assurances des entreprises sous-traitantes dans le cas d'accidents éventuels.

### ***Frais d'ingénierie***

Les prestations d'ingénierie comprennent les phases suivantes :

- Études de base ;
- Ingénierie de détail ;
- Achats, inspection des matériels, marchés de travaux ;
- Conduite et supervision de chantier ;
- Management du projet, planning, contrôle des coûts.

### ***Frais de démarrage***

Ces frais ne font généralement pas partie du coût de l'investissement proprement dit pour des raisons essentiellement fiscales. Il convient cependant de ne pas les oublier et de savoir les estimer. Ces frais comprennent :

- Les frais de préparation ;
- Les frais de formation ;
- Frais de personnel,
- Renfort de personnel,
- Assistance de l'ingénierie,
- Dépenses d'utilités pour les essais et le démarrage,
- Perte de produits hors spécification,
- Mise au point des installations ;
- Constitution du fonds de roulement.

### **3.3.2 Coût des équipements**

Ces équipements couvrent :

#### ***Tuyauterie. Robinetterie***

- La robinetterie (robinets, soupapes, filtres, purgeurs, siphons, arrête-flamme, obturateurs, antibéliers, compensateurs de dilatation...) à l'exception des vannes d'instrumentation (régulation et tout ou rien) ;
- La tuyauterie comprend à fourniture des tubes et des accessoires (coudes, tés, raccords, réductions, brides, tiges filetées, boulons, écrous, joints...) ;
- La préfabrication en atelier et le montage sur site (y compris les échafaudages nécessaires au montage) ;

#### ***Stockages et leurs raccordements aux unités de production***

- Stockages de matières premières ;
- Stockages de produits intermédiaires ou à recycler ;
- Stockages de produits finis ;
- Postes de chargement ou de déchargement (pour camions et/ou wagons, appontements) ;
- Dispositifs de sécurité à prévoir autour de ces stockages (fosses, réseau incendie, générateurs de mousse, lances monitors, couronnes d'arrosage...) ;
- Installations de conditionnement (produits liquides, produits solides) ;
- Liaisons avec les unités de production.

### **Électricité**

- La force motrice :
  - Poste de transformation HT/HTA, HTA/HTA, HTA/BT,
  - Tableau général basse tension,
  - Départ électrique (du tableau secondaire basse tension au moteur électrique non inclus) ;
- L'éclairage ;
- Les équipotentielles ;
- L'énergie de secours ;
- Le *tracage* électrique.

### **Instrumentation**

- Le matériel d'instrumentation en ligne (les soupapes sont incluses au chapitre tuyauterie-robinetterie) : Capteurs, transmetteurs, actionneurs, appareils ou régulateurs locaux... ;
- Le matériel d'instrumentation en salle technique et en salle de contrôle (systèmes, calculateurs, consoles...) ;
- Les automatismes (signalisation, relayage, automate) ;
- Les appareils particuliers (compteurs, pesages, détecteur...) ;
- Les accessoires de montage (brides à orifice, puits thermométriques, tous les accessoires de tuyauterie pour le raccordement ou l'alimentation des instruments, coffret de protection ou de raccordement, chemin de câbles, câbles...) ;
- Le montage de ces équipements (pose des instruments, câbles, montage en salle technique et en salle de contrôle) ;
- Les synchro-boucles ;
- La programmation.

### **Coût du système de contrôle**

Toute station est équipée par un système de contrôle automatique central, dans le but de réduire les coûts de maintenance et le maintien de niveau de prétraitement ainsi que celui des performances affectées par le colmatage, d'autre part de contrôler la vitesse et la température et d'avoir le maximum de souplesse et le minimum de risque de panne.

### **Coût auxiliaire**

On trouve celui du chauffage, du système de décharge des déchets chimiques et du système de refroidissement de l'eau.

### **Coût de prise d'eau**

C'est le coût de pompage de l'eau ; pompage d'alimentation, de production, de mise en pression, pompage de recirculation...etc.

### **3.3.3 Coût d'exploitation**

Ce sont les frais engagés pour l'exploitation de l'installation :

#### **Coût d'exploitations variables**

Ils constituent les frais d'achat des produits nécessaires à l'exploitation de l'installation :

- Coût de la consommation énergétique : elle représente une partie importante du coût d'exploitation, elle est liée :
  - Au pompage de l'eau brute à partir de la prise d'eau ;
  - Au système de prétraitement ;
  - A la pompe haute pression ;
  - Au pompage de l'eau produite ;
  - A la recirculation ;
  - A la Consommations diverses.
- Coût de consommation des produits chimiques dans le prétraitement et le poste traitement ;
- Coût de remplacement des membranes défectueuses (OI).

#### **Coût d'exploitations fixes**

- Coût de la main d'œuvre ;
- Frais d'entretien et de maintenance.

Les charges annuelles d'un investissement, pour une durée d'amortissement et un taux d'actualisation donnés, sont définies à l'aide des équations suivantes Eq. (2, 3) [63,64].

$$C_i = I \cdot a \dots \dots \dots (II.2)$$

*I* : Investissement global de l'installation ;

*a* : Coefficient d'annuité ;







### **Génie civil (G)**

$$G = 7.000.000 \text{ DA.}$$

On aura ainsi le coût d'investissement :

$$I = E + G = 1236666221 + 70000000$$

$$I = 1.243.666.221 \text{ DA.}$$

### **Frais d'exploitation (EX)**

Ces frais sont constitués des : m<sup>3</sup>

- Coûts des produits chimiques : C (DA/j);
- Coûts d'énergie : W (DA/KWh/j);
- Coûts de la main

d'œuvre :

Avec :

Distillateur Haute Performance : 6000 à 7000 m<sup>3</sup> / j

250 à 300 MJ/m<sup>3</sup> d'énergie thermique = 70 KWh/ m<sup>3</sup>

2.1 KWh/ m<sup>3</sup> d'énergie électrique = 2,1 x 6 = 12.6 KWh/ m<sup>3</sup>

Donc les distillateurs consomment environ de 518000 KWh/ m<sup>3</sup>

Le tableau II.17 montre les frais d'exploitation (EX)

**Tableau II.17 : Frais d'exploitation (EX)**

Frais d'exploitation	Consommations	Coûts (DA/j)
Les produits chimiques C	34539,6 DA/j	34539,6 DA/j
L'énergie thermique W <sub>t</sub> (TCV)	300 MJ/ m <sup>3</sup>	11000 MJ/ m <sup>3</sup>
L'énergie électrique W <sub>e</sub>	12.6 KWh/ m <sup>3</sup>	149000 DA/j
la main d'œuvre MO	12.6 KWh/ m <sup>3</sup>	85000 DA/j

- Cas TCV

$$W = W_t + W_e = 259000 \text{ DA/j}$$

$$E_x = C+W+MO = 34539,6 + 259000 + 85000$$

$$E_x = 378539,6 \text{ DA/j}$$

- Cas MSF

$$W_e = 159000 \text{ DA/j}$$

$$E_x = C+W+MO = 34539,6 + 149000 + 85000$$

$$E_x = 268539,6 \text{ DA/j}$$

### **Charges financières (B)**

Amortissement 25 ans ; 1243666221 cas TCV

Amortissement 25 ans ; 882270068 cas MSF

Annuité d'exploitation (selon inflation) = 6 % ;

Charge d'exploitation est calculée comme suit :

$$B = A + E_x + 0,06 A \dots\dots\dots (II.5)$$

Avec :

$$A = \frac{I}{365 \times 25} \dots\dots\dots (II.6)$$

- Cas TCV

$$A = \frac{1243666221}{365 \times 25} = 136292.3 \text{ DA/J}$$

Donc :  $B = A + E_x + 0.06 A$

$$B = 523009,3199 \text{ DA/j.}$$

- Cas MSF

$$A = \frac{882270068}{365 \times 25} = 96687.13 \text{ DA/J}$$

Donc :  $B = A + E_x + 0.06 A$

$$B = 370720.012 \text{ DA/j.}$$

**Prix du mètre cube d'eau dessalée**

Notre projet consiste à dessaler une eau salée à partir de l'eau de mer totalisant un débit de 6480 m<sup>3</sup>/j.

$$P = \frac{B}{Q} \dots \dots \dots (II.7)$$

- Cas TCV

$$P = \frac{523009.3199}{6480} = 80.71 \text{ DA/m}^3$$

P = 80,71 DA/m <sup>3</sup>
-----------------------------

- Cas MSF

$$P = \frac{370720.012}{6480} = 57.21 \text{ DA/m}^3$$

P = 57,21 DA/m <sup>3</sup>
-----------------------------

Le tableau II.18 montre les Prix du mètre cube d'eau dessalée pour les deux procédés thermiques TCV et MSF

**Tableau II.18 :** Prix du mètre cube d'eau dessalée pour les deux procédés thermiques TCV et MSF

Type de dessalement	TCV DA/ m <sup>3</sup>	MSF DA/ m <sup>3</sup>
Cas désigne	80,71	57.27
Avec économie d'énergies	40.12	30.54
Durant la première année d'exploitation	88.42	60.01

### 3.4.2 Procédé membranaires station Bousmail

#### Evaluation du prix de revient du m<sup>3</sup> d'eau dessalée

Pour dessaler une eau salée à partir de l'eau de mer totalisant environ le même débit de 7000 m<sup>3</sup>/j.

Le prix de revient du m<sup>3</sup> d'eau dessalée est la somme des éléments qui le constituent comme montrer le tableau II.19 :

**Tableau II.19 :** Composition du coût d'un mètre cube dessalée

Désignation	Taux en %
Energie	34
Coût d'exploitation	12
Produits chimiques	03
Entretien/renouvellement	10
Frais administratifs	09
Amortissement	32
Total	100

#### ***Frais d'investissement (I)***

Les frais d'investissement (I) englobent les coûts des équipements électromécaniques (E) et les travaux de génie civil (G)

#### ***Equipements électromécaniques et de laboratoire (E)***

Poste de dessalement : le prix d'un module est de l'ordre de 316,3 \$ US.

Avec : 1\$ qui équivaut 70 DA actuellement, d'où le prix d'un module est estimé à : 22140 DA, avec un nombre de perméateurs de 74 ce qui donne :

$$P = 221400 \times 196 = 43394400 \text{ DA.}$$

Le tableau II.20 montre les coûts des équipements électromécaniques et laboratoire (E)

**Tableau II.20 :** Coûts des Equipements électromécaniques et de laboratoire (E)

	Equipements	Coûts (DA)
Les équipements électromécaniques et de laboratoire (E)	Transformateur SONELGAZ	22.950.000
	Stockages et leurs raccordements	81.960.000
	Poste de dessalement	43.394.400
	Equipements de laboratoire	48.922.418
	Equipements électromécaniques	46.900.000

$$E = 22950000 + 81960000 + 43394400 + 48922418 + 46900000$$

$$E = 261426818 \text{ DA}$$

### **Génie civil (G)**

$$G = 7.000.000 \text{ DA.}$$

On aura ainsi le coût d'investissement :

$$I = E + G = 261426818 + 70000000$$

$$I = 331.426.818 \text{ DA.}$$

### **Frais d'exploitation (EX)**

Ces frais sont constitués des :

- Coûts des produits chimiques : C (DA/j) ;
- Coûts d'énergie : W (DA/KWh/j) ;
- Coûts de la main

d'œuvre MO;

- Coûts de remplacement des membranes (tous les 3 ans) : M ;
- Coût de remplacement des cartouches (tous les 3 mois) : F.

Le tableau II.21 montre les frais d'exploitation (EX)

**Tableau II.21 : Frais d'exploitation (EX)**

Frais d'exploitation	Consommations	Coûts (DA/j)
Les produits chimiques C	34539,6 DA/j	34539,6 DA/j
remplacement des cartouches F	7507 DA	7507 DA
Remplacement des membranes M	2084, 7 DA	2084,7 DA
L'énergie électrique $W_e$	12.6 KWh/ m <sup>3</sup>	120150,3 DA/J
la main d'œuvre MO	12.6 KWh/ m <sup>3</sup>	85000 DA/j

$$W = 120150, 3 \text{ DA/j ;}$$

$$E_x = C+W+MO+M+F = 34539,6 + 120150, 3 + 85000 + 7507 + 2084, 7$$

$$E_x = 250480,85 \text{ DA/j.}$$

**Charges financières (B)**

Amortissement 25 ans ; 367526818

Annuité d'exploitation (selon inflation) = 6 % ;

Charge d'exploitation.  $B = A + E_x + 0,06 A$

Avec,

$$A = \frac{I}{365.20} = \frac{367526818}{365.20} = 50346.1 \text{ DA/j}$$

$$\text{Donc : } B = A + E_x + 0,06 A$$

$$B = 50346,1 + 250480,85 + 0,06. 50346,1$$

$$B = 303847,8 \text{ DA/j}$$



**Prix du mètre cube d'eau dessalée**

Pour dessaler une eau salée à partir de l'eau de mer totalisant environ le même débit de 7000 m<sup>3</sup>/j.

$$P = B / Q$$

$$P = \frac{303847.8}{7000} = 43.41 \text{ DA/m}^3$$

$$P = 43.41 \text{ DA/m}^3.$$

$P = 43.41 \text{ DA/m}^3$
----------------------------

Le tableau II.22 montre un récapitulatif d'évaluation des coûts du mètre cube d'eau dessalée pour les deux procédés thermiques (Complexes GL1/Z et GL2/Z) et membranaire (Station Bousmail).

**Tableau II.22** : Récapitulatif global des coûts d'investissement et d'exploitation pour les deux procédés thermiques et membranaire (cas GNL et Bousmail)

	paramètres	RO	MSF	TCV
Coût d'investissement, en US \$×10 <sup>6</sup>	Dessaleur installé	-	13.1	14.1
	OI installée	2.52	-	-
	Prises et émissaires d'eau de mer	0.50	0.25	0.27
	Fondation et bâtiment (15%)	0.93	1.65	2.01
	Financement pendant la construction (10%)	0.49	0.71	0.72
	Engineering (10%)	0.49	0.69	0.70
	Investissement total	4.74	16.5	17.8
	Taux d'intérêt (%)	10	10	10
	Plant factor (%)	90	90	90
	Amortissement (%)	10	10	10
Coût, en US \$/m <sup>3</sup>	Coût d'énergie US \$/m <sup>3</sup> : Thermique	-	0.25	0.46
	: Electrique	0.23	0.15	0.12
	Coût produits chimique US \$/m <sup>3</sup>	0.05	0.08	0.11
	Remplacement des Membrane US \$/m <sup>3</sup>	0.01	-	-
	Exploitation et Maintenance US \$/m <sup>3</sup>	0.05	0.08	0.09
	Charges d'investissement US \$/m <sup>3</sup>	0.08	0.26	0.28
Prix Total du mètre cube par en US \$/m <sup>3</sup>		0.42	0.82	1.06
Prix Total du mètre cube en DA/ m <sup>3</sup>		43.41	57.27	80,71

Le Tableau II.23 fournit une estimation de la consommation énergétique moyenne. Pour une capacité identique d'environ 7.000 m<sup>3</sup>/jour (1,5 mgd) des trois procédés MSF, TCV et RO le Tableau II.22 indiquant ce qui suit :

- Le capital d'investissement et d'amortissement des unités MSF et TCV est environ quatre fois supérieur à celui de l'usine RO.
- Une autre différence évidente est la consommation d'énergie et de produits chimiques. Les coûts énergétiques et chimiques de l'unité MSF et TCV sont le double de ceux de l'usine RO. Cela se traduit par une baisse des coûts d'énergie électrique.

**Tableau II.23** : Consommation d'énergie

	<u>Paramètres</u>	OI	MSF	TCV
Procédés de dessalement	Capacité totale en m <sup>3</sup> /Jour	7000	7000	7000
	Capacité totale en mgd	1.5	1.5	1.5
	Facteur de charge (eau), %	90	90	90
	Taux de performance	-	8	9
	Conversion d'eau %	45	-	-
	Facteur de charge (énergie), %	80	80	80
Energie	Consommation thermique, MJ/m <sup>3</sup>	-	250	300
	Consommation énergétique, kWh/m <sup>3</sup>	4.87	3.6	2.1
	Débit de vapeur, t/h	-	120	142

#### **4 Conclusion**

Les progrès en matière de dessalement vont bon train et sont constants, de sorte que naguère nous parlions des membranes et aujourd'hui ce sont les prétraitements et les systèmes de récupération d'énergie qui apportent des solutions innovatrices et qui, au bout du compte, font baisser les coûts totaux de production.

Au cours de ces dernières années, le développement de l'ingénierie a donné lieu à la découverte de nouveaux procédés, meilleur marché et qui viennent remplacer les systèmes obsolètes. En conséquence, il est difficile de parvenir au bout de la période d'amortissement fixée pour les stations de dessalement, car la technologie progresse plus vite que ne vieillissent les installations. Par ailleurs, la concurrence accrue et l'ouverture des marchés internationaux ont provoqué une diminution des coûts.

Nous avons présenté dans cette partie une étude économique par l'évaluation du coût du m<sup>3</sup> d'eau dessalée par les deux techniques les plus couramment utilisées la distillation et l'osmose inverse. Le dessalement thermique est une technologie éprouvée et évoluée, mais c'est un procédé très coûteux, notamment en énergie car il nécessite l'utilisation d'énergie thermique pour chauffer l'eau. Pour transformer un kilogramme d'eau liquide en un kilogramme de vapeur d'eau, nécessite d'alimenter le système avec environ 250 MJ.

Notre étude comparative des différents procédés de dessalement de l'eau de mer au niveau des deux complexes GL1/Z et GL2/Z prouve qu'économiquement est l'osmose inverse qui a le caractère de traiter un grand débit avec un coût faible du m<sup>3</sup> d'eau.

Toutefois, on peut dire que l'osmose inverse va-t-elle intensifier ou remplacer dans les années à venir, la distillation, comme certains le prédisent ? Cela est peu vraisemblable. En effet, les deux techniques présentent des spécificités qui devraient leur permettre de rester présentes toutes deux sur le marché.

# **Chapitre III**

**Étude du comportement des complexes des  
acides aminés avec les métaux lourds en vue de  
leur élimination par ultrafiltration**

## Chapitre III. Étude du comportement des complexes des acides aminés avec les métaux lourds en vue de leur élimination par ultrafiltration

Les propriétés biologiques des protéines résultent principalement des interactions spécifiques entre les acides aminés qui les composent, par conséquent il est nécessaire d'enrichir les connaissances de la chimie des acides aminés pour bien comprendre la chimie des protéines.

Notre étude s'intéresse particulièrement à la complexation du Cuivre (II) avec les acides aminés dans la solution aqueuse. Pour ce but nous avons essayés de faire l'étude Spectroscopique et électrochimique de nos complexes d'acides aminés vis-à-vis le cuivre (II) et leurs comportements en solution.

Afin de bien concrétiser notre étude sur la réaction de complexation entre le Cuivre (II) avec les acides aminés, un ligand toxique a été étudié L'EDTA. Sa principale caractéristique est son fort pouvoir chélatant (ou complexant) par lequel il forme des complexes métalliques très stables, ce qui en fait un poison. Dans les complexes, l'EDTA est lié aux cations métalliques sous la forme d'une de ses bases conjuguées.

### 1. Recherche des complexes par méthode spectroscopique

Cette partie traite de l'étude par spectroscopie électronique du comportement des différents acides aminés vis-à-vis de Cuivre (II) en solution aqueuse à 25 °C.

Cette étude a été réalisée par l'établissement d'un certain nombre de grandeurs physiques les caractérisant, tels que la constante d'équilibre de la réaction de complexation,  $k^{AD}$  et le coefficient d'extinction molaire du complexe  $\varepsilon^{AD}$ , par l'utilisation de l'équation de **Benesi-Hildebrand** (1) [67].

En outre l'énergie d'absorption  $E^{CT}$ , la variation de l'enthalpie libre de la réaction de complexation  $\Delta G_0$ , ainsi que les potentiels d'ionisation des ligands  $I^D$ , seront établis afin de mieux circonscrire le comportement de ces complexes.

L'ensemble de ces études en solution constitue un rapport important, les seules études ayant été reportées dans la littérature concernant le comportement en solution de complexes organiques obtenus par réaction de différents acides aminés avec des accepteurs non métalliques tels que l'iode et le Chloranile.

A cet effet, nous entreprendrons comme étude finale, l'élaboration en solution de complexes de cuivre (II) avec différents acides aminés, afin d'étudier leur comportement.

### 1.1 Technique et appareillage utilisés

Les spectres électroniques ainsi que les mesures des absorbances ont été enregistrés sur des spectrophotomètres Perkin -Elmer lambda SHIMADZU UV-Visible 1202, en utilisant des cuves en quartz de 1cm d'épaisseur, les pesées sont effectuées dans une balance Sortarios.

L'ensemble de ces appareils se trouve au laboratoire de chimie et électrochimie des complexes organométalliques, au département de chimie l'USTO MB.

### 1.2 Mode opératoire

Les produits sont de qualité "pour analyse" et utilisés sans purification ultérieure. Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau distillée ( $pH = 7$ ). Avant utilisation, la verrerie est lavée, rincée soigneusement avec de l'eau distillée. Après utilisation, elle est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée, séchée et conservée fermée jusqu'à réemploi.

Les solutions sont préparées juste avant emploi, en mélangeant des concentrations variables de  $10^{-2}$  et  $10^{-4}$  mole.l<sup>-1</sup> du donneur et de l'accepteur.

Les spectres électroniques de nos différents composés ont été enregistrés entre 200 et 1100 nm, dans la solution aqueuse de concentrations variables d'environ  $10^{-2}$  et  $10^{-4}$  mole.l<sup>-1</sup>.

Les différents complexes sont préparés en mélangeant des concentrations variables de chaque donneur  $10^{-2}$  mole.l<sup>-1</sup> et une concentration constante de  $10^{-2}$  mole.l<sup>-1</sup> de l'accepteur dans la solution aqueuse à une température mesurée.

L'absorbance de chacun de ces complexes est mesurée à la longueur d'onde maximale le caractérisant ( $\lambda_{\max}$ ).

La constante d'équilibre  $k^{AD}$ , ainsi que le coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon^{AD}$ , de chacun des complexes sont alors déterminés en remplaçant l'absorbance préalablement mesurée par sa valeur dans l'équation de **Benesi-Hildebrand** (1) [67].

$$\frac{[A_0]}{ABS} = \frac{1}{k^{AD} \varepsilon^{AD} [D_0]} + \frac{1}{\varepsilon^{AD}} \dots\dots\dots(III.1)$$

$ABS$  : Absorbance du complexe à l'équilibre

$[A_0]$  : Concentration initiale de l'accepteur

$[D_0]$  : Concentration initiale du donneur

$k^{AD}$  : Constante d'équilibre de la réaction de complexation

$\varepsilon^{AD}$  : Coefficient d'extinction molaire du complexe.

le rapport de la concentration initiale de l'accepteur sur l'absorbance du complexe à l'équilibre  $\left(\frac{[A_0]}{ABS}\right)$  est alors tracé en fonction de l'inverse de la concentration initiale du donneur  $\left(\frac{1}{[D_0]}\right)$ , la pente de la droite obtenue ainsi que celle de l'ordonnée à l'origine permettent de calculer pour chaque complexe les valeurs de la constante d'équilibre de la réaction de complexation  $k^{AD}$  et le coefficient d'extinction molaire du complexe  $\varepsilon^{AD}$ .

Signalons que l'expression de l'équation de **Benesi-Hildebrand** (1), est en fait une équation simplifiée, obtenue et utilisée spécifiquement dans le cas où le complexe constitue la seule entité absorbante à la longueur d'onde de travail  $\lambda_{\max}$ ; les absorbances de l'accepteur étant négligeables à cette même longueur d'onde, comme c'est le cas de nos entités organométalliques. Dans ce cas, l'expression générale (2) se simplifie pour conduire à l'expression (3) finale utilisée lors de l'établissement de l'équation de **Benesi-Hildebrand** (1)

$$ABS = \varepsilon^A \cdot [A] + \varepsilon^D \cdot [D] + \varepsilon^{AD} \cdot [AD] \dots\dots\dots(III.2)$$

$$ABS = \varepsilon^{AD} \cdot [AD] \dots\dots\dots(III.3)$$

$ABS$  : Absorbance du mélange à l'équilibre au  $\lambda_{\max}$

$\varepsilon^A$  : Coefficient d'extinction molaire de l'accepteur au  $\lambda_{\max}$

$\varepsilon^D$  : Coefficient d'extinction molaire du donneur au  $\lambda_{\max}$

$[D]$  : Concentration du donneur à l'équilibre

$[A]$  : Concentration de l'accepteur à l'équilibre



$[AD]$  : Concentration du complexe à l'équilibre

$\varepsilon^{AD}$  : Coefficient d'extinction molaire du complexe.

Dans le cas où l'accepteur et le donneur absorbent de façon significative à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  du complexe considéré,  $\varepsilon^A$  et  $\varepsilon^D$  deviennent non négligeables et l'expression initiale (2) de l'absorbance est utilisée pour conduire, au lieu de l'équation de **Benesi-Hildebrand** (1) à l'équation générale (4) suivante [68].

$$\frac{[A_0]}{ABS - ABS'} = \frac{1}{k^{AD}(\varepsilon^{AD} - \varepsilon^A - \varepsilon^D)} \cdot \frac{1}{[D]_0} + \frac{1}{\varepsilon^{AD} - \varepsilon^A - \varepsilon^D} \dots\dots\dots (III.4)$$

Sachant que :

$$ABS' = \varepsilon^A \cdot [A_0] + \varepsilon^D \cdot [D_0]$$

La variation de l'enthalpie libre de la réaction de complexation,  $\Delta G_0$  est déterminée par utilisation de l'équation (5) de Gibbs, où  $k^{AD}$  représente la constante d'équilibre préalablement établie.

$$\Delta G_0 = -RT \text{ Ln } k^{AD} \dots\dots\dots (III.5)$$

$R$  : Constante des gaz parfaits.

$T$  : Température de la réaction.

L'énergie d'absorption,  $E$ , d'un complexe considéré est enfin calculée à sa longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}$ , par utilisation de l'équation (6) de (Max Planck,)

$$E = h \cdot \nu_{\max} = h \cdot \frac{c}{\lambda_{\max}} \dots\dots\dots (III.6)$$

avec :

$E$  ( $eV$ ) : L'énergie d'absorption du complexe.

$h$  ( $j.s$ ) : Constante de Planck.

$C$  ( $m/s$ ) : Vitesse de la lumière.

$\lambda_{\max}$  ( $n.m$ ) : Longueur d'onde.

Le potentiel d'ionisation,  $I^D$  de chaque donneur « acide aminé » est par ailleurs obtenu par utilisation de la valeur de la longueur d'onde relative à la bande de transfert de charge, caractérisant le complexe d'iode correspondant, selon les équations (7) à (10) [69-70].

$$h\nu_{CT} = I^D - C_1 + \frac{C_2}{I^D - C_1} \dots\dots\dots(III.7)$$

$$h\nu_{CT} = aI^D + b \dots\dots\dots(III.8)$$

$$I^D = 4.39 + 0.857 h\nu_{CT} \dots\dots\dots(III.9)$$

$$I^D = 5.1 + 0.7 h\nu_{CT} \dots\dots\dots(III.10)$$

$h\nu_{CT}$  : Énergie de la bande de transfert de charge du complexe.

$h$  : Constante de Planck.

$\nu_{CT}$  : Fréquence de la bande de transfert de charge du complexe d'iode.

$C_1$ ,  $C_2$ ,  $a$  et  $b$ , utilisées dans les équations (7) et (10) sont des constantes relatives aux complexes d'iode, ayant pour valeurs respectives  $C_1 = 5.2 (eV)$ ,  $C_2 = 1.5(eV)^2$ ,  $a = 0.67(eV)$  et  $b = -1.9(eV)$  ou  $a = 0.89 (eV)$  et  $b = -3.6(eV)$ .

La valeur moyenne des potentiels  $I_{moy}^D$  issus de chacune de ces équations permet d'établir le potentiel d'ionisation d'un acide aminé considéré.

### 1.3 Résultats et Discussion

Les modes d'absorption UV - Visible des acides aminés (donneur), du cuivre (accepteur) et de leurs différents complexes dans la solution aqueuse sont reflétés à travers leurs longueurs d'ondes respectives, représentées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1 :** Longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  (nm) des complexes de cuivre Cu (II) avec des différents donneurs acides aminés, en solution aqueuse

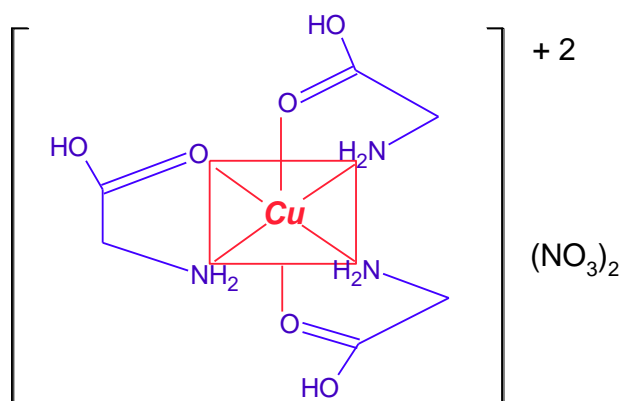
Donneur	$\lambda_{\max}$ (nm) du Complexe	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 10^{-5}$
EDTA	720	1,389
Glycine (D <sub>1</sub> )	740	1,351
DL - Alanine (D <sub>2</sub> )	750	1,333
Leucine (D <sub>3</sub> )	750	1,333
Isoleucine (D <sub>4</sub> )	750	1,333
Valine (D <sub>5</sub> )	760	1,316
$\beta$ - Alanine (D <sub>6</sub> )	720	1,389
Sarcosine (D <sub>7</sub> )	760	1,316
Thréonine (D <sub>8</sub> )	710	1,408
Sérine (D <sub>9</sub> )	760	1,316
Glutamine (D <sub>10</sub> )	760	1,316
Asparagine (D <sub>11</sub> )	710	1,408
Glutamate (D <sub>12</sub> )	740	1,351
Asparatate (D <sub>13</sub> )	760	1,316
Arginine (D <sub>14</sub> )	665	1,504
Lysine (D <sub>15</sub> )	770	1,299
DL - Méthionine (D <sub>16</sub> )	750	1,333
Cystéine (D <sub>17</sub> )	750	1,333
Tryptophane (D <sub>18</sub> )	710	1,408
Phénylalanine (D <sub>19</sub> )	760	1,316
Proline (D <sub>20</sub> )	765	1,307

Les longueurs d'ondes des acides aminés ont été établies à travers la réalisation de leurs spectres électroniques ; tous les acides aminés ont la propriété d'absorber la lumière ultraviolette (voir Figures A.1 à A.20 annexe A), Les radicaux aromatiques de certains acides aminés (Phénylalanine, Tyrosine, et surtout Tryptophane) absorbent à  $250 < \lambda < 280$  (nm).

La longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  (nm) des bandes d'absorption de cuivre (II), apparaît à 810 (nm) (voir Figure A.21 annexe A).

Les nouvelles bandes d'absorption caractérisent chacun des complexes. Les longueurs d'ondes  $\lambda_{\max}$  (nm) de chacun des complexes de cuivre (II) \_acides aminés ont été établies à travers la réalisation de leurs spectres électroniques entre 770 et 665 (nm), dans la solution aqueuse à 25°C (voir Figures A.22 à A.41 annexe A).

La structure proposée de la complexation métallique entre l'ion de métal Cu (II) et l'acide aminé est présentée dans la figure III.1.



**Figure III.1 :** Structure proposée des complexes

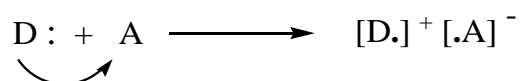
La formation des complexes a été d'abord décelée par une observation de coloration produite dans des solutions renfermant des substances à caractère donneur et accepteur convenable : on peut citer l'exemple de l'arginine qui donne une solution très colorée quand il est mélangé avec la solution de cuivre.

Lors de la formation des complexes, on observe un déplacement de la bande d'absorption vers des longueurs d'onde plus courtes dans le domaine du visible, les bandes d'absorption de ces complexes sont associées au transfert d'électrons de la molécule du

donneur (acide aminé) à celle de l'accepteur cuivre (II), et sont désignées par le terme de spectre de transfert de charge. En général, ces complexes donnent naissance à un spectre d'absorption aux bandes larges et intenses, dues aux transitions électroniques. Ces spectres correspondent à la formation des complexes moléculaires (voir Figures A.22 à A.41 annexe A).

La diminution de la longueur d'onde de la bande d'absorption de cuivre (II) est due à une augmentation de la force de répulsion entre l'accepteur (cuivre) et le donneur (acide aminé) [71].

Le transfert de charge (donneur - accepteur) admet la formation d'une liaison intermoléculaire schématisée de la façon suivante [72] :

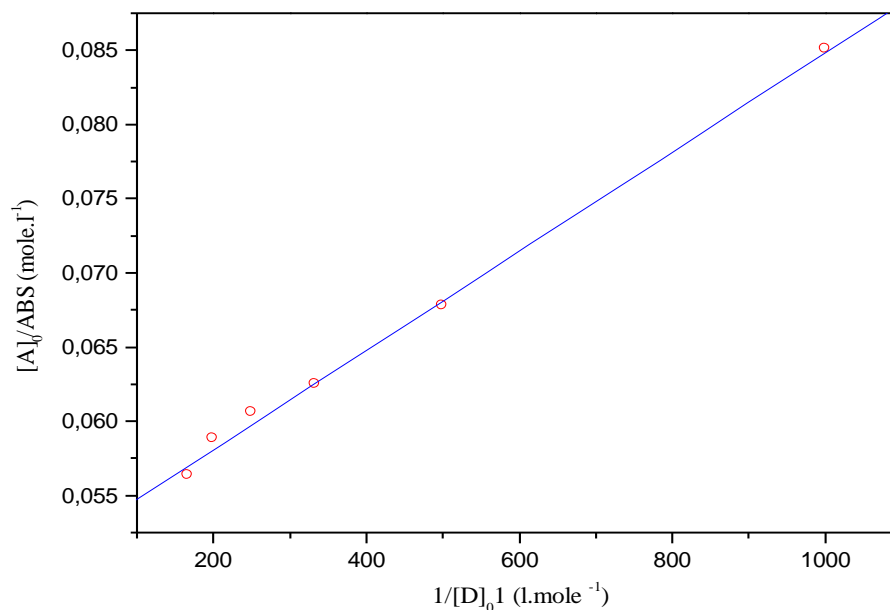


Les complexes sont probablement formés par le transfert d'un doublet électronique libre de l'atome d'oxygène du groupement acide au cuivre (II) ; ces complexes sont de type  $(n-\pi)$  [73].

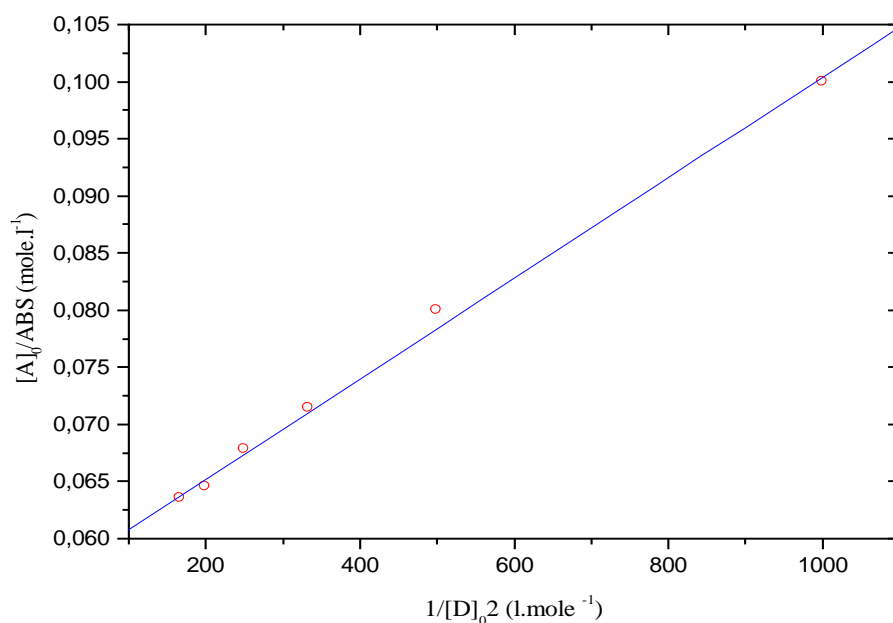
• ***La Variation des absorbances dans les réactions de complexation des différents acides aminés avec Cu(II) en fonction des concentrations du donneur et de l'accepteur***

Les valeurs des constantes d'équilibre,  $k^{AD}$  et des coefficients d'extinction molaire  $\varepsilon^{AD}$  sont déduites pour chaque complexe à partir des graphes  $\frac{[A_0]}{A} = f \frac{1}{[D_0]}$  , par

l'utilisation de l'équation de **Benesi-Hildebrand** (1) (voir Figure III.2 - III.22)

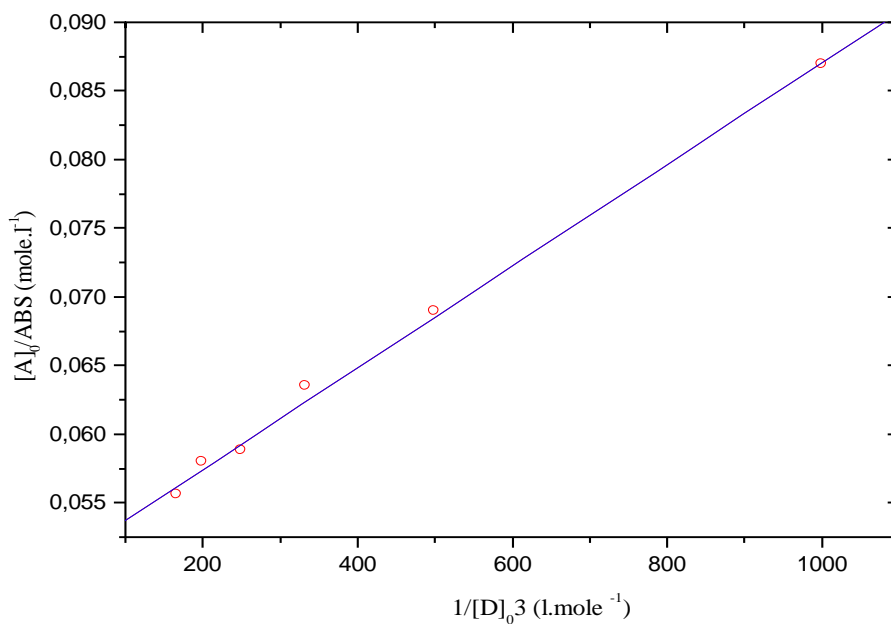


**Figure III.2 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_{0,1}}\right)$  pour le complexe [Glycine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C



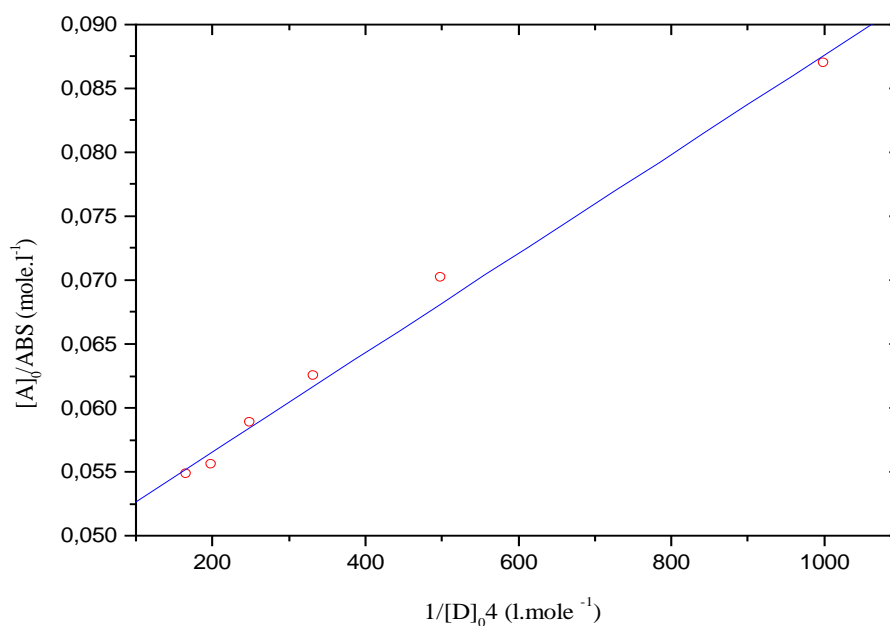
**Figure**

**III.3 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_{0,2}}\right)$  pour le complexe [DL - Alanine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C

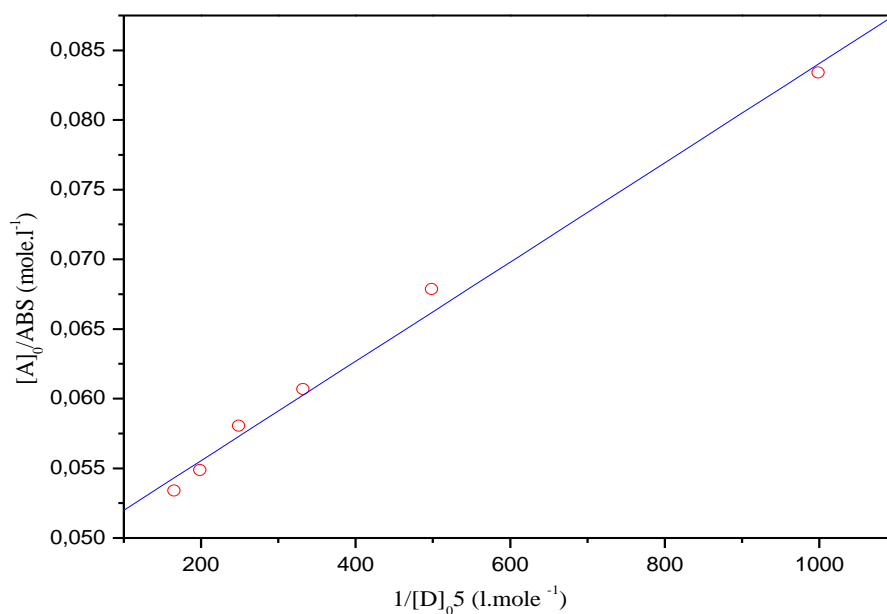


Figure

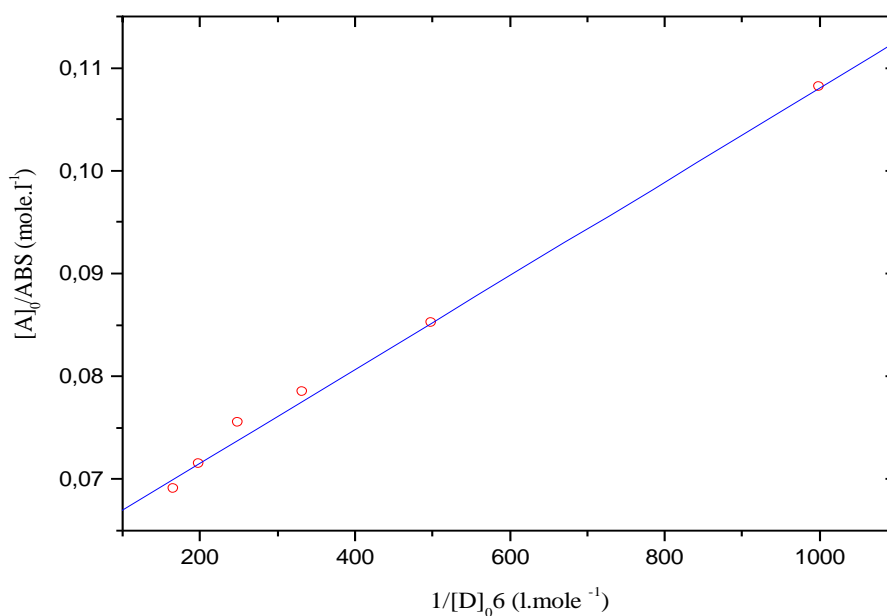
**III.4 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_0^3}\right)$  pour le complexe [Leucine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C



**Figure III.5 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_0^4}\right)$  pour le complexe [Isoleucine /Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C

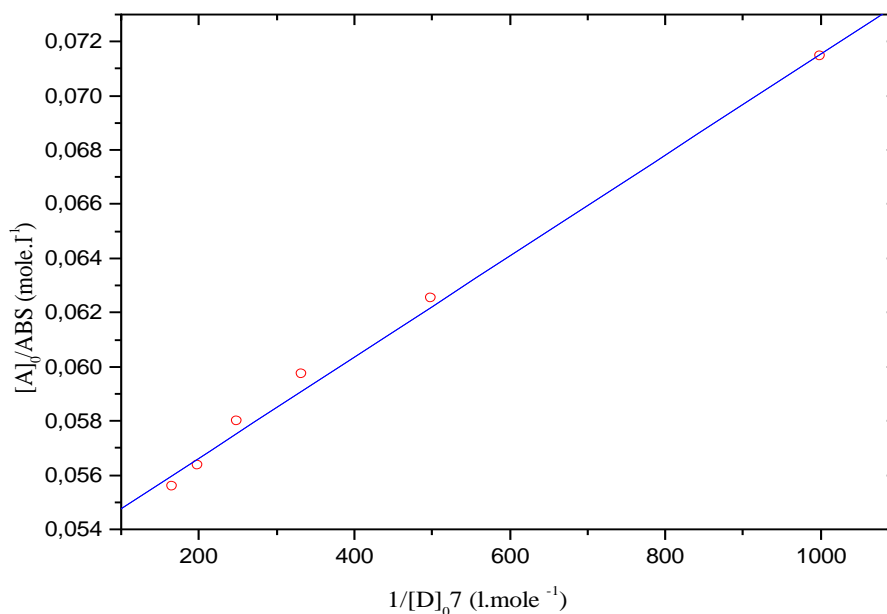


**Figure III.6 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_{0,5}}\right)$  pour le complexe [Valine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C

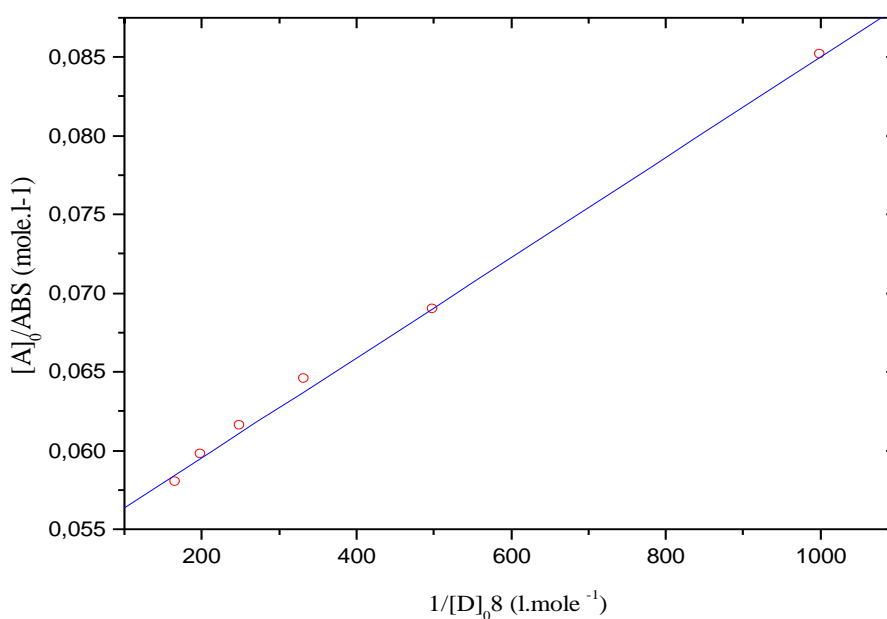


**Figure III. 7 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_{0,6}}\right)$  pour le complexe [β - Alanine /Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C

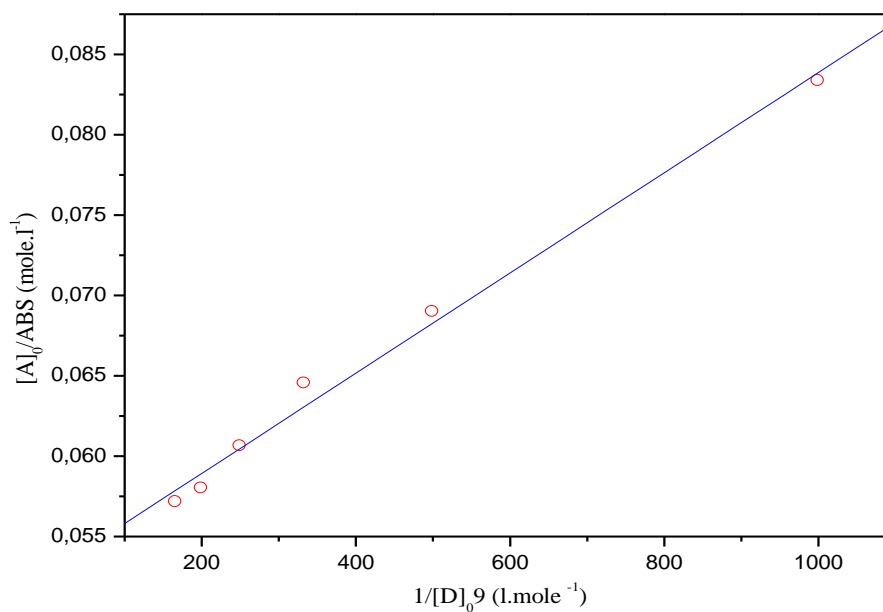




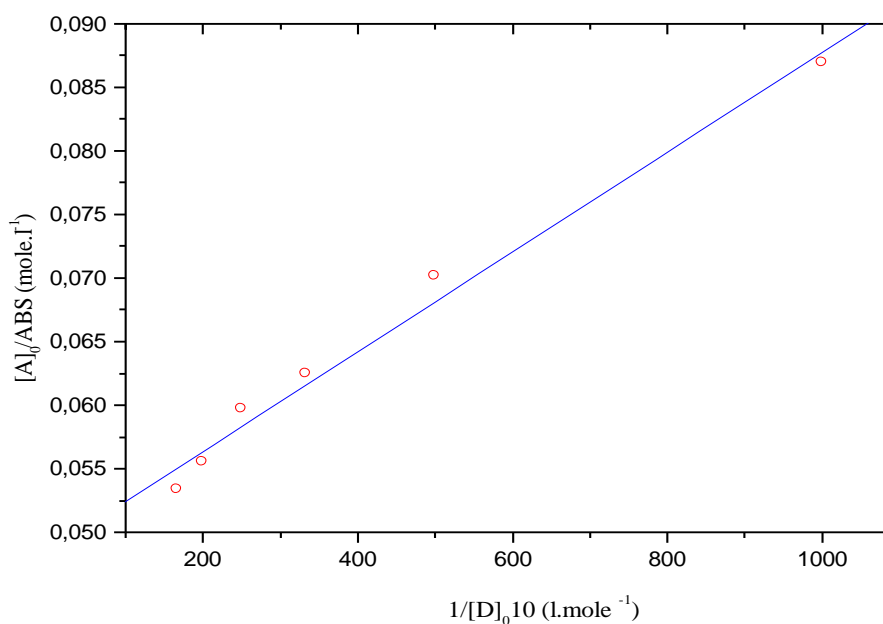
**Figure III.8 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_{0,7}}\right)$  pour le complexe [Sarcosine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C



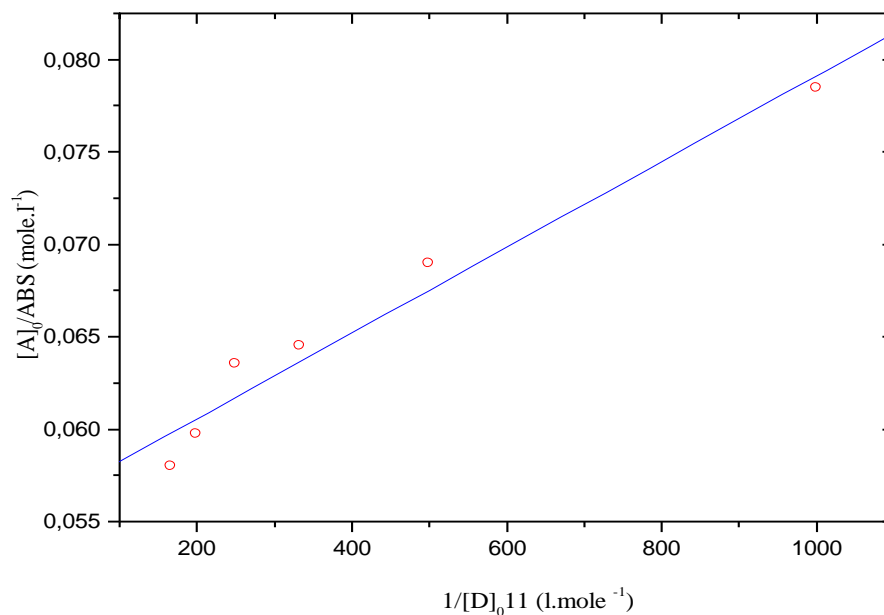
**Figure III.9 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_{0,8}}\right)$  pour le complexe [Thréonine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C



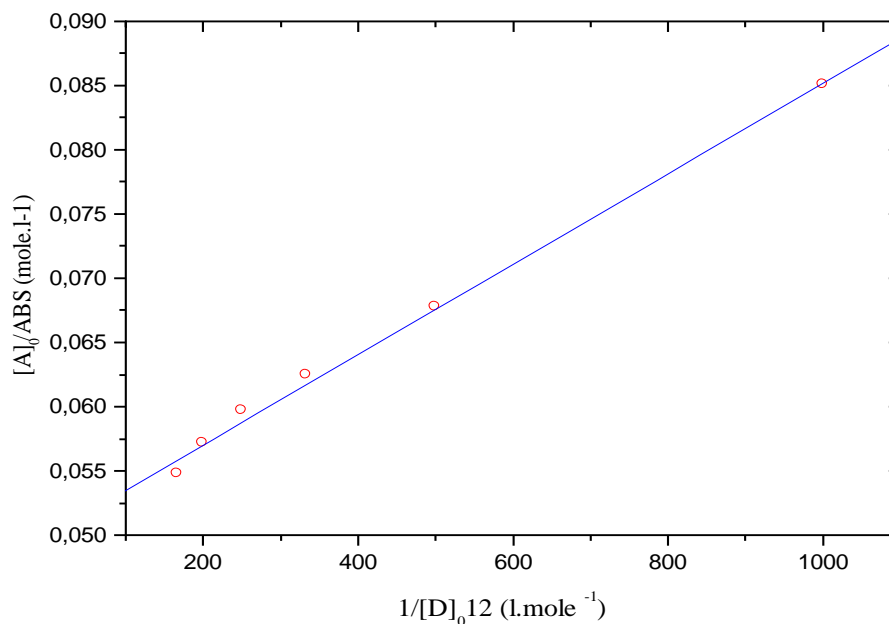
**Figure III.10 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_{0,9}}\right)$  pour le complexe [Sérine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C



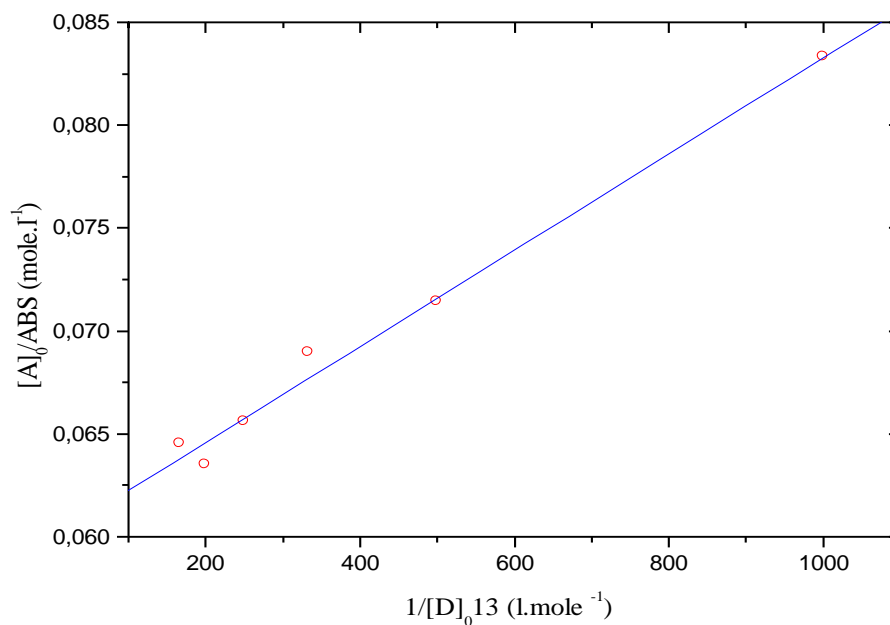
**Figure III.11 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_{0,10}}\right)$  pour le complexe [Glutamine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C



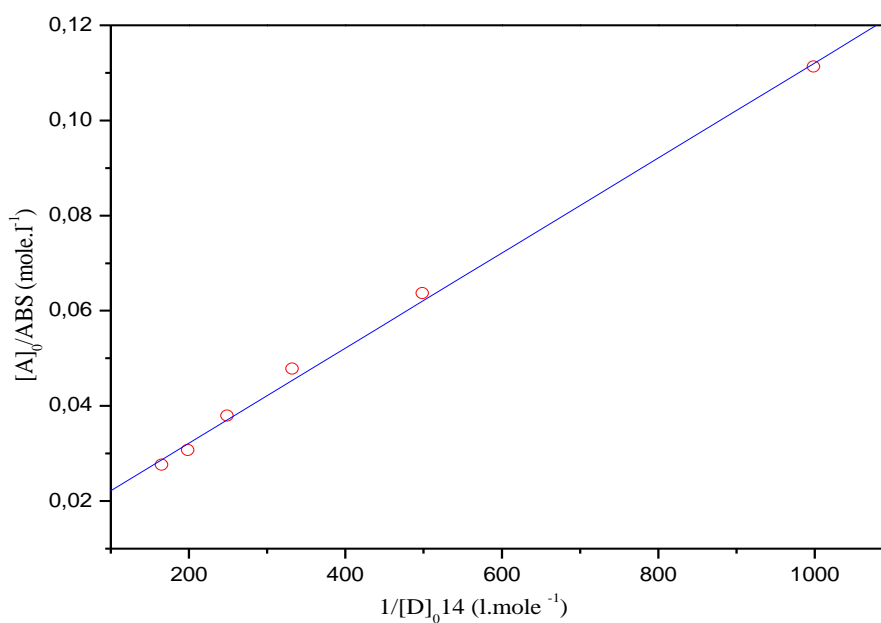
**Figure III.12 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_{0,11}}\right)$  pour le complexe [Asparagine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C



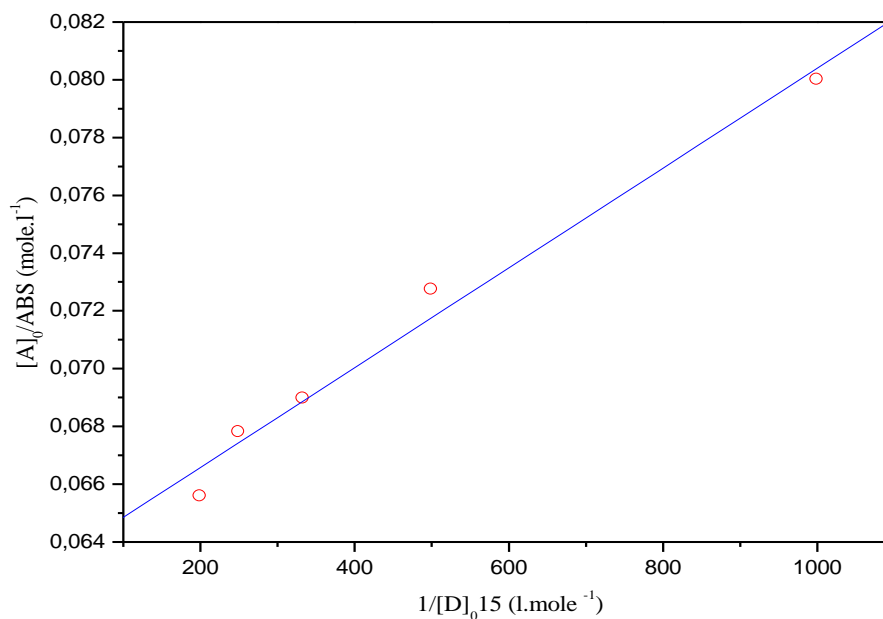
**Figure III.13 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_{0,12}}\right)$  pour le complexe [Glutamate / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C



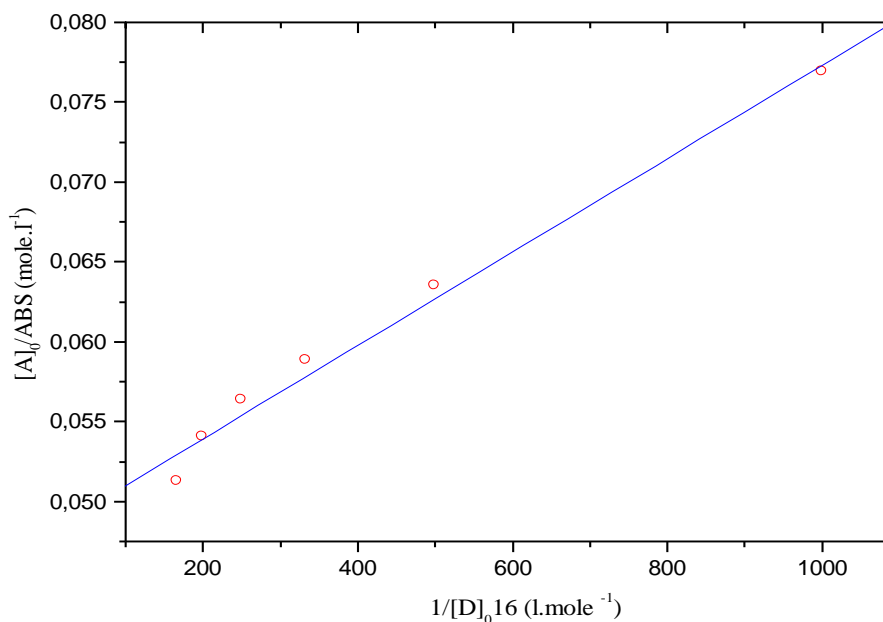
**Figure III.14 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D_0]13}\right)$  pour le complexe [Asparatate / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C



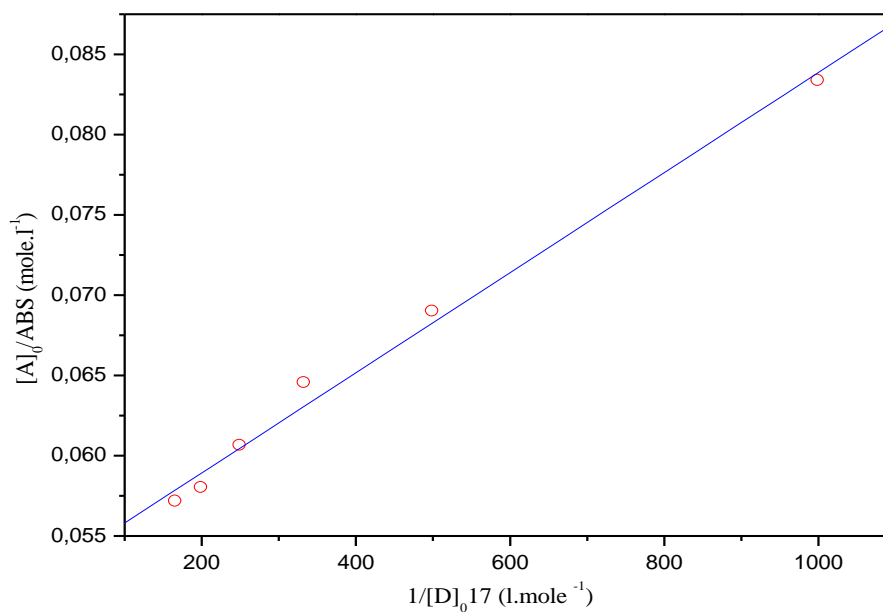
**Figure III.15 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D_0]14}\right)$  pour le complexe [Arginine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C



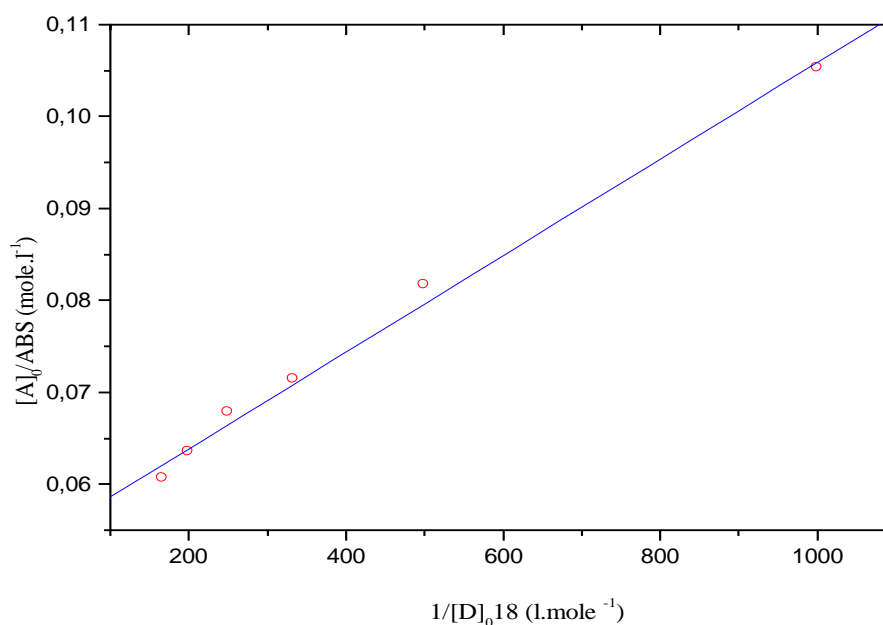
**Figure III.16 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_{0,15}}\right)$  pour le complexe [Lysine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C



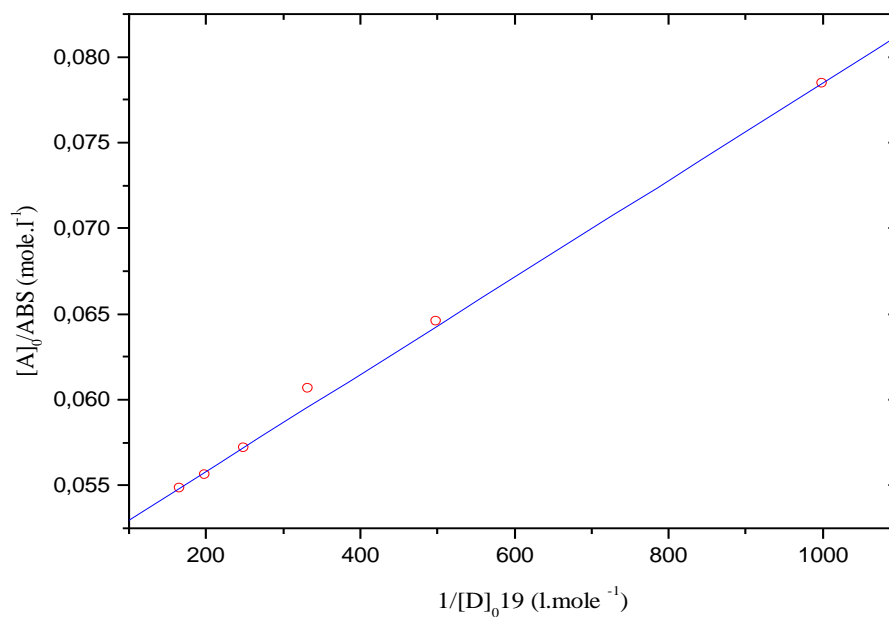
**Figure III.17 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_{0,16}}\right)$  pour le complexe [Méthionine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C



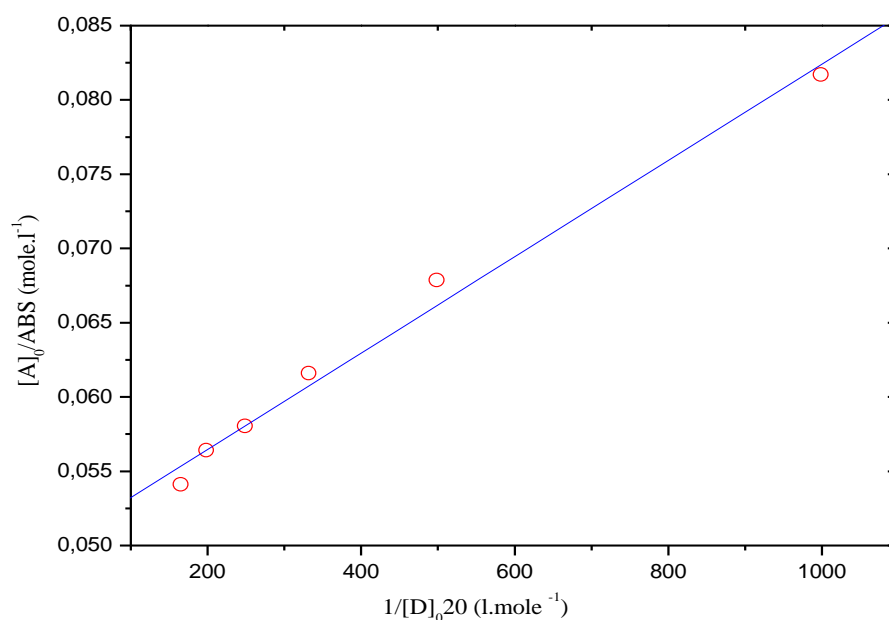
**Figure III.18 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_{0,17}}\right)$  pour le complexe [Cystéine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C



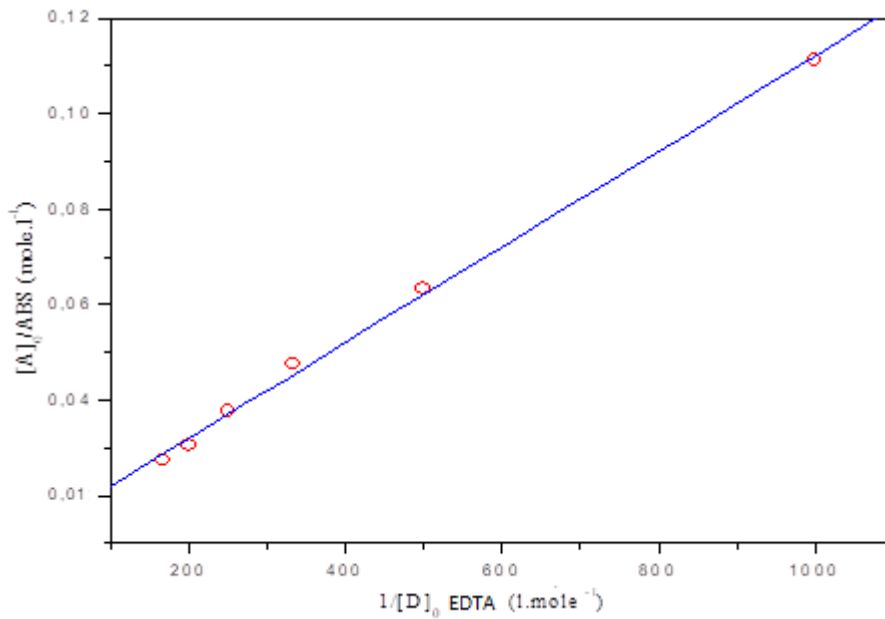
**Figure III.19 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_{0,18}}\right)$  pour le complexe [Tryptophane / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C



**Figure III.20 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_{0,19}}\right)$  pour le complexe [Phénylalanine / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C



**Figure III.21 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_{0,20}}\right)$  pour le complexe [Proline / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C



**Figure III.22 :** Variation de  $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{[D]_0 EDTA}\right)$  pour le complexe [EDTA / Cu (II)], en solution aqueuse à 25 °C

La détermination des pentes et ordonnées à l'origine des droites obtenues permet d'établir le coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon^{AD}$  et la constante d'équilibre  $k^{AD}$  ainsi que l'enthalpie libre de Gibbs par l'équation (III.11), pour chacun des complexes d'acides aminés Cu (II) (Tableau III.2).

$$\Delta G^0 = -RT \text{ Ln} k^{AD} \dots\dots\dots (III.11)$$

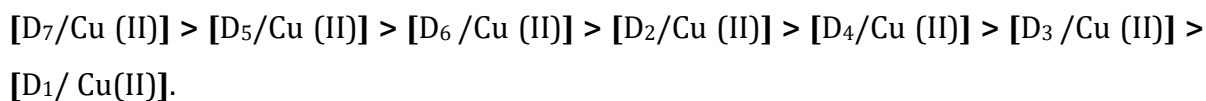


**Tableau III.2 :** Constantes d'équilibre  $k^{AD}$ , le coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon^{AD}$  et l'enthalpie libre de Gibbs  $\Delta G^0$ , pour chacun des complexes d'acides aminés Cu (II).

Donneur	$k^{AD}$ (l.mole <sup>-1</sup> )	$\varepsilon^{AD}$ (l.cm <sup>-1</sup> .mole <sup>-1</sup> )	$-\Delta G^0$ (KJ. mole <sup>-1</sup> )
EDTA	640	10.524	14,903
Glycine (D <sub>1</sub> )	1241	19.402	17,847
DL - Alanine (D <sub>2</sub> )	1384	17.683	18,119
Leucine (D <sub>3</sub> )	1261	19.936	17,885
Isoleucine (D <sub>4</sub> )	1354	20.429	18,064
Valine (D <sub>5</sub> )	1559	20.653	18,417
$\beta$ - Alanine (D <sub>6</sub> )	1474	15.966	18,276
Sarcosine (D <sub>7</sub> )	2834	18.886	19,915
Thréonine (D <sub>8</sub> )	1672	18.765	18,593
Sérine (D <sub>9</sub> )	1590	18.997	18,467
Glutamine (D <sub>10</sub> )	1439	17.844	18,217
Asparagine (D <sub>11</sub> )	2416	20.546	19,515
Glutamate (D <sub>12</sub> )	1424	16.666	18,191
Asparatate (D <sub>13</sub> )	2566	19.948	19,666
Arginine (D <sub>14</sub> )	122	81.967	12,038
Lysine (D <sub>15</sub> )	1654	15.843	18,565
DL - Méthionine (D <sub>16</sub> )	1380	20.738	18,112
Cystéine (D <sub>17</sub> )	1650	19.782	18,560
Tryptophane (D <sub>18</sub> )	1020	18.663	17,354
Phénylalanine (D <sub>19</sub> )	1274	19.892	17,912
Proline (D <sub>20</sub> )	1542	20.008	18,389

L'étude des valeurs comparées des différentes constantes d'équilibre,  $k^{AD}$  pour les complexes formés à partir des acides aminés aliphatiques, reflète une plus grande stabilité pour celui formé avec D<sub>7</sub>; le complexe [D<sub>1</sub>/Cu (II)] s'avère être le moins stable. Les valeurs des constantes  $k^{AD}$  pour les complexes des acides aminés aliphatiques D<sub>1</sub>,

$D_2, D_3, D_4, D_5, D_6, D_7$  sont respectivement de 1241, 1384, 1261, 1354, 1559, 1474, 2834 ( $\text{l.mole}^{-1}$ ) permettent d'établir pour ces mêmes complexes l'ordre de stabilité suivant :



La plus grande stabilité du complexe  $[\text{D}_7 / \text{Cu (II)}]$  pourrait s'expliquer par la présence de l'effet inductif donneur du groupement méthyles.

La comparaison de la stabilité des complexes  $[\text{D}_4 / \text{Cu(II)}]$  et  $[\text{D}_3 / \text{Cu (II)}]$  montre une stabilité sensiblement plus importante pour le complexe  $[\text{D}_4 / \text{Cu(II)}]$  à cause du groupement méthyle substitué au carbone  $\beta$  qui est plus proche par rapport au carbone  $\text{C}\alpha$ .

La stabilité comparée entre les complexes  $[\text{D}_1 / \text{Cu (II)}]$  et  $[\text{D}_2 / \text{Cu (II)}]$  est nettement en faveur du complexe  $[\text{D}_2 / \text{Cu (II)}]$ . Ceci est dû à la présence du groupement méthyle (inducteur donneur) substitué au carbone  $\text{C}\alpha$ .

La même explication peut être donnée pour la plus forte stabilité du complexe  $[\text{D}_8 / \text{Cu (II)}]$  en comparaison du complexe  $[\text{D}_9 / \text{Cu (II)}]$ .

Contrairement au complexe  $[\text{D}_{14} / \text{Cu (II)}]$ , l'effet inductif attracteur des atomes d'azotes semble amoindrir notablement la stabilité du complexe.

S'agissant des complexes  $[\text{D}_{16} / \text{Cu (II)}]$  et  $[\text{D}_{17} / \text{Cu (II)}]$ , ce dernier est le moins stable en raison de l'effet inductif attracteur important du groupement  $\text{CH}_3\text{-S}$  par rapport au groupement  $\text{H-S}$ .

Concernant les complexes  $[\text{D}_{12} / \text{Cu (II)}]$  et  $[\text{D}_{13} / \text{Cu (II)}]$ , l'éloignement des sites de coordination du  $[\text{D}_{12} / \text{Cu (II)}]$  par son analogue semble diminuer notablement sa stabilité du complexe.

Par ailleurs, si l'on compare la stabilité des complexes d'acides aminés aromatiques, celle-ci est influencée, non seulement par le caractère électronique des substituants méthyles, mais également par leurs effets stériques : le complexe  $[\text{D}_{19} / \text{Cu (II)}]$  apparaît plus stable que le complexe  $[\text{D}_{18} / \text{Cu (II)}]$ , du fait de la planéité du premier.

La stabilité des complexes composés d'acides aminés aliphatiques est plus grande que celle des acides aminés aromatiques du fait de la solvatation des solvants polaires

(milieu aqueux), les molécules d'eau empêchent l'approche des ions de cuivre vers le noyau aromatique.

On peut noter que plus la bande de transfert de charge du complexe est large, plus la stabilité du complexe est grande, et le phénomène de transfert d'électronique du donneur à l'accepteur est complet [74].

Le complexe [D<sub>14</sub>/Cu (II)] semble être le plus sensible à la lumière du visible. La présence des atomes d'azote dans ce complexe pourrait être l'origine de cette sensibilité.

L'ordre de stabilité établi pour les complexes [Acide aminé /Cu (II)] à travers les valeurs de  $k^{AD}$ , permet d'établir le même ordre quant aux valeurs des enthalpies libres  $\Delta G^0$  et donc des spontanités de formation des mêmes complexes.

Les valeurs des variations des enthalpies libres des réactions de formation des complexes  $\Delta G^0$ , varient entre -19,915 (KJ. mole<sup>-1</sup>) pour le [D<sub>7</sub>/Cu (II)] à -12,038 (KJ. mole<sup>-1</sup>) pour [D<sub>14</sub>/Cu (II)]. Ces valeurs permettent d'établir la spontanéité des réactions de formation des complexes et sont proportionnelles à la valeur de la constante d'équilibre.

Par ailleurs, l'étude des cinétiques de formation de nos complexes a montré une stabilité absolue dans le temps.

L'énergie d'absorption est calculée par l'équation suivante :

$$E_{CT} = h \nu_{\max} \dots\dots\dots (III.12)$$

Les résultats pour chaque complexe sont reportés dans le tableau suivant (Tableau III.3).

**Tableau III.3 :** L'énergie d'absorption  $E_{CT}$  (eV), pour chacun des complexes d'acides aminés Cu (II) en solution aqueuse.

Donneur	$\lambda_{\max}$ (nm)	$E_{CT}$ (eV)	$\frac{\Delta E_{CT} \cdot 10^{-5}}{E_{CT}}$
EDTA	720	1,718	1,380
Glycine (D <sub>1</sub> )	740	1,675	1,351
DL - Alanine (D <sub>2</sub> )	750	1,653	1,333
Leucine (D <sub>3</sub> )	750	1,653	1,333
Isoleucine (D <sub>4</sub> )	750	1,653	1,333
Valine (D <sub>5</sub> )	760	1,631	1,316
$\beta$ - Alanine (D <sub>6</sub> )	720	1,722	1,389
Sarcosine (D <sub>7</sub> )	760	1,631	1,316
Thréonine (D <sub>8</sub> )	710	1,746	1,408
Sérine (D <sub>9</sub> )	760	1,631	1,316
Glutamine (D <sub>10</sub> )	760	1,631	1,316
Asparagine (D <sub>11</sub> )	710	1,746	1,408
Glutamate (D <sub>12</sub> )	740	1,675	1,351
Asparatate (D <sub>13</sub> )	760	1,631	1,316
Arginine (D <sub>14</sub> )	665	1,864	1,504
Lysine (D <sub>15</sub> )	770	1,610	1,299
DL - Méthionine (D <sub>16</sub> )	750	1,653	1,333
Cystéine (D <sub>17</sub> )	750	1,653	1,333
Tryptophane (D <sub>18</sub> )	710	1,746	1,408
Phénylalanine (D <sub>19</sub> )	760	1,631	1,316
Proline (D <sub>20</sub> )	765	1,621	1,307

Les valeurs de l'énergie d'absorption des différents complexes sont voisines et dépendent des longueurs d'ondes des complexes formés.

En effet, l'intensité de l'absorption est parallèle à la force basique de la fonction amine des donneurs.

Le Potentiel d'ionisation  $I^D$  des différents acides aminés, est calculé par l'utilisation des équations (7) à (10) ainsi que leurs valeurs moyennes, sont reportés dans le Tableau III.4.

**Tableau III.4 :** Potentiel d'ionisation  $I^D$  du différent acide aminé, en solution aqueuse.

Donneur	$I^D$ (eV)				
	(1)	(2)	(3)	(4)	Valeur moyenne
EDTA	10.452	9.337	9.141	8.086	9.504
Glycine (D <sub>1</sub> )	8,278	8,142	7,515	7,653	7,897
DL - Alanine (D <sub>2</sub> )	8,123	8,025	7,426	7,580	7,788
Leucine (D <sub>3</sub> )	8,123	8,025	7,426	7,580	7,788
Isoleucine (D <sub>4</sub> )	8,123	8,025	7,426	7,580	7,788
Valine (D <sub>5</sub> )	7,976	7,915	7,342	7,511	7,686
β - Alanine (D <sub>6</sub> )	8,619	8,398	7,710	7,812	8,135
Sarcosine (D <sub>7</sub> )	7,976	7,915	7,342	7,511	7,686
Thréonine (D <sub>8</sub> )	8,805	8,539	7,818	7,900	8,265
Sérine (D <sub>9</sub> )	7,976	7,915	7,342	7,511	7,686
Glutamine (D <sub>10</sub> )	7,976	7,915	7,342	7,511	7,686
Asparagine (D <sub>11</sub> )	8,805	8,539	7,818	7,900	8,265
Glutamate (D <sub>12</sub> )	8,278	8,142	7,515	7,653	7,897
Asparatate (D <sub>13</sub> )	7,976	7,915	7,342	7,511	7,686
Arginine (D <sub>14</sub> )	7,906	7,862	7,301	7,478	7,637
Lysine (D <sub>15</sub> )	7,837	7,810	7,262	7,446	7,589
DL - Méthionine (D <sub>16</sub> )	8,123	8,025	7,426	7,580	7,788
Cystéine (D <sub>17</sub> )	8,123	8,025	7,426	7,580	7,788
Tryptophane (D <sub>18</sub> )	8,805	8,539	7,818	7,900	8,265
Phénylalanine (D <sub>19</sub> )	7,976	7,915	7,342	7,511	7,686
Proline (D <sub>20</sub> )	7,906	7,862	7,301	7,478	7,637

D'après le tableau on remarque que l'EDTA a le plus fort caractère d'ionisation.

Les valeurs moyennes du potentiel d'ionisation de chaque acide aminé varient entre 7.589 et 8.265 (eV) et elles révèlent la possibilité de leur ionisation.

Une relation inverse pourrait être établie entre les valeurs du potentiel d'ionisation de chaque acide aminé et la constante de formation de son complexe d'iode.

## **2. Optimisation des paramètres de complexation**

Le but de cette étude est de déterminer les conditions optimales des paramètres étudiés : temps de contact, pH, température et la vitesse d'agitation. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique.

Pour ne pas répéter l'étude d'optimisation des paramètres de complexation sur tous les complexes obtenus. Nous avons réalisé cette étude uniquement sur deux ligands (EDTA, Glutamique).

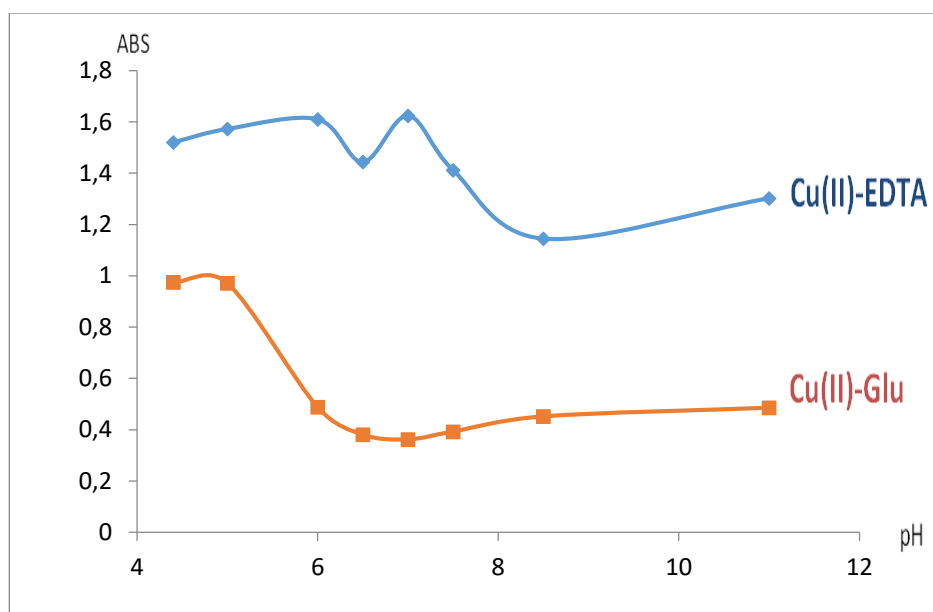
### **2.1 Influence du pH**

Le pH est un paramètre très important dans les réactions de complexation, le complexe peut être détruit en milieu acide d'où les réactions de protonation de l'EDTA surgissent, et il est bien stable dans les milieux alcalins mais les réactions de précipitation des cations métalliques, sous formes d'hydroxydes ils sont à éviter, parce qu'ils déplacent les équilibres de complexation. L'ajustement du pH est assuré par addition soit d'un acide (HCl) 1M soit d'une base (NaOH) 1M.

D'après le tableau III.5 et la figure III.23, on remarque que l'absorbance du complexe Cu(II)-EDTA augmente considérablement avec l'augmentation du pH dans le domaine acide et neutre (pH=4 à pH=7), jusqu'à atteindre une absorbance maximale  $ABS_{(Cu(II)-EDTA)} = 1.623$ , à pH=7, et ceci est probablement dû à la déprotonation progressive des groupements carboxyles de l'EDTA et de pouvoir donner plus d'électrons avec les doublets libres des deux atomes d'azote qui atteint son maximum dans le domaine légèrement neutre.

**Tableau III.5 :** Influence du pH sur les complexes de Cu(II)

p H	ABS							
	4.400	5	6	6.500	7	7.500	8.500	11
E.D.T.A (D <sub>1</sub> )	1.52	1.572	1.610	1.443	1.623	1.412	1.144	1.302
Glutamique(D <sub>2</sub> )	0.974	0.971	0.487	0.380	0.362	0.392	0.451	0.485



**Figure III.23 :** Influence du pH sur les complexes d'EDTA-Cu (II), Glu-Cu(II).

Pour le complexe Cu(II)-Glu, l'absorbance reste constante = 0.975 dans le milieu acide et commence à diminuer dans le milieu neutre et les milieux basiques.

La diminution dans l'absorbance pour les deux complexes probablement à cause de l'apparition des complexes d'hydroxydes de cuivre ( $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) ↓. Ces résultats confirment que la meilleure élimination du cuivre est obtenue aux pH légèrement acides pH= 4 avec le Glutamine et neutres avec l'EDTA (pH= 7).

## 2.2 Influence de la vitesse d'agitation

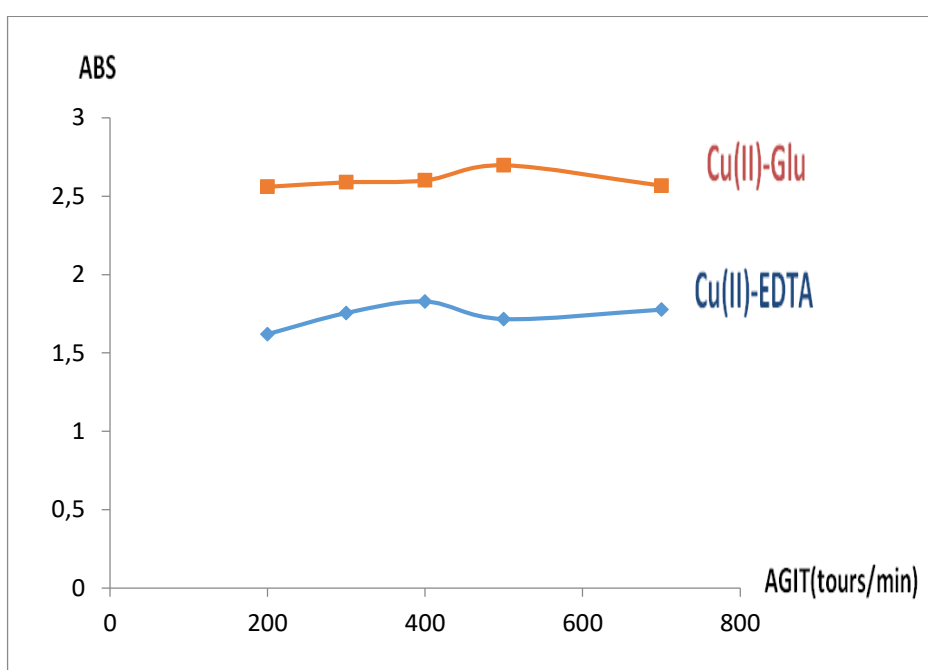
L'agitation du milieu réactionnel a pour but d'homogénéiser les concentrations des différentes espèces dans le milieu réactionnel et d'augmenter la surface de contact entre les réactifs (ligand-cations) [75]. Dans cette expérience on a fait varier la vitesse d'agitation de 200 à 700 tours/min.

Le tableau III.6 et la figure III.24 montre une stabilité dans l'absorbance de cuivre complexé avec les deux ligands en augmentant la vitesse d'agitation et cela pour une

vitesse d'agitation entre 200 à 700 tours/min. On utilisera donc une vitesse d'agitation de 200 trs/min pour le reste des expériences pour le cation métallique (Cu<sup>2+</sup>).

**Tableau III.6 :** Influence de la vitesse d'agitation sur les complexes de Cu(II)

Agitation (tours/min)	ABS				
	200	300	400	500	700
E.D.T.A (D <sub>1</sub> )	1.619	1.754	1.828	1.715	1.775
Glutamique (D <sub>2</sub> )	2.559	2.588	2.600	2.696	2.567



**Figure II.24 :** Influence de l'agitation sur les complexes de Cu(II)-EDTA, Cu(II)-Glutamate.

### 2.3 Influence de la température

La constante d'équilibre de toute réaction est liée à la température d'après la loi de Van 't Hoff [76] Equation (13) :

$$K_C = \exp - (\Delta G/RT) \dots\dots\dots(III.13)$$

Tel que :

K<sub>c</sub> : constante d'équilibre.

ΔG<sup>0</sup> : est l'enthalpie libre dans les conditions standards de température et de pression



(Joule. mol<sup>-1</sup>).

T : la température à laquelle se déroule la réaction (en K).

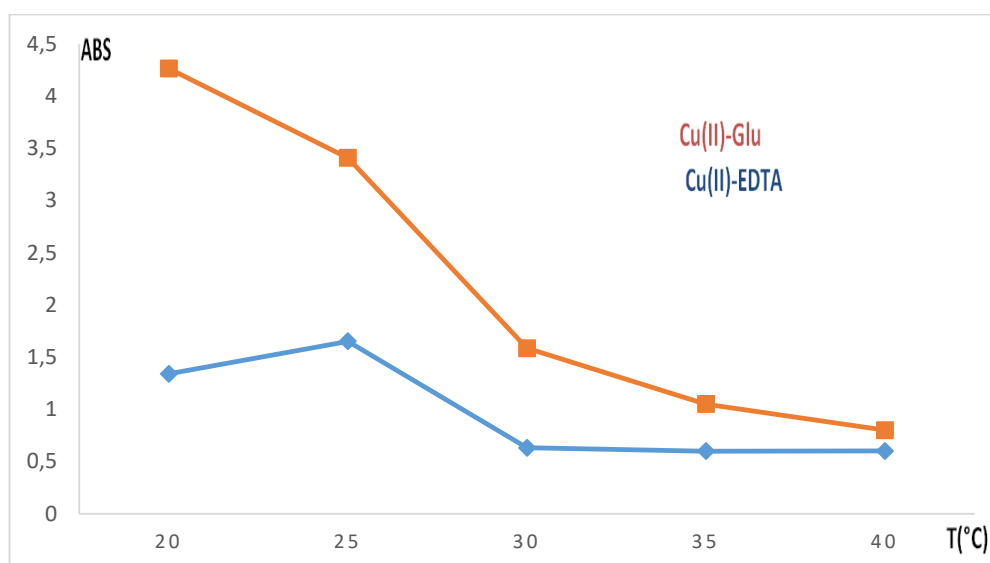
R : la constante des gaz parfaits (R=8.31 J/mol. K)

Il a été montré à partir de cette loi que la constante de formation du complexe varie avec la variation de la température. Ce qui montre l'importance de la température comme paramètre dans le rendement de la réaction de complexation. Pour cette étude on fait varier la température moyenne de la solution entre 20°C et 40 °C à l'aide d'une plaque chauffante d'agitation tout en fixant les valeurs des deux paramètres déterminés précédemment (pH et l'agitation).

On constate d'après le tableau III.7 qu'il y'a une diminution dans l'absorbance des deux complexes à partir d'une température de T= 30 °C et une déformation du complexe Cu(II)-Glutamique à partir d'une température de T= 35 °C. Donc la température fait diminuer l'efficacité de la réaction de complexation avec une mauvaise élimination du cuivre.

**Tableau III.7 :** Influence de la température sur les complexes de Cu(II)

	ABS				
T (°C)	20	25	30	35	40
E.D.T.A (D <sub>1</sub> )	1.339	1.651	0.630	0.599	0.600
Glutamique (D <sub>2</sub> )	2.922	1.756	0.954	-	-



**Figure III.25 :** Influence de la température sur les complexes de Cu(II)-EDTA, Cu(II)-Glutamique.

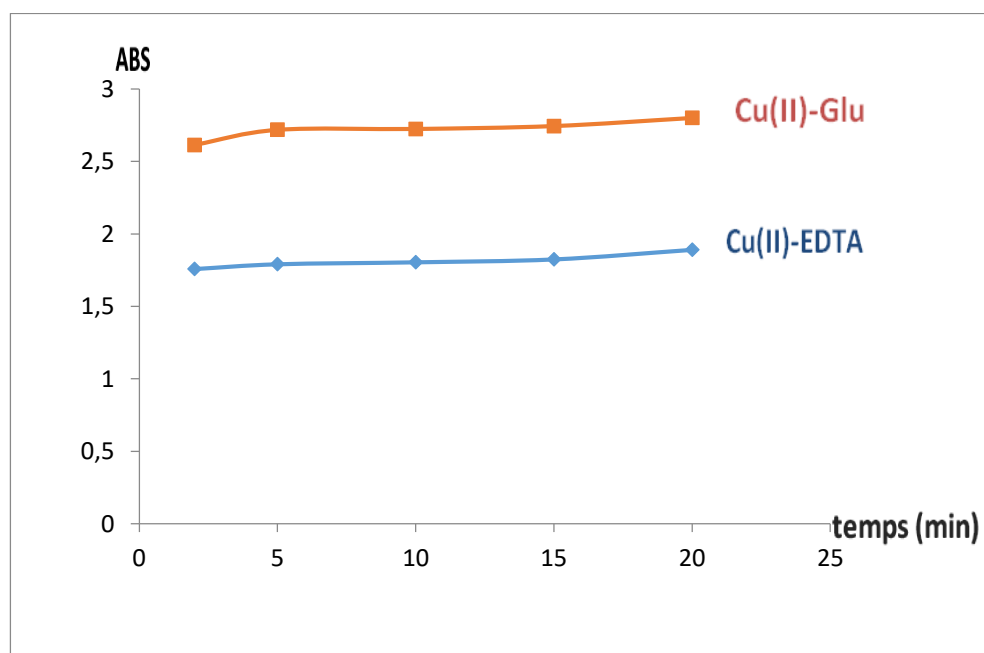
## 2.4 Temps de contact

Pour l'étude de la réaction de complexation du métal par un agent complexant, il est nécessaire de connaître l'influence du temps de contact entre les deux réactifs. Dans ce cas la procédure expérimentale suivie consiste à mettre plusieurs mélanges de solutions contenant le cation métallique et l'agent complexant sous agitation pour des durées différentes allant de 2 à 20 minutes.

D'après le tableau III.8 et la figure III.26, on remarque une faible augmentation dans l'absorbance des deux complexes après un certain temps, donc l'équilibre de la réaction de complexation est atteint rapidement.

**Tableau III.8 :** Influence du temps de contact sur les complexes de Cu(II)

Temps (min)	ABS				
	2	5	10	15	20
E.D.T.A (D <sub>1</sub> )	1.757	1.790	1.804	1.824	1.890
Glutamique (D <sub>2</sub> )	20.614	2.718	2.724	2.744	2.800



**Figure III.26.** Influence du temps sur les complexes de Cu(II)-EDTA, Cu(II)-Glutamique.

### 3. Etude conductimétrique du comportement des complexes

Cette partie traite de l'étude du comportement et le nombre des ions en solution aqueuse à 25°C, des différents acides aminés vis-à-vis de Cu (II) par des mesures conductimétrique, afin de déterminé leurs propriétés électriques, leurs caractéristiques thermodynamiques.

En effet, quelques travaux ont été publiés et qui concernent étude en solution des complexes organométalliques, en général et des complexes de cuivre (II) en particulier.

A cet effet, nous entreprendrons comme étude finale, l'élaboration en solution de complexes de cuivre Cu (II) avec des différents acides aminés, afin de circonscrire leur comportement.

L'étude conductimétrique a été réalisée par l'établissement, d'un certain nombre de grandeurs physiques telles que, la conductivité équivalente limite,  $\Lambda_0$  par l'utilisation la loi de *kohlraush* (9) [77-88].

#### 3.1 Technique et appareillage utilisés

Les mesures de conductivité en solution aqueuse ont été enregistrés sur Suntex, model SC- 170 conductivité mètre. L'appareil se trouve au laboratoire des matériaux mixtes, au département de chimie l'USTO MB.

Les spectres électroniques ainsi que les mesures des absorbances spectrophotomètre Perkin -Elmer lambda SHIMADZU UV-Visible 1202, en utilisant des cuves en quartz de 1cm d'épaisseur, les pesés sont effectuées dans une balance Sortarios. Ces appareils se trouve au laboratoire de chimie et électrochimie des complexes organométalliques, au département de chimie l'USTO MB.

#### 3.2 Mode opératoire

Les produits sont de qualité "pour analyse" et utilisés sans purification ultérieure. Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau distillée (pH = 7 et la conductivité spécifique varie entre 2 et 4,5 S.cm<sup>-1</sup>).

Les solutions mères de cuivre et de différents acides aminés sont initialement préparées par l'utilisation des concentrations suivantes :

10<sup>-1</sup> du donneur et de l'accepteur.

Pour chaque étape et pour chaque complexe, on met une quantité (50 ml) de la solution désirée, dans un bécher, on prélève la valeur correspondante de la conductivité, on mesure en parallèle l'absorbance (ABS). Ensuite, on dilue la solution à la moitié, on prend de nouveau 50 ml et on mesure la conductivité, l'absorbance (ABS). On répète l'opération jusqu'à ce que la conductivité de la solution sera égale à celle de l'eau.

La conductance équivalente ( $\Lambda$ ) de chaque complexe étudié a été calculée par la relation suivante (III.14) :

$$\Lambda = 1000 \sigma / C \dots\dots\dots (III.14)$$

$\sigma$  : conductivité électrique mesurée à une concentration «C»

$\Lambda$  : conductance équivalente molaire en S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>

Dans ce qui suit, nous allons présenter les données expérimentales de la conductance équivalente pour chaque complexe ainsi que les variations de  $\Lambda$  avec la racine carrée de la concentration correspondante, comme le montrent les figures III.27-III.41.

La valeur limite de la conductivité molaire  $\Lambda_0 = \Lambda (C \rightarrow 0 \text{ mol/l})$  a été obtenue par extrapolation linéaire des  $\Lambda (C^{1/2})$  [89,90]. Outre le degré de dissociation, l'énergie d'absorption,  $\alpha$  seront établis afin de mieux circonscrire le comportement de ces complexes en solution.

Arrhenius a suggéré que le degré de dissociation ou d'ionisation peut être calculé par le rapport (III.15):

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_0 \dots\dots\dots (III.15)$$

L'absorbance de chaque complexe est mesurée à la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{max}$ ).

A partir du degré de dissociation,  $\alpha$ , de l'électrolyte faible, on peut calculer la constante de dissociation,  $K_a$ , de cet électrolyte par le rapport (III.16) :

$$K_a = (\alpha^2 \cdot C) / (1 - \alpha) \dots\dots\dots (III.16)$$

Les paramètres thermodynamiques sont calculés à partir de plot Benesi-Hildebrand, sont présentées dans le tableau-5. Connaissant les valeurs de  $K_a$ , les valeurs de l'énergie de Gibbs standard  $\Delta G^0$ , l'entropie  $\Delta S^0$ , et l'enthalpie  $\Delta H^0$  pour chaque interaction [Acide aminé / Cu (II)] ont été évaluées en utilisant les équations thermodynamiques suivantes III.17 et III.18.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^{AD} \dots\dots\dots (III.17)$$

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T \Delta S^0 \dots\dots\dots (III.18)$$

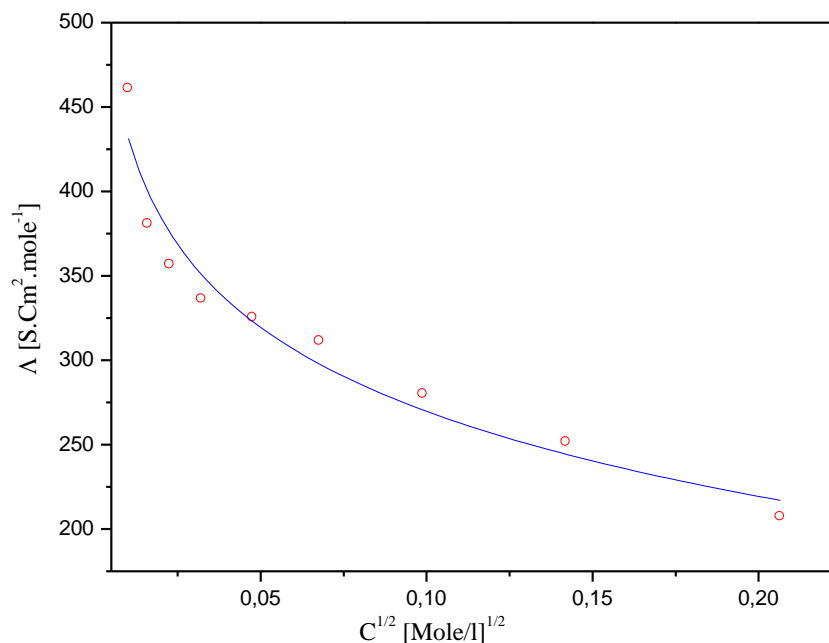
R est la constante des gaz parfaits.

L'enthalpie  $\Delta H^0$  a été illustrée par l'équation de Vant-Hoff (III.19) dans la plage de température de (298-314 K) [91].

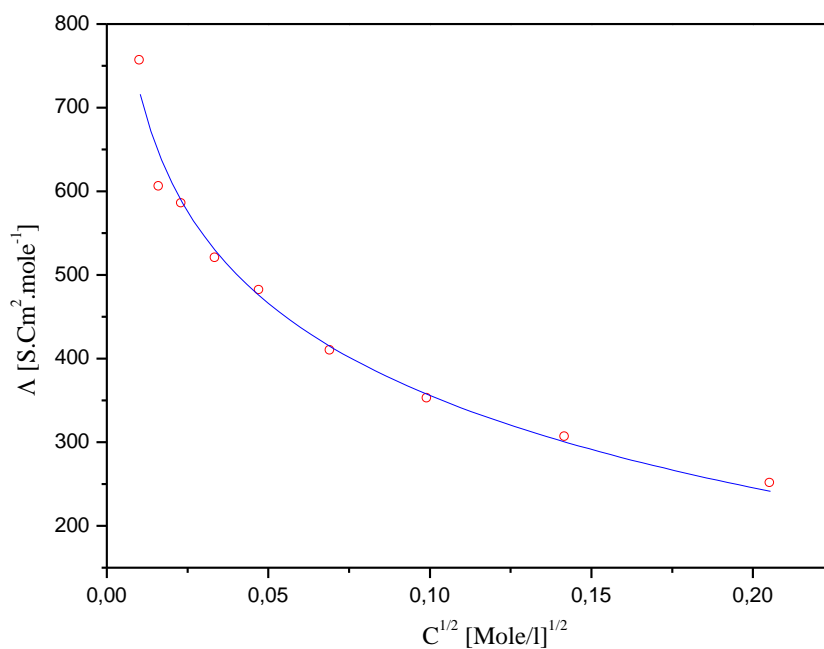
$$\ln K^{AD} = -(\Delta H^0/RT) + c \dots\dots\dots (III.19)$$

### 3.4 Résultats et Discussion

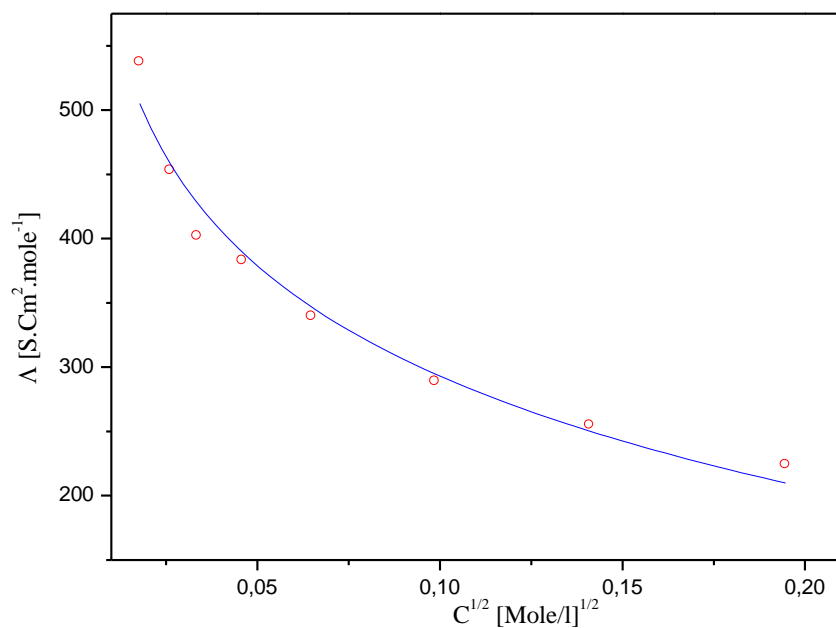
L'absorbance de chacun de ces complexes est mesurée à la longueur d'onde maximale le caractérisant ( $\lambda_{\max}$ ).



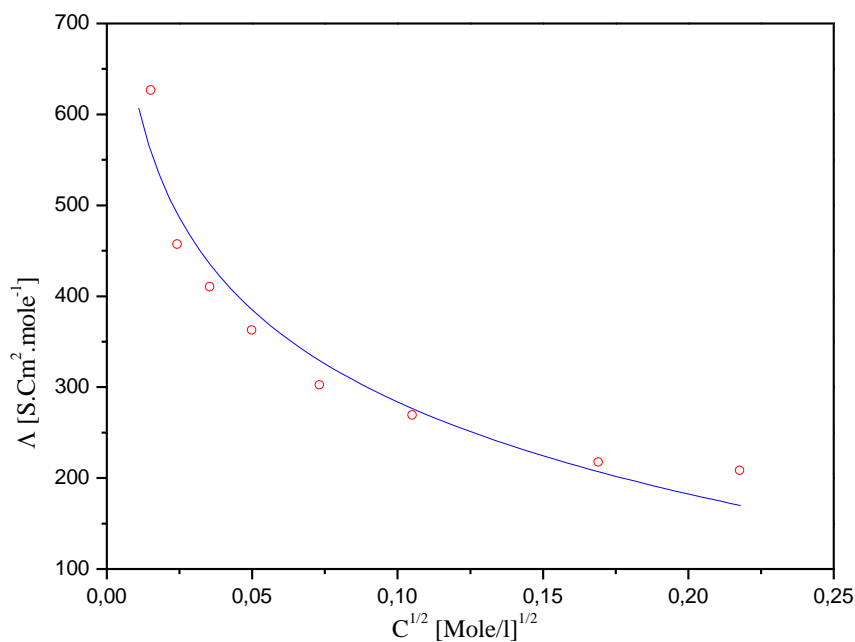
**Figure III.27 :** Conductivité équivalente, en fonction  $\sqrt{C}$  pour le complexe Cu (II) / Sarcosine D7, en solution aqueuse, à 25°C



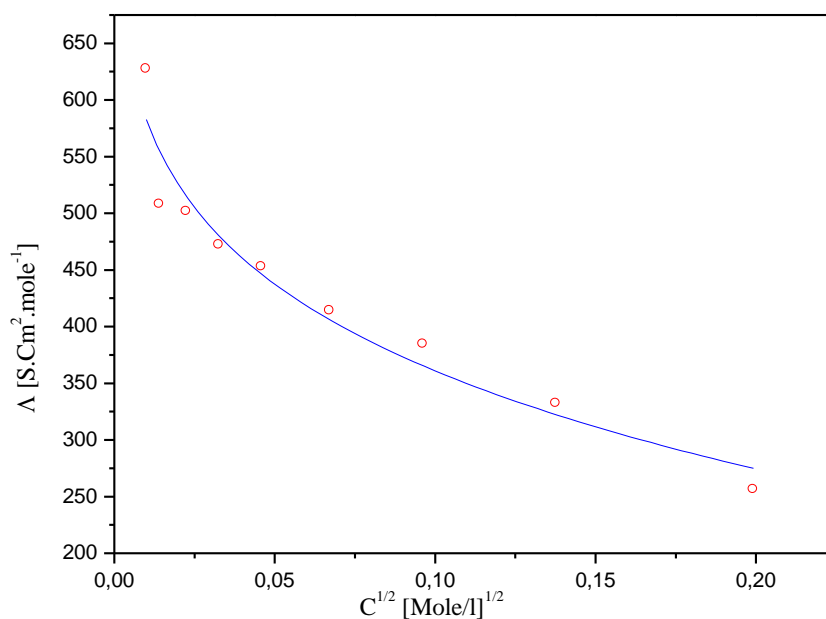
**Figure III.28 :** Conductivité équivalente, en fonction  $\sqrt{C}$  pour le complexe Cu (II) / Thréonine D8, en solution aqueuse, à 25°C



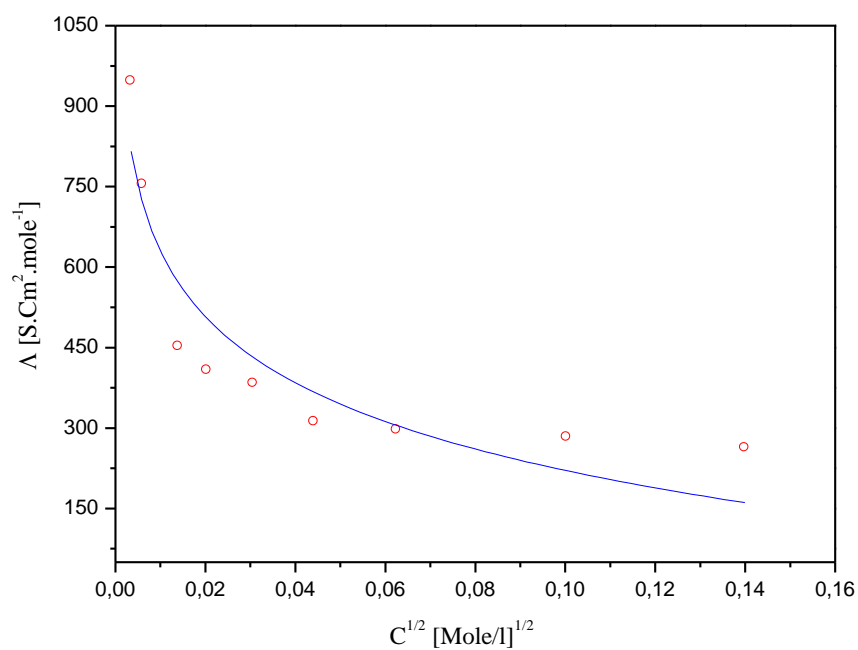
**Figure III.29 :** Conductivité équivalente, en fonction  $\sqrt{C}$  pour le complexe Cu (II) / Sérine D9, en solution aqueuse, à 25°C



**Figure III.30 :** Conductivité équivalente, en fonction  $\sqrt{C}$  pour le complexe Cu (II) / Glutamate D12, en solution aqueuse, à 25°C

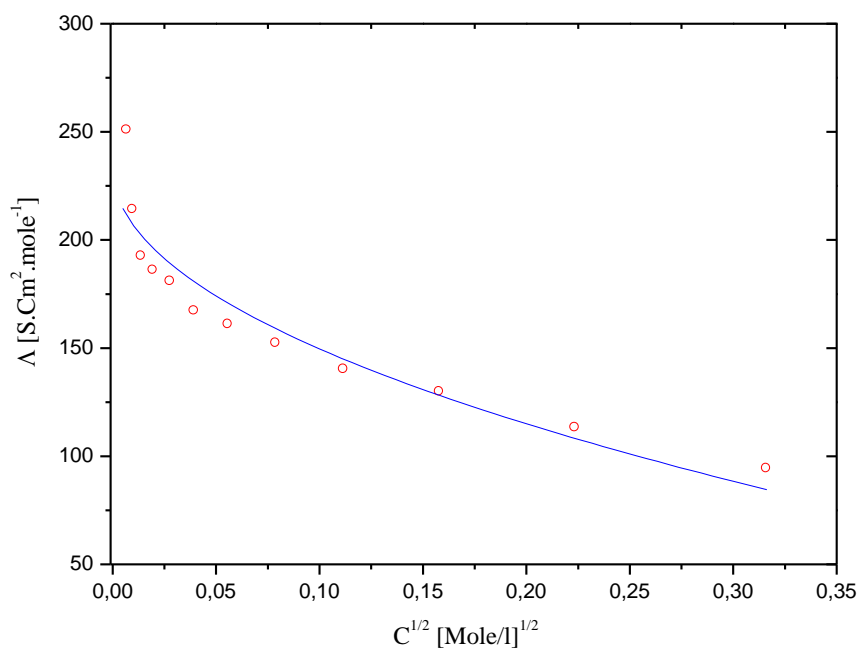


**Figure III.31 :** Conductivité équivalente, en fonction  $\sqrt{C}$  pour le complexe Cu (II) / Asparatate D13, en solution aqueuse, à 25°C

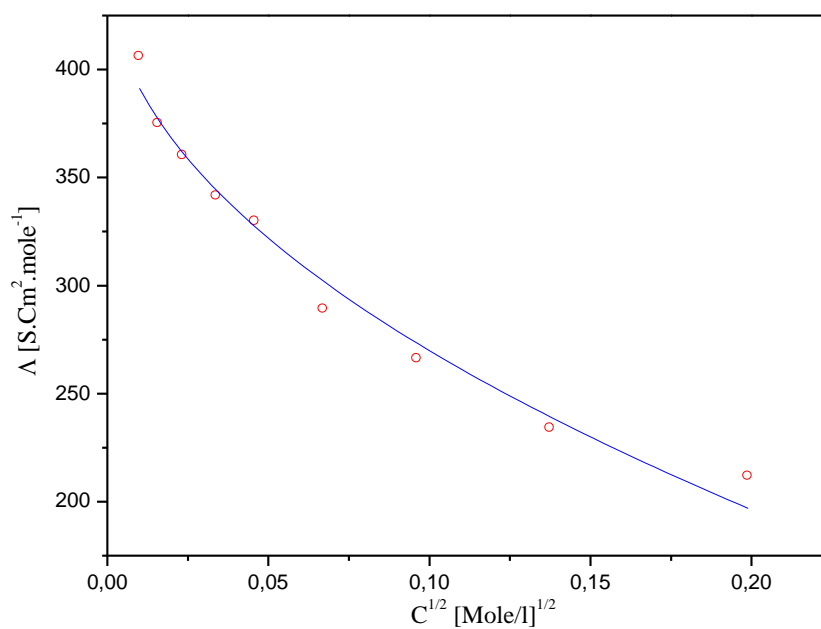


**Figure III.32 :** Conductivité équivalente, en fonction  $\sqrt{C}$  pour le complexe Cu (II) / Arginine D14, en solution aqueuse, à 25°C

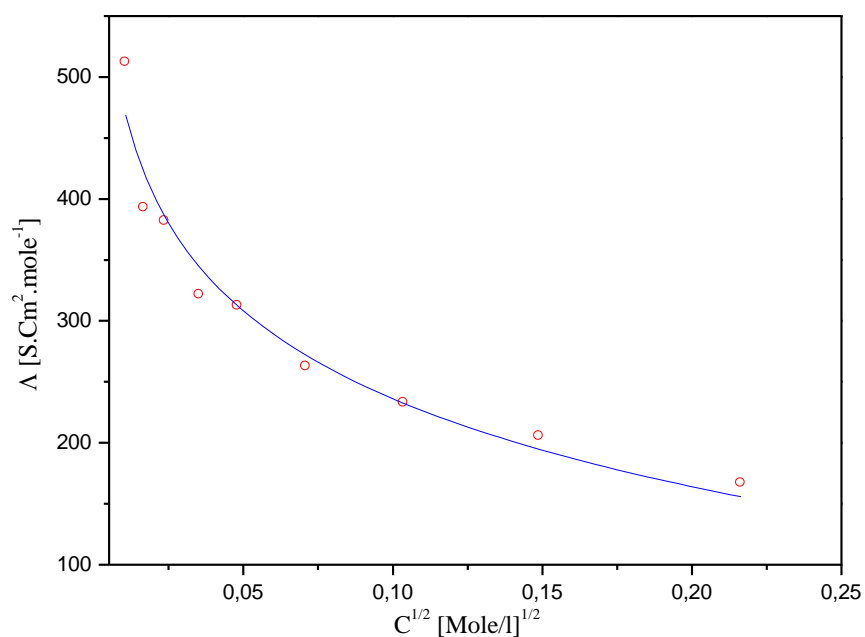




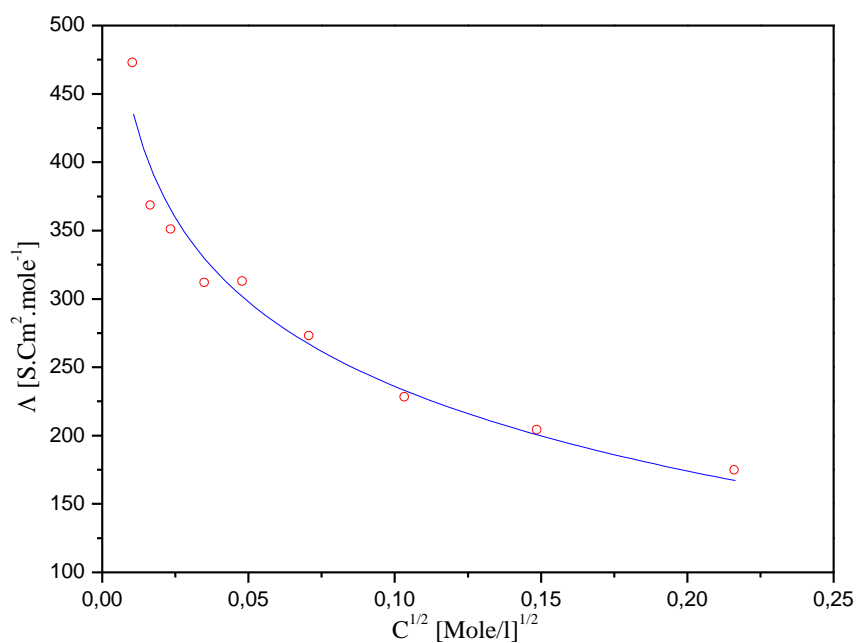
**Figure III.33 :** Conductivité spécifique, en fonction  $\sqrt{c}$  pour le complexe Cu (II) /Méthionine D16, en solution aqueuse, à 25°C



**Figure III.34 :** Conductivité équivalente, en fonction  $\sqrt{c}$  pour le complexe Cu (II) / Cysteine D17, en solution aqueuse, à 25°C



**Figure III.35 :** Conductivité équivalente, en fonction  $\sqrt{c}$  pour le complexe Cu (II) / Tryptophane D18, en solution aqueuse, à 25°C



**Figure III.36 :** Conductivité équivalente, en fonction  $\sqrt{c}$  pour le complexe Cu (II) / Phenylalanine D19, en solution aqueuse, à 25°C

La conductance équivalente ( $\Lambda_0$ ) pour tous les systèmes étudiés a été présentée dans le tableau III.9.

**Tableau III.9 :** Conductance équivalente des complexes étudiés

C (mol /l)	$\Lambda$ (S.Cm <sup>2</sup> /mol) Complexe								$\Lambda_0$ (S.Cm <sup>2</sup> /mol)
	0,1	0,05	0,025	0,0125	0,00625	0,00312	0,00156	0,00078	
[D7/Cu]	194,192	230,974	259,884	302,186	316,679	314,752	404,611	454,882	645,085
[D8/Cu]	250,437	305,801	351,971	409,077	481,188	519,782	584,502	604,984	800,215
[D9/Cu]	224,006	254,801	288,96	339,571	382,79	402,059	453,005	537,298	599,338
[D12/Cu]	207,062	216,171	268,187	301,284	361,493	409,217	456,087	625,392	638,751
[D13/Cu]	194,192	230,974	259,884	302,186	316,679	314,752	404,611	454,882	650,046
[D14/Cu]	263,009	283,159	296,362	311,475	383,222	407,424	451,843	754,096	799,244
[D16/Cu]	94,2	113,2	129,72	140,08	152,16	160,96	167,104	180,864	225,245
[D17/Cu]	174,054	203,445	227,645	272,199	312,256	311,06	350,123	367,806	550,125
[D18/Cu]	207,142	251,434	279,899	311,304	325,126	336,173	356,609	380,667	501,245
[D19/Cu]	243,566	301,921	331,147	352,727	378,887	407,725	425,415	472,084	520,123

Comme le montre le tableau III.10, l'enthalpie d'association ( $\Delta H^\circ$ ) des complexes est négative, ce qui signifie que la formation des complexes métalliques se produit par hydratation exothermique [92].

De plus, une variation de  $\Delta G^\circ$  est évaluée à partir des réactions de formation des complexes D7, D8, D9, D12, D13, D14, D16, D17, D18 et D19 correspondant à  $K^{AD}$ , tels, -12,038, -17,354, -17,912, -18,112, -18,191, -18,467, -18,560, -18,593, -19,666 et -19,915 KJ. mole<sup>-1</sup>. La valeur négative de l'énergie de Gibbs standard  $\Delta G^\circ$  pour les complexes suggère un caractère spontané de tels processus [93].

La spontanéité de ces réactions est à l'ordre suivant : [D14/Cu (II)] > [D18/Cu(II)] > [D19/Cu(II)] > [D16 /Cu(II)] > [D12/Cu(II)] > [D9/Cu(II)] > [D17/Cu(II)] > [D8 /Cu(II)] > [D13/Cu(II)] > [D7/Cu(II)]

Les valeurs de l'entropie  $\Delta S^0$  étaient également négatives en raison des valeurs négatives de l'enthalpie  $\Delta H^0$ . Cela est dû aux contributions à la fois de la formation de paires d'ions et de l'ordonnement du système en raison de l'association sous l'influence de la solvataion et de l'effet columbique dans les milieux continus spontanés.

**Tableau III.10** : Paramètres thermodynamiques des complexes

Complexe	Ka (l/mol)	$\Delta G^0$ (KJ/mol)	$\Delta H^0$ (KJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/mol K)
[D7/Cu]	2834	-18,593	-38,451	-63,461
[D8/Cu]	1672	-18,467	-38,451	-63,461
[D9/Cu]	1590	-18,467	-37,758	-66,782
[D12/Cu]	1424	-18,191	-37,102	-63,46
[D13/Cu]	2568	-19,666	-39,568	-66,782
[D14/Cu]	122	-12,038	35,012	-87,154
[D16/Cu]	1380	-18,112	-36,235	-60,815
[D17/Cu]	1650	-18,561	-37,254	-62,731
[D18/Cu]	1020	-17,354	-35,758	61,758
[D19/Cu]	1274	-17,912	-36,122	-61,107

#### 4. Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons évalué la rentabilité économique entre les deux techniques les plus couramment utilisés la distillation et l'osmose inverse. L'étude a révélé que le coût global du mètre cube d'eau produit par le procédé d'osmose inverse est plus faible (0.42 US \$/m<sup>3</sup>) par rapport au procédé thermique. Ce résultat nous a conduit à explorer davantage la technique membranaire en l'employant dans la dépollution de l'eau des métaux lourds. Nous avons réussi à complexer ces métaux par des ligands d'acides aminés et ainsi faciliter leur élimination par ultrafiltration.

L'étude réalisée concerne le comportement complexant des différents acides aminés avec le métal cuivre (II) dans la solution aqueuse, par le biais de la spectroscopie UV-Visible et la conductimétrie. Cette étude a permis de dégager un grand nombre de paramètres physiques caractérisant ces complexes.

L'utilisation de l'équation de **Benesi-Hildebrand** a permis d'établir pour les différents complexes formés leurs constantes de formation  $k^{AD}$ , leurs coefficients d'extinction molaire  $\varepsilon^{AD}$ , ainsi que les variations de leurs enthalpies libres  $\Delta G^0$ .

L'étude des valeurs comparées des différentes constantes d'équilibre,  $k^{AD}$  pour les complexes reflète la plus grande stabilité pour celui formé avec D<sub>7</sub>, suivi de celui avec le glutamine. Le complexe [D<sub>14</sub> /Cu(II)] s'avère enfin être le moins stable. L'ordre de stabilité établi pour les complexes [acide aminé/Cu(II)], à travers les valeurs de  $k^{AD}$ , permet d'établir le même ordre quant aux valeurs des enthalpies libres  $\Delta G^0$  et donc des spontanités de formation des mêmes complexes.

Les énergies de transfert de charge  $E_{CT}$  des réactions de complexation ainsi que les potentiels d'ionisation des acides aminés ont enfin été établis à la lumière des résultats spectroscopiques obtenus. Une relation inverse a été dégagée entre les valeurs des potentiels d'ionisation de chaque acide aminé et la constante d'équilibre de son complexe d'iode.

Au cours de cette étude nous avons aussi déterminer les meilleures conditions de la réaction de complexation, à savoir le pH, le temps de contact, la température et la vitesse d'agitation, et ceci pour atteindre les meilleures séparations de ce métal.

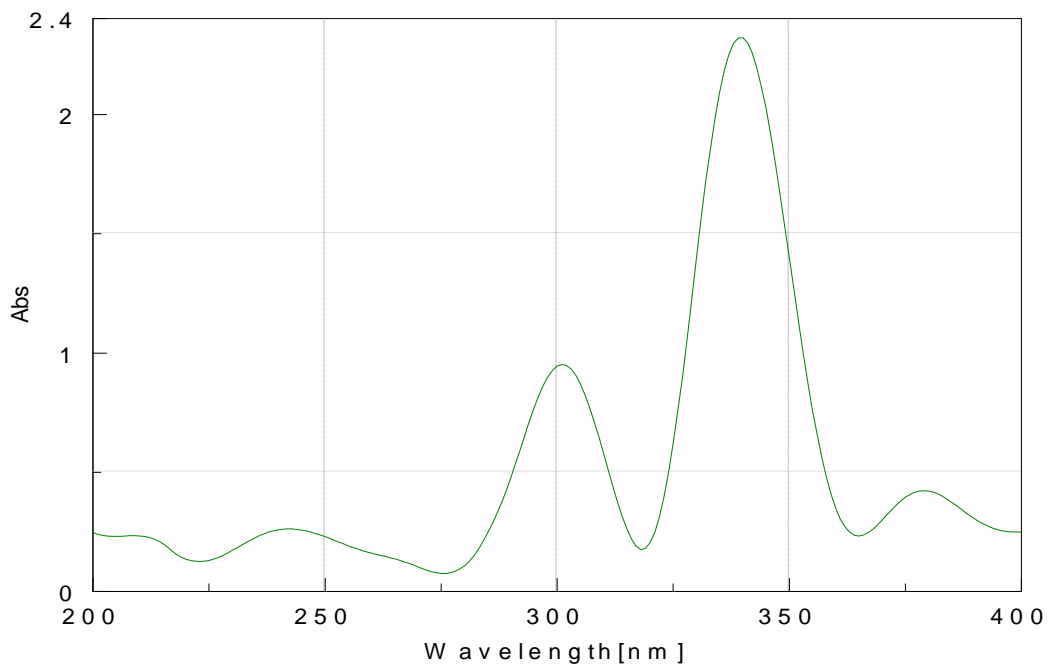
L'étude thermodynamique nous a permis de calculer la variation de l'enthalpie  $\Delta H$  et celle de l'entropie  $\Delta S$  de la formation et du réarrangement des paires d'ions pour élucider les différentes interactions ion-solvant pour nos systèmes ; La valeur négative de l'énergie de Gibbs standard  $\Delta G^0$  pour les complexes suggère la nature spontanée de tels processus et confirme une plus grande stabilité du complexe.

Cette étude ouvre de nouvelles perspectives quant à l'utilisation de ces différents complexes comme catalyseurs dans d'autres réactions de chimie organique. De nouvelles études sont entreprises dans ce sens qui visent à corréler les résultats catalytiques obtenus avec la structure du complexe organométallique. L'ensemble des résultats obtenus nous permet d'envisager de nouvelles possibilités dans lesquelles les acides aminés pourraient, à travers leurs complexes métalliques, constituer de bons agents extractants.

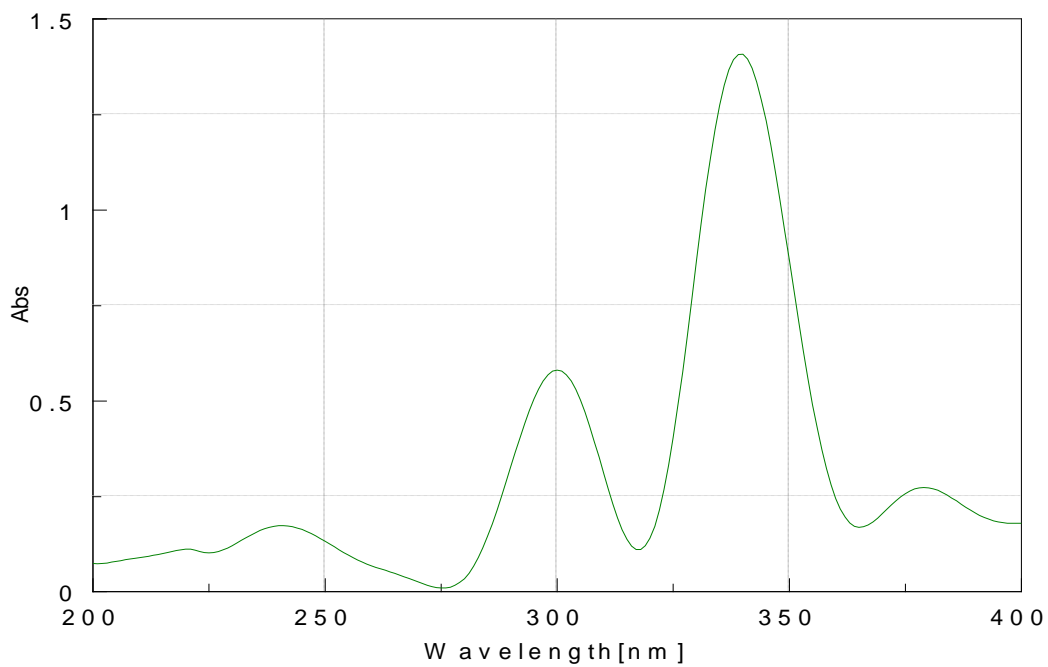
# **Annexes**

# **Annexes A**

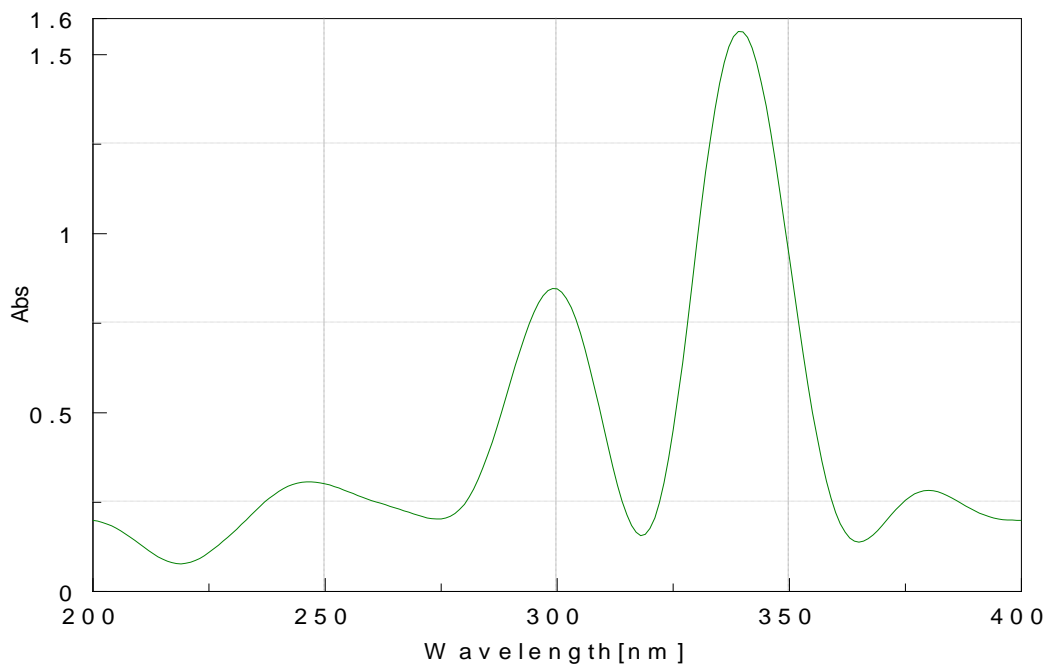




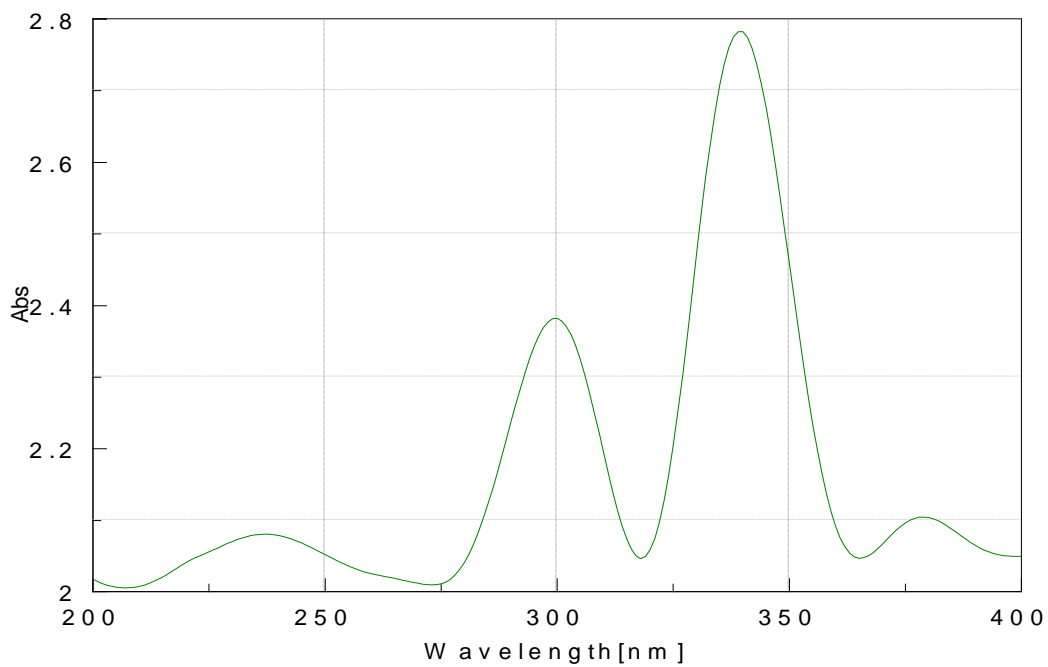
**Figure A1.** Spectre d'absorption UV-ISIBLE  
[Glycine (D<sub>1</sub>)] dans la solution aqueuse.



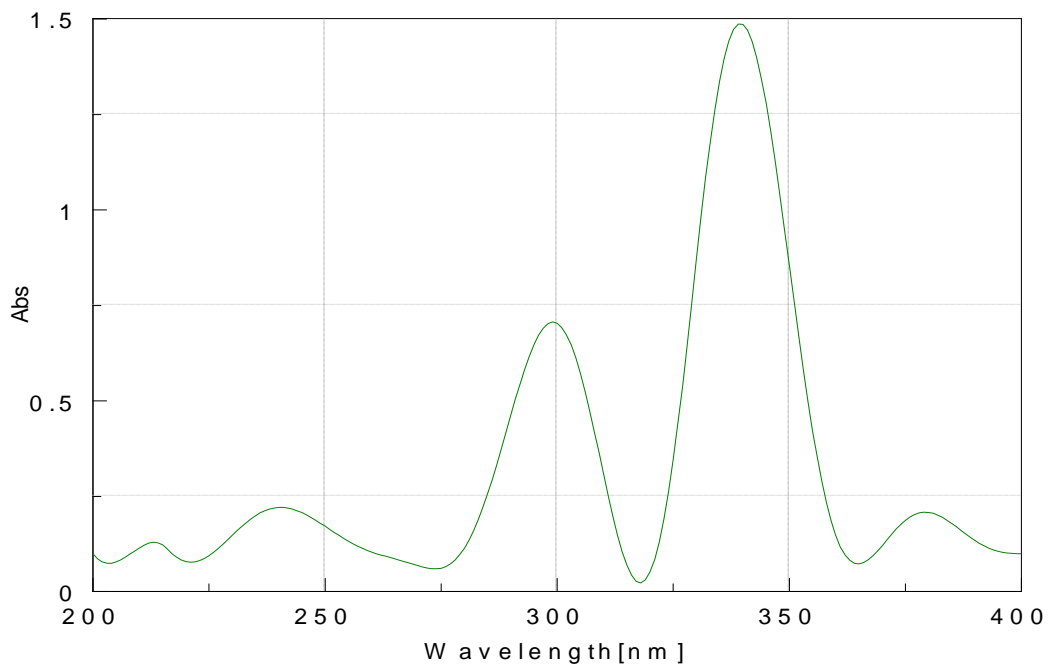
**Figure A2.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[DL - Alanine (D<sub>2</sub>)] dans la solution aqueuse.



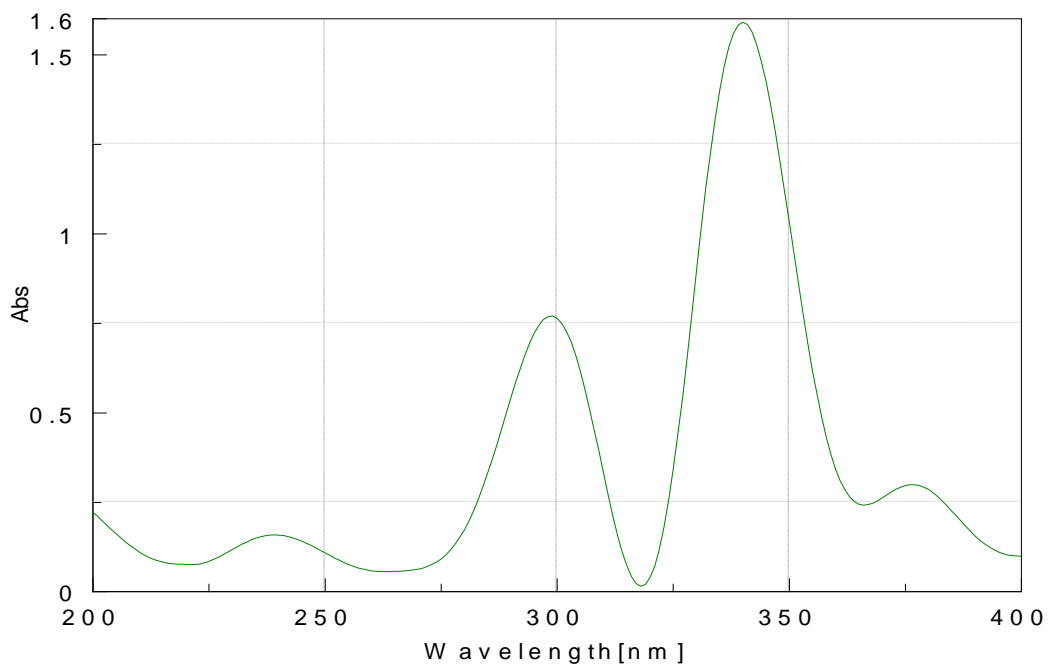
**Figure A3.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[Leucine (D<sub>3</sub>)] dans la solution aqueuse.



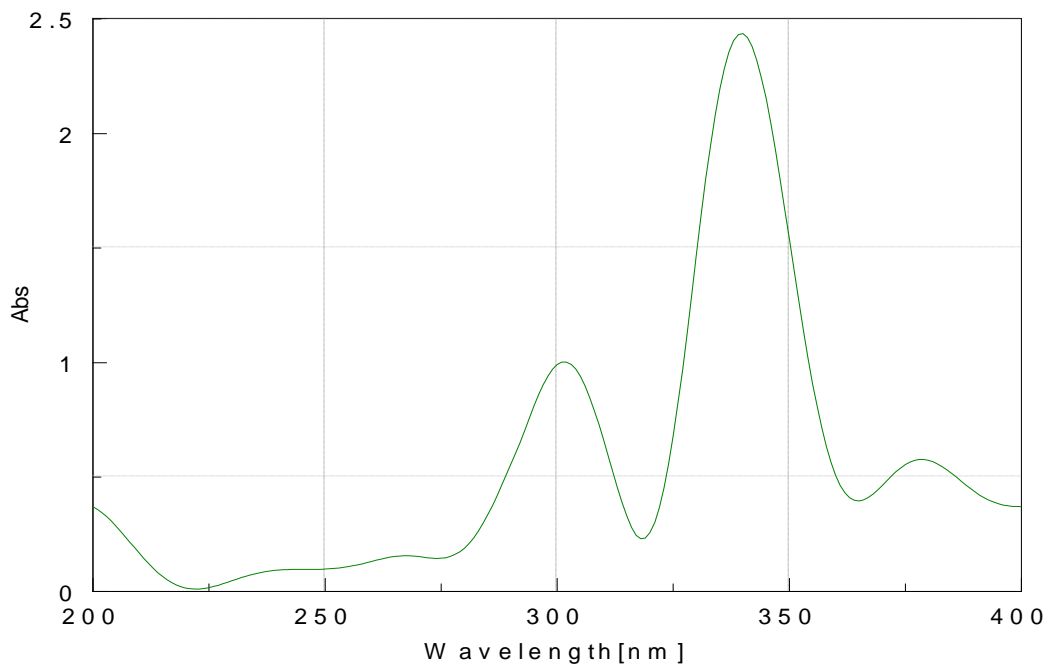
**Figure A4.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[Isoleucine (D<sub>4</sub>)] dans la solution aqueuse.



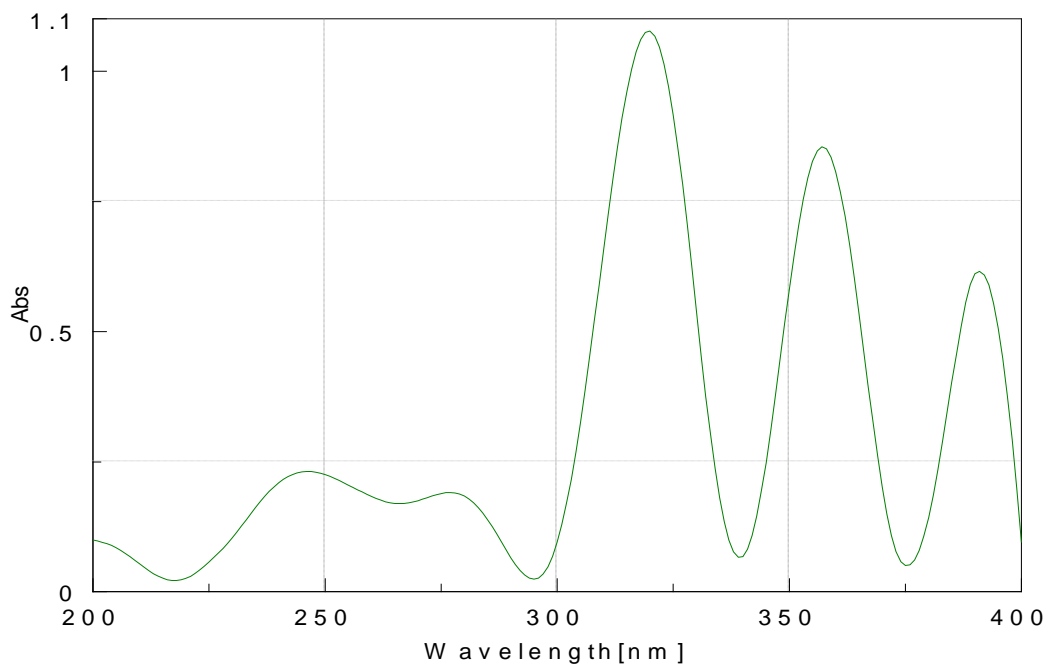
**Figure A5.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[Valine (D<sub>5</sub>)] dans la solution aqueuse.



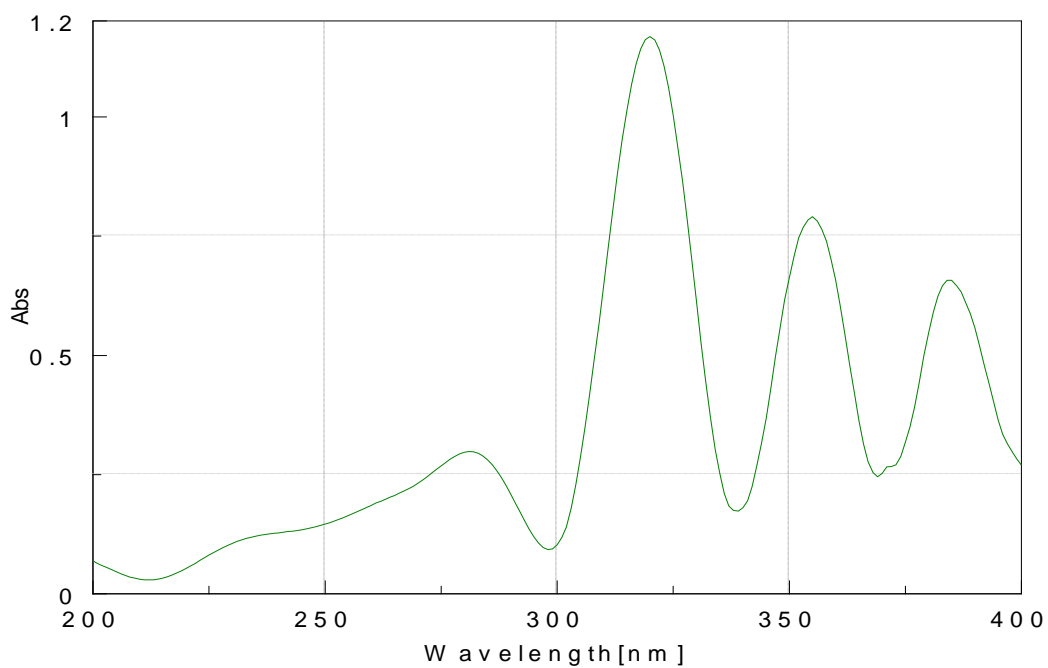
**Figure A6.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[ $\beta$  - Alanine (D<sub>2</sub>)] dans la solution aqueuse.



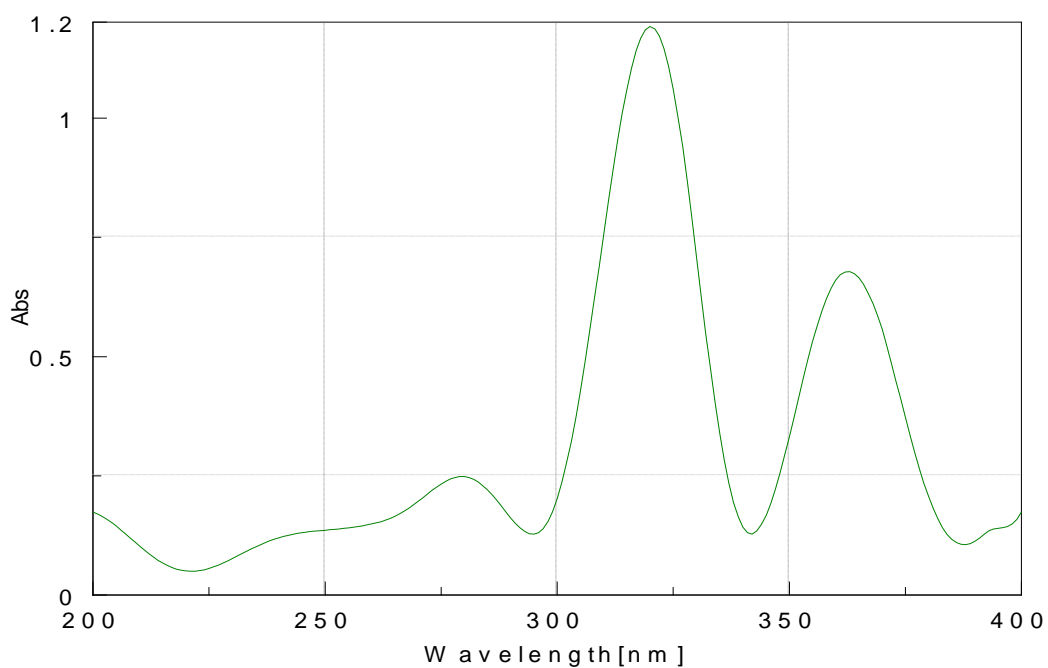
**Figure A7.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[Sarcosine (D<sub>7</sub>)] dans la solution aqueuse.



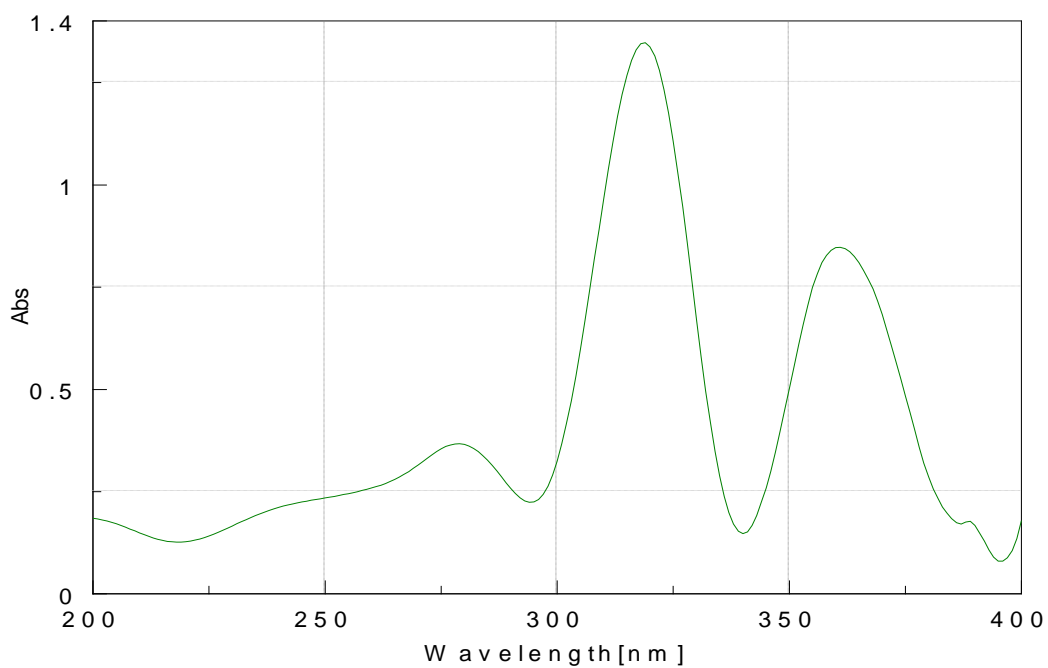
**Figure A8.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[Thréonine (D<sub>8</sub>)] dans la solution aqueuse.



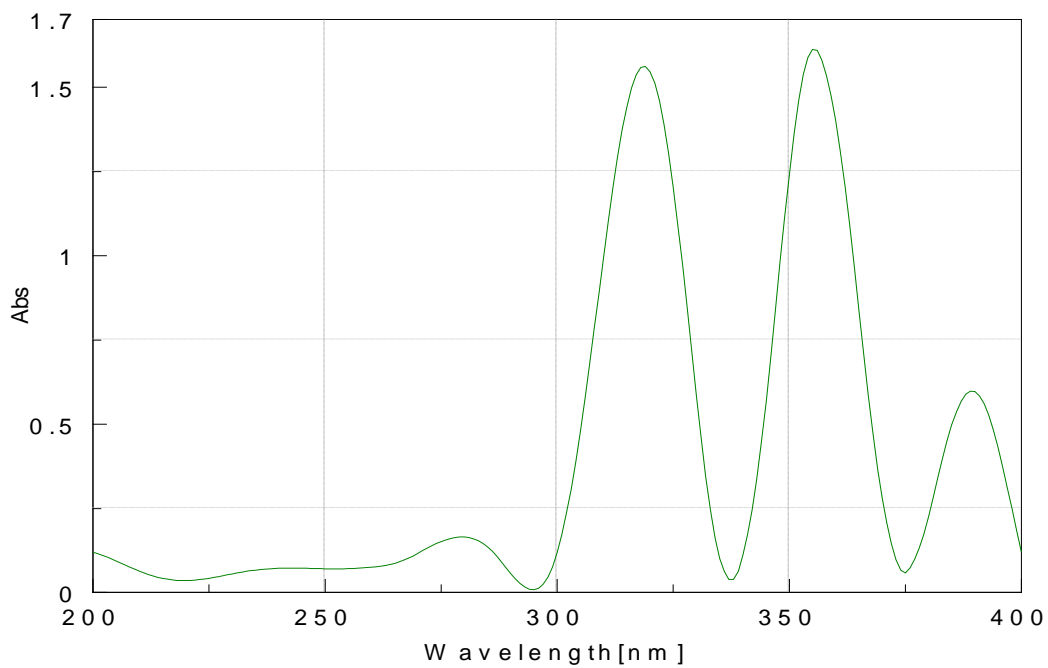
**Figure A9.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[Sérine (D<sub>9</sub>)] dans la solution aqueuse.



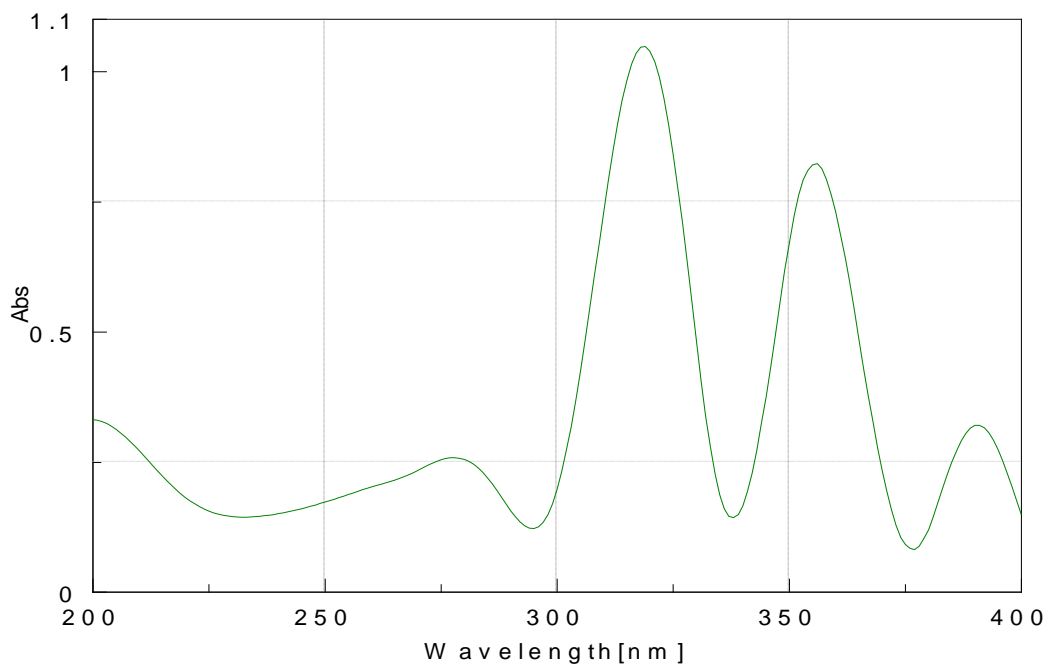
**Figure A10.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[Glutamine (D<sub>10</sub>)] dans la solution aqueuse.



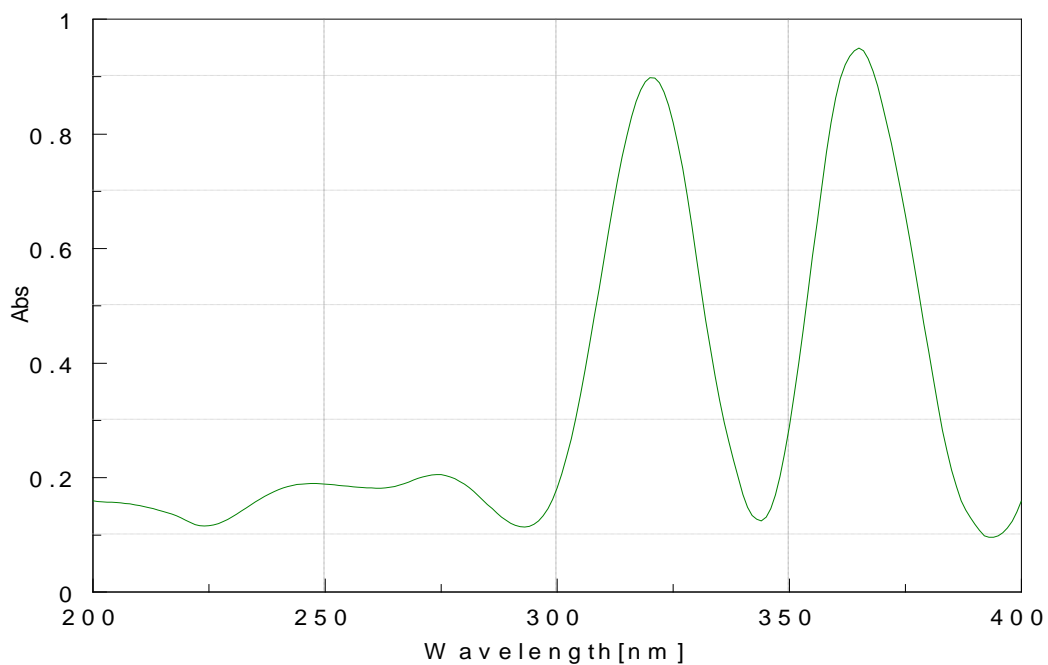
**Figure A11.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[Asparagine (D11)] dans la solution aqueuse.



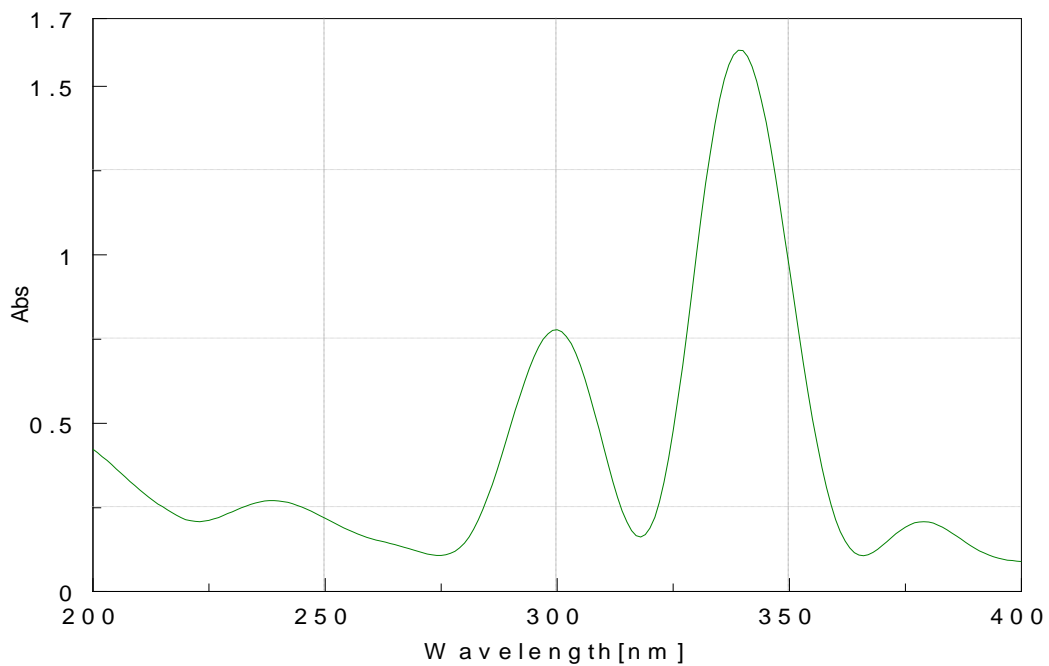
**Figure A12.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[Glutamate (D12)] dans la solution aqueuse.



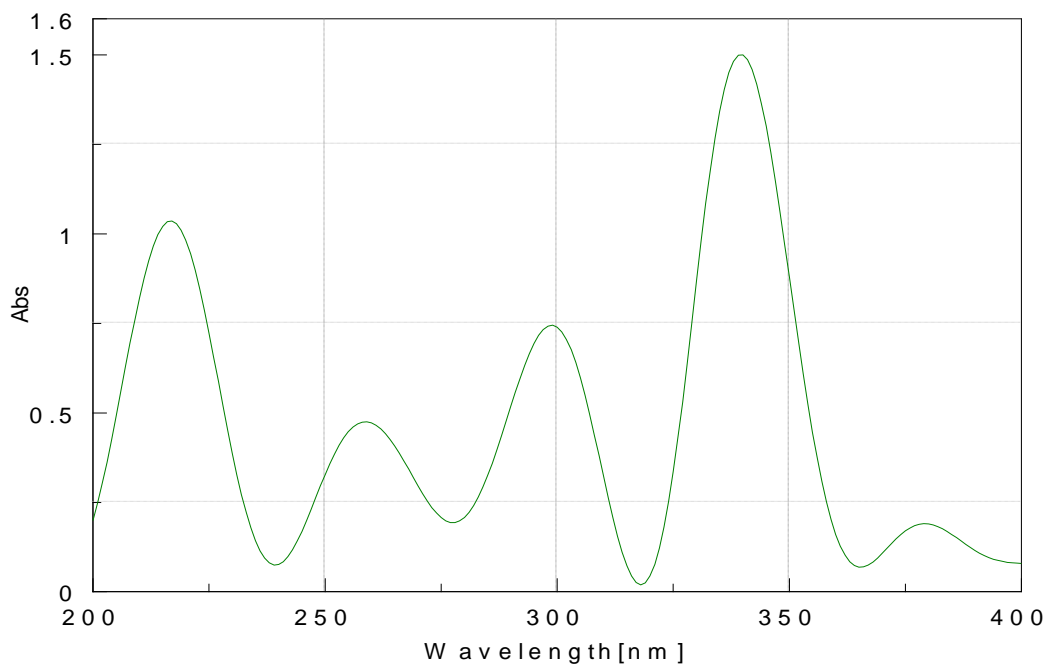
**Figure A13.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[Asparatate (D<sub>13</sub>)] dans la solution aqueuse.



**Figure A14.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[Arginine (D<sub>14</sub>)] dans la solution aqueuse.

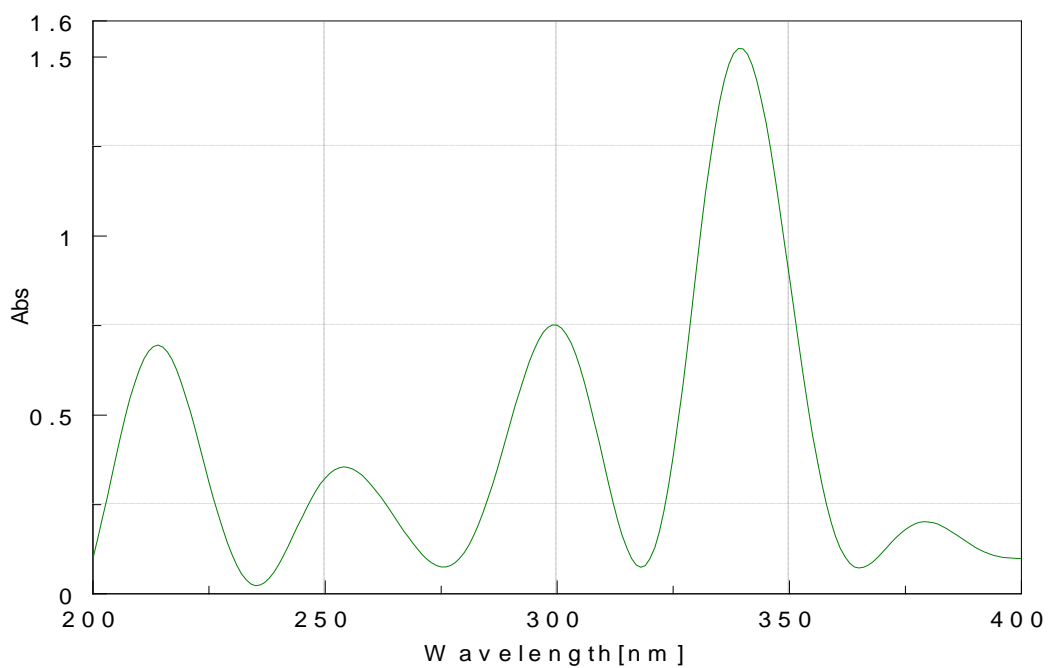


**Figure A15.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[Lysine (D<sub>15</sub>)] dans la solution aqueuse.

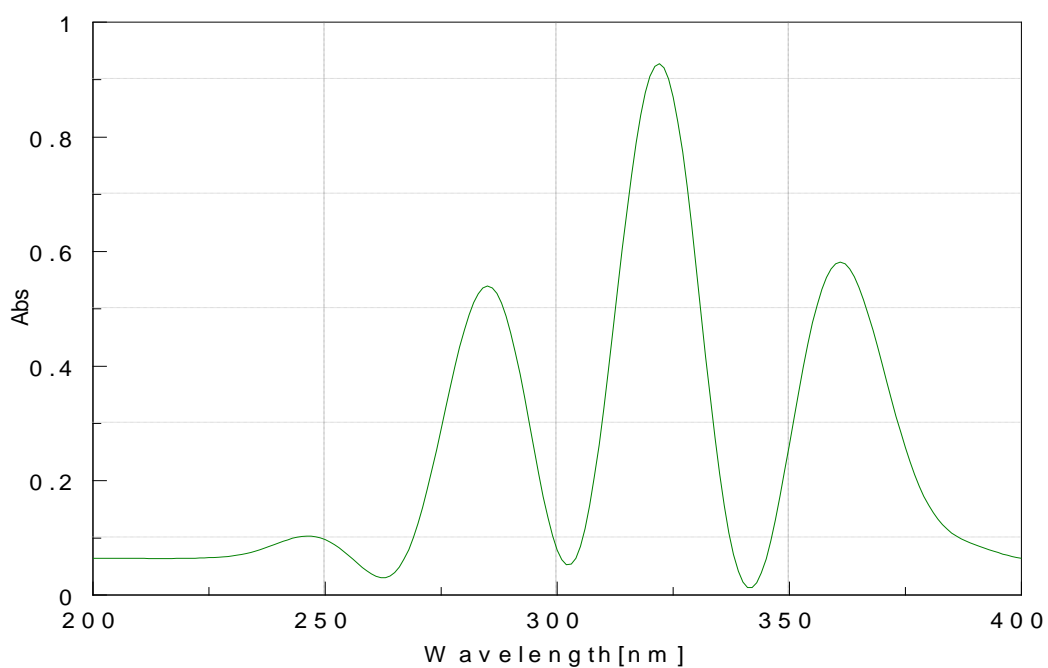


**Figure A16.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[DL - Méthionine (D<sub>16</sub>)] dans la solution aqueuse.

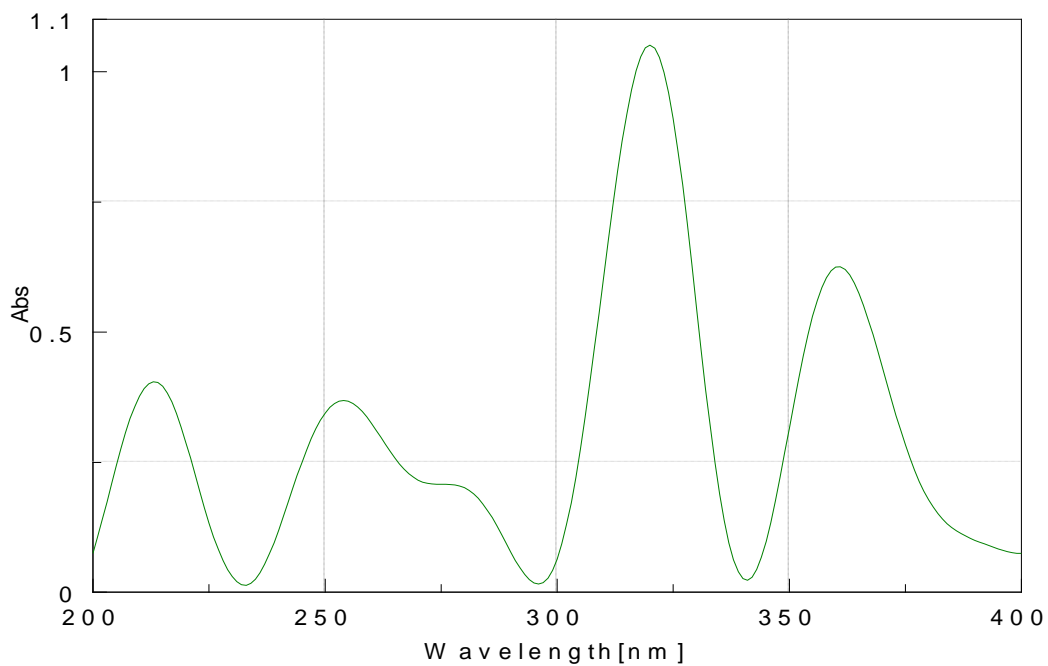




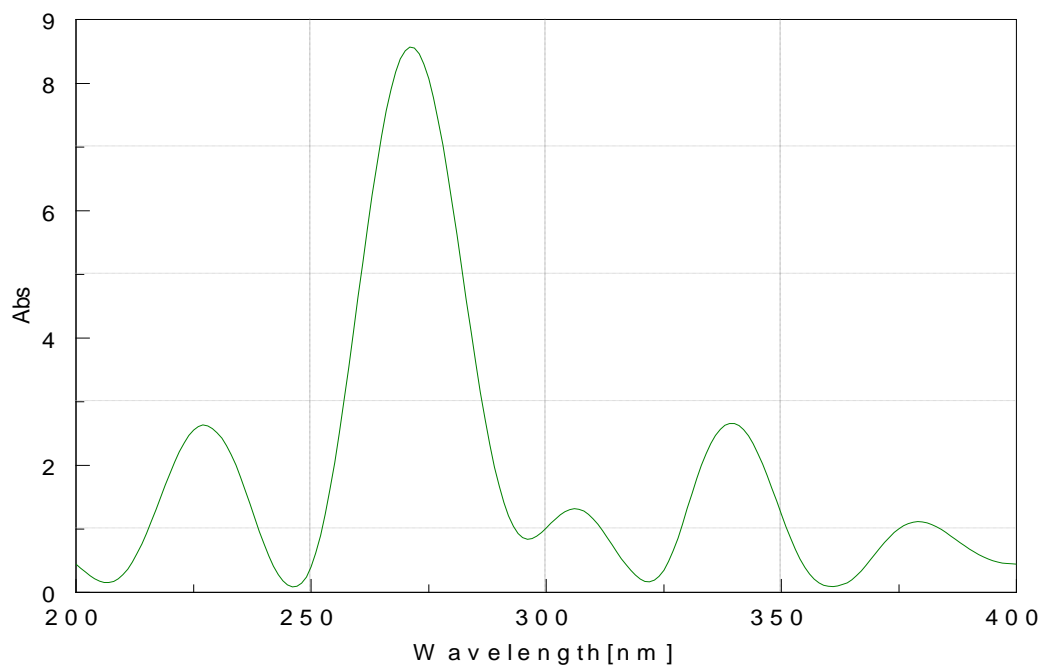
**Figure A17.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[Cystéine (D<sub>17</sub>)] dans la solution aqueuse.



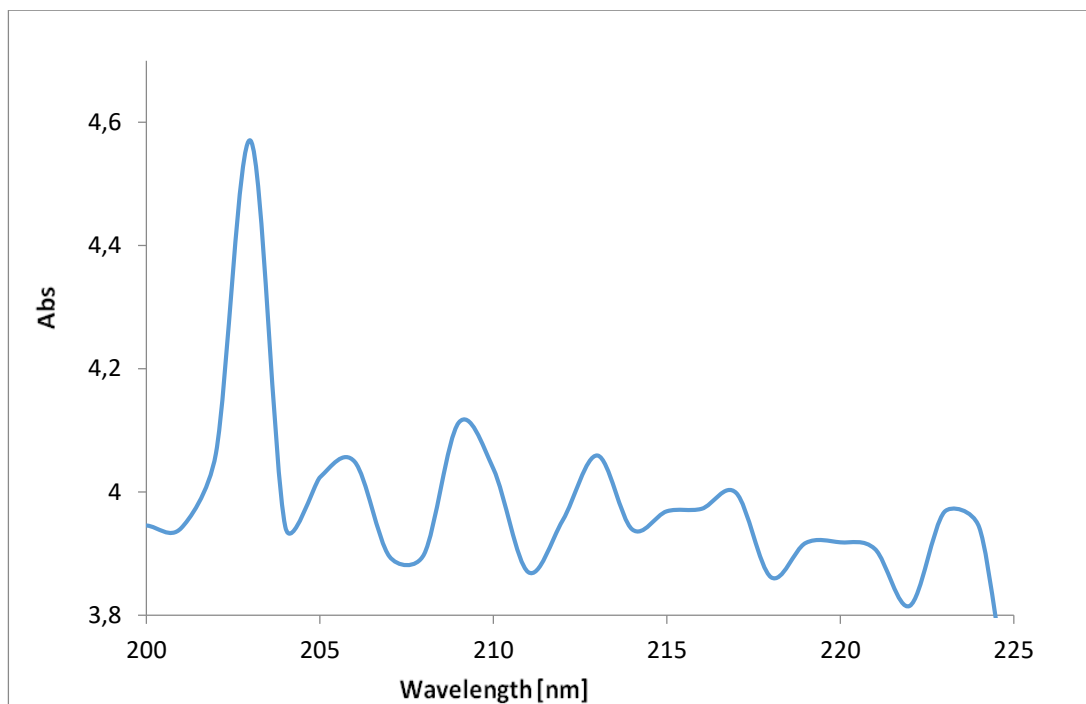
**Figure A18.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[Tryptophane (D<sub>18</sub>)] dans la solution aqueuse.



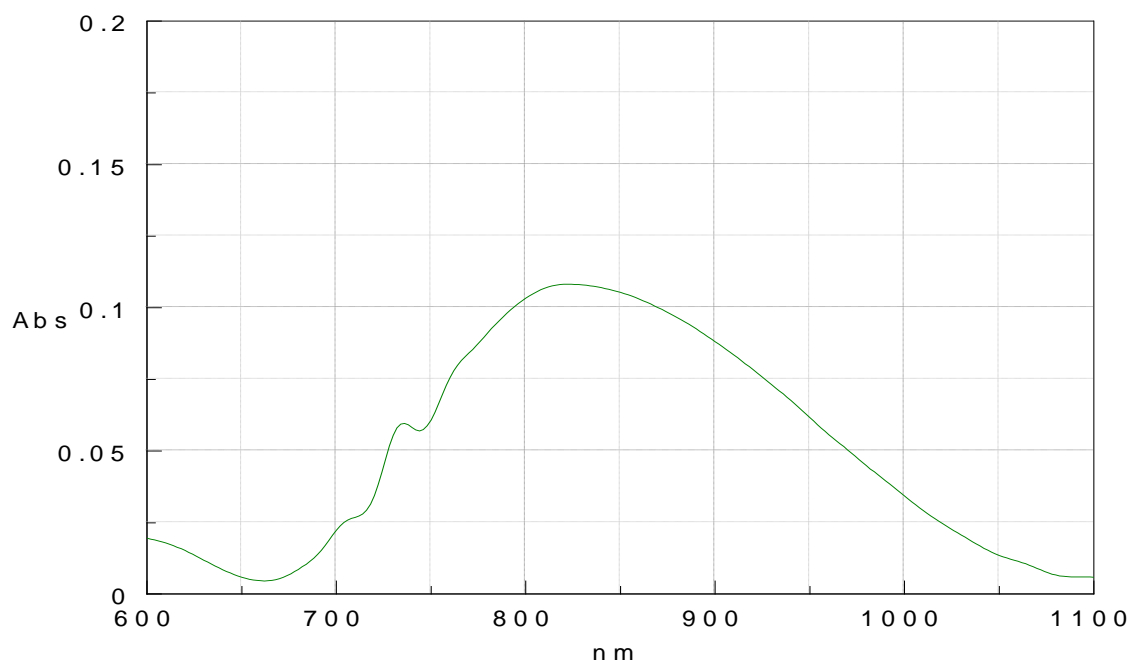
**Figure A19.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[Phénylalanine (D<sub>19</sub>)] dans la solution aqueuse.



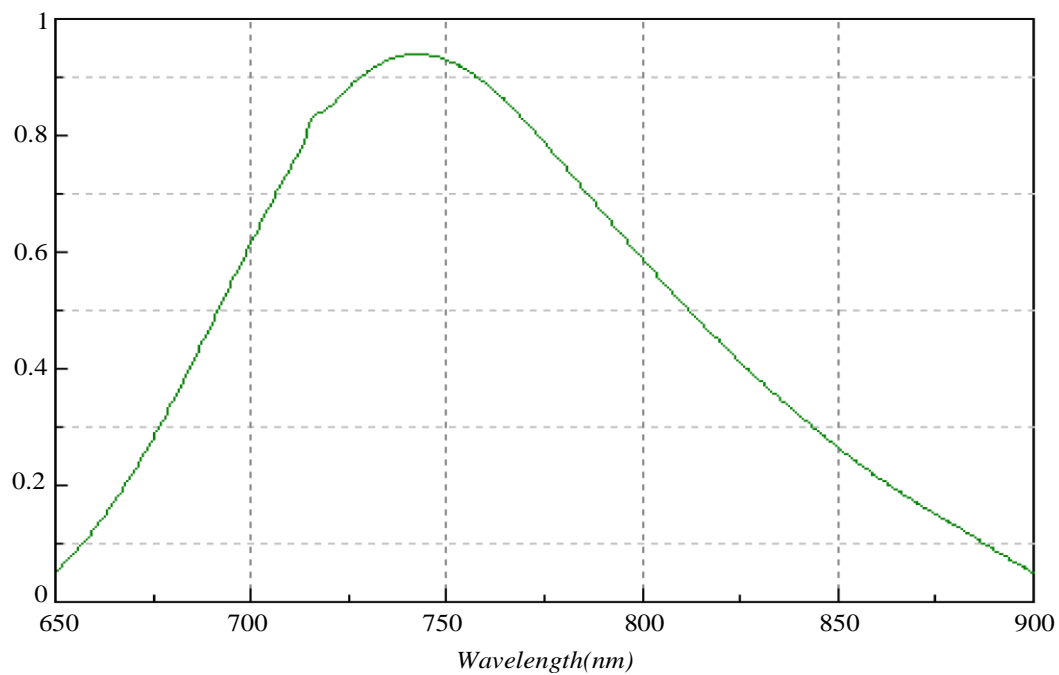
**Figure A20.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[Proline (D<sub>20</sub>)] dans la solution aqueuse.



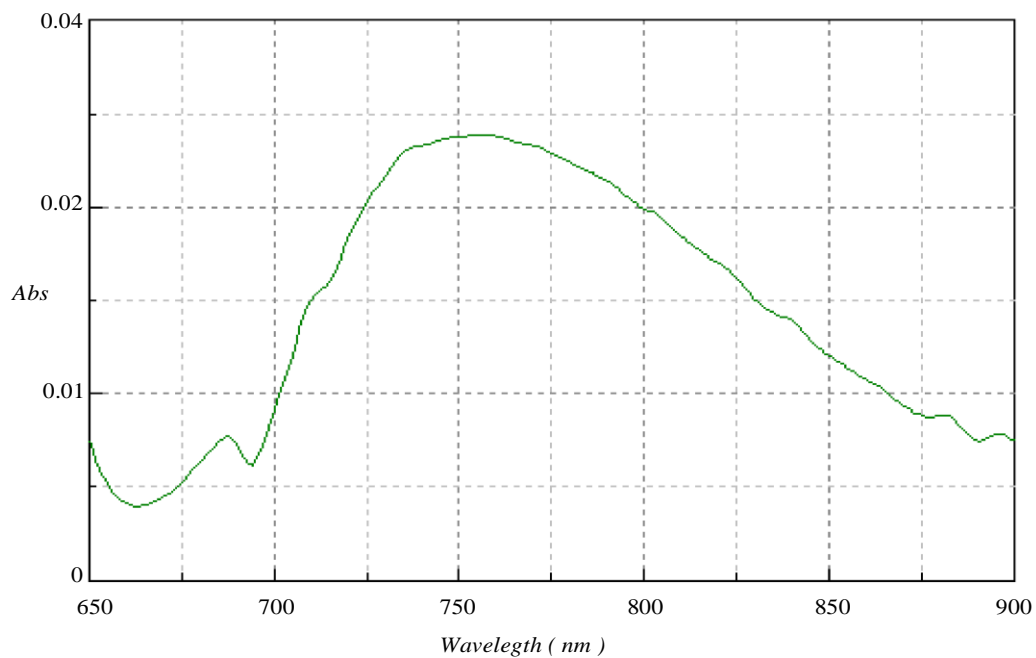
**Figure. A.21** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
EDTA (D<sub>1</sub>)



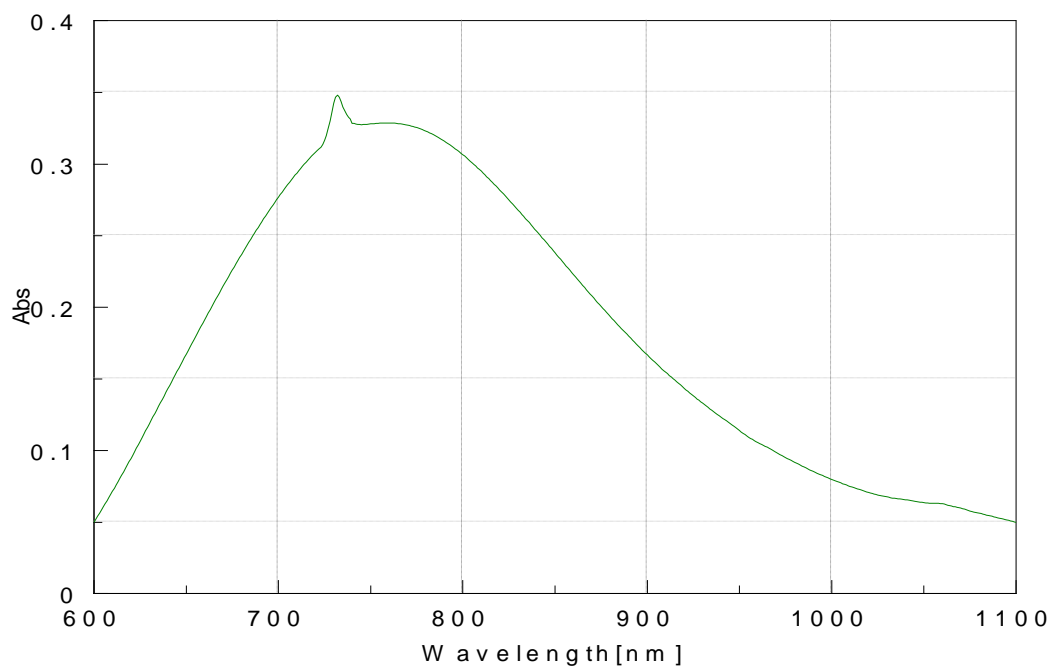
**Figure A22.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE  
[Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] dans la solution aqueuse.



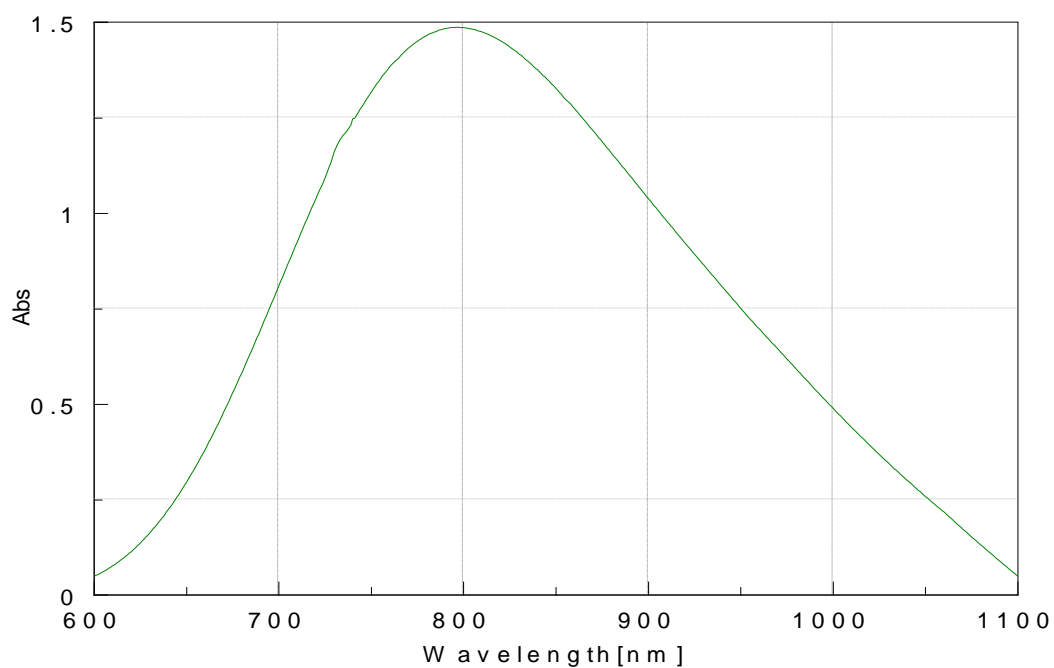
**Figure A23.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe  $[D_1/Cu(NO_3)_2]$  dans la solution aqueuse.



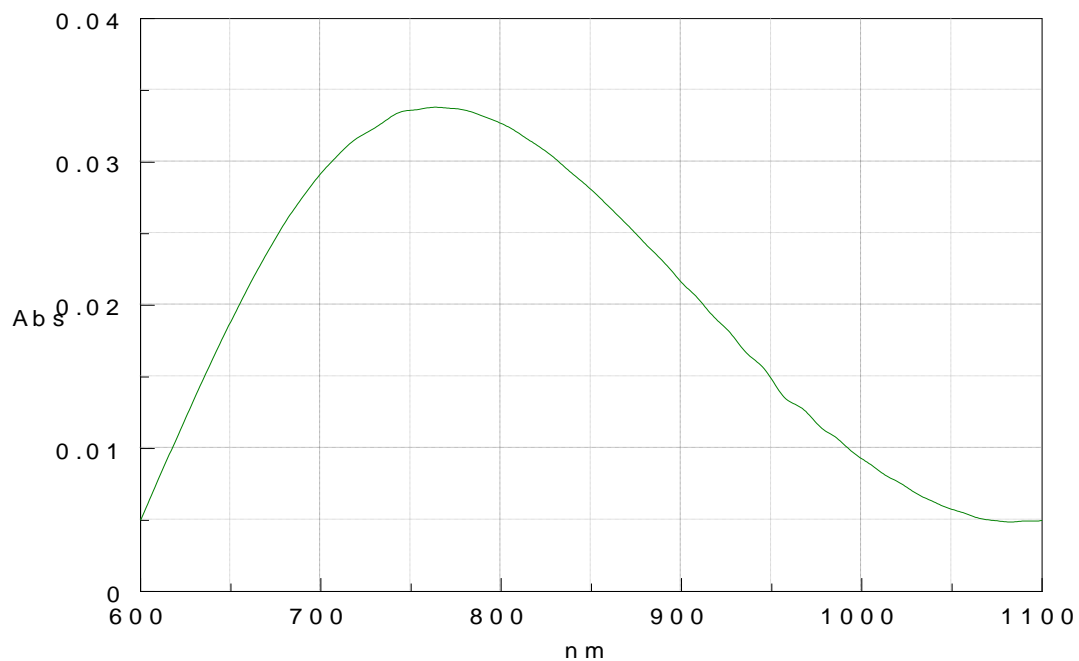
**Figure A24.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe  $[D_2/Cu(NO_3)_2]$  dans la solution aqueuse.



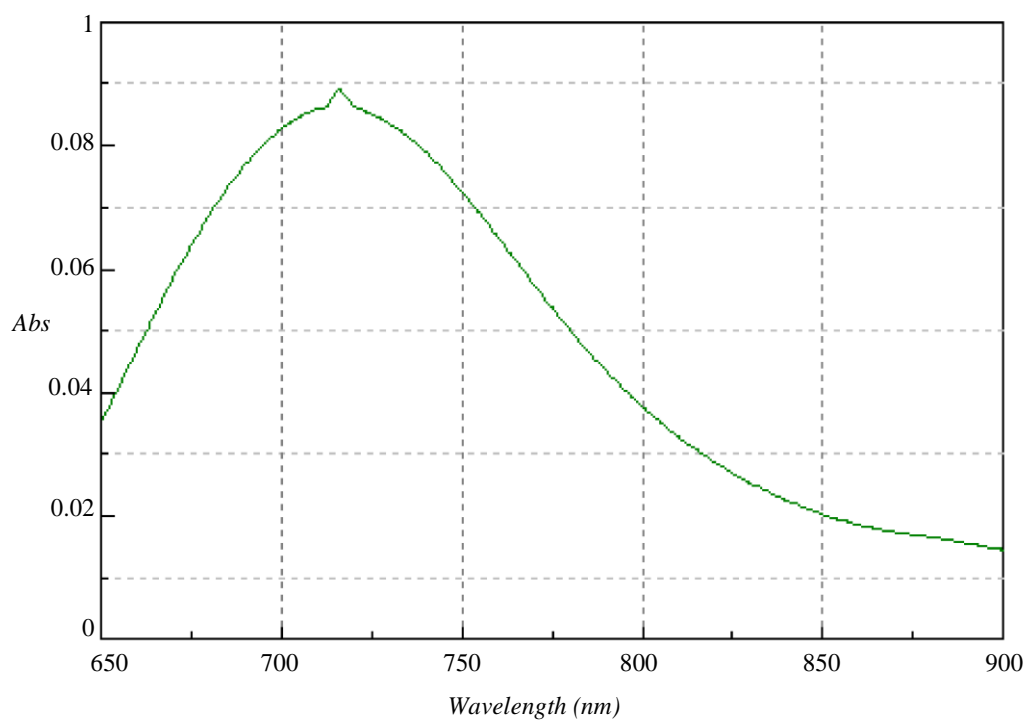
**Figure A25.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe  $[D_3/Cu(NO_3)_2]$  dans la solution aqueuse.



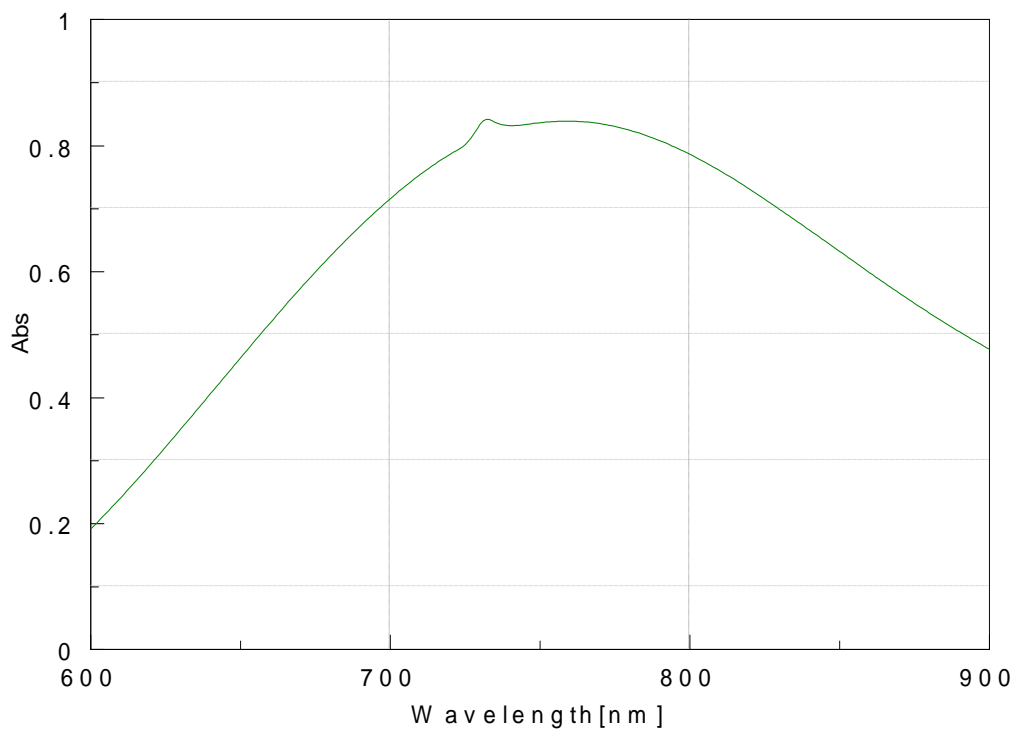
**Figure A26.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe  $[D_4/Cu(NO_3)_2]$  dans la solution aqueuse.



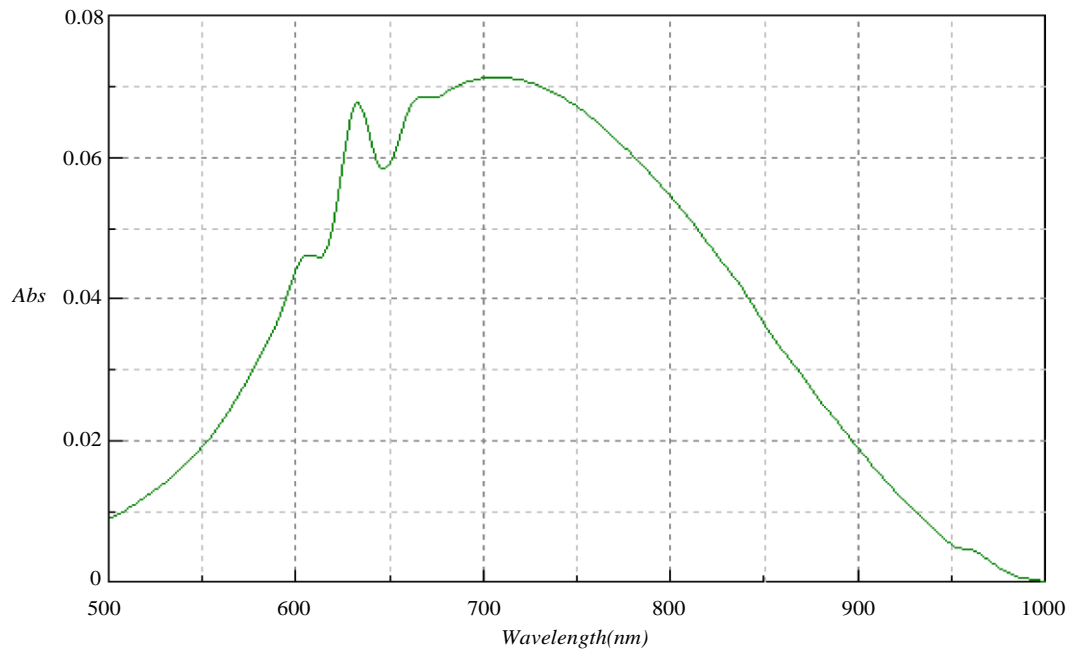
**Figure A27.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe  $[D_5/Cu(NO_3)_2]$  dans la solution aqueuse.



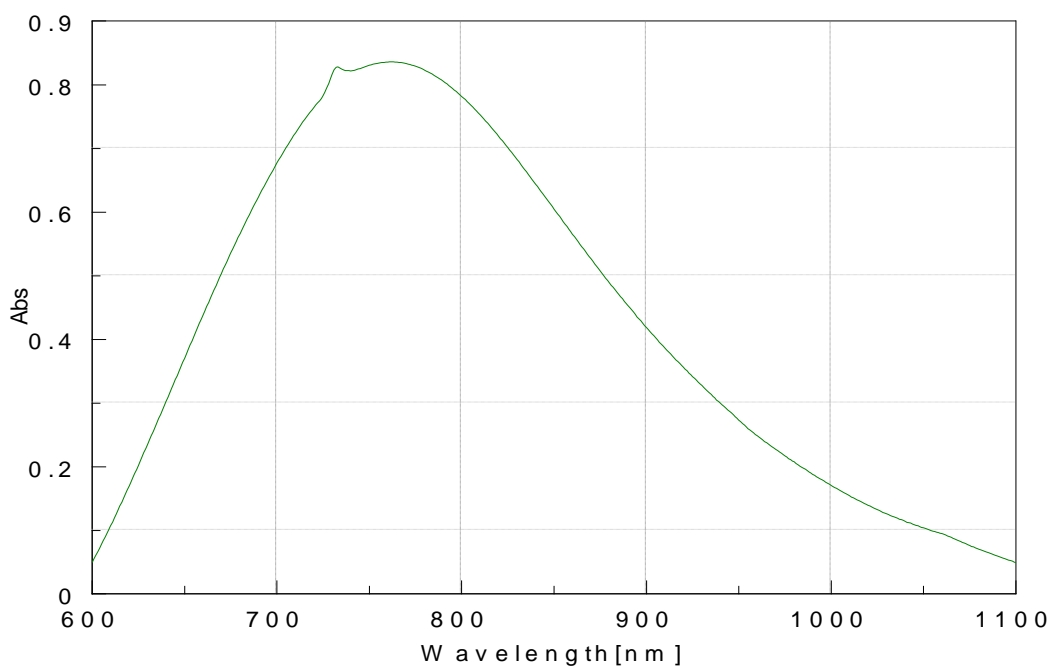
**Figure A28.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe  $[D_6/Cu(NO_3)_2]$  dans la solution aqueuse.



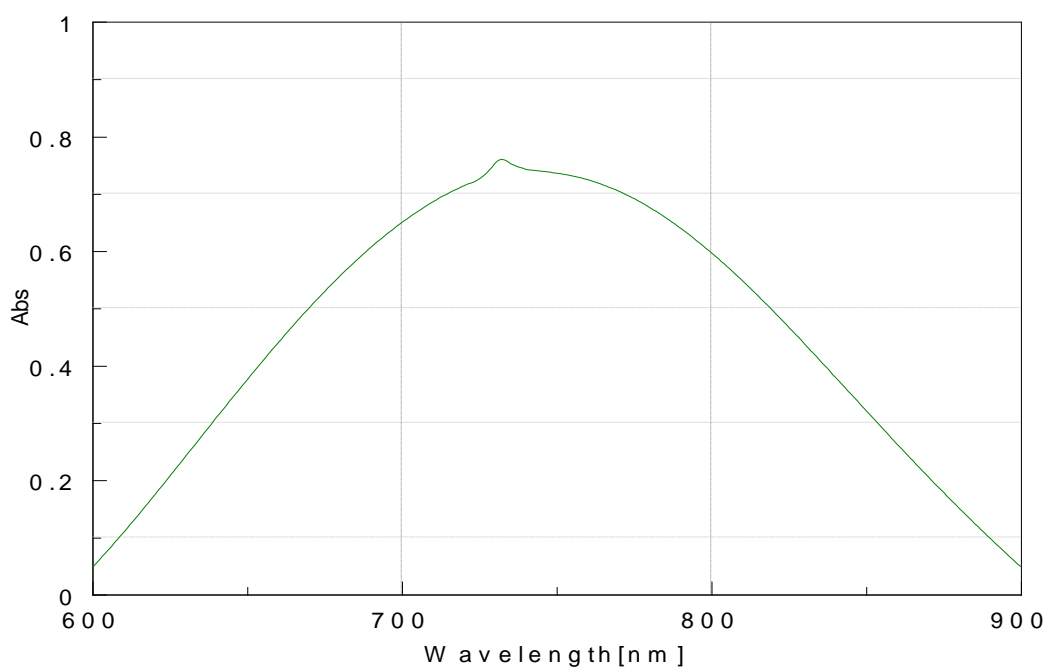
**Figure A29.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe [D<sub>7</sub>/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] dans la solution aqueuse.



**Figure A30.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe [D<sub>8</sub>/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] dans la solution aqueuse.

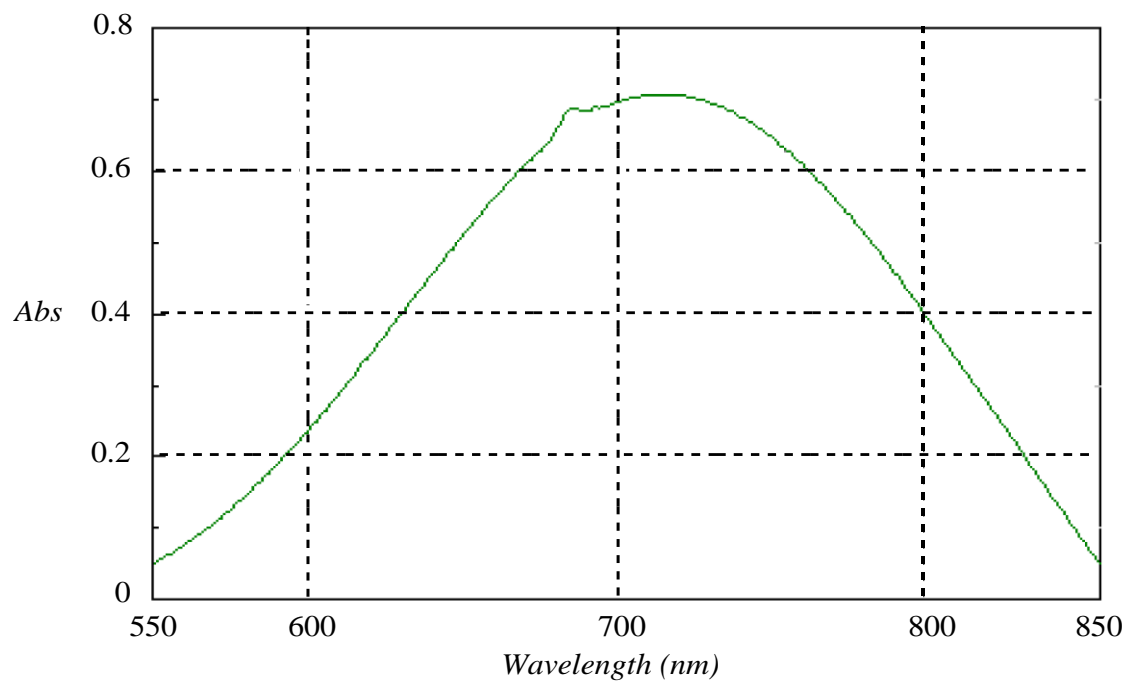


**Figure A31.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe [D<sub>9</sub>/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] dans la solution aqueuse.

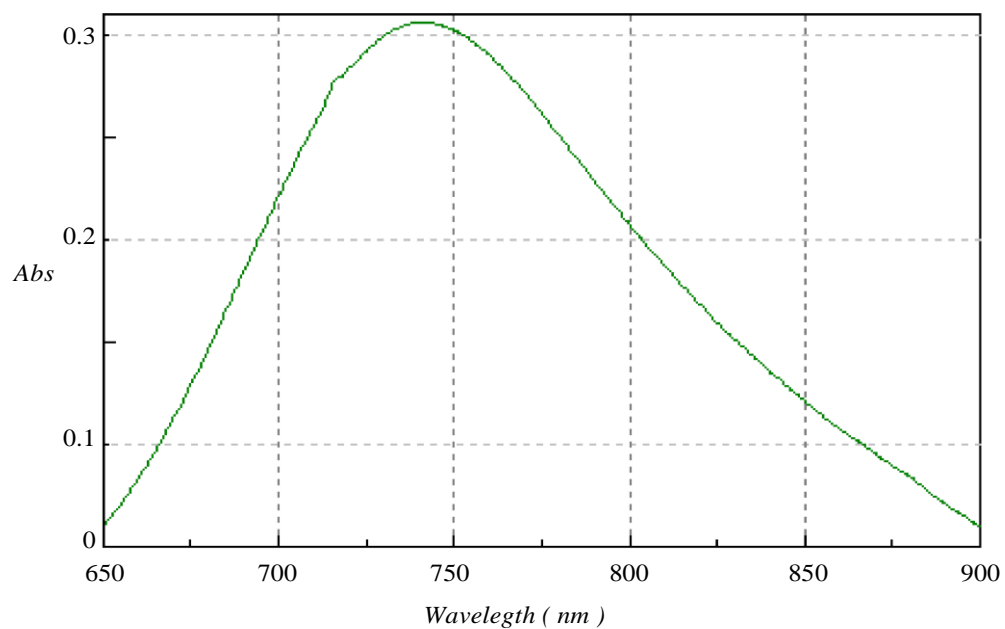


**Figure A32.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe [D<sub>10</sub>/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] dans la solution aqueuse.

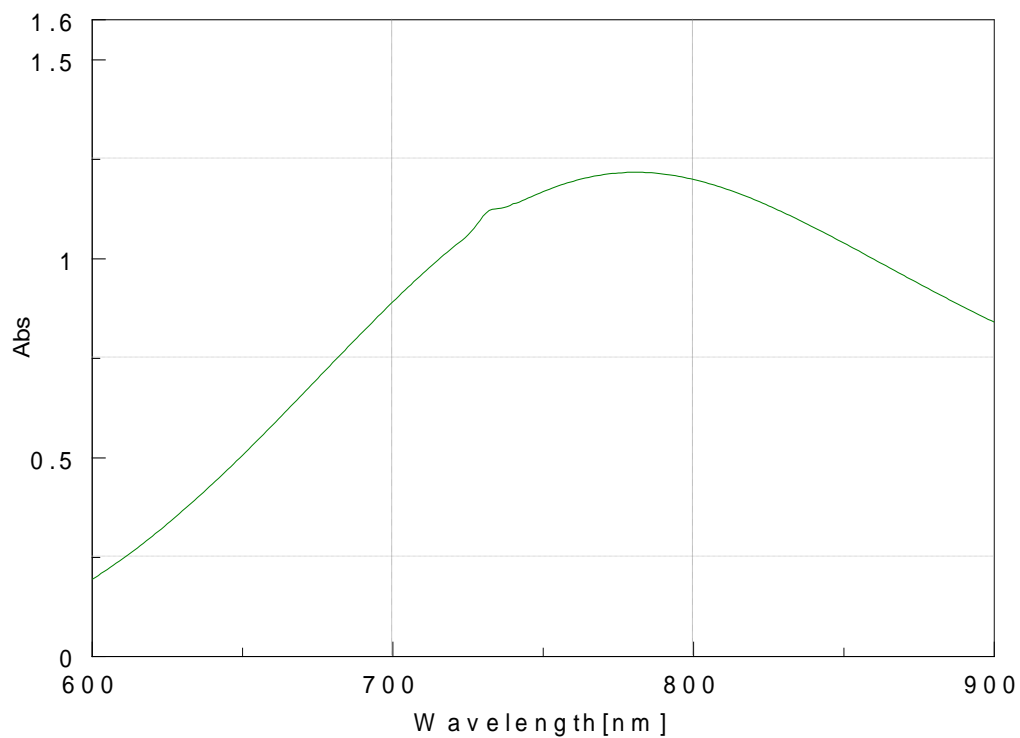




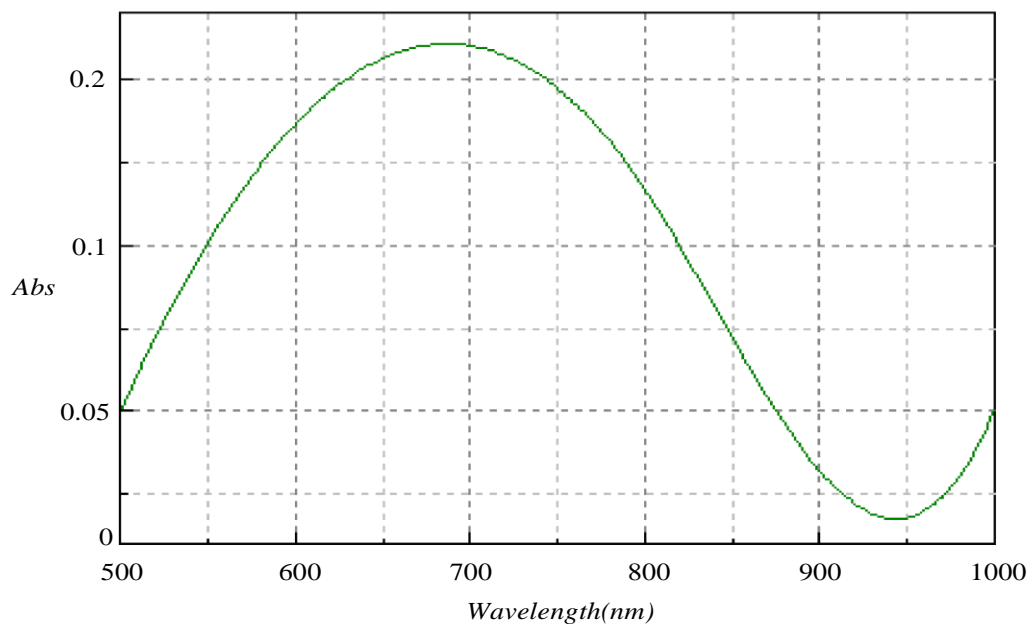
**Figure A33.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe  $[D_{11}/Cu(NO_3)_2]$  dans la solution aqueuse.



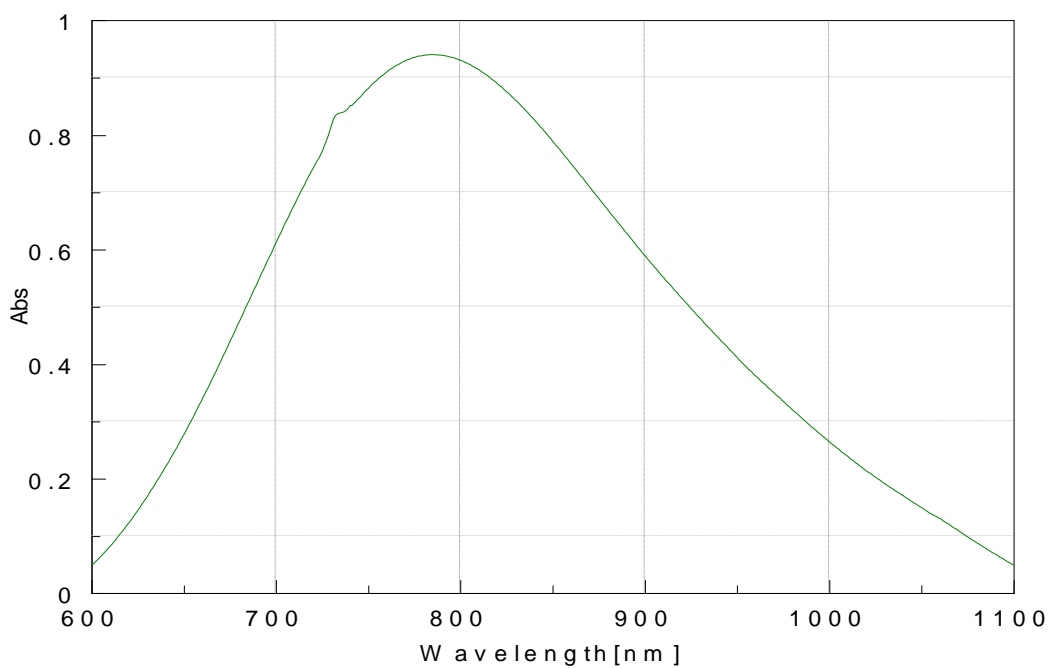
**Figure A34.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe  $[D_{12}/Cu(NO_3)_2]$  dans la solution aqueuse.



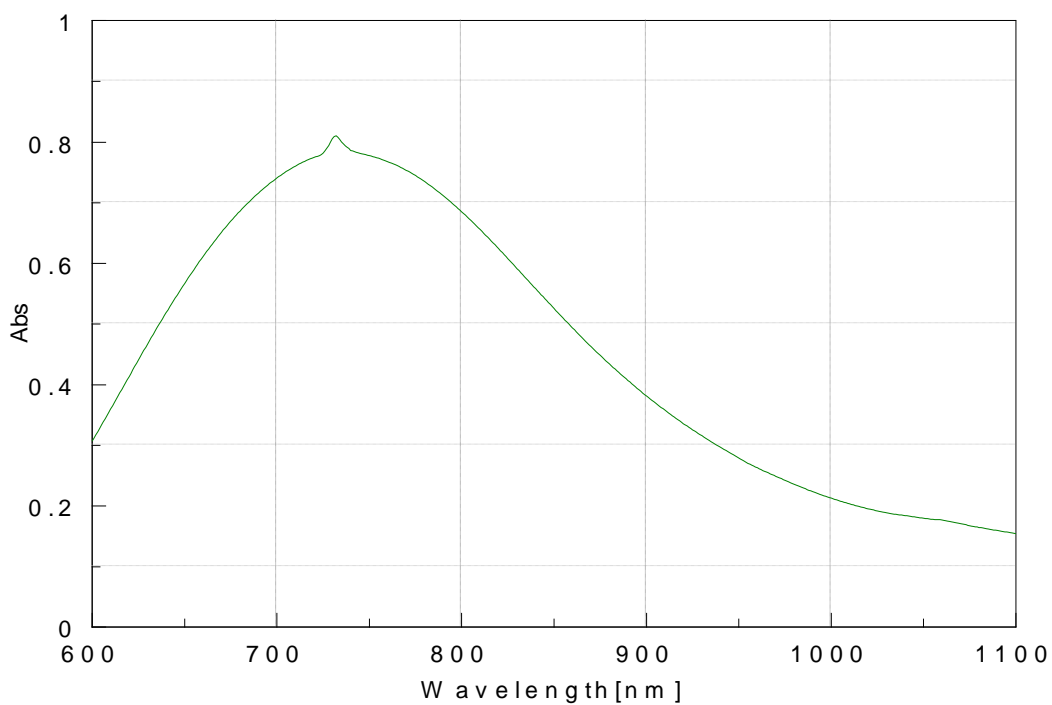
**Figure A35.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe  $[D_{13}/Cu(NO_3)_2]$  dans la solution aqueuse.



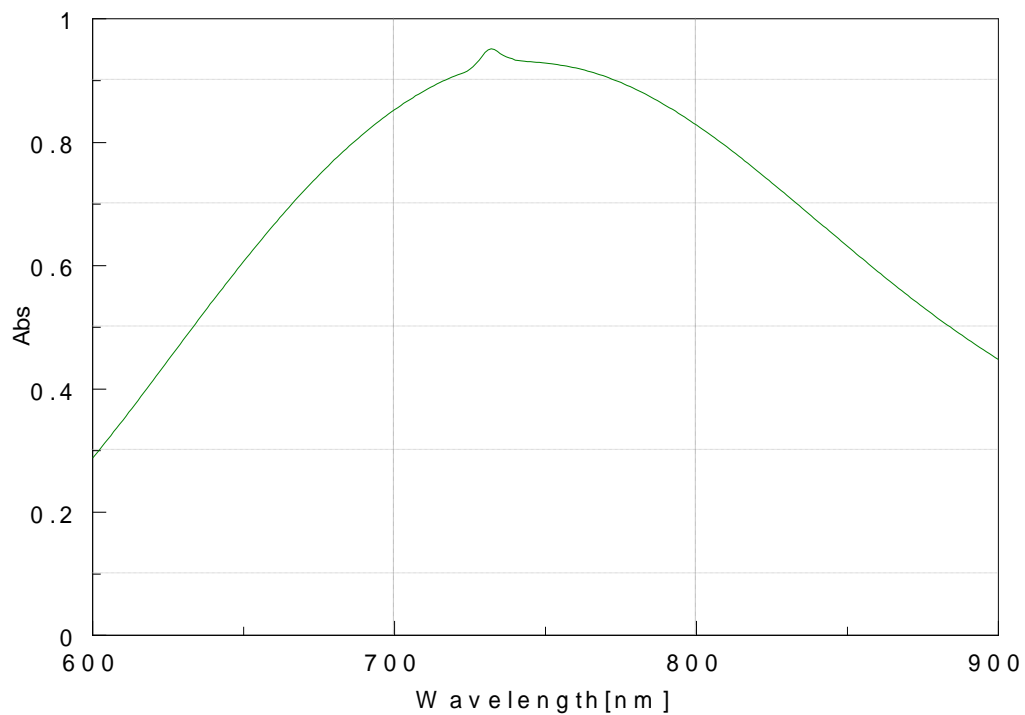
**Figure A36.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe  $[D_{14}/Cu(NO_3)_2]$  dans la solution aqueuse.



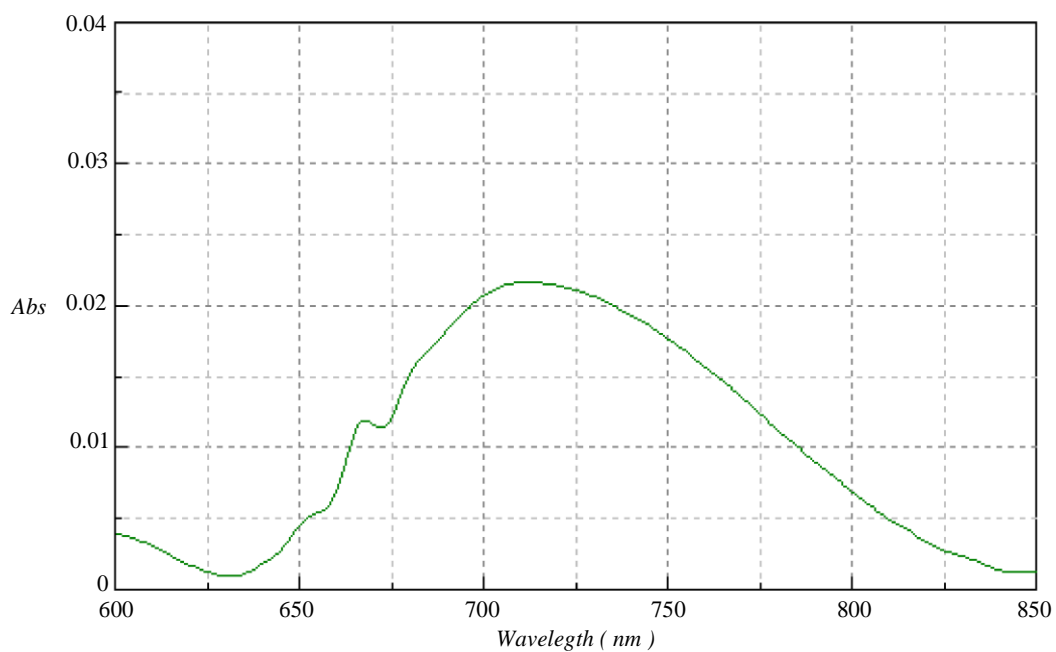
**Figure A37.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe  $[D_{15}/Cu(NO_3)_2]$  dans la solution aqueuse.



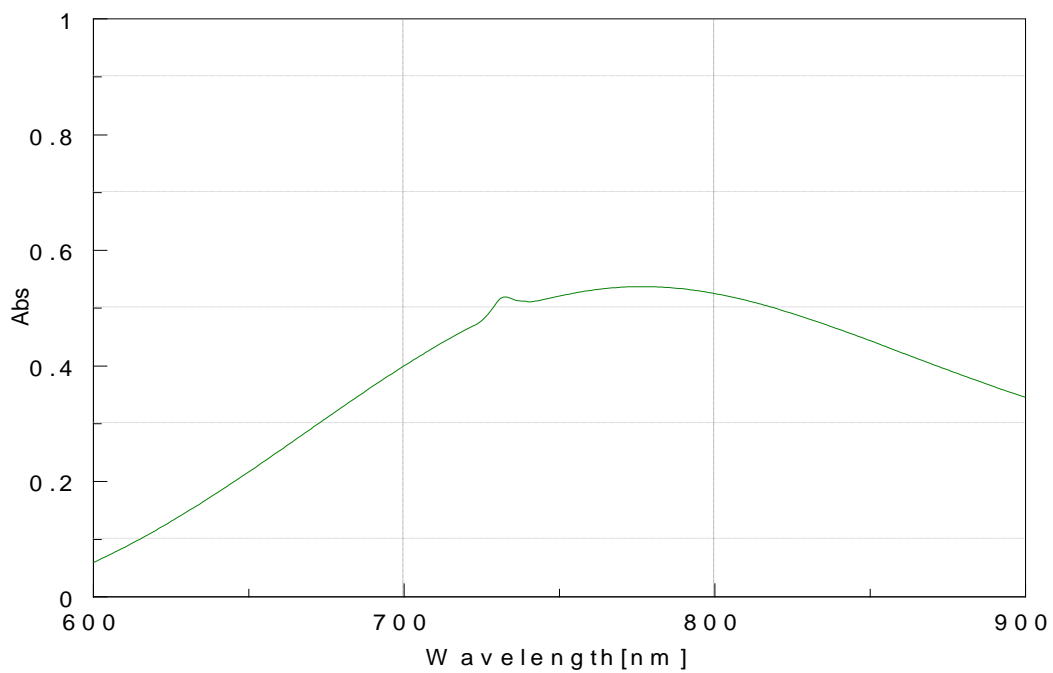
**Figure A38.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe  $[D_{16}/Cu(NO_3)_2]$  dans la solution aqueuse.



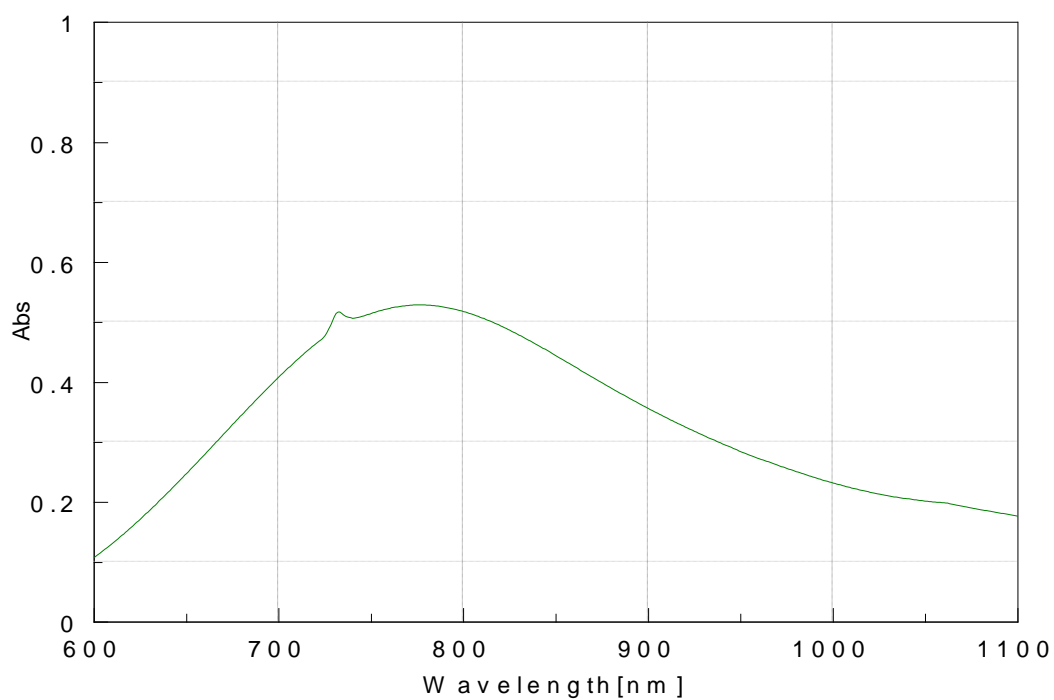
**Figure A39.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe [D17/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] dans la solution aqueuse.



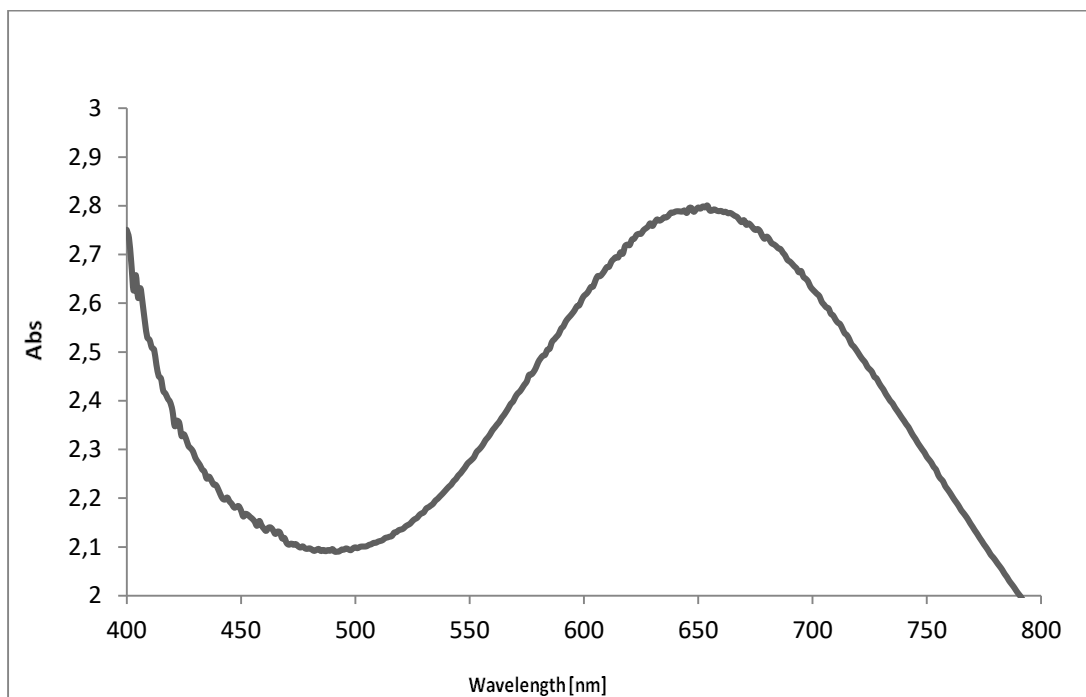
**Figure A40.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe [D18/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] dans la solution aqueuse.



**Figure A41.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe [D<sub>19</sub>/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] dans la solution aqueuse.



**Figure A42.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe [D<sub>20</sub>/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] dans la solution aqueuse.



**Figure A43.** Spectre d'absorption UV-VISIBLE du complexe [Cu (II)- EDTA] dans la solution aqueuse.

Tableau A.1 : Constituants utilisés et leurs caractéristiques

Symboles	Nom du composé	Structure	Masse molaire g/mol	Laboratoire fabricant
A1	Nitrate de Cuivre	$Cu(NO_3)_2$	63.55	PRO LABO (Paris)
A2	Iode	$I-I$	126.90	PRO LABO (Paris)
S	Eau	$H_2O$	18	-----
D1	Glycine	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{H}  \end{array}  $	75.05	LABOSI (Paris)
D2	DL - Alanine	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	89.1	LABOSI (Paris)
D3	Leucine	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}-\text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	131.17	LABOSI (Paris)
D4	Isoleucine	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}-\text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	131.17	LABOSI (Paris)
D5	Valine	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}-\text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	117.15	LABOSI (Paris)
D6	$\beta$ - Alanine	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH}  \end{array}  $	89,1	LABOSI (Paris)

Tableau A.1 (suite)

D <sub>7</sub>	Sarcosine	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	89.09	LABOSI (Paris)
D <sub>8</sub>	Thréonine	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	119.12	LABOSI (Paris)
D <sub>9</sub>	Sérine	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	105.09	LABOSI (Paris)
D <sub>10</sub>	Glutamine	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	146.15	LABOSI (Paris)
D <sub>11</sub>	Asparagine	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	132.12	LABOSI (Paris)
D <sub>12</sub>	Glutamate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	147.13	LABOSI (Paris)



Tableau A.1 (suite)

D <sub>13</sub>	Asparatate	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{OH}  \end{array}  $	133.10	LABOSI (Paris)
D <sub>14</sub>	Arginine	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{NH} \\    \\  \text{C}=\text{NH} \\    \\  \text{NH}_2  \end{array}  $	174.20	LABOSI (Paris)
D <sub>15</sub>	Lysine	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{NH}_2  \end{array}  $	146.19	LABOSI (Paris)
D <sub>16</sub>	DL - Méthionine	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{S} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	149.21	LABOSI (Paris)

Tableau A.1 (suite)

D <sub>17</sub>	Cystéine	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{SH} \end{array}$	121.15	LABOSI (Paris)
D <sub>18</sub>	Tryptophane	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{Indole ring} \end{array}$	204.12	LABOSI (Paris)
D <sub>19</sub>	Phénylalanine	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{Benzene ring} \end{array}$	165.19	LABOSI (Paris)
D <sub>20</sub>	Proline	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{Cyclopropane ring} \\   \\ \text{HN} \end{array}$	115.13	LABOSI (Paris)
EDTA	Ethylène Diamine Tétra Acétique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{N} \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \\   \quad   \quad   \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \text{HO}-\text{C} \quad \text{HO}-\text{C} \quad \text{HO}-\text{C} \end{array}$	372.24	LABOSI (Paris)

**Tableau A.2** : Propriétés physiques et atomiques du cuivre bivalent (Cu (II)).

Paramètre	Valeurs
Symbole, Numéro atomique	Cu, 29
Série chimique	Métaux de transition
Groupe, Période, Bloc	11, 4, d
Dureté	3
Couleur	Orange cuivré, métallique
Masse volumique	8.96 g/cm <sup>3</sup> à 20 °C
Masse atomique	63,546 ± 0,003 u
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Rayon atomique (Van Der Waals)	140 pm
État(s) d'oxydation	2.1
Isotopes	2 isotopes stables; 63Cu, 65Cu
Température de fusion	1 084,62 °C
Température d'ébullition	2 562 °C
Energie de première ionisation	743.5 kJ/mol
Rayon ionique	0.096 nm (+1) ; 0.069(+3)
Energie de deuxième ionisation	1946 kJ/mol
Potentiel standard	+0.522 V (Cu <sup>+</sup> / Cu) ; +0.345V (Cu <sup>2+</sup> /Cu)

# **Annexes B**

**Tableau B.1** : Paramètres de qualité de l'eau de consommation humaine (paramètres avec valeurs limites et indicatives) [94]

Groupe de paramètres	Paramètres	Unités	Valeurs limites
Paramètres chimiques	Aluminium	mg/l	0,2
	Ammonium	mg/l	0,5
	Baryum	mg/l	0,7
	Bore	mg/l	1
	Fer total	mg/l	0,3
	Fluorures	mg/l	1,5
	Manganèse	µg/l	50
	Nitrates	mg/l	50
	Nitrites	mg/l	0,2
	Oxydabilité	mg/l O <sub>2</sub>	5
	Phosphore	mg/l	5
	Acrylamide	µg/l	0,5
	Antimoine	µg/l	20
	Argent	µg/l	100
	Arsenic	µg/l	10
	Cadmium	µg/l	3
	Chrome total	µg/l	50
	Cuivre	mg/l	2
	Cyanure	µg/l	70
	Mercure	µg/l	6
Nickel	µg/l	70	
Plomb	µg/l	10	
Sélénium	µg/l	10	
Zinc	mg/l	5	

Tableau Annexe B.1 (suite)

Groupe de paramètres	Paramètres	Unités	Valeurs limites
Paramètres chimiques	Hydrocarbures polycycliques aromatiques (H.P.A) totaux fluoranthène, benzo (3,4) fluoranthène, benzo (1,12) fluoranthène, benzo (3,4) pyrène, benzo (1,12) pérylène, indéno (1,2,3-cd) pyrène.	µg/l	0,2
	benzo (3,4) pyrène	µg/l	0,01
	Hydrocarbures dissous ou émulsionnés extraits au CCl <sub>4</sub>	µg/l	10
	Phénols	µg/l	0,5
	Benzène	µg/l	10
	Toluène	µg/l	700
	Ethylbenzène	µg/l	300
	Xylènes	µg/l	500
	Styrène	µg/l	100
	Agents de surface réagissant au bleu de méthylène	mg/l	0,2
	Epychlorehydrine	µg/l	0,4
	Microcystine LR	µg/l	0,1
	Pesticides par substance individualisée - Insecticides organochlorés persistants, organophosphorés et carbamates, les herbicides, les fongicides, les P.C.B. et P.C.T à l'exception de aldrine et dieldrine	µg/l	0,1  0,03
	Pesticides (Totaux)	µg/l	0,5
	Bromates	µg/l	10
	Chlore	mg/l	5
	Chlorite	mg/l	0,07
Trihalométhanes (THM) (Total) Chloroforme, Bromoforme, Dibromochlorométhane, Bromodichlorométhane	µg/l	100	

Tableau Annexe B.1 (suite)

Groupe de paramètres	Paramètres	Unités	Valeurs limites
Paramètres chimiques (suite)	Chlorure de vinyle	µg/l	0,3
	1,2 - Dichloroéthane	µg/l	30
	1,2 - Dichlorobenzène	µg/l	1000
	1,4 - Dichlorobenzène	µg/l	300
	Trichloroéthylène	µg/l	20
	Tetrachloroéthylène	µg/l	40
Radionucléides	Particules alpha	Picocurie/l	15
	Particules bêta	Millirems/an	4
	Tritium	Bequerel/l	100
	Uranium	µg/l	15
	Dose totale indicative (DTI)	(mSv/an)	0,1
Paramètres microbiologiques	Escherichia Coli	n/100ml	0
	Entérocoques	n/100ml	0
	Bactéries sulfitoréductrices y compris les spores	n/20ml	0
Groupe de paramètres	Paramètres	Unités	Valeurs indicatives
Paramètres organoleptiques	Couleur	mg/l Platine	15
	Turbidité	NTU	5
	Odeur à 12°C	Taux dilution	4
	Saveur à 25°C	Taux dilution	4
Paramètres physico-chimiques en relation avec la structure naturelle des eaux	Alcalinité	mg/l en CaCO <sub>3</sub>	500
	Calcium	mg/l en CaCO <sub>3</sub>	200
	Chlorures	mg/l	500
	Concentration en ions hydrogène	Unité pH	≥6,5 et ≤9
	Conductivité à 20°C	µg S/cm	2800
	Dureté	mg/l en CaCO <sub>3</sub>	200
	Potassium	mg/l	12
	Résidu sec	mg/l	1500
	Sodium	mg/l	200
Sulfates	mg/l	400	

**Tableau B.2** : Tolérance a certaines valeurs limites des paramètres de rejets diffuents liquides industriels selon les catégories d'installations [95].

<b>1 - Industrie agro-alimentaire :</b>			
<b>a - Abattoirs et transformation de la viande</b>			
Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
Volume /quantité	m <sup>3</sup> /t carcasse traitée	6	8
PH	-	5,5 - 8,5	6-9
DBO <sub>5</sub>	g/t	250	300
DCO	"	800	1 000
Matière décantable	"	200	250
<b>b - Sucrierie</b>			
Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
Température	°C	30	30
PH	-	6-9	6-9
DBO <sub>5</sub>	mg/l	200	400
DCO	"	200	250
MES	"	300	350
Huiles et graisses	"	5	10
<b>c - Levurerie</b>			
Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
Température	°C	30	35
PH	-	5,5 - 8,5	6,5 - 8,5
DBO <sub>5</sub>	mg/l	100	120
DCO	"	7 000	8 000
MES	"	30	50
<b>d - Brasserie</b>			
Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
Température	°C	30	30
PH	-	5,5 - 8,5	9 - 10,5
DBO <sub>5</sub>	g/t de malt produit	250	300
DCO	"	700	750
MES	"	250	300



<b>e - Corps Gras</b>			
Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
Température	°C	30	30
PH	-	5,5 - 8,5	6-9
DBO <sub>5</sub>	g/t	200	250
DCO	"	700	800
MES	"	150	200
<b>2 - industrie de l'énergie :</b>			
<b>a - Raffinage de pétrole</b>			
Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
Débit d'eau	m <sup>3</sup> /t	1	1,2
Température	°C	30	35
PH	-	5,5 - 8,5	5,5 - 8,5
DBO <sub>5</sub>	g/t	25	30
DCO	"	100	120
MES	"	25	30
Azote total	"	20	25
Huiles et graisses	mg/l	15	20
Phénol	g/t	0,25	0,5
Hydrocarbures	g/t	5	10
Plomb	mg/l	0,5	1
Chrome 3+	"	0,05	0,3
Chrome 6+	"	0,1	0,5
<b>b - Cokéfaction</b>			
Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
DBO <sub>5</sub>	mg/l	30	40
DCO	"	120	200
Phosphores	"	2	2
Cyanures	"	0,1	0,1
Composés diazote	"	35	40
Indice Phénols	"	0,3	0,5
Benzène, Toluène, Xylène	"	0,08	0,1
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	"	0,08	0,1
Sulfure	"	0,08	0,1
Substances filtrables	"	40	50

Tableau Annexe B.2 (suite)

<b>3 - industrie mécanique :</b>			
Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
Température	°C	30	30
PH	-	5,5- 8,5	5,5- 8,5
DCO	mg/l	300	350
Cyanure	"	0,1	0,15
Cuivre	"	0,7	1
Nickel	"	0,7	1
Zinc	"	2,5	3
Plomb	"	0,7	1
Cadmium	"	0,5	1
Hydrocarbures	"	15	20
Phénol	"	0,5	1
Métaux totaux	"	20	25
<b>4 - Industrie de transformation des métaux :</b>			
Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
Cuivre	mg/l	1.5	2
Nickel	"	2	2,5
Chrome	"	1,5	2
Fer	"	5	7,5
Aluminium	"	5	7,5
<b>5 - Industrie de minerais non métallique :</b>			
<b>a - Céramique</b>			
Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
Température	°C	30	30
PH	-	5,5 - 8,5	5,5 - 8,5
DCO	mg/l	80	120
Matière décantable	"	0,5	1
Plomb	"	0,5	1
Cadmium	"	0,07	0,2

Tableau Annexe B.2 (suite)

<b>b - Verre</b>			
Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
Température	°C	30	30
PH	-	5,5 - 8,5	5,5 - 8,5
DCO	mg/l	80	120
MES	"	0,3	0,5
Plomb	"	0,5	1
Cadmium	"	0,07	0,2
Chrome	"	0,1	0,1
Cobalt	"	0,1	0,1
Cuivre	"	0,1	0,3
Nickel	"	0,1	0,5
Zinc	"	2	5
<b>c - Ciment, plâtre et chaux</b>			
Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
Température	°C	30	30
PH	-	5,5 - 8,5	5,5 - 8,5
DCO	mg/l	80	120
Matière décantable	"	0,5	1
Plomb	"	0,5	1
Cadmium	"	0,07	0,2
Chrome	"	0,1	0,1
Cobalt	"	0,1	0,1
Cuivre	"	0,1	0,3
Nickel	"	0,1	0,5
Zinc	"	2	5
<b>6 - Industrie de textile :</b>			
Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
Température	°C	30	35
PH	-	6,5-8,5	6-9
DBO <sub>5</sub>	mg/l	150	200
DCO	"	250	300
Matière décantable	"	0,4	0,5
Matière non dissoute	"	30	40
Oxydabilité	"	100	120
Permanganate	"	20	25

**Tableau Annexe B.2 (suite)**

<b>7 - Industrie de tannerie et mégisserie :</b>			
<b>Paramètres</b>	<b>Unité</b>	<b>Valeurs Limites</b>	<b>Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations</b>
DBO <sub>5</sub>	mg/l	350	400
DCO	"	850	1000
MES	"	400	500
Chrome total	"	3	4

# Références

## Références

- [1] A. Khedim, K. Schwarzer, C. Faber, C. Müller., 2004. Production décentralisée de l'eau potable l'énergie solaire. *Desalination*, vol. 168, pp 13–20.
- [2] Alain Maurel, « Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres », 2001. éditions Technique & Documentation.
- [3] A.D.E, (Algérienne des eaux — Alger), 2017.
- [4] Abdelkrim Sadi., 2004. *Desalination*. Vol.164, pp 99–104.
- [5] T. Mezher, H. Fath, Z. Abbas and A. Khaled., 2011. *Desalination*. Vol.266, pp 263–273.
- [6] V. U. John, H. Gibbons., 1988. Using desalination technologies for water treatment, U.S. Congress. Office of Technology Assessment, OTA-BP- O-46 (Washington, DC: U.S. Government Printing Office).
- [7] P. Danis. Dessalement d'eau de mer. Edition technique de l'ingénieur, traité de génie des procédés pp 2700.
- [8] BUROS, O.K., 1990. The ABC'S of Desalting. Published by: International Desalination Association. Topsfield, Massachusetts, USA. Ed. IDA.
- [9] C. Sagne., 2008. Étude des mécanismes de transfert de molécules organiques en osmose inverse. Thèse de Doctorat, Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech).
- [10] Maurel, A., 2001. Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce. Ed. Tech 8 Doc pp 226.
- [11] M. Di Benedetto., 1997. Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation.
- [12] Véronique Lenoble., 2003. Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable.
- [13] C.biney, A.T. amuzu., 1994. Étude des métaux lourds, Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain, document technique du CPCA 25, Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture. FAO. Rome.
- [14] Claus bliefert, Robert perraud., 2001. Chimie de l'environnement. Air, Eau, Sol, Déchets, De Boeck & lacier, Bruxelles.

- [15] F. Edelin, Tribune de l'eau : septembre-octobre 1993. Élimination des métaux lourds (N°5).
- [16] F. Edelin, Tribune de l'eau : janvier-février 1993. Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, (N°1).
- [17] P. Duverneuil, B. Fenouillet, C. Chaffot, 1997. Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents. État de l'art, Lavoisier TEC & DOC Paris.
- [18] L. Levesque., 1979. Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales rapport N° 6, le Cuivre, le Chrome et le Nickel, Office International de l'Eau, pp 198.
- [19] J.O. Nriagu, J.M. Pacyna., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, nature. vol 333. pp 134-139.
- [20] Degrement : Mémento technique de l'eau, 1989. Tome 1, 9ème édition, éditions du cinquantenaire, pp 146-249
- [21] J. Violleau., 1999. Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant : application au lactosérum, thèse pour l'obtention de grade de docteur de l'institut National polytechnique, spécialité : sciences des agro-ressources, Toulouse, pp 122.
- [22] Remy Ghidossia, Damien Veyreta et Philippe Moulinb., 2005. Estimation des pertes de charges dans des fibres creuses : Production d'eau potable par ultrafiltration, 17ème Congrès Français de Mécanique, Troyes.
- [23] Djamel-Eddine Akretche., 2009. metals removal from industrial effluents, water purification and management, Springer, Oviedo.
- [24] Gregorio Crini, Pierre-Marie Badot, Eric Guibal., 2009. Chitine et chitosane: Du nbiopolymère à l'application, Presse Universitaire du franche comté.
- [25] Tackeshi Matsuura., 1993. Synthetic membranes and membrane separation processes, CRC Press.
- [26] Grégorio Crini, Pierre-Marie Badot., 2007. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, biosorption et oxydation chimique. Presse Universitaire du franche comté.
- [27] A. Skoog, H. Over, Donald, M. West, F. J. Holler., 1997. Chimie analytique, De boeck université.
- [28] M. Roche, J. Desbarres, C. Colin, A. Jardy, Dbauer ., 1990. Chimie des solutions. Technique et documentation.lavoisier.

- [29] A. Ringbom., 1967. Les complexes en chimie analytique. Dunod, Paris.
- [30] Z. Nedjar, S. Meterfi, A. Khelfaoui., 2001. Etude de la complexation de quelques métaux lourds en vue de leur élimination par ultrafiltration', mémoire d'ingénieur, Université Mentouri Constantine.
- [31] « Acide éthylène diamine tétra acétique [archive] » dans la base de données de données de produits chimiques Reptox de la CSST., 2009. (Organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail).
- [32] Brigitte Jamart, Jacques Bodiguel, et Nicolas Brosse., 2004. Chimie organique 1 ère édition, Dunod, Paris, pp 576-582.
- [33] Jean Delaunay. Biochimie., 1980. Numéro d'édition 6060.
- [34] Graham Solomons, Graig Fryhle., 2000. Chimie organique Modulo Editeur, pp 223. Dunbar, Bureau 300 Mont-Royal (Québec).
- [35] Méhul, biochimie., 2000. Dunod, Paris, pp 2-13.
- [36] T.C. Welbourne., 1995. The American Journal of Clinical Nutrition, vol 61, issue 5, pp 1058-1061
- [37] V. L. Snoeyink, D. Jenkins., 1980. Water chemistry, John Wiley & Sons, New York.
- [38] J. L. Burgot., 2006. Chimie analytique et équilibres ioniques, édition médicale internationale et Tec & Doc Lavoisier, Paris.
- [39] F. Emmenegger, Les réactions de transfert de ligands, Université de Fribourg département de chimie.
- [40] Zammarano M., Bellayer S., Gilman J.W., Franceschi M., Beyer F.L., Harris R.H., Meriani S., 2006. Polymer. Vol 47, pp 652-662.
- [41] Bergaya F.A., 2008. Microporous and Mesoporous Materials. 107 : 141-148.
- [42] K.V. Reddy, N. Ghaffour., 2008. Overview of the cost of desalinated water and costing methodologies. Desalination, vol. 205, pp 340-353.
- [43] U. Ebensperger, P. Isley. Review of the Current State of desalination. Water Policy Working Paper 2005-2008.
- [44] Ioannis C. Karagiannis, Petros G. Soldatos., 2008. Water desalination cost literature : review and assessment, Desalination, vol. 223, pp 448-456.



- [45] Alain Maurel., 1996. Osmose inverse et ultrafiltration, II technologie et applications, Techniques de l'ingénieur Imprimerie Strasbourgeoise, Paris.
- [46] Alain Maurel., 2006. Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres : Et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce, 2e édition.
- [47] Seyed Masoud Parsa, 2023. Journal of Hazardous Materials Advances, vol. 9
- [48] Ghandour M. sté Metito. Watermark., 2004. The Newsletter of the MEDRC, Issue 25.
- [49] <http://www.lenntech.com>.
- [50] S. Lattemann, T. Höpner., 2008. Environmental impact and impact assessment of seawater desalination. Desalination vol 220 pp 1–15.
- [51] T. Younos, 2005. Environmental issues of desalination, Journal of Contemporary Water Research & Education vol. 132, pp 11–18.
- [52] J.l Sánchez-Lizaso, J. Romero, J. Ruizc, E. Gacia, J.l. Buceta, O. Invers, Y.f.Torquemada, J.Mas, A. Ruiz-Mateo, M.Manzanera., 2008. Salinity tolerance of the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica*: recommendations to minimize the impact of brine discharges from desalination plants. Desalination vol. 221, pp 602–607.
- [53] S. Lattemann, T. Hopner., 2008. Environmental impact and impact assessment of seawater desalination, Desalination, vol. 220 pp 1–15.
- [54] S. Nisan, N. Benzarti., 2008. A comprehensive economic evaluation of integrated desalination systems using fossil fuelled and nuclear energies and including their environmental costs. Desalination, vol 229 pp 125–146.
- [55] Abdel-Nasser A. Mabrouk., 2013. Techno-economic analysis of tube bundle orientation for high capacity brine recycle MSF desalination plants, Desalination, vol. 320 pp 24–32.
- [56] Roberto Borsani, Silvio Rebagliati., 2005. Fundamentals and costing of MSF desalination plants and comparison with other technologies, Desalination vol. 182, pp 29–37.
- [57] K. Wangnick., 2004. IDA Worldwide Desalting Plants Inventory Report No. 18, International Desalination Association.
- [58] C. Ioannis. K Petros, G. Soldatos., 2008. Water desalination cost literature: review and assessment. Desalination, vol. 223, pp 448–456.

- [59] M. A1-Shammiri, M. Safar., 1999. Multi-effect distillation plants: state of the art. *Desalination*, vol 126, pp 39-61.
- [60] F.N. Alasfour, M.A. Darwish, A.O. Bin Amer., 2005. Thermal analysis of ME-TVC+MEE desalination systems. *Desalination*, vol. 174, pp 39-61.
- [61] M. Wilf, M. K. Schierach., 2001. Improved performance and cost reduction of RO seawater systems using UF pretreatment. *Desalination*, vol. 135, pp 61-68.
- [62] M. K. Wittholz, B. K. O'Neill, B. Chris. Colby, and D. Lewis., 2008. *Desalination*. Vol 229 pp 10–20.
- [63] Coûts des investissements industriels. Méthodes d'estimation., 1995. Techniques de l'ingénieur, Paris.
- [64] P. Danis, Sea water desalination., 2003. Techniques de l'Ingénieur. Vol 2700 pp 1-18.
- [65] Abderrahmane Belkaid, Sid Ahmed Amzert, Youcef Bouaichaoui, and Hocine Chibane., 2012. *Procedia Engineering*. Vol 33 pp 135–145.
- [66] R.W. Baker, 2004. *Membrane Technology and Applications*, Seconded, John Wiley, Chichester.
- [67] H.A. Benesi and J. H. Hildebrand., 1949. *J. Am. Chem. Sos.*, 71, 2703.
- [68] M. S. Subhani, N. K. Bhatti, M. Mohammed et A.Y. Khan., 2000. *J. Turk. J. Chem.*, vol 24, pp 233
- [69] S.H. Hasting, J. L. Franklin, C. Schiller et F. A. Masten., 1953. *J. Am. Chem. Sos.*, 75, 2900.
- [70] H. Kuroda., 1964. *Nature*, vol201, pp 1214.
- [71] R. P. LANG., 1962. *J. Amer. Chem. Sos.*, 84,1185.
- [72] R. S. Milliken., 1950. *J. Amer. Chem. Sos.*, 72, 600.
- [73] V. A. Izmailskii et L. D. Vishnevskii. *Dokl. Akad. Nauk.*, 1958. SSSR. 121, 111.
- [74] W. Dilthey et P. Wizinger, *J. Pract.*, 1931. *Chem.*, 1928, 118,346; O.L. BARIL et E.S. HAUBER, *J. Amer. Chem. Sos.*, 53, 1087.
- [75] Z. Nedjar, S. Meterfi, A. Khelfaoui., 2001. Etude de la complexation de quelques métaux lourds en vue de leur élimination par ultrafiltration',mémoire d'ingeniorat, Université Mentouri Constantine.

- [76] M. O. Simonnot, V. Croze., 2008. De la thermodynamique aux Procédés : concepts et simulations, Techniques de l'ingénieur.
- [77] I. Tinoco, K.Sauer & J.C. Wang., 1995. Physical Chemistry: Principles & Applications in Biological Sciences, 3è édition.
- [78] D.J. Holme, H. Peck., 1998. Analytical Biochemistry, 3è éd.
- [79] S.E. EPSTEIN et coll., 1964. Nature (Londres), 1964, 204, 750, S.E. EPSTEIN et coll. Cancer Research, 24, 855.
- [80] Proust N., Guéry J., Picot A., 2000. Toxicologie de l'arsenic et de ses composés importance de la spéciation, L'Actualité Chimique, pp 3-11.
- [81] A. A. H. Saeed and A. R. J. Al-Azzawy., 1992. Spectroscopy letters, vol 25 (6), pp 777.
- [82] A.H. Al-Taiar, S.K.Shubber and A.Megherbi., 2000. Turk. J. Chem. Vol 26 pp 355.
- [83] A.H. Al-Taiar, M.A. Al-Ekabe, F.A. Al-Mashadane and M. Hadjel., 2002. J. Coordination Chemistry, New York. Vol 55 pp 1143-1146
- [84] R. Foster, Org., 1996. Charge transfer complexes, Academic Press, London.
- [85] H. M. McConnell, J.S. Ham and J. R. Platt., 1953. J. Chem. Physics, vol 21 pp 66.
- [86] F. A. Matsen., 1956. J. Chem. Physics, vol 24, pp 602.
- [87] H. Kuroda., 1964. Nature, vol 201, pp12-14.
- [88] T. Benabdellah , A.H. Al-Taiar et H. Hasnia, S.Afr., 2004. J.Chem., vol 57, pp 28-31.
- [89] P.W. Atkins., 1992. Physical Chemistry. Oxford University Press uk.
- [90] K. N. Semenov, N. A. Charykov, I. V. Murin and Y. V. Pukharenko., 2015. Journal of Molecular Liquids, vol 202, pp 1-8.
- [91] A.R. Nixha, H. Demirhan and M. Arslan., 2017. Rasayan J. Chem, vol 10(4), pp 1374-1380
- [92] M.Y. AL-Tamer., 1999. Ph.D. Thesis, Mosul University, Iraq, pp 62
- [93] K.D. Bhesaniya, D. Baluja., 2014. J Mol Liq, vol 190, pp 190-195.
- [94] Décret exécutif n° 11-125 du 17 Rabie Ethani 1432 correspondant au 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.

- [95] Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.