



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés



Faculté des sciences et de la technologie Université  
Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Thèse présentée pour l'obtention du  
**DIPLOME DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> cycle**  
**FILIERE : GÉNIE DES PROCÉDÉS**  
**SPECIALITE : GÉNIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTALE**  
**PAR**

**El Batoul BENIDRIS**

Élimination de composés organiques par procédé pilote

Date de soutenance : 22 / 06 /2017

Devant le jury composé de :

Président :	ADDOU Ahmed	Professeur	Université de Mostaganem
Examineurs:	MAROUF Reda	Professeur	Université de Mascara
	BESTANI Benaouda	Professeur	Université de Mostaganem
Directeur de thèse:	GHEZZAR Mouffok Rédouane	Professeur	Université de Mostaganem

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2016/2017

## Remerciements

En premier lieu, je remercie Dieu le tout puissant qui m'a donné la force de mener à terme l'élaboration de la présente thèse.

Celle-ci a été réalisée au laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA) de l'université de Mostaganem, sous la direction du Professeur **Fatiha ABDELMALEK**. Je tiens ici à la remercier pour m'avoir donné les moyens de mener à bien mes travaux de recherche. J'ai particulièrement apprécié ses pertinents conseils et sa compréhension. Qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je remercie le Professeur **Ahmed ADDOU** de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse ; mais aussi d'avoir ouvert la formation doctorale qui m'a permis d'accéder à la post-graduation. Je tiens à lui exprimer ma haute gratitude et mon profond respect.

Je souhaite exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse **Mouffok Redouane GHEZZAR**, Professeur à l'université de Mostaganem, pour sa disponibilité, sa patience, son implication, son esprit scientifique et ses précieux conseils. Qu'il soit assuré de mon profond respect. Je tiens à lui exprimer ma très grande reconnaissance pour avoir rendu ce travail si motivant et enrichissant.

Je remercie respectueusement Mr. Le Professeur **MAROUF Reda**, de l'université de Mascara, d'avoir d'examiner ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes meilleurs remerciements pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements à Mr. Le Professeur **BESTANI Benaouda** de l'université de Mostaganem, qui m'a fait l'honneur d'examiner mon travail malgré ses différentes tâches scientifiques et pédagogiques.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes parents lesquels ont joué un très grand rôle dans cette thèse en me donnant un environnement idéal au moment de sa rédaction. Leur soutien, moral et matériel, m'a été indispensable tout au long de ces années d'études. J'espère que ce travail leurs témoignera de toute ma reconnaissance et de mon estime à leur égard.

À mon mari, pour le soutien moral qu'il m'a apporté chaque jour et pour ses encouragements durant mes études en doctorat, ainsi qu'à mon fils RAMZI ; à Imaine et Sabria de m'avoir aidé durant ce travail.

Je remercie tous mes frères et sœur ainsi que toute ma famille, ma belle-famille et bien sûr, tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse de doctorat.

Merci à tous les membres du laboratoire STEVA, pour leurs encouragements et leur aide. Je pense particulièrement à Fatima, Meriem, Nabila, Ouiza, Batoul, Ali, Soumia, Amel, Samira, Nacera et Islam. Merci à toute l'équipe d'avoir été là quand j'en avais besoin.

## Table des matières

Remerciements.....	II
Résumé.....	VIII
Abstract.....	IX
ملخص.....	XI
ABREVIATIONS.....	xiii
Listes des Figures.....	XIV
Listes des Tableaux.....	XVI
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
Chapitre I-.....	4
Généralités sur les traitements des eaux et éléments bibliographiques.....	4
Introduction.....	5
1 Les effluents textiles.....	5
1.1 Présentation de la clarification.....	5
1.1.1 Traitements physiques.....	6
1.1.2 Traitements physico-chimiques.....	6
2 Les suspensions colloïdales.....	7
2.1 Théorie de la double couche.....	8
2.1.1 Définition de la double couche.....	8
2.1.2 Historique des modèles de la double couche électrique.....	8
2.1.2.1 Principe de la théorie de la double couche.....	9
2.2 Potentiel zêta.....	13
2.2.1 Technique de mesure.....	14
2.2.1.1 Les étapes de l'agrégation.....	15
3 Facteurs intervenants dans la coagulation.....	17
3.1 Effets de la température.....	17
3.2 Effet du pH.....	18
3.3 Valence des colloïdes.....	18
3.4 Concentration du coagulant.....	18
3.5 Vitesses et temps d'agitation.....	18
4 Utilisation de l'adsorption pour traitement des eaux.....	19
4.1 Définition d'adsorption.....	19
4.2 Mécanisme de l'adsorption :.....	20
5 Le réacteur glidarc.....	20
5.1 Composition chimique d'un plasma d'air humide.....	23
6 Caractéristiques des effluents industriels.....	24

7	Techniques de traitement physico-chimique des effluents industriels .....	25
7.1	Technologie de la coagulation floculation .....	25
7.2	La décantation .....	25
7.2.1	Décantation de particules discrètes .....	26
7.2.1.1	Principe de base .....	26
7.2.2	Décantation de particules floculantes.....	26
7.2.2.1	Principes de base.....	26
8	Les décanteurs .....	27
8.1	Décanteurs à écoulement horizontal, ou décanteurs couloirs .....	28
8.2	Décanteurs à écoulement vertical .....	28
8.3	Théorie du décanteur parfait .....	28
8.3.1	Bassin rectangulaire à fond horizontal .....	28
	CONCLUSION.....	30
	Chapitre II-Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques .....	31
	Introduction.....	32
9	Produits chimiques utilisés .....	32
9.1	Polluants de l'étude .....	32
9.1.1	Molécule modèle (AG25) .....	32
9.1.2	. Molécule modèle (NET) .....	34
9.1.3	Caractéristiques du NET .....	34
9.1.4	Molécule modèle (AO7) .....	34
9.1.5	Caractéristiques de l'AO7.....	35
9.2	Coagulant .....	35
10	Paramètre d'analyse.....	36
10.1	pH.....	36
10.2	Turbidité.....	36
10.3	Température.....	37
10.4	Mesure de la matière organique d'une solution .....	37
10.4.1	Protocole.....	37
10.5	Demande Biochimique En Oxygène.....	38
11	Matériel .....	38
11.1	Le Jar-Test.....	38
11.1.1	Protocole.....	38
12	Techniques D'analyse.....	39
12.1	Méthodologie expérimentale .....	39
12.1.1	Analyse par Spectroscopie UV-VISIBLE.....	39

12.1.1.1	Établissement de la courbe d'étalonnage .....	40
12.1.2	Bailliage de Noir Eriochrome T et la courbe d'étalonnage .....	41
12.2	Détermination de la surface spécifique BET.....	41
12.2.1	Définition.....	41
12.2.2	Principe.....	42
12.2.3	Calcul de surface spécifique .....	42
13	Méthodes spectroscopiques .....	44
13.1	Infrarouge à transformé de Fourier .....	44
13.2	Spectrométrie D'absorption Atomique De Flamme (AAS) .....	46
13.3	Analyse par turbidimétrie .....	47
13.4	Principe de la mesure.....	48
14	Mesure de potentiel Zêta .....	49
Conclusion .....		50
Chapitre III-Traitement d'un colorant par procédé pilote hybride-Récupération des boues .....		51
Introduction.....		52
15	Traitement par coagulation .....	52
15.1	Procédure expérimentale .....	52
15.1.1	Mode opératoire.....	52
15.2	Optimisation du procédé.....	54
15.2.1	Dose de coagulant.....	54
15.2.2	La vitesse d'agitation .....	56
15.2.3	Optimisation de pH.....	57
16	Plasma-sensibilisation-coagulation de l'AG25 en solution aqueuse .....	60
16.1	Concept <sup>[94]</sup> .....	60
16.1.1	Démarche expérimentale .....	60
16.2	Traitement par plasma-sensibilisation-coagulation.....	61
16.3	Mécanisme .....	66
16.3.1	Potentiel zêta (P.Z) .....	66
16.3.2	Infra Rouge à Transformé de Fourier.....	68
16.3.3	Bilan de fer .....	70
Conclusion .....		71
17	Élimination du noir eriochrome T (NET) en solution aqueuse .....	72
17.1	Élimination par coagulation.....	72
17.1.1	Optimisation de coagulant .....	72
17.1.2	Optimisation de pH.....	73
17.1.3	Optimisation de la vitesse de coagulation .....	73

18	Réutilisation des boues .....	76
18.1	Préparation .....	76
18.2	Caractérisation .....	77
18.2.1	Élimination de l'AO7 .....	78
Chapitre IV-Traitement d'un échantillon d'eau prélevé de l'Oued Chélif par une station pilote .....		80
Introduction .....		81
19	Prélèvement de l'échantillon à traiter .....	81
20	Station pilote MP-50.....	82
20.1	Présentation .....	82
20.1.1	Description .....	83
20.2	Mise en route .....	84
21	Traitement de l'échantillon liquide de l'Oued Chélif .....	85
21.1	Optimisation de la coagulation par jar-test .....	85
21.1.1	Dose du coagulant.....	85
21.1.2	pH.....	87
21.1.3	Floculation.....	87
22	Traitement par le pilote MP-50.....	89
22.1	Calcul du temps de séjour dans le flocculateur .....	89
22.2	Détermination du débit de la pompe doseuse du coagulant .....	89
22.3	Détermination du débit de la pompe doseuse du flocculant.....	89
23	Étude hydraulique.....	90
23.1	Calcul de vitesse de sédimentation .....	90
23.2	Vitesse de sédimentation .....	92
23.3	Détermination du diamètre de la particule .....	93
24	Vérification hydraulique du fonctionnement du décanteur .....	94
24.1	Cinétique .....	95
24.2	Turbidité.....	95
Conclusion .....		96
Conclusion générale .....		98
Perspectives.....		100
Références bibliographiques .....		101

## Résumé

Les procédés électriques sont développés pour traiter les molécules organiques réfractaires difficilement éliminées par les procédés conventionnels, tels que la coagulation, filtration, adsorption, ainsi que les procédés biologiques.

Dans ce travail, le plasma froid d'air humide produit par décharge d'arc glissant a fait l'objet d'une combinaison avec la coagulation pour éliminer le colorant AG25 ; la coagulation a été lancée par le processus de plasma pour améliorer l'élimination de polluant, le processus consiste à sensibiliser (excitation) les molécules AG25 pendant des durées de temps relativement courtes comparées aux temps des procédés conventionnels plasma-sensibilisation-coagulation : c'est une approche originale dont l'application peut être prolongée à d'autres processus de traitement des eaux résiduaires.

Une élimination totale du colorant a été obtenue au bout de 20 minutes par la coagulation en présence de sel ferrique six fois hydraté ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Et nous avons mené au même résultat par plasma-sensibilisation pour 30 s seulement 10 minutes seulement. Pour étudier expérimentalement l'approche de plasma-sensibilisation, un certain nombre d'analyses physico-chimiques ont été faites sur le soluté et les résultats des flocculés ont montré une bonne synergie entre le plasma - sensibilisation et les procédés de coagulation : (i) le potentiel de zêta devient zéro plus rapidement pour les échantillons sensibilisés que ceux directement coagulés ; les analyses de FT-IR ont indiqué que la sensibilisation donne une meilleure migration des molécules AG25 au sel ferrique, comme une bonne cohésion physique des flocculés comparés aux échantillons non sensibilisés ; nous avons proposé le dosage de fer par l'ICP-AES dans la solution et les flocculés, les résultats indiquent que la migration des molécules AG25 est plus efficace pour le procédé hybride que pour la coagulation seule, un mécanisme est proposé afin de conceptualiser le processus hybride exclusif.

Le nouveau procédé génère des boues chimiques dont la gestion mérite réflexion. C'est pour cette raison qu'elles ont été utilisées comme adsorbant pour une éventuelle élimination du colorant azoïque AO7 en solution aqueuse.

Dans le même contexte, celui de la dépollution des eaux, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'Oued Cheliff. À cet effet, un prélèvement au niveau de l'embouchure du bassin

versant a permis de traiter 250 L d'eau au niveau du laboratoire par le biais d'un pilote type DELTALAB MP-50.

**Mots clés** : colorant ; sensibilisation ; plasma ; pilote ; coagulation ; boue.

Abstract

Water pollution in Algeria is a problem because of solid and liquid wastes reject which are thrown in nature.

Recently, Algeria reacted against hydric pollution, using finances in research for this domain in order to get efficient and rapid solutions.

Our study was made for this context, through which we tried to treat a colorant (used in textile industry) with plasma-coagulating.

The glidare (sliding lumber or crapping arch) is a simpler process with a slight cost, was combined with coagulation to eliminate a green anthraquinone Acid 25( AG25). We have initiated the treatment process by plasma to ameliorate pollutant elimination. At the beginning, AG25 molecules were sensitized (excited) during a very brief duration about 30 seconds.

Plasma-sensibilization is an original approach which application can be extended to other residual water treatment process; we got a full colorant elimination in 20 minutes at the presence of ferric salt, hydrated six times ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), and we got the same result by combining plasma-sensibilization at coagulation in 10 minutes.

To understand more the phenomenon a certain number of physico-chemical analysis was done on solute and treated effluent.

The results have shown that there exist a good synergy between plasma-sensibilization and coagulation process where (i) zeta potential tends to zero more quickly to sensitized samples than those directly coagulated; (ii) the analysis by Infrared spectroscopy to transform from Fourier indicated that the sensibilization gives a better AG25 molecules migration at the presence of ferric salt, hydrated six times compared to non sensitized samples for (iii) the ferric material balance, the results show that disappearing-appearing kinetics of iron is more rapid at the plasma-coagulating process than that of coagulation alone; then, we have proposed a demonstrative mechanism of hybrid process.

We have also dealt with another work about azoic colorant treatment extended at the industrial sector, and at the laboratories (solidity analysis); it's the Noir Erichromet T (NET), the colorant was eliminated by coagulating -floculating , but with adding of a flocculant .In 40 minutes , we have obtained a colour rate reducing of 96 % , and DCO deduction of 70 %.

Coagulating process is a very efficient treatment mode, but its inconvenient is the flocks formation during the treatment; this is why that we have processed to reuse of flocks formed during A25 coagulating and the NET by azoic colorant (AO7) absorbing.

The first results are satisfying and significative. Another work which has been done for sample treatment of 250L taken from Oued Cheliff River by MP50 pilot of coagulating-floculating-decantation.

Oued Cheliff River is an important source of chemical and bacteriological pollution, since it feeds

Many barrages (OUED ELKHEIR, SIDI ABED) along its course. The preliminary results of chemical parameters characterization (such as pH; DCO; DBO; Pb<sup>2</sup>, Fe<sup>2</sup> and so on) have indicated the presence of a pollution.

The study was done by calculating physico-chemical parameters that lead our pilote ( as debit, speed, pH, coagulant dose, flocculant dose, and so on, after fixing all these parameters we proceed to treatments, that we got a reducing rate of 87 % after a recycling in 20 minutes.

We conclude, after all these works, the hybrid process permitted the appearing of a new concept at the domain of waters treatments.

**Key words: colorants; sensibilization;pilote,glidarc;pollution.**



تلوث الماء في الجزائر يطرح إشكالية بسبب طرح النفايات الصلبة و السائلة التي تصرف في الطبيعة. في السنوات الأخيرة الجزائر قاومت التلوث المائي بالمتابعة و المداومة , دعمت ماديا البحوث العلمية في هذا المجال للوصول إلى حلول سريعة و مجدية.

و في هذا السياق أنصبت جهودنا لإنجاز كبير و هو محاولة معالجة ملون (مستعمل في الصناعات النسيجية) و ذلك باعتماد القوس المنكسرة و التخثر كظاهرتين مشتركتين للعلاج

تعتبر طريقة العلاج بالقوس المنكسرة طريقة معالجة سهلة و غير مكلفة. لقد قمنا بمزاوجة طريقتين لعلاج ملون بحيث قمنا أولا بتعريض الصبغة لشحنة كهربائية و لمدة 30 ثانية ثم نقوم بالمعالجة عن طريق التخثر بحيث يعتبر هذا العلاج مقارنة جديدة في مجال معالجة المياه. قمنا بالتخلص بشكل تام من الملون في مدة 20 دقيقة, و ذلك بوجود ملح الفيريك سداسي اللاماهة بالمزج بين القوس المنكسرة و التخثر و تحصلنا على نفس النتيجة في ظرف 10 دقائق.

و لفهم الظاهرة جيدا ارتأينا استعمال تقنيات جد متطورة لتوضيح آلية المعالجة و النتيجة المتحصل عليها تدل على وجود تمازج جيد للمصل المضعف و التخثر و الاحتمال "زيتا" يؤول ال الصفر بسرعة فائقة. نماذج مضعفة و ذلك للتخثر مباشرة التحليل بجهاز التحليل الطيفي بأشعة ما فوق الحمراء تحول فوري و فيه دلالة بان التضعيف يعطي أفضل هجرة للجزيئات بوجود ملح إلفيريك المضعف (المخفف) 6 مرات هيدرات مقارنة مع النماذج الغير مخففة الحصىلة المادية للحديد تدل على إن التصوير الإشعاعي فيه اختفاء سريع جدا للحديد في التخفيف بالمصل و التخثر معا أكثر فاعلية من التخثر وحده

و قد اقترحنا آلية مبرهنة لصيرورة الهجين و قد أخذنا أيضا جزءا من عمل آخر وهو معالجة صبغة خالية (ميتة) لها ردة فعل جيدة في قطاع ميدان الصناعة أيضا في مخبر التحاليل المقيدة بزمن و هذا بفرضية:

- إذا كان الأسود ( NET ) الصبغة تختفي بالتخثر مسطحة و لكن دون زيادة المسطح في ظرف 40 دقيقة

- عندنا نسبة ازالة اللون ب 96% و هبوط ب 70%

- صيرورة التخثر هي طريقة من طريقة المعالجة جد ايجابية و فعالة لكن غير مجدي في حالة تكون السطح أو التسطح خارج المعالجة لهذا السبب اقترحنا أيضا الصافي بتكثيف الصبغة الخالية (الميتة)

في دراسة اخرى في مجال تصفية او معالجة المياه قمنا باعادة استعمال البقايا المتحصل عليها في نهاية العلاج بالتخثر لصبغة

بحيث اصبح لدينا مدمص وبللتالي قمنا بتجربة الإدمصاص على صبغة أخرى (الحمض العضوي 7) المدمص استطاع التخلص من اللون و ذلك في مدة 60 دقيقة.

يعتبر واد شلف اهم في الجزائر, من حيث المساحة التي يصرفها و الحمولة. يتصل وادي الشلف بكثير من السدود واد الخير سيدي عابدين نظرا لتواجد غلاف صناعي كبير يصب فيه قمنا بأخذ عينة منه و قمنا بمعالجتها بجهاز pilote دلت

النتائج الأولية أن هناك ارتفاع ملحوظ في تلوث في الوادي .بعد المعالجة بجهاز البيلوت تحصلنا على 87,5 بالمئة من التخلص من التلوث.الدراسة قدمت بتعريفات و حسابات فيزبو كيميائية و اظهرت أن نسبة و سرعة و جرعة التخثر و التسطح ستثبت بكميات دالة بواسطة المعالجة المائية

عندنا اذا سقف أو حجم للتعليل بنسبة 87.7 % بعد الرسكلة في ظرف 20 دقيقة سنتخلص بعد هذه الأعمال جميعا مراحل التهجين تسمح لنا بتوضيح الجديد في ميدان معالجة المياه

كلمات مفتاحية : تخثر,تحسيس, قوس المنكسرة, ملون,جهاز بيلوت, مدمص

## ABREVIATIONS

<b>Abs</b>	Absorbance
<b>SAA</b>	Spectrométrie d'absorption atomique de Flamme
<b>BET</b>	Brunauer-Emmet-Teller.theory
<b>BJH</b>	Barrett, Joyner et Halenda
<b>C</b>	Concentration
<b>°C</b>	Degré Celsius
<b>DCO</b>	Demande chimique en oxygène
<b>DBO<sub>5</sub></b>	Demande Biochimique en oxygène en 5 jours
<b>E<sub>a</sub></b>	Energie d'activation
<b>μ</b>	Viscosité dynamique (Pa.s)
<b>pZ</b>	Potentiel zêta
<b>R</b>	Constante des gaz parfait
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficient de régression
<b>NTU</b>	Néphélogétrie turbidité unité
<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>T</b>	Température
<b>tr/mn</b>	Toures par minute

## Listes des Figures

---

Figure I. 1.Représentation graphique de la théorie de la double couche <sup>[16]</sup> .....	9
Figure I. 2.Double couche d'une particule <sup>[18]</sup> .....	10
Figure I. 3.les deux façons de visualiser la double couche <sup>[20]</sup> .....	11
Figure I. 4.énergie d'interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la distance depuis la surface de la particule <sup>[25]</sup> .....	13
Figure I. 5.Emprisonnement des particules dans les flocs pendant la décantation <sup>[27]</sup> .....	15
Figure I. 6.Adsorption et Pontage à l'aide d'un polymère <sup>[27]</sup> .....	16
Figure I. 7. Schéma du Glidarc I- Cellule ouverte <sup>[46]</sup> .....	21
Figure I. 8. Schéma du glidarc II- cellule fermée <sup>[46]</sup> .....	22
Figure I. 9. Vitesse de décantation de particules floculantes <sup>[60]</sup> .....	27
Figure I. 10. Bassin de décantation idéal rectangulaire à fond horizontal <sup>[60]</sup> .....	29
Figure II. 1.Structure semi développé et en 3d de l'acide vert 25.....	33
Figure II. 2. Structure semi développé et en 3d de Eriochrome Noir T .....	34
Figure II. 3. Structure semi développé et en 3D de l'acide organique 7 .....	35
Figure II. 4. Photo représente le jar-test utilisé .....	39
Figure II. 5. Spectre d'adsorption UV/VISIBLE de l'AG25 .....	40
Figure II. 6. Spectre d'absorption de noir eriochrome T (NET) .....	41
Figure II. 8. Spectrométrie atomique avec flamme <sup>[76]</sup> .....	47
Figure II. 9. Dispersion de la lumière par une particule (le rayonnement n'est pas représenté car il modifie la longueur d'onde) <sup>[77]</sup> .....	48
Figure II. 10. Principe de mesure d'un turbidimètre néphélométrie <sup>[77]</sup> .....	49
Figure II. 11. L'appareil de zétamètre <sup>[79]</sup> .....	50
Figure III. 1. Taux d'élimination de l'AG25 en fonction de la concentration du coagulant à pH naturel pour un temps de clarification de 20 mn. ....	54
Figure III. 2. Taux de décoloration de l'AG25 en fonction de la vitesse d'agitation pendant le temps de clarification de 20 mn. ....	56
Figure III. 3. Évolution du taux de décoloration de l'AG25 en fonction du pH à la concentration optimale du coagulant (0,48 g/L). ....	57
Figure III. 4. Montage d'appareillage de plasma-sensibilisation-coagulation <sup>[94]</sup> .....	60

Figure III. 5. Variation de la concentration de l'acide vert 25 en fonction temps de contact pour différents temps de sensibilisation .....	62
Figure III. 6. Scénarios envisagés pour le mécanisme de plasma-sensibilisation.....	65
Figure III. 7. Potentiel zêta en fonction du temps .....	66
Figure III. 8. Spectres IRTF de l'AG25 (a) non traité, (b) sensibilisé 30 s, (c) traité par coagulation et(d) traité par plasma-coagulation .....	68
Figure III. 9. Évolution de la quantité de fer en fonction du temps en conditions optimales (▲, Δ) surnageant et (■, □) floc .....	70
Figure III. 10.Schéma récapitulatif du procédé de plasma-coagulation.....	71
Figure III. 11. Optimisation de dose de coagulant pour le NET .....	72
Figure III. 12. Optimisation du pH pour la coagulation du NET .....	73
Figure III. 13. Optimisation de la vitesse pour la coagulation du NET .....	74
Figure III. 14. Optimisation du temps de floculation pour le NET .....	75
Figure III. 15. Organigramme de récupération de la boue chimique .....	76
Figure III. 16. (a) Isothermes d'adsorption de N <sub>2</sub> selon le modèle BET, (b) Distribution de la taille des pores et du volume pores .....	77
Figure III. 17. Effet de la masse sur le colorant azoïque AO7 .....	78
Figure IV. 1. Photographie Station pilote MP-50 .....	83
Figure IV. 2. Réduction de la turbidité pour différentes doses de coagulant pour 5 min de contact. ....	86
Figure IV. 3. Réduction de la turbidité en fonction du pH.....	87
Figure IV. 4. Réduction de la turbidité pour différentes concentrations de floculant.....	88
Figure IV. 5. Bilan des forces sur une particule <sup>[108]</sup> .....	90
Figure IV. 6. Cinétique de dépollution : (a) turbidité et (b) DCO.....	95

## Listes des Tableaux

---

Tableau I. 1. Temps de décantation de différentes particules d'après la loi de STOKES .....	8
Tableau II. 1. Caractéristiques physicochimiques de l'ag 25 .....	33
Tableau II. 2. Regroupe quelques-unes des caractéristiques physicochimiques du composé organique étudié .....	34
Tableau II. 3. Caractéristiques physicochimiques de l'AO7 .....	35
Tableau II. 4. Caractéristiques de coagulant .....	36
Tableau II. 5. Classification des eaux d'après leur pH D'après (AFNOR) .....	36
Tableau II. 6. Classes de turbidité usuelles (NTU, néphélométrie turbidité unité) .....	37
Tableau III. 1. conditions expérimentales de la coagulation choisies par différents auteurs ....	53
Tableau III. 2. Principales réactions dans un plasma .....	64
Tableau III. 3. Surface spécifique et volume poreux mesurés par BET .....	78
Tableau IV. 4. Quelques indicateurs de pollution après 120 min de traitement .....	96
Tableau IV. 1. Paramètres physicochimiques du rejet .....	82
Tableau IV. 2. Vitesses limites des particules sphériques en fonction de Re .....	92
Tableau IV. 3. Caractéristiques des bassins de coagulation et floculation .....	92
Tableau IV. 4. Taille communes des particules .....	94
Tableau IV. 5. Quelques indicateurs de pollution après 120 min de traitement .....	96

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare. L'épuisement des ressources en eau et la pollution hydrique par les rejets industriels et l'activité agroindustrielle constituent une réelle menace pour l'environnement et la survie sur terre. De ce fait, la protection de l'environnement constitue ainsi un enjeu économique et politique majeur, incitant les autorités à trouver de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement des eaux afin de garantir la quantité et la qualité d'eau nécessaires aux besoins domestiques et industriels.

Un des moyens conventionnels de traitement d'eau est le traitement biologique qui se base sur l'activité métabolique des microorganismes (permettant le traitement et la dégradation des polluants organiques présents dans l'eau). Toutefois, ces procédés biologiques se trouvent impuissants devant une charge polluante bio-réfractaire. Devant ce cas, on a souvent recours aux procédés d'épuration physico-chimiques qui, en dépit de leur efficacité, ne font que transférer la pollution en donnant lieu à des boues et des résidus nécessitant eux-mêmes un post-traitement ; ce qui élève en conséquence le coût du traitement. De ce fait et de la mise en place des normes environnementales évolutives sur les rejets industriels, des solutions simples, efficaces et peu coûteuses sont alors très pressantes, favorisant ainsi l'apparition de nouveaux procédés de traitement remplissant les conditions exigées : les Procédés d'Oxydation Avancés (POA). Ces technologies ont prouvé et montré leur efficacité devant divers polluants réfractaires et bio-résistants. Ce sont des techniques qui reposent sur la formation des radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) ayant un fort pouvoir oxydant, ce qui les rend capables de dégrader d'une manière non sélective et rapide les polluants organiques.

Les POA incluent divers procédés notamment les procédés plasma. En effet, les plasmas non thermiques présentent une nouvelle alternative écologique et peu coûteuse. Ils permettent des traitements à des températures ambiantes et des pressions atmosphériques, en plus de la production in situ de diverses espèces actives oxydantes telles que  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{O}_2\cdot$ , etc. Parmi les techniques permettant de générer de tel plasma, on note les décharges à Barrières Diélectriques (DBD) et les décharges glissantes (Glidarc). Ces deux techniques assez prometteuses ont été récemment utilisées pour le traitement des rejets hydriques et ont montré leur efficacité vis-à-vis du traitement des polluants organiques présents dans les effluents aqueux.

L'objectif de ce travail est d'étudier la faisabilité d'un couplage entre le plasma généré par décharge glissante et la coagulation-floculation en présence d'un sel ferrique six fois hydraté sans l'ajout d'un flocculant. Le manuscrit est divisé en quatre chapitres dépendants. Le premier traite la bibliographie des procédés de traitement en question et le deuxième décrit le

dispositif utilisé lors de procédé plasma-sensibilisation-coagulation, la méthodologie de travail et le matériel utilisés.

Les deux derniers chapitres présentent les résultats de l'interaction sensibilisation-coagulation-polluant organique et une simulation réalisée et leur validation. Ainsi un traitement par un pilote de coagulation-floculation-décantation type DELTALAB MP50 pour traiter un échantillon prélevé d'oued Chélif. De plus, nous avons pensé à la réutilisation de la boue, soutirée lors de procédé coagulation-floculation, comme agent adsorbant.

Et avec plus de détails :

- Le chapitre 1 est dédié à une mise au point bibliographique sur la pollution des eaux et les traitements préconisés pour la réduire. Comme il est de coutume dans les travaux en relation avec le traitement des eaux, nous avons détaillé la théorie de la coagulation-floculation et les plasmas générés par décharge électrique. En fin de chapitre, un aperçu général sur l'adsorption a été ajouté puisque ce procédé a été actionné pour la réutilisation des boues issues de la coagulation.
- Le deuxième chapitre donne les principales méthodes et techniques analytiques utilisées au cours de notre travail et présente le dispositif expérimental plasma-sensibilisation-coagulation utilisé ainsi que le pilote DELTALAB MP50 ;
- Le chapitre trois est consacré à l'étude du traitement plasma-sensibilisation-coagulation du colorant anthraquinonique acide vert 25 (AG25) en solution aqueuse. De plus, il présente les résultats de la réutilisation de la boue soutirée du procédé de coagulation-floculation-décantation et son utilisation comme agent adsorbant. L'orange II a été choisis comme cible aqueuse.
- Le dernier chapitre présente les résultats du traitement d'un échantillon liquide de l'oued Chélif par procédé pilote DELTALAB MP50 Enfin, la conclusion générale de ce manuscrit fera ressortir l'ensemble des résultats obtenus ainsi que l'énoncé des perspectives.

**Chapitre I-  
Généralités sur les traitements des eaux  
et éléments bibliographiques**

---

### Introduction

Les colorants présentent un réel danger quant à la dégradation de la qualité des eaux de surface. Leur principal danger est essentiellement lié à la présence de la matière organique dans les eaux de surface [1-3]. La matière organique n'est pas identifiée, directement par les normes de qualité d'eau de rejet, mais elle contribue beaucoup aux valeurs des paramètres, couleur, sous-produits organiques de désinfection, odeurs, et saveurs [4]. Donc, il est primordial d'éliminer, au mieux, cette matière organique responsable de l'altération et l'instabilité de la qualité de l'eau dans le temps [5]. Cependant, aucune opération classique de traitement des eaux potables n'a été conçue pour éliminer spécifiquement la matière organique. Il est à présent certain que l'optimisation de la coagulation floculation, au cours de la clarification d'une eau de surface, peut contribuer d'une façon notable à éliminer la matière organique aussi bien sous forme colloïdale (turbidité) que dissoute [6-8].

### 1 Les effluents textiles

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on cite celle du textile et la tannerie en premier lieu. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place importante. Ces activités engendrent une pollution importante en eaux résiduaires [8-9].

Selon un rapport publié en 2000 par la fédération des industries de textile, la consommation en pigments et colorants de ce secteur en Algérie, dépasse les 4012 tonnes annuellement et la consommation des produits chimiques auxiliaires atteint 16356 tonnes/an [10].

L'alimentation en eau des unités de textile ayant des activités de teintures et d'impression se fait à partir des réseaux de distribution publics, avec un total de 4 808 700 m<sup>3</sup>/an [7] et à partir des puits ou forages privés, avec un total de 763 000 m<sup>3</sup>/an [7].

Les eaux issues de l'industrie sont chargées par la matière organique dont elle nécessite un traitement avant d'évacuer ces eaux aux milieux récepteur. C'est dans ce contexte là qu'on va représenter les différentes filières de traitement qui peuvent exister aux niveaux de l'industrie [10].

#### 1.1 Présentation de la clarification

La clarification est l'élimination des matières en suspension, des matières colloïdales et des macromolécules susceptibles de communiquer à l'eau une turbidité ou une couleur

indésirable. Il s'agit de matières organiques aussi bien que minérales, et les organismes vivants du phytoplancton (algues) et du zooplancton entrent également dans cette définition.

On peut distinguer deux catégories de procédés <sup>[11]</sup>.

### 1.1.1 Traitements physiques

Pour une simple séparation mécanique solide-liquide, sans introduction de réactifs, ces types de traitement sont appliqués <sup>[11]</sup> :

- dégrillage (si possible, grille à Nettoyage automatique) ;
- tamisage (vide de maille de l'ordre de 1 mm) ;
- microtamisage (vide de maille de l'ordre de la dizaine de micromètres) ;
- dessablage ;
- débouage ;
- déshuilage.

Dans le domaine du traitement des eaux naturelles, ces procédés ne constituent en général qu'un préalable à un traitement physicochimique ou biologique, sauf certains cas particuliers, par exemple microtamisage d'une eau ne contenant que du plancton de grande taille ; mais dans ce cas, une opération de post-désinfection énergétique est indispensable pour éviter les développements ultérieurs à partir des formes de reproduction ou de résistance (œufs, kystes, spores, etc.) qui ont traversé le traitement <sup>[12]</sup>.

### 1.1.2 Traitements physico-chimiques

Ces traitements sont essentiels pour clarifier les eaux contenant des colloïdes, c'est-à-dire la quasi-totalité des eaux superficielles, certaines eaux de sources issues de terrains karstiques, certaines eaux profondes contenant des acides humiques en pseudo-solution colloïdale, etc.

La clarification se subdivisera en trois étapes <sup>[12]</sup> :

- **coagulation** : c'est la déstabilisation des particules colloïdales et formation de micromicelles constituées d'hydroxyde métallique et de colloïdes ;
- **floculation** : ceci consiste au rassemblement des micromicelles sous forme séparable de la phase aqueuse ;
- **séparation** : c'est pour séparer les phases solide et liquide par décantation ou flottation filtration.

Le traitement de clarification des eaux naturelles consiste en l'élimination de certaines particules qu'on peut classer en trois catégories :

- Les matières en suspension (MES).
- Les matières colloïdales.
- Certaines matières dissoutes.

Les traitements de coagulation et de floculation concernent l'élimination de plusieurs particules qui sont <sup>[13]</sup> :

- Les particules fines en suspension :
  - fraction particulaire inerte limons fins, argiles.
  - fraction particulaire vivante plancton, micro-invertébrés.
- la quasi-totalité des particules colloïdales parmi lesquelles
  - la fraction floculable des matières organiques comme certaines macromolécules d'acide humique ou fulvique.
  - par extension, les micropolluants liés à ces macromolécules comme les virus et certains métaux lourds.

### 2 Les suspensions colloïdales

Dans le tableau I.1, ci-dessous, sont répertoriés certains matériaux ou organismes avec leur dimension et l'ordre de grandeur du temps nécessaire: sous la seule influence de leur poids, ces particules parcourent un mètre d'eau à 20°C <sup>[13]</sup>.

**Tableau I. 1.**Temps de décantation de différentes particules d'après la loi de STOKES

Diamètre de particule $\mu\text{m}$	Type de particule	Temps de décantation pour 1 m d'eau	Surface spécifique $\text{m}^2, \text{m}^{-3}$	
$10^4$	Gravier	1 seconde	$6 \cdot 10^2$	<b>MES</b> Décantations
$10^3$	Sable	10 secondes	$6 \cdot 10^3$	
$10^2$	Sable fin	2 minutes	$6 \cdot 10^4$	
$10$	Limon	2 heures	$6 \cdot 10^5$	
$10$	Kyste de protozoaire	20 heures	$6 \cdot 10^5$	<b>Colloïdes</b>
$1$	Argile	3 jours	$6 \cdot 10^6$	
$1$	Bactérie	8 jours	$6 \cdot 10^6$	
$10^{-1}$	Colloïde	2 ans	$6 \cdot 10^7$	
$10^{-2}$	Colloïde	20 ans	$6 \cdot 10^8$	

## 2.1 Théorie de la double couche

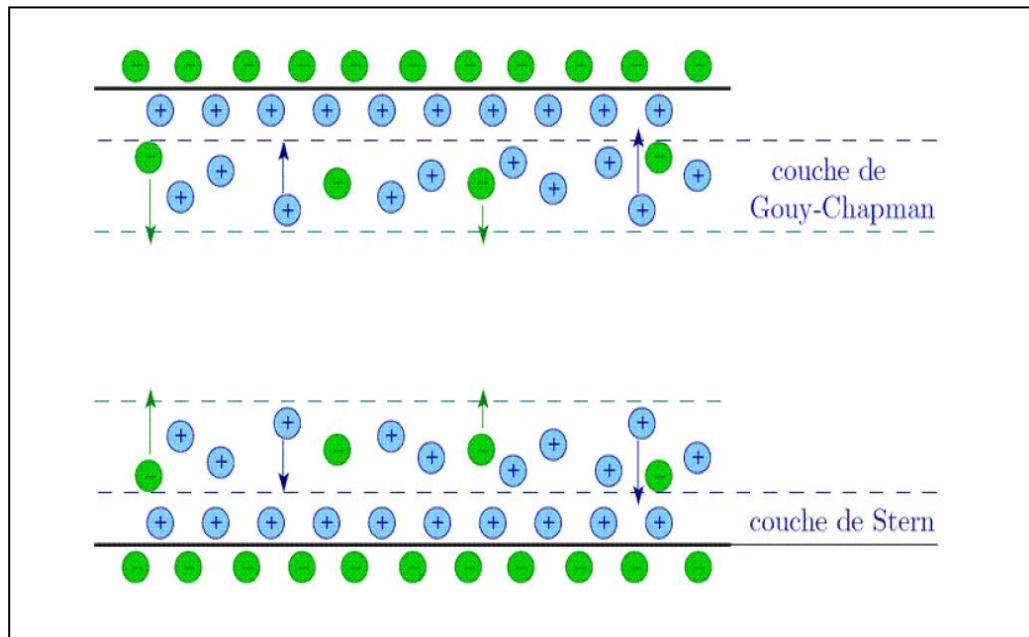
### 2.1.1 Définition de la double couche

La double couche électrique est un modèle décrivant la variation du potentiel électrique aux abords d'une surface <sup>[14]</sup>. Elle intervient principalement lors de l'étude du comportement des colloïdes et des surfaces en contact avec des solutions <sup>[15,16]</sup>.

### 2.1.2 Historique des modèles de la double couche électrique

Initialement, le modèle de la double couche électrique est attribué à Helmholtz (1879) <sup>[16]</sup>, il a assimilé la double couche à un condensateur (Fig.I.1), en se basant sur un modèle physique dans lequel une couche d'ions est adsorbée à la surface. Plus tard, Gouy et Chapman <sup>[17]</sup> ont apporté des améliorations significatives à ce modèle, en développant séparément la théorie de la double couche diffuse, liée à l'agitation thermique.

Ils sont publiés à trois ans d'intervalle, respectivement en 1910 et 1913. Dans ce modèle, le potentiel de surface décroît de façon exponentielle à cause d'une couche de contre-ions de la solution, adsorbés à la surface.



**Figure I. 1.** Représentation graphique de la théorie de la double couche <sup>[16]</sup>

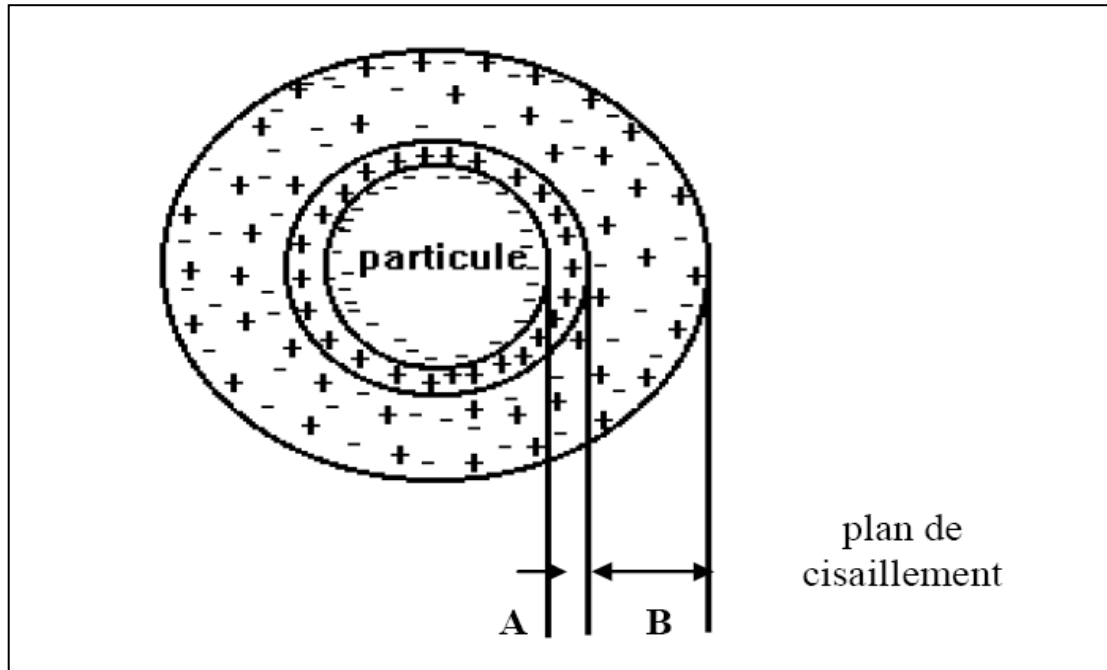
Actuellement, le modèle utilisé est le modèle de Gouy-Chapman-Stern, qui combine les deux modèles en faisant intervenir la couche dense de Helmholtz (appelée alors couche de Stern) et la couche diffuse de Gouy-Chapman <sup>[17]</sup>. La couche diffuse commence alors à une distance finie de la paroi.

### 2.1.2.1 Principe de la théorie de la double couche

Les charges, dites primaires, attirent les ions positifs en solution dans l'eau, ces ions exercent une forte attraction avec les particules et attirent à leur tour des ions négatifs accompagnés d'une faible quantité d'ions positifs <sup>[18]</sup>.

La figure I.2 montre qu'aux abords d'une particule chargée, les charges électriques (portées par des ions) se répartissent en deux couches, et on rencontre donc, dans l'ordre <sup>[14, 15, 19]</sup> :

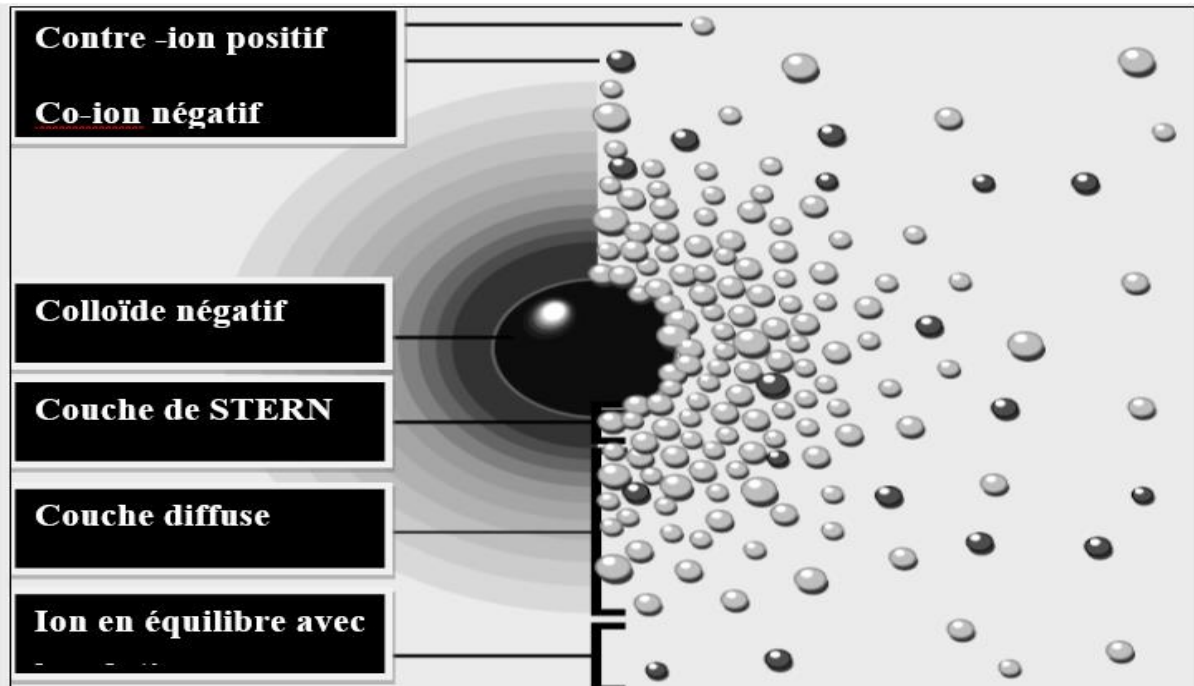
- la particule, souvent chargée négativement dans la nature ;
- une couche fixe (liée) d'ions de signe contraire (couche de STERN) ;
- une couche diffuse, de contre-ions, se raréfiant avec la distance, déformable et mobile (Couche de GOUY).



**Figure I. 2.** Double couche d'une particule <sup>[18]</sup>

Les ions qui s'attirent fortement à la particule et se déplacent avec elles, forment la couche liée, alors que les ions qui y adhèrent faiblement constituent la couche diffuse. Il existe donc un gradient électrostatique entre la particule et la solution.

La figure I.3 montre la variation du potentiel électrostatique en fonction de la distance de la surface de la particule.



**Figure I. 3.** les deux façons de visualiser la double couche <sup>[20]</sup>

D'après la littérature, un colloïde se caractérise par deux potentiels <sup>[20]</sup> :

1. Le potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst ;
2. Le potentiel zêta ou potentiel électrocinétique.

Le premier, c-à-d. le potentiel thermodynamique, est présent à la surface même du colloïde. Il est non mesurable par des méthodes d'analyses simples <sup>[21]</sup>. Par contre, le potentiel zêta reste négatif comme la charge générale des colloïdes. Il donne le niveau de l'interaction mutuelle des colloïdes et se mesure par électrophorèse <sup>[22]</sup> selon l'équation :

$$pZ = \frac{K \times \mu}{\epsilon} \text{ me}^{[22]} \quad (I.1)$$

Avec ; pZ potentiel Zêta (V) ; k fonction du diamètre de la particule et de l'épaisseur de la double couche ;  $\mu$  viscosité dynamique (Pa.s) et  $\epsilon$  constante diélectrique du milieu.

Le potentiel zêta est déterminé par la relation qui le relie avec l'électrophorèse. L'appareil de mesure direct du potentiel est appelé zêta mètre.

Le modèle de la double couche est utilisé pour visualiser l'environnement ionique à proximité de la particule colloïdale chargée et pour expliquer comment surviennent les forces de répulsion. La compréhension du modèle est plus facile si on le considère comme étant une séquence d'étapes qui prendraient place autour d'une simple particule colloïdale négative si les ions neutralisants sont soudainement éliminés.

Dans un premier temps, considérons l'effet de la particule colloïdale sur les ions positifs ou contre-ions contenus dans la solution. Initialement, l'attraction provenant de la particule colloïdale négative engendre la formation d'une couche ferme d'ions positifs attachée à la surface de la particule. Cette couche d'ions positifs est connue étant la couche de Stern (Fig. I.3).

D'autres ions positifs sont encore attirés par la particule colloïdale négative, mais ils sont alors repoussés par la couche de Stern aussi bien que par les autres ions positifs qui essaient également de s'approcher de la particule. Cet équilibre dynamique résulte en la formation d'une couche diffuse de contre-ions ou d'ions positifs. Ils sont en grande concentration près de la surface de la particule puis leur nombre diminue graduellement avec la distance, jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint avec la concentration normale d'ions positifs en solution.

D'une façon similaire, mais opposée, il y a une carence en ions négatifs au voisinage de la surface, car ils sont repoussés par la particule colloïdale négative. Compte tenu que les ions négatifs ont la même charge que la particule colloïdale, ils sont appelés co-ions. Leur concentration augmentera graduellement avec la distance, au fur et à mesure que les forces de répulsion de la particule sont réduites par les ions positifs, jusqu'à ce qu'un équilibre soit encore atteint. La couche diffuse peut être visualisée comme une atmosphère chargée entourant la particule colloïdale. La densité de charge, à n'importe quelle distance de la surface, est égale à la différence de concentration entre les ions positifs et négatifs à ce point. La densité de charge est la plus grande près du colloïde et diminue graduellement vers zéro au fur et à mesure que les concentrations en ions positifs et négatifs se confondent ensemble. La double couche est définie comme étant les contre-ions attachés à la couche de Stern et l'atmosphère chargée de la couche diffuse. L'épaisseur de cette double couche est fonction du type et de la concentration des ions en solution. Dans la théorie de la double couche, la coagulation est l'annulation du potentiel Zêta. L'objectif principal de la formation de la double couche est de neutraliser la charge de la particule colloïdale.

Elle génère également une potentielle électrocinétique entre la surface du colloïde et n'importe quel point dans la masse liquide environnante. La différence de voltage est de l'ordre du millivolt et est rapportée comme étant le potentiel de surface<sup>[23]</sup>. Mécanisme de déstabilisation des suspensions colloïdales par coagulation ·

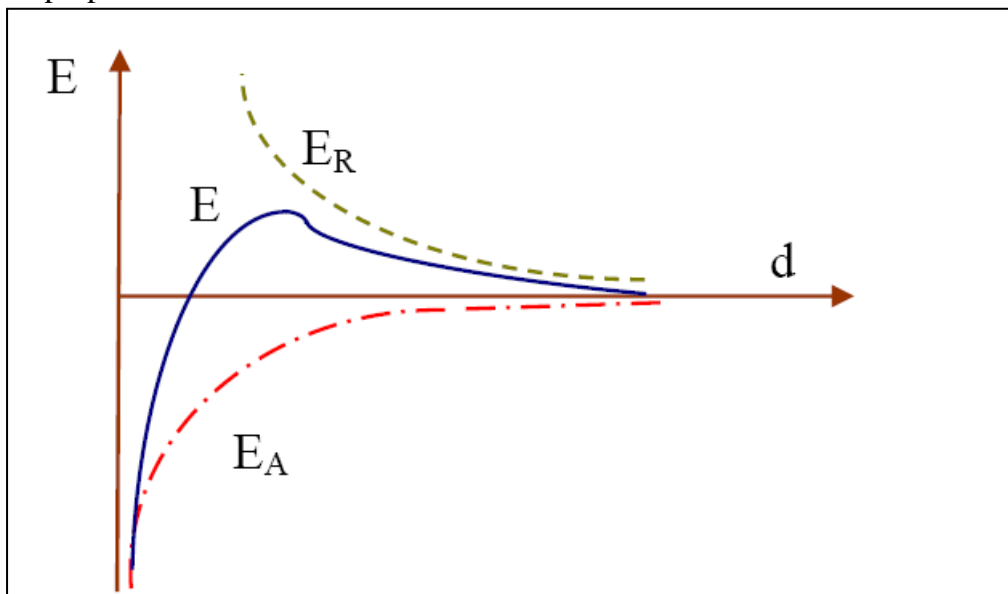
Les colloïdes sont chargés négativement. Deux particules colloïdales se repoussent car elles présentent le même signe de charge<sup>[24]</sup>. De ce fait, elles sont soumises à deux types de force de direction opposée :

- Force d'attraction gravitationnelle de Van Der Waals ( $F_A$ ), liée à la surface spécifique et à la masse des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu ;
- Force de répulsion électrostatique ( $F_R$ ), liée aux charges superficielles des colloïdes et donc à leur potentiel zêta ( $PZ$ ).

Si :

- $F_A > F_R$ , l'agrégation se produit ;
- $F_R > F_A$ , il y'a principalement la répulsion entre particules colloïdales.

L'énergie totale d'interaction ( $E$ ) entre les particules colloïdales est la somme de l'énergie répulsive  $E_R$  due au potentiel électrique et l'énergie attractive  $E_A$  (Fig. I.4).  $E$  et  $F$  sont des grandeurs proportionnelles.



**Figure I. 4.** énergie d'interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la distance depuis la surface de la particule <sup>[25]</sup>

### 2.2 Potentiel zêta

Pourquoi mesurer un potentiel zêta ?

En milieu aqueux, les particules d'oxydes possèdent une charge de surface qui peut varier en fonction du pH, d'ions ou d'autres espèces adsorbées. La connaissance de la charge de surface est approchée par la mesure du potentiel zêta qui est le potentiel au plan de glissement entre la couche de Stern et la couche diffuse. Plus le potentiel zêta des particules est élevé, plus les particules ont tendance à se repousser mutuellement, ce qui favorise la stabilisation de la dispersion.

### 2.2.1 Technique de mesure

Le phénomène le plus connu et le plus exploité pour mesurer le potentiel zêta est l'électrophorèse, c'est-à-dire le mouvement de particules chargées, en suspension dans un liquide, sous un champ électrique. Dans notre cas, le champ appliqué sera alternatif afin d'éviter la polarisation des électrodes. Les particules dispersées sont placées dans une cellule de mesure en quartz. [37]

Les parois de la cellule, en contact avec de l'eau, se chargent négativement. Ce phénomène appelé électro-osmose implique qu'en tout point de la cellule, la vitesse observée des particules est la somme des vitesses des particules chargées soumises à l'action du champ (électrophorèse) et de la vitesse du solvant (électro-osmose). Le profil des vitesses, qui a une allure parabolique dans un plan contenant l'axe de la cellule, est caractérisé par deux zones situées à 17% de la hauteur à partir de la paroi de la cellule (capillaire cylindrique dans notre cas). Ces deux zones définissent chacune un plan stationnaire, au niveau duquel la vitesse d'électro-osmose est nulle et où il convient de mesurer la mobilité électro-phorétique. La vitesse constante à laquelle se déplacent les particules dépend de la force du champ électrique  $E$ , de la constante diélectrique  $\epsilon$ , de la viscosité, de la phase continue, ici l'eau, du milieu et du potentiel zêta. En effet, la mobilité électro-phorétique  $U_E$  s'exprime de la manière suivante

$$U_E = \frac{V_E}{E} \quad (I.8)$$

Le potentiel zêta, est déduit par la loi de Henry :

$$U_E = \frac{\epsilon \zeta F(\kappa a)}{6\pi\eta_F} \quad (I.9)$$

Où,  $\kappa$  est l'inverse de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ ,  $a$  le rayon de la particule.

La fonction de Henry  $f(\kappa a)$ , tend vers 1 pour de faibles valeurs de  $(\kappa a)$ , à savoir pour de petites particules. Pour des particules plus grosses, c'est-à-dire des valeurs  $(\kappa a)$  plus élevées, la fonction tend vers 1,5 il s'agit de l'approximation de Smoluchowski.

La mesure de potentiel zêta par cette technique nécessite de travailler avec une dispersion très diluée (0,01% watt) pour acquérir une bonne qualité de signal.

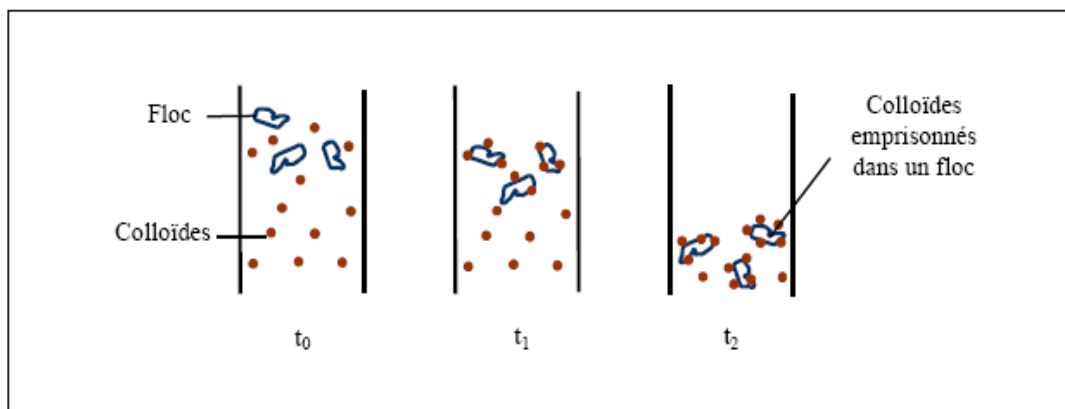
L'échantillon est préparé en milieu dilué en dispersant directement la poudre dans la solution à un pH et force ionique souhaités. Quand l'échantillon est concentré et doit être dilué, il l'est avec la solution utilisée pour préparer la dispersion. Dans le cas d'une formulation complexe (avec l'acide citrique, pH ajusté), la dispersion est centrifugée et la dispersion est diluée avec le surnageant afin de conserver les conditions physico-chimiques (pH, salinité).

### 2.2.1.1 Les étapes de l'agrégation

L'opération de la coagulation consiste à la déstabilisation des particules colloïdales par addition d'un réactif chimique, le coagulant qui apporte au milieu des cations multivalents, libres ou liés à une macromolécule organique. Ces cations sont attirés et adsorbés sur la couche de Stern. Le potentiel zêta s'annule ou avoisine le zéro avec la neutralisation de toutes les charges avoisinantes. Il faudra donc que le coagulant se disperse dans l'eau pour obtenir une répartition homogène avant toute précipitation d'hydroxyde. Cela demande une forte agitation en régime turbulent, le gradient de vitesse est défini par la formule <sup>[26]</sup>

$$G = \left[ \frac{P}{V\mu} \right]^{1/2} = k \left[ \frac{P}{V} \right]^{1/2} \quad (I.2)$$

Avec G : gradient de vitesse moyen ( $S^{-1}$ ), P : puissance mécanique dissipée (W), V : volume occupé par le fluide ( $m^3$ ) et  $\mu$  : viscosité dynamique (Pa.s).



**Figure I. 5.**Emprisonnement des particules dans les flocs pendant la décantation <sup>[27]</sup>

L'agrégation se réalise suivant trois phénomènes successifs, à savoir, l'hydrolyse (formation des radicaux hydroxydes métalliques, la coagulation et enfin la floculation.)

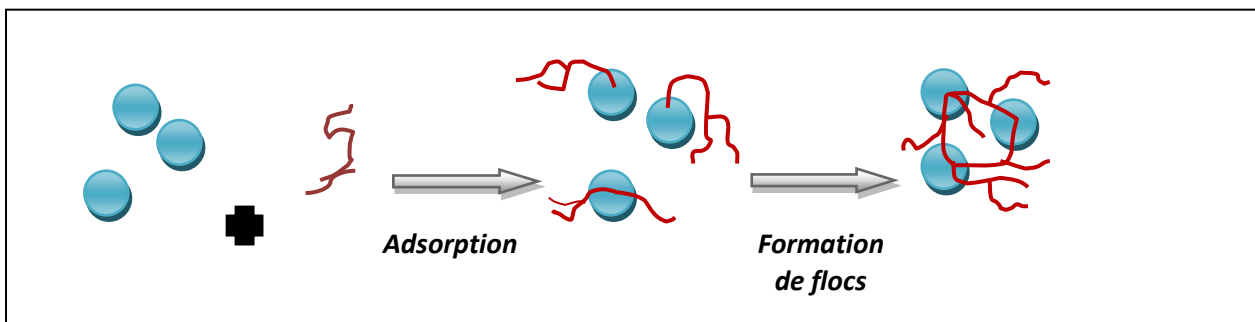
Quand les particules préalablement déchargées s'agglomèrent en microflocs par partage, soit par les hydroxydes résultants de l'hydrolyse du coagulant minéral, soit par les macromolécules

de polyélectrolytes cationiques, c'est une floculation. En effet les microflocs s'agrègent en flocons plus volumineux et décantent. il arrive qu'un adjuvant de floculation soit ajouté.

L'agrégation successive des particules est régie par des phénomènes de transport de la floculation. Il y a la floculation péricinétique liée à l'agitation brownienne, où toutes les particules ont la même énergie cinétique et donc les plus petites ont les vitesses les plus élevées, d'une plus grande probabilité de rencontre. La vitesse de floculation au cours du temps est donnée par <sup>[28]</sup> :

$$\frac{dn}{dt} = a \left[ \left( \frac{8KT}{3\mu} \right) \right] n^2 \quad (I.3)$$

Avec, n: nombre de particules par unité de volume (l/m<sup>3</sup>), a : fraction des chocs efficaces  
K : constante de Boltzmann(SI) et T : température absolu.



**Figure I. 6.** Adsorption et Pontage à l'aide d'un polymère <sup>[27]</sup>

On constate la grande influence de la densité des particules définie comme le nombre de particules par unité de volume. Cette formule n'est valable qu'avec les particules dont la taille est inférieure à 10 µm, La floculation orthocinétique est, quant à elle, liée à l'énergie mécanique dissipée dans la zone de floculation. Elle permet d'obtenir un floc volumineux facilement séparable. La loi la décrivant est en fonction du régime d'écoulement <sup>[29]</sup> est donnée comme suit :

- En régime laminaire : 
$$\frac{dn}{dt} = \left( -\frac{1}{6} \right) a n^2 d^3 G \quad (I.4)$$

- En régime turbulent : 
$$\frac{dn}{dt} = - K n^2 d^3 G \quad (I.5)$$

Dans ce cas, c'est le gradient de vitesse qui est un paramètre très important. Il agit sur la probabilité de rencontre des microflocs mais il n'est pas possible de l'augmenter exagérément. Pour des valeurs élevées de G, les floccs subissent un cisaillement mécanique qui les détruit. En coagulation, on admet une valeur de G comprise entre 400 et 1000 s<sup>-1</sup> mais en floculation le gradient ne peut excéder 100 s<sup>-1</sup> et beaucoup moins quand les floccs sont de taille supérieure au

millimètre. la coagulation se produit de façon rapide alors que la floculation requiert plus de temps (20 min et plus) [23].

### 3 Facteurs intervenants dans la coagulation

Le procédé de coagulation est très complexe et il est influencé par plusieurs facteurs. Dans cette partie, nous discutons brièvement les effets de la température, du pH. Dans un souci de concision, mais il faut préciser que d'autres paramètres tels que la dose du coagulant, la concentration des particules colloïdales, la couleur, la présence d'anions et cations, l'intensité du mélange et le potentiel Zêta sont importants. [25]

#### 3.1 Effets de la température

Nous savons qu'une baisse de température ralentit la cinétique des réactions chimiques. L'équation d'Arrhenius décrit bien l'effet de la température sur les constantes cinétiques [30]. Une baisse de température se traduit par une réduction de la constante de vitesse  $k$

$$k = Ae^{-E_a / RT} \quad (I.6)$$

Avec,  $A$  : constante de réaction propre aux produits concernés,  $E_a$  : énergie d'activation,  $R$  : constante des gaz parfaits et  $T$  : température.

Les premières études sur la coagulation-floculation en eau froide remontent à près de cinquante ans. En effet [31], elles expliquent le problème en eau froide de deux façons : (i) la solubilité des coagulants est plus faible et (ii) l'augmentation de la viscosité de l'eau ralentit la décantation des floes.

Une solution proposée par ces auteurs consiste à augmenter l'intensité du mélange afin que le coagulant soit mieux dispersé et qu'un floe de meilleure qualité soit obtenu. Une autre solution proposée est d'ajuster le pH en eau froide afin que la solubilité des coagulants soit minimale. Cette dernière solution a été supportée par plusieurs chercheurs dans les années subséquentes [28-29]. Par contre, plusieurs de ces chercheurs ont conclu que certains coagulants sont moins affectés par de basses températures.

Plusieurs recherches [30-33] ont montré que le domaine de pH optimal varie avec la température de l'eau. Pour l'alun, le pH optimal augmente d'environ (0,6-0,8) unités lorsque la température de l'eau passe de 20°C à 4°C, alors que pour le chlorure ferrique, l'augmentation du pH optimale est d'environ 0,4 unité [34]. Une diminution de température cause une diminution du produit ionique de l'eau.

### 3.2 Effet du pH

Le pH est l'un des paramètres qui affecte beaucoup plus la coagulation-floculation. Son contrôle est donc conseillé. Selon les caractéristiques d'une eau, il existe un pH optimal permettant la meilleure coagulation<sup>[35]</sup>. Ce pH se situe souvent dans la plage où la solubilité du coagulant utilisé est minimale, ce qui donne une meilleure précipitation. Le contrôle du pH permet aussi d'améliorer la coagulation lorsque la température de l'eau est faible.

### 3.3 Valence des colloïdes

Selon la nature des particules colloïdales et leur interaction vers le milieu aqueux, c'est à dire leur facilité d'échange des cations périphériques selon qu'elle s'avère forte ou faible, elle favorise plus ou moins le processus de coagulation. Selon la théorie de Schulze-Hardy, l'efficacité de la coagulation est proportionnelle à la valence du cation<sup>[36]</sup> :

$$C = K Z^{-6} \quad (I.7)$$

Avec, C : demande en réactifs et Z : valence du contre-ion utilisé.

Le choix du réactif tient compte de sa valence. C'est ce qui justifie l'utilisation courante des sels de fer et d'aluminium qui sont trivalents.

### 3.4 Concentration du coagulant

La détermination de la concentration du coagulant est un paramètre essentiel pour la déstabilisation des colloïdes. Une surdose d'agent coagulant produit inévitablement une déstabilisation des particules colloïdales qui sont susceptibles de la charge de surface.

Aussi les sites d'adsorption des particules colloïdales ne seraient plus disponibles pour la formation des ponts inter particulaires<sup>[38]</sup>. Un traitement de coagulation mal ajusté peut donc conduire à une dégradation rapide de la qualité de l'eau et à des dépenses d'exploitation non justifiées.

Bien souvent, la dose de coagulant conditionne le fonctionnement des ouvrages de séparation et il se trouve tout simplement impossible de réaliser la clarification si cette dose est mal ajustée<sup>[38]</sup>.

### 3.5 Vitesses et temps d'agitation

Lors de l'introduction du coagulant dans l'eau, on procède à une agitation rapide pour la dispersion et l'homogénéisation de la solution. Mais une agitation intense empêche l'agrégation des particules, tandis qu'une agitation prolongée, permet l'effraction des liaisons entre coagulant et la surface des particules, et le rabattement ultérieur des segments étendus

sur la surface des particules. Permet les chercheurs qui ont étudié l'influence d'agitation rapide sur le procédé de coagulation floculation on peut citer *M.Rossini et al* [39].

Au cours du traitement par coagulation, L'efficacité du traitement dépend du pH [40].Le pH optimal constitue un compromis entre le pH nécessaire à la coagulation des colloïdes (leur nature et leur point isoélectrique) et le pH nécessaire à la floculation (correspondant au minimum de solubilité du métal)[41]

Par exemple, le pH optimal de coagulation-floculation est compris entre 6 et 7,4 pour l'aluminium et est supérieur à 5 pour le fer [42].

#### 4 Utilisation de l'adsorption pour traitement des eaux

Parmi les techniques les plus adaptés pour l'élimination des polluants on distingue l'adsorption, elle a une grande capacité d'épurer les eaux contaminées. L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif son utilité provient principalement de sa grande porosité et le volume de surface élevée qui en résulte mais reste très onéreux et nécessite une régénération. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux moins coûteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé, son coût, son abondance, sa régénération. [43]

##### 4.1 Définition d'adsorption

Est un mécanisme dans lequel les molécules ou atomes d'une phase s'imprègnent quasi uniformément parmi celles ou ceux autre étape pour former une « solution » avec la deuxième phase ; le terme sorption qui inclut dans l'absorption et l'adsorption est une expression générale pour le processus dans lesquels une substance se déplace d'une étape pour être accumulée dans l'autre, particulièrement pour le cas où la deuxième est solide il existe deux processus d'adsorption[44] :

**Physisorption** : dans cet état, la fixation des molécules d'adsorbant sur la surface d'adsorbant se laisse essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une construction ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire elle est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées ont la liberté d'être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température.

### Chimisorption

Pour l'adsorption chimique, le mécanisme est procédé d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaisons est nettement plus importante que concernant l'adsorption physique et le processus est énormément moins réversibles et même occasionnellement irréversible.

#### 4.2 Mécanisme de l'adsorption :

Il s'agit d'un transport d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif (adsorbant). L'adsorption comporte quatre étapes :

- Étape 1 : très rapide, elle consiste à transférer la particule à partir de l'eau à la surface de l'adsorbant ;
- Étape 2 : étape rapide dans laquelle l'eau liée jusqu'à être en contact de l'adsorbant ;
- Étape 3 : diffusion à l'intérieur de l'adsorbant sous l'influence d'un gradient de concentration. Cette étape est relativement moins rapide ;
- Étape 4 : c'est l'adsorption dans les micropores.

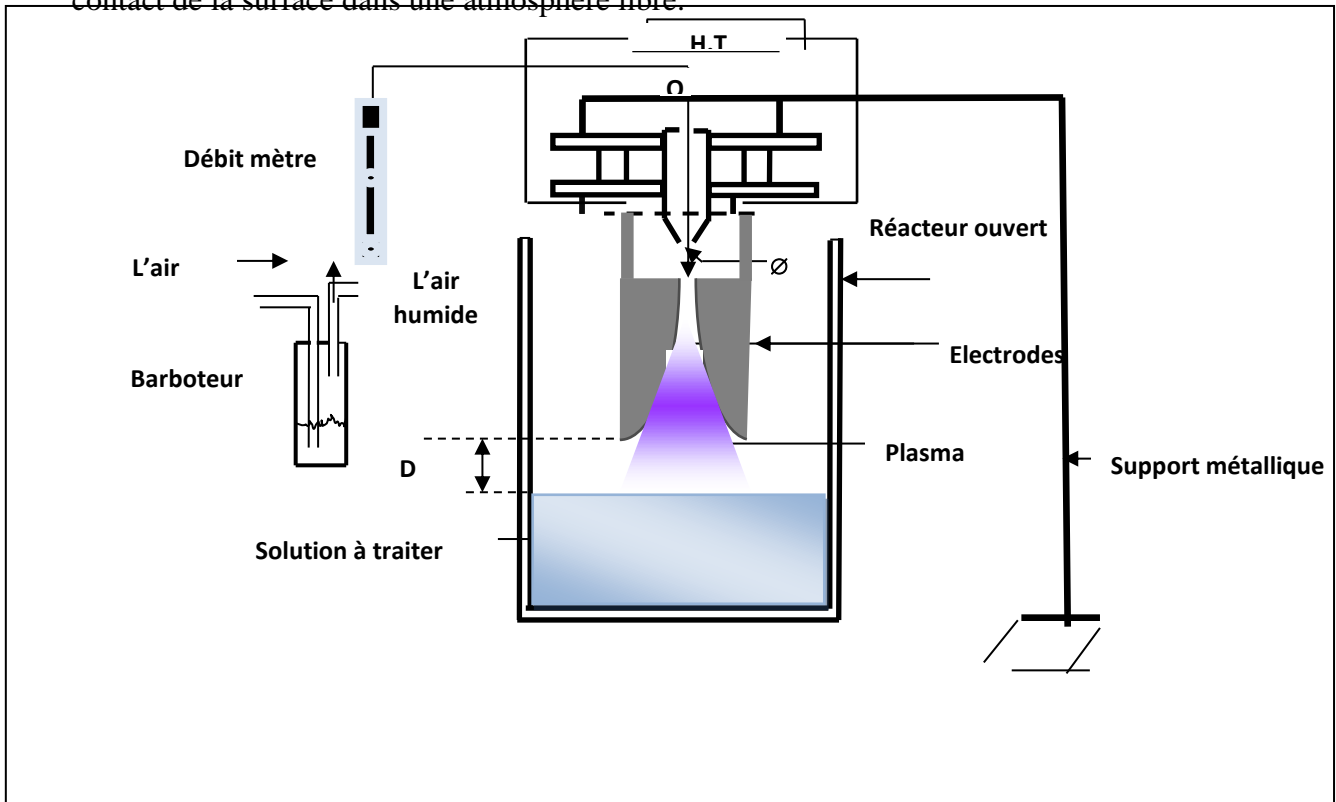
### 5 Le réacteur glidarc

Dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées à la dégradation des composés organiques réfractaires ou toxiques, que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour <sup>[45]</sup>. Nombreux sont les travaux déjà réalisés au niveau de notre laboratoire dans ce domaine on peut citer <sup>[46-51]</sup>, le plasma froid obtenu par décharge électrique glissante appelée glidarc a été utilisé dans notre étude pour améliorer le rendement de traitement et pour économiser le produit il était question de combiner deux procédés l'un conventionnel (coagulation) et l'autre POA (glidarc). Dont le dernier Son principe repose sur l'établissement d'une décharge électrique entre deux conducteurs divergents portés à une différence de potentiel convenable ; la décharge est soufflée par un jet gazeux dirigé selon l'axe du réacteur. (La décharge éclate en un panache non thermique qui lèche une cible et ses espèces réagissent à l'interface cible-plasma) <sup>[42]</sup>. Les procédés électriques sont des POA qui génèrent plusieurs radicaux très puissants pour la dégradation.

Le 'Glidarc' génère in situ des espèces oxydantes telles que les radicaux hydroxyles capables de dégrader le polluant cible jusqu'à minéralisation. Parmi ces espèces, le radical

hydroxyle qui joue un rôle important dans la dégradation des composés organiques vu son potentiel d'oxydation élevé ( $E^\circ=2.85 \text{ V/ENH}$ ).

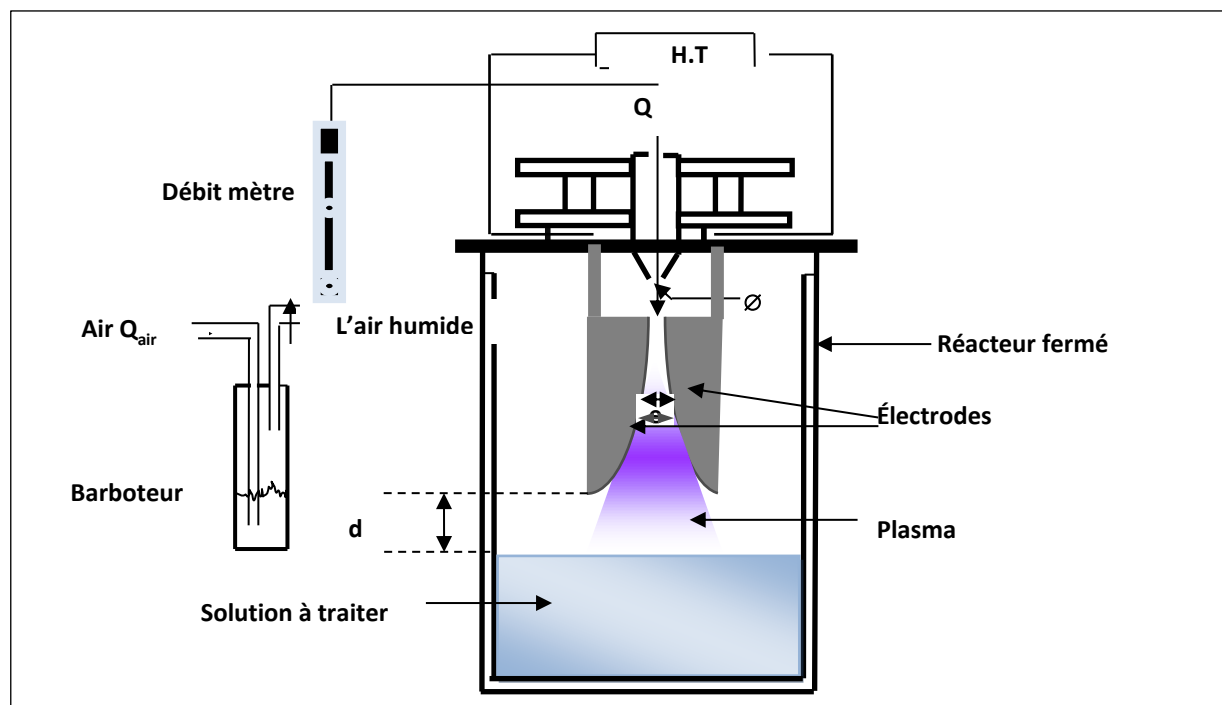
Dans les deux dernières décennies, différents prototypes de 'Glidarc' ont été développés pour le traitement des liquides. Quel que soit le type du réacteur plasmagène, le principe de production du plasma est identique. Dans sa première configuration, le 'Glidarc I' (Fig I.7) permet de traiter des liquides dans une enceinte en verre à double parois, où le plasma est au contact de la surface dans une atmosphère libre.



**Figure I. 7. Schéma du Glidarc I- Cellule ouverte** <sup>[46]</sup>

Dans une version améliorée (FigI.8), cette cellule de réaction est munie d'un couvercle en verre permettant la récupération des espèces plasmagènes libérées pendant le traitement du liquide.

Cette adaptation a permis de traiter un bon nombre de polluants organiques récalcitrants en phase aqueuse et des rejets industriels liquides. Néanmoins, elle présente des limites d'ordre techniques vis-à-vis de son extrapolation à une échelle pilote ou industrielle.



**Figure I. 8.** Schéma du glidarc II- cellule fermée <sup>[46]</sup>

Les composantes intrinsèques du Glidarc dans ses différentes configurations sont

- Diamètre de la buse d'admission du gaz plasmagène ( $\phi$ )

La buse est en relation directe avec le flux de jet du gaz plasmagène. Plus il est étroit, plus les espèces actives sont mobiles et diffusent significativement dans la cible à traiter. Dans toutes les générations du 'Glidarc'  $\phi = 1$  mm.

- Distance inter électrodes (e)

Selon la distance entre les électrodes, le volume du panache plasmagène est plus au moins important. Ainsi, un écartement (e) de 3 mm, conduit à un volume considérable. Par contre, e = 5 mm constitue la distance maximale à partir de laquelle l'arc électrique s'éteint.

- Gaz plasmagène

Les gaz plasmagènes utilisés peuvent être l'oxygène, l'azote, l'air, etc. Dans ce travail, l'air saturé en eau a été retenu comme gaz plasmagène pour minimiser le coût de traitement et pour générer les espèces  $\bullet\text{NO}$  et  $\bullet\text{OH}$ .

- Distance électrode-surface du liquide

Le rapprochement des électrodes de la cible, conduit à une diffusion plus rapide des espèces, ce qui permet de minimiser le temps de traitement. Cependant, cette distance doit être relative au débit du gaz plasmagène pour assurer un écoulement régulier du film à l'intérieur de la

rainure et éviter sa rupture. Dans ce nouveau réacteur, (d) a été fixée à 5.5 cm, cette valeur est 'suffisante' et 'nécessaire' pour avoir une meilleure diffusion des espèces plasmagènes et permettre un écoulement homogène tout au long de la plaque de circulation. [47-49]

- Débit du gaz plasmagène (Q)

Lorsque le débit se situe dans l'intervalle [700, 900] L h<sup>-1</sup>, le panache plasmagène est rose, couleur caractéristique d'un plasma d'oxygène et les espèces plasmagènes migrent rapidement vers la cible à traiter. Au-dessous de cet intervalle, soit à 360 L h<sup>-1</sup>, ce panache devient jaune pâle, couleur caractéristique d'un plasma d'azote et par conséquent, les entités actives diffusent lentement. Par contre, un débit élevé, 700-900 L h<sup>-1</sup>, génère une couleur rose, caractéristique d'un plasma d'oxygène. [50-53]

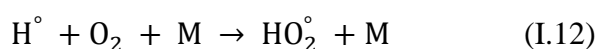
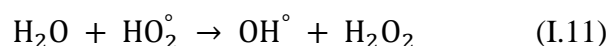
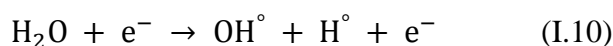
### 5.1 Composition chimique d'un plasma d'air humide

La composition chimique du plasma dépend de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas du plasma d'air humide, les espèces dérivent de l'azote (N<sub>2</sub>), l'oxygène (O<sub>2</sub>) et l'eau (H<sub>2</sub>O)<sup>[52]</sup>.

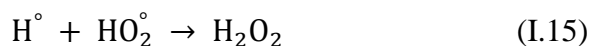
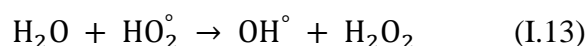
Compte tenu des différentes réactions se produisant au sein du plasma, il y aura la formation de diverses espèces chimiques H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, °OH, °NO<sup>[54]</sup>.

Nous présentons ici quelques réactions chimiques envisageables dans le plasma d'air humide.

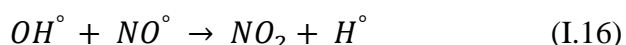
➤ *Formation de OH° et HO<sub>2</sub>°*



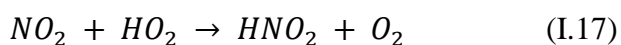
➤ *Formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*



➤ *Formation NO<sub>x</sub>*



➤ *Formation de HNO<sub>2</sub> + HNO<sub>3</sub>*



Ces espèces actives présentent un fort potentiel d'oxydation qui leur confère la possibilité d'oxyder et par conséquent de dégrader les composés organiques<sup>[55]</sup>. Cependant diverses autres

espèces chimiques à potentiel d'oxydation élevé, formées au sein du plasma ( $\text{HO}_2^\circ$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , etc) lui confèrent aussi un caractère fortement oxydant [56,54].

Pour un traitement des eaux à petite échelle, et à moindre cout, des procédés pilotes peuvent être adoptés. Ces derniers seront réalisés à l'aide d'une évaluation et une amélioration de procédés déjà existants. Les procédés pilotes sont développés pour les besoins d'un traitement précis, on peut dire que se sont de véritables laboratoires géants.

C'est pour cette raison que nous avons choisi d'utiliser un procédé de traitement type pilote DELTALB COAGULATION-FLOCULATION-DECANTATION MP50 pour empêcher une pollution sur un échantillon d'oued Chélif qui représente le plus important fleuve en Algérie. Ce dernier, prend sa source dans l'atlas saharien et son embouchure dans la mer méditerranée près de la ville de MOSTAGANEM.

Dans cette partie on développe de la théorie qui régit les procédés pilote.

### 6 Caractéristiques des effluents industriels

Que la ressource soit superficielle ou souterraine, l'eau brute qu'elle fournit à l'utilisateur présentera dans le cas le plus général l'ensemble des caractéristiques défavorables suivantes

- **Critères organoleptiques** turbidité, couleur, goût, odeur.
- **Critères chimiques** correspondant à des constituants

Soit *naturellement présents dans l'eau* sels minéraux (exemple dureté, sulfates, chlorures...), fer, manganèse, ammonium, fluorures, arsenic, matières organiques (notamment les substances humiques responsables de la couleur).<sup>[57]</sup>

Soit *apportés par la pollution* micropolluants minéraux (métaux lourds, nitrates) ou organiques (pesticides, hydrocarbures, phénols, détergents...).

- **Critères biologiques** il s'agit des germes pathogènes apportés par la pollution fécale, mais aussi des organismes dont l'eau est l'habitat naturel (microalgues planctoniques ou phytoplancton, micro-invertébrés ou zooplancton, bactéries de l'environnement). Pour le traiteur d'eau, quelle que soit la nature de la pollution à éliminer, c'est la différence entre pollution particulaire et pollution dissoute qui conditionnera l'éventail des techniques applicables.

### 7 Techniques de traitement physico-chimique des effluents industriels

La présence de nombreuses impuretés de différentes natures dans l'eau nécessite un traitement. Pour les rendre adéquat aux applications envisagées pour éviter la dégradation de notre environnement.

Pour arriver aux résultats recherchés depuis l'obtention d'un liquide clair et limpide pour la consommation humaine jusqu'à celle de l'eau extra pur, il faudra appliquer seuls ou en combinaison différents types de traitements.

#### 7.1 Technologie de la coagulation floculation

Il faut associer dans un temps assez court deux phases distinctes et incompatibles

##### ✓ 1ère phase mélange rapide et vigoureux

Un mélange rapide est nécessaire pour disperser les additifs dans la totalité du volume d'eau à traiter et augmenter la probabilité de contact coagulant-colloïde. L'injection se fait dans une zone de turbulence créée par des chicanes ou par un mélange mécanique avec des pales ou des hélices pour une durée de 3 à 6 mns.

##### ✓ 2ème phase mélange lent

Il faut favoriser les rencontres entre les particules de floc, sans les léser. Le mélange doit cependant être assez énergique pour engendrer des gradients de vitesse dans le bassin pour une durée de 10 à 30 mns.

C'est durant cette étape que l'on peut ajouter du polymère pour optimiser la coalescence des floes.

Les appareillages comporteront donc deux chambres de mélange en série permettant d'effectuer les deux opérations.

#### 7.2 La décantation

C'est un procédé utilisé pratiquement dans toutes les stations de traitement des eaux. Elle a pour but d'éliminer les particules en suspension dont la densité est inférieure à celle de l'eau. Les particules s'accumulent au fond du bassin de décantation d'où on les extrait périodiquement. L'eau clarifiée, située près de la surface, est dirigée vers l'unité de filtration.

Selon la concentration en solide et la nature des particules (densité et forme), on distingue la décantation de particules discrètes et de particules floculantes.<sup>[58]</sup>

### 7.2.1 Décantation de particules discrètes

Ce type de décantation (dite discrète ou individuelle) est caractérisé par le fait que les particules conservent leurs propriétés physiques initiales (forme, dimension et densité) au cours de leur chute.

La vitesse de chute est indépendante de la concentration en solide ; c'est pourquoi les lois classiques de Newton et de Stokes s'appliquent ici.

#### 7.2.1.1 Principe de base

Lorsqu'une particule chute, sa vitesse augmente jusqu'à ce que les forces de décantation (poids) équilibrent les forces de frottement. Cette situation, pour laquelle  $d\mathbf{V}_p / dt = \mathbf{0}$ , correspond au point d'équilibre des forces autour de la particule<sup>[59]</sup>

### 7.2.2 Décantation de particules floculantes

Ce type de décantation est caractérisé par l'agglomération des particules au cours de leur chute. Les propriétés physiques de ces particules (forme, dimension, densité et vitesse de chute) sont donc modifiées pendant le processus.

Durant la décantation, les particules s'agglomèrent à un certain rythme, et les particules qui résultent de cette agglomération sont à la fois plus grosses et moins denses que les particules initiales. Cette modification des caractéristiques des particules rend la conception de modèle mathématique beaucoup plus complexe. On doit donc, dans la plupart des cas, procéder à des essais de laboratoire.

#### 7.2.2.1 Principes de base

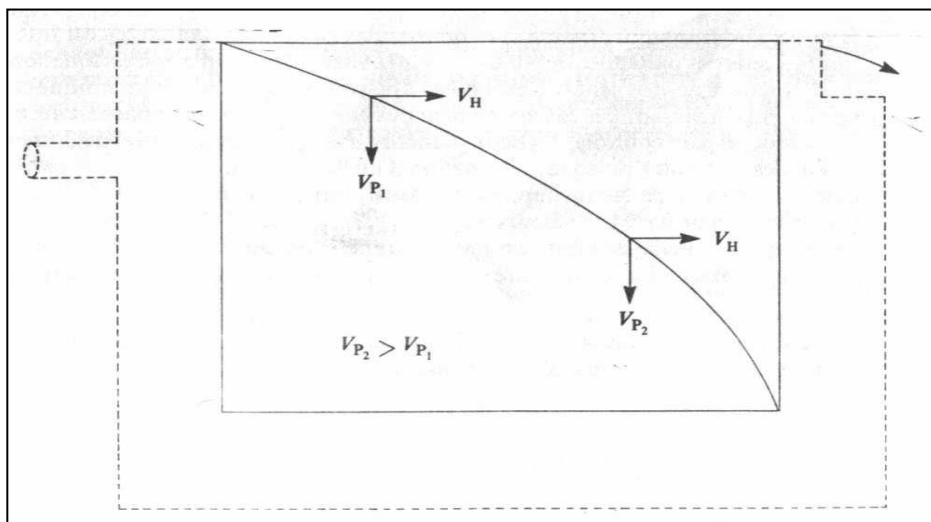
La décantation d'une solution diluée de particules floculantes est fonction non seulement des caractéristiques de décantation de ces dernières, mais également de leurs caractéristiques de floculation. En effet, l'agglomération des particules favorise la décantation, même si la densité des particules résultantes est inférieure à celle des particules initiales, puisque la vitesse de décantation est fonction du diamètre et de la densité des particules, ainsi que de la viscosité dynamique de l'eau. Dans la plupart des cas, on ne peut pas contrôler ce dernier paramètre  $\mu$ . Toutefois, on peut contrôler les deux premiers, diamètre et densité, en agissant sur l'agglomération des particules, puisque la formation d'un floc modifie la densité des particules résultantes de façon importante. Lorsque  $\rho_p$  passe de 1,10 à 1,09 (modification de 0,9 %), la valeur de  $(\gamma_p - \gamma_l)$  diminue de 10 %.

Par contre, étant donné que la vitesse de chute est proportionnelle au carré du diamètre, l'effet final est favorable à une meilleure décantation, C'est -à- dire à une augmentation de  $V_P$ .

La floculation joue un rôle important dans le procédé de décantation. Le taux de floculation des particules est fonction

- a) de la distance que les particules parcourent ;
- b) de la charge superficielle;
- c) des gradients de vitesse dans le bassin;
- d) de la concentration des particules;
- e) du diamètre des particules.

Contrairement à ce qu'on peut faire dans le cas des particules discrètes, on ne dispose pas d'expression mathématique qui permette de quantifier l'influence de la floculation sur la décantation. On constate que la vitesse de chute des particules floculantes varie le long de leurs trajets (figure I.9).



**Figure I. 9.** Vitesse de décantation de particules floculantes<sup>[60]</sup>

### 8 Les décanteurs

Les décanteurs sont des appareils dans lesquels l'eau circule d'une manière continue, très lentement, de façon qu'elle puisse abandonner ses matières en suspension et colloïdales rassemblées dans les flocons formés dans le floculateur.

Les boues sont recueillies à la partie inférieure puis évacuées périodiquement ou par raclage continu si leur volume est important<sup>[61]</sup>

D'après leur forme extérieure et le sens de l'écoulement de l'eau, il existe deux types de décanteurs<sup>[62]</sup>.

### 8.1 Décanteurs à écoulement horizontal, ou décanteurs couloirs

L'eau circule sensiblement horizontalement et les flocons se déposent au fur et à mesure de la progression du floc vers la sortie de l'appareil. Les installations très importantes sont parfois équipées de décanteurs horizontaux à étages dans le but de multiplier les surfaces de décantation tout en maintenant une surface projetée au sol relativement faible. On trouve le décanteur

- Rectangulaire
- Circulaire

### 8.2 Décanteurs à écoulement vertical

Dans les décanteurs verticaux, l'eau circule de bas en haut, c'est-à-dire en sens inverse de la chute des particules la vitesse de chute de ces derniers doit donc être supérieure à celle de la vitesse ascensionnelle de l'eau.

Ces types de décanteurs conviennent plutôt pour les faibles débits, à moins que l'eau à traiter ne renferme des flocons de forte densité.

Pour plusieurs types d'eaux résiduaires, on utilise les décanteurs à circulation verticale.

La vitesse dans le cylindre d'amenée ne doit pas dépasser  $0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Ces types de décanteurs, encore appelés décanteurs statiques, on retrouve de nombreux types de décanteurs, circulaire, rectangulaire, raclé ou non raclé, précédé ou pas d'un flocculateur.

Les plus récents sont garnis d'un dispositif de décantation lamellaire. Le temps de rétention, dans ces appareils, est normalement compris entre 2 et 4h.

### 8.3 Théorie du décanteur parfait

Le décanteur parfait est une idéalisation analogue à celle des gaz parfaits, il correspond à

- Une équipartition du courant ;
- Une absence de turbulence (régime d'écoulement laminaire) ;
- Une répartition uniforme des matières en suspension, celles-ci devant obéir aux lois de la sédimentation (équation de Stocks, Allen et Newton) ;
- Immobilité des particules lorsqu'elles atteignent le lit de boues. <sup>[63]</sup>

#### 8.3.1 Bassin rectangulaire à fond horizontal

Dans un tel bassin, les paramètres sont les suivants (figure I.12)

$A$  = aire de la section longitudinale de la zone de décantation ( $L \cdot w$ ).

$A'$  = aire de la section transversale de la zone de décantation ( $H \cdot w$ ).

$H$  = profondeur totale de la zone de décantation.

$h$  = profondeur partielle de la zone de décantation.

$L$  = longueur de la zone de décantation.

$Q$  = débit de l'eau.

$V_H$  = vitesse horizontale de l'eau ( $Q/A'$ ).

$V_p$  = vitesse de chute d'une particule.

$V_0$  = vitesse de chute « cible » d'une particule.

$w$  = largeur de la zone de décantation.

On peut par ailleurs déterminer les différentes zones suivantes à l'intérieur du bassin idéal de décantation

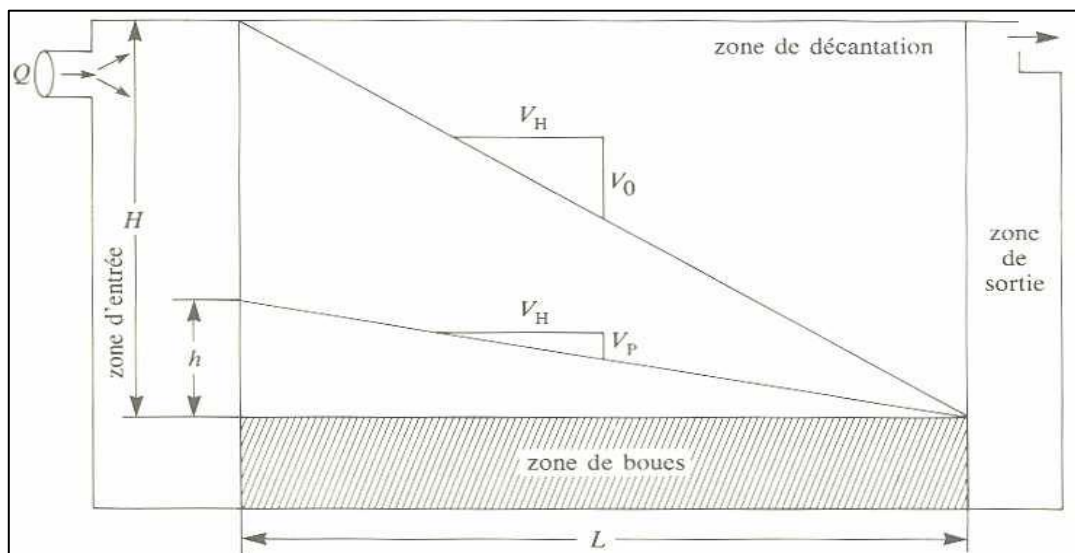
**Zone d'entrée** à l'intérieur de laquelle le débit est distribué uniformément à travers la section  $A'$ .

**Zone de décantation** à l'intérieur de laquelle a lieu la décantation dite tranquille.

**Zone de sortie** zone où a lieu l'évacuation de l'eau décantée.

**Zone de boues** zone où il y a accumulation des solides décantés.

On remarque dans la Fig I.10 que toutes les particules dont la vitesse de chute est supérieure à  $V_0$  sont éliminées, quant aux particules dont la vitesse de chute est inférieure à  $V_0$ , elles ne sont éliminées que si elles pénètrent dans la zone de décantation à une hauteur inférieure à  $h$ .



**Figure I. 10.** Bassin de décantation idéal rectangulaire à fond horizontal <sup>[60]</sup>

La durée de séjour de l'eau dans le décanteur est  $t = \frac{H}{V_0} \dots \dots (I.19)$  <sup>[58]</sup>

D'autre part, la composante horizontale de la vitesse de la particule est constante, elle est donnée par l'équation

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{w.H} = V_H \dots\dots\dots(I.20)$$

D'où le fait que la trajectoire de la particule est une droite, il s'ensuit que

$$dx = \frac{Q}{w.H} dt \quad (I.21)$$

$$\int_0^L dx = \frac{Q}{w.H} \int_0^t dt \quad (I.22)$$

$$L = \frac{Qt}{w.H} = \frac{QH}{w.H.V_0} = \frac{Q}{w.V_0} \quad (I.23)$$

$$V_0 = \frac{Q}{Lw} = \frac{Q}{A} \quad (I.24)$$

La vitesse d'une particule entrant dans le bassin à son niveau supérieur à deux composantes

$V_H$  vitesse horizontale du fluide  $V_H = Q/A$  [64]

$V_0$  vitesse de chute ou vitesse verticale limite donnée par la loi de Stokes ;

Dans le cas d'un décanteur à courant ascendant, la particule est retenue dans le bassin si

$$\frac{V_0}{H} > \frac{V_H}{L} = \frac{Q}{H.w.L} \text{ Soit } V_0 > \frac{Q}{A} = V_S \quad (I.25) \quad (I.26)$$

$V_S$  vitesse de Hazen (ou charge hydraulique superficielle).

Il est à noter que  $V_S$  est indépendante de la profondeur du bassin. Toutes les particules ayant des vitesses de sédimentation supérieures à  $V_S$  seront théoriquement éliminées.

### CONCLUSION

Au cours du chapitre un aperçu est donné sur la pollution par les colorants textiles, le procédé de dépollution utilisé (coagulation) et les étapes qui régissent le traitement. Cette partie a été suivie par la description du procédé plasma ainsi qu'une présentation de la technique de l'arc glissant (Glidarc) utilisés et les couplages des deux procédés. Il rassemble les principaux procédés des traitements pilote employés pour l'élimination des rejets textile, afin de se rapprocher des travaux effectués dans le cadre de la recherche.

# **Chapitre II-Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques**

---

### Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation des différents polluants organiques étudiés ainsi que la préparation et la caractérisation du coagulant, utilisé dans le cadre de notre étude, nous y présentons aussi les différentes techniques analytiques qui ont servi au cours des travaux de ce mémoire.

### 9 Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés durant cette étude sont de qualité analytique.

Nous avons orienté notre étude vers les colorants textiles en raison de l'utilisation excessive de ces produits en niveau de l'Algérie et leur effet néfaste sur l'environnement. Nous avons pris comme colorant modèle l'acide vert 25 ; noir eriochrome T; acide orange 7. Le choix des colorants étudiés répond aux critères suivants

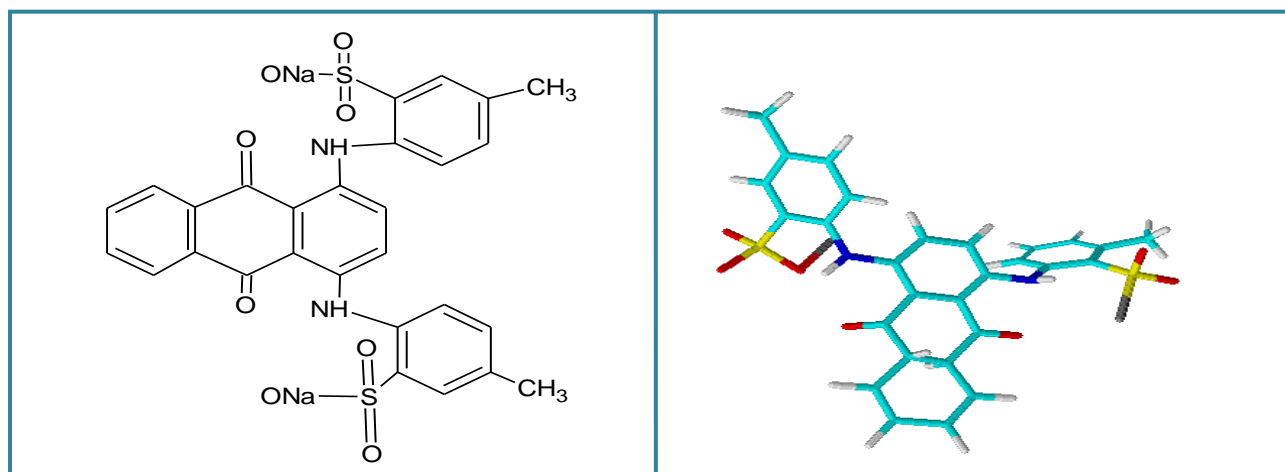
- Solubilité élevée dans l'eau ;
- Facilité de l'analyse par spectrophotomètre UV/Visible ;
- Nocivité pour l'environnement en général et l'eau en particulier ;
- Largement utilisés comme modèles pour tester l'efficacité d'un procédé de traitement des eaux.

#### 9.1 Polluants de l'étude

##### 9.1.1 Molécule modèle (AG25)

Le colorant acide vert 25 (AG25) est de structure anthraquinonique est appelé acide Toluènesulfonique, 6,6' – (1,4 anthraquinonylenemino) sel disodique .

Les colorants anthraquinones sont caractérisés par une liaison C=O et représentent la deuxième classe des colorants utilisés dans l'industrie après les colorants azoïques. La formule de base dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. En effet, cette classe de colorants présente la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents d'attaque chimiques. Sa structure chimique est représentée dans la figure II.1



**Figure II. 1.** Structure semi développée et en 3d de l'acide vert 25

De l'ultraviolet sont localisées respectivement à 254 et 284 nm et sont attribués aux cycles benzéniques substitués par les groupements  $\text{SO}_3^-$  et à la partie anthraquinonique.

Le spectre UV/Visible nous permet de tracer une courbe d'étalonnage.

Le colorant utilisé dans cette étude est l'acide vert 25, les solutions sont préparées en dissolvant les quantités requises de colorant sans purification préalable dans l'eau distillée. Caractéristiques de l'AG 25

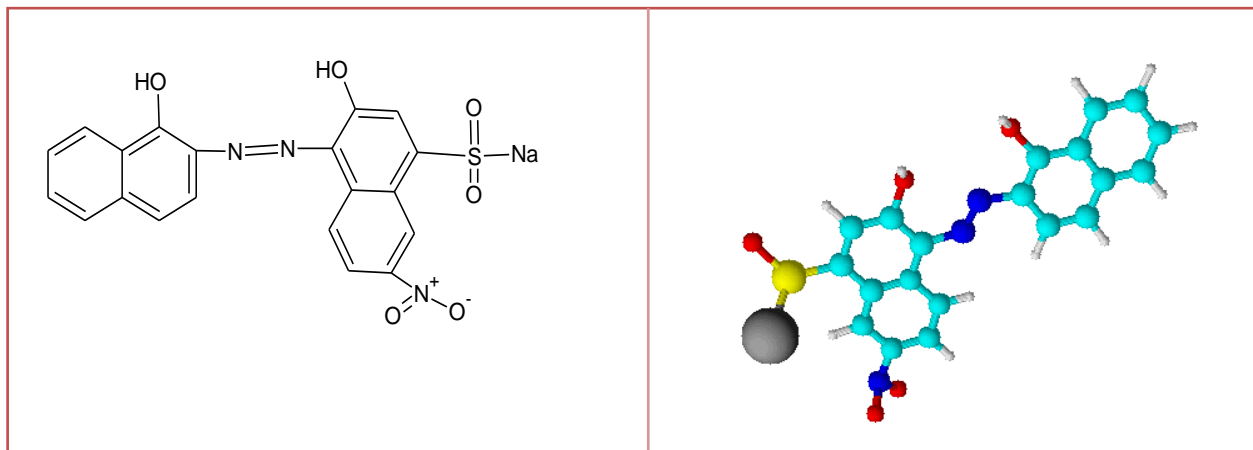
Le tableau II.1 regroupe quelques-unes des caractéristiques physicochimiques du composé organique étudié<sup>[65]</sup>

Substance organique	Acide vert 25
Formule brute	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 2\text{Na}$
Longueur d'onde maximale (nm)	643
Couleur	Vert
Masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	622.57
Solubilité dans l'eau ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	28

**Tableau II. 1.** Caractéristiques physicochimiques de l'AG 25.

### 9.1.2 . Molécule modèle (NET)

Le colorant Noir eriochrome T (NET) est de structure azoïque présenté dans la figure II.2



**Figure II. 2.** Structure semi développée et en 3D de Eriochrome Noir T

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azo benzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo.

Le spectre UV/Visible nous permet de tracer une courbe d'étalonnage.

### 9.1.3 Caractéristiques du NET

**Tableau II. 2.** Regroupe quelques-unes des caractéristiques physicochimiques du composé organique étudié

Substance organique	Noir eriochrome T
Formule brute	$C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$
Longueur d'onde maximale (nm)	525
Couleur	Rouge Alentour De pH5.5 ; Bleu (Entre pH7 Et 11)
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	461.38
Solubilité dans l'eau ( $g \cdot L^{-1}$ )	50

### 9.1.4 Molécule modèle (AO7)

L'Acide Orange 07 (AO7) est fourni par Acros Organics avec une appellation codée et commercialisée Orange III. L'AO7 est un colorant azoïque, soluble dans l'eau (à 30°C 116g/L), utilisé dans les industries du textile, cuir, papier et teinture. Les colorants azoïques sont généralement des sels sodiques de sulfoacides aromatiques.

Quelques-unes de ses propriétés physicochimiques ont été résumées dans le tableau II.3  
La structure chimique est présentée dans la figure II.3

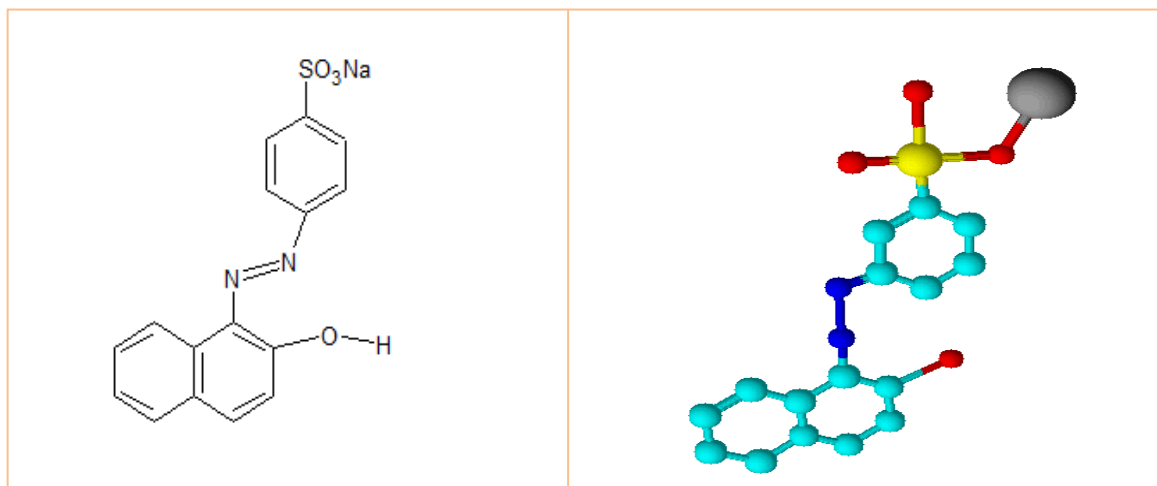


Figure II. 3. Structure semi développé et en 3D de l'acide organique 7

### 9.1.5 Caractéristiques de l'AO7

Le tableau II.3 regroupe quelques caractéristiques physicochimiques  
du composé organique étudié

Propriétés	AO7
Formule chimique	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S
Masse moléculaire	350.32g/mole
$\lambda_{\max}$	485 nm
Etat	poudreux
Couleur	Orange
Odeur	Inodore
Solubilité dans l'eau	30°C, 116g/L

Tableau II. 3. Caractéristiques physicochimiques de l'AO7.

## 9.2 Coagulant

Au cours de nos essais, nous avons utilisé comme réactif coagulant le chlorure ferrique hexahydraté en cristaux, préparé par dissolution dans l'eau distillée.

Le chlorure ferrique hexahydraté que nous avons utilisé lors de cette étude est un produit fabriqué par **Merck** (en flacons de 1Kg) dont la fiche technique de coagulant est représentée dans le tableau II.3.

**Tableau II. 4.** Caractéristiques de coagulant

<b>Formule chimique</b>	<b>FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>
<b>Masse molaire</b>	<b>270,29 Kg</b>
<b>Masse</b>	<b>1Kg</b>
<b>Marque</b>	<b>Merck</b>
<b>Ce produit est stocké en containers ou citernes<sup>[66]</sup></b>	

### 10 Paramètre d'analyse

#### 10.1 pH

Le pH (potentiel hydrogène) mesure la concentration en ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> de l'eau, il traduit ainsi la balance entre acide et base sur une échelle de 0 à 14 ; 7 étant le pH neutralité. Ce paramètre caractérise un grand nombre d'équilibre physico-chimique et dépend de facteurs multiples, dont l'origine de l'eau.

Le pH doit être impérativement mesuré sur le terrain à l'aide d'un pH-mètre.<sup>[67]</sup>

**pH < 5**

Acidité forte => présence d'acides minéraux  
ou organiques dans les eaux naturelles

**pH = 7**

**Neutre**

**7 < pH < 8**

**Neutralité approchée => majorité des  
eaux de surface**

**5.5 < pH < 8**

**Majorité des eaux souterrains**

**pH = 8**

**Alcalinité forte, évaporation intense**

**Tableau II. 5.** Classification des eaux d'après leur pH D'après (AFNOR).

#### 10.2 Turbidité

La mesure de la turbidité permet de préciser les informations visuelles sur l'eau. La turbidité traduit la présence de particules en suspension dans l'eau (débris organique, argile, Organismes microscopique). Les désagréments causés par une turbidité auprès des usagers sont relatifs, car certaines populations sont habituées à consommer une eau plus ou moins trouble et n'apprécient pas les qualités d'une eau très claire. Cependant une turbidité forte

peut permettre à des micro-organismes de se fixer sur des particules en suspension.

La turbidité est en fonction des particules en suspension. Elle se mesure sur le terrain à l'aide d'un turbidimètre [68].

NTU < 5	Eau claire
5 < NTU < 30	Eau légèrement trouble
NTU > 50	Eau trouble
NTU	La plupart des eaux de surface en Afrique atteignent ce niveau de turbidité

**Tableau II. 6.** Classes de turbidité usuelles (NTU, néphélométrie turbidité unité)

### 10.3 Température

La température de l'eau est un paramètre de confort pour les usagers. Elle permet également de corriger les paramètres d'analyses dont les valeurs sont liées à la température (conductivité notamment). De plus, en mettant en évidence des contrastes de température de l'eau sur un milieu, il est possible d'obtenir des indications sur l'origine et l'écoulement de l'eau.

La température doit être mesurée in situ. Les appareils de mesure de la conductivité ou de pH possèdent généralement un thermomètre intégré. [29]

### 10.4 Mesure de la matière organique d'une solution

La Demande chimique en oxygène (DCO) permet la quantification de l'ensemble des composés organique, présent sous forme solide, colloïdale ou dissoute ainsi que celle des minéraux oxydables, lorsque l'ensemble des composés est pris en considération, on parle de DCO totale (DCO<sub>T</sub>) et lorsque seuls les composés solubles sont analysés, il s'agit de la DCO soluble (DCO<sub>S</sub>). La différence entre ces deux mesures constitue la DCO particulaire (DCO<sub>P</sub>). [12]

#### 10.4.1 Protocole

Les matières oxydables sont oxydées quantitativement par le bichromate de potassium en milieu acide fort (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et au reflux pendant 2 heures. La mesure de la demande chimique en oxygène nécessite d'abord la préparation d'une solution oxydante (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 167 ml d'acide sulfurique avec 17 g de sulfate de mercure et 10,2 g de dichromate de potassium et une solution catalytique (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 22 g de sulfate d'argent dans 1L d'acide sulfurique concentré. L'étape suivante consiste à ajouter 1,2 ml de la solution oxydante et 2,8 ml de la solution catalytique à 2 ml de l'échantillon à analyser. Le tout est chauffé sous reflux réfrigérant pendant 2 heures à

105°C. Après refroidissement, il est procédé à la mesure de DCO par dosage volumétrique au sel de Mohr en présence de l'indicateur coloré Féroïen [46]

### 10.5 Demande Biochimique En Oxygène

Demande biochimique en oxygène (DBO) la DBO permet de quantifier la matière organique, dissoute ou particulaire, pouvant être consommée par la biomasse dans un échantillon. Le résultat sera obtenu au bout d'une durée de 5 (DBO<sub>5</sub>) ou 21 jours (DBO<sub>21</sub>). La matière organique est présente sous forme dissoute et sous forme solide. Sous forme solide elle constitue une partie des matières en suspension. Elle est composée d'atomes de carbone associés à d'autres éléments, principalement l'hydrogène, l'oxygène, et l'azote. Les composés organiques peuvent être naturels ou synthétiques. Ils se décomposent par voie biologique suivant des cinétiques variables. [63]

## 11 Matériel

### 11.1 Le Jar-Test

#### 11.1.1 Protocole

Le jar-test est un appareil qui permet de déterminer la concentration optimale du coagulant pour le processus de coagulation floculation. Toutes les doses sont exprimées en poids de produits commerciaux (solution ou poudre). Le mode de travail de cet appareil se fait selon le Protocole général bien connu du « Jar-test ». Le matériel d'essai est constitué par un flocculateur à 6 agitateurs (STUART FLOCCULATOR SW6) munis d'une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr/min. Cet appareil permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans une série de béchers remplis chacun de 500 ml d'eau. Les solutions enrichies en composés organiques et en coagulant sont soumises pendant 2 min à une agitation rapide de 175 tr/min. La vitesse est par la suite réduite à 50 tr/min pour une durée d'une 10 mn. Après 40 mn de décantation, le surnageant est récupéré pour être filtré le filtrat est ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre. Le jar test est représenté dans la figure II.4

Le pourcentage d'abattement des composés organiques, lors des essais en solutions synthétiques, est évalué par le rendement [10]

$$\%R = \frac{C_0 - C_T}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.1})$$



**Figure II. 4.** Photo représente le jar-test utilisé

## 12 Techniques D'analyse

### 12.1 Méthodologie expérimentale

#### 12.1.1 Analyse par Spectroscopie UV-VISIBLE

L'analyse réalisée en amont et en aval du procédé de traitement est la spectroscopie UV-visible qui est une technique analytique basée sur l'interaction entre la matière et les ondes électromagnétiques. A la suite de cette interaction, on aura une absorption ou une émission de rayonnement. Ce dernier est par la suite analysé afin de déterminer les propriétés de la matière à étudier et ceci selon la loi de Beer-Lambert .<sup>[46]</sup>

$$A(\lambda) = \log (I_0/I) = \varepsilon(\lambda) \times C \times l \quad (\text{II.2})$$

Avec

$A(\lambda)$  Absorbance.

$\varepsilon(\lambda)$  Coefficient d'extinction molaire [ $\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ].

$l$  l'épaisseur de la cuve [cm].

$I_0$  rayonnement incident.

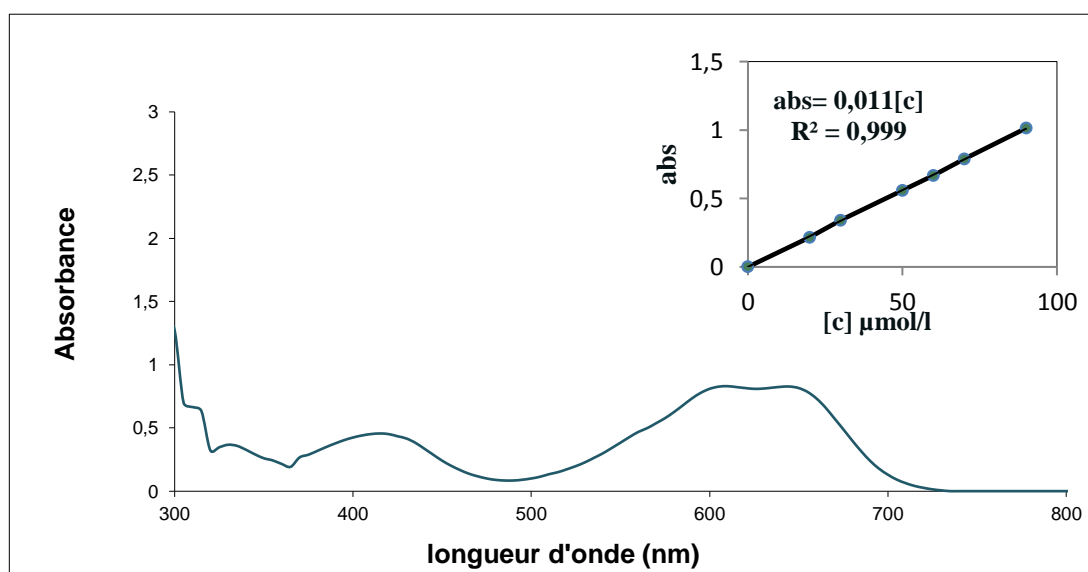
$I$  rayonnement émergent.

Afin de réaliser un dosage par UV-Vis il faut d'abord chercher la longueur maximale d'absorption du produit ( $\lambda_{\text{max}}$ ) en effectuant un balayage de 200 nm jusqu'à 700 nm. Ensuite il faut préparer les solutions étalons de l'analyte et chercher les absorbances relatives de chaque

étalon à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  et tracer la courbe d'étalonnage absorbance = f (concentration). La figure II.5 résume les résultats de cette variation pour la solution aqueuse d'AG25 ; NET

### 12.1.1.1 Établissement de la courbe d'étalonnage

Les analyses des solutions colorées (Acid green 25) et ERIOCHROMET Noir T ont été effectuées par un spectrophotomètre UV-visible de type « OPTIZEN-2120 UV ». La longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) a été obtenue par balayage entre 200 et 700 nm pour l'AG 25 et le NET. Les longueurs d'onde maximale  $\lambda_{\max}$  sont respectivement de 643 nm pour l'AG25 et 525 nm pour NET. Les cuves (cellules) utilisées sont en quartz d'épaisseur égale à 1 cm. Le spectre d'absorption UV/Visible correspondant à échantillon de colorant non traité (100  $\mu\text{M}$  de AG25 ; 180  $\mu\text{M}$  de NET)), montre que le colorant présente des absorptions dans les régions du visible et de l'ultraviolet.

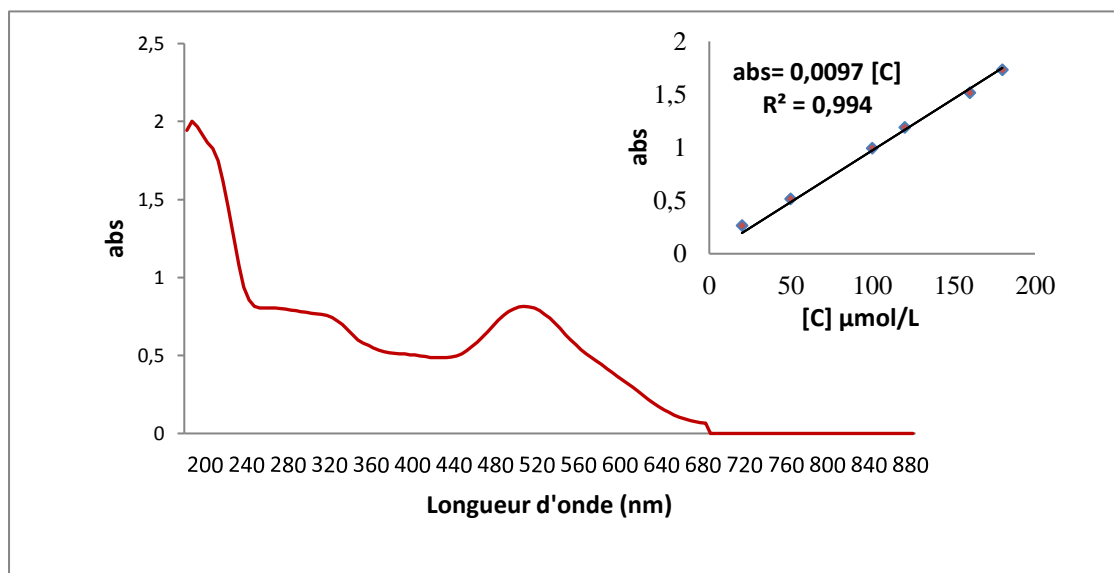


**Figure II. 5.** Spectre d'adsorption UV/VISIBLE de l'AG25

L'AG 25 est caractérisé par une bande bifide dans la région du visible dont les absorbances maximales correspondent à 609 et 643 nm et une bande située à 409 nm. Les bandes dans la région de l'ultraviolet sont localisées respectivement à 254 et 284 nm et sont attribués aux cycles benzéniques substitués par les groupements  $\text{SO}_3^-$  et à la partie anthraquinonique.

Le spectre UV/Visible nous permet de tracer une courbe d'étalonnage présentée dans la figure II.5.

### 12.1.2 Bailliage de Noir Eriochrome T et la courbe d'étalonnage



**Figure II. 6.** Spectre d'absorption de noir eriochrome T (NET)

Le NET est caractérisé par une bande dans la région du visible dont les absorbances maximales correspondent à 525 nm qui correspond à  $-N=N-$ . Les bandes dans la région de l'ultraviolet sont localisées respectivement à 260 nm et sont attribués au benzène substitués par les groupements  $SO_3^-$  et les OH et les  $NO_2$ .

## 12.2 Détermination de la surface spécifique BET

### 12.2.1 Définition

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application catalyseurs, produits pharmaceutiques, PVC, noirs de carbones, charbon actif<sup>[17]</sup>. Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux, car la vitesse de réaction varie avec l'état de division des matériaux. À titre d'exemple, des charbons actifs pourront développer des surfaces spécifiques très élevées (plus de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), alors que des billes de verre non poreuses ne développeront pas des surfaces spécifiques supérieures à  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[69]</sup>. Plusieurs méthodes faisant appel à l'adsorption ont été conçues pour la détermination de la surface spécifique.

Le choix du mode de mesure de la surface spécifique, dépend de certaines caractéristiques de l'échantillon l'aspect (poudre ou corps solide), la géométrie, la valeur de la surface, faible (surface < 10 m<sup>2</sup>/g) ou élevée (surface > 100 m<sup>2</sup>/g)<sup>[70]</sup>

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

### 12.2.2 Principe

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Il permet

- une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon ;
  - la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessible aux molécules de gaz extérieures.
- Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser, elles se manifestent toujours à des températures basses, quelque soient la nature chimique de corps en présence.

### 12.2.3 Calcul de surface spécifique

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET, et datant de 1938. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide<sup>[71]</sup>

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide -dite équation BET- est donnée par l'équation suivante

$$V = f(P/P_0) \quad (1)(II.3)$$

Elle permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche  $V_m$ . Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon peut être calculée.

La transformation linéaire de l'équation de la BET est donnée sous la forme suivante

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{(C-1)}{V_m C} \times (P/P_0) + \frac{1}{V_m C} \quad (\text{II.4})$$

Avec

V le volume de la vapeur adsorbée par gramme de solide (cm<sup>3</sup>/g) à la pression P

P<sub>0</sub> la pression atmosphérique

V<sub>m</sub> le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat (cm<sup>3</sup>/g d'adsorbant)

C une constante caractéristique du système gaz-solide étudié

En traçant P/V(P<sub>0</sub>-P), en fonction de P/P<sub>0</sub>, on obtient une droite de pente (C-1) /V<sub>m</sub> C et l'ordonnée à l'origine 1/V<sub>m</sub>C

La pente et l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire des points expérimentaux permettent alors de calculer le volume d'une monocouche V<sub>m</sub> et la constante C. A partir de V<sub>m</sub>, il devient possible de calculer la surface spécifique S. La surface spécifique de l'échantillon est donnée par l'équation suivante

$$S = \frac{n \cdot S_m}{m} \quad (\text{II.5})$$

Où

S : surface spécifique de l'échantillon (m<sup>2</sup>/g)

n : nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouche

S<sub>m</sub> : surface occupée par une molécule de gaz (m<sup>2</sup>)

m : la masse de l'échantillon (g)

$$S = [(N \cdot V_m / 22214) S_m] / m \quad (\text{II.6})$$

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = X_m \cdot N \cdot S_m / M_m \cdot m \quad (\text{II.7})$$

Où

V<sub>m</sub> : le volume occupé par une mono couche

X<sub>m</sub> : la quantité occupée par une monocouche

N : le nombre d'AVOGADRO

M<sub>m</sub> : la masse moléculaire du gaz (g/mol)

Les valeurs de surface d'une molécule de gaz sont connues, même si ces valeurs sont parfois remises en cause. La molécule d'azote est caractérisée par une surface de 16,2 Å<sup>2</sup>, celle du Krypton de 20,2 Å<sup>2</sup> et celle de l'argon de 16,6 Å<sup>2</sup>. Ces valeurs sont données pour une température de moins 96°C [72].

### 13 Méthodes spectroscopiques

Les méthodes de spectroscopie de surface fournissent des données chimiques à la fois quantitatives et qualitatives concernant la composition de la région superficielle, dont l'épaisseur peut aller de quelques Å à plusieurs dizaines d'Å.<sup>[73]</sup>

#### 13.1 Infrarouge à transformé de Fourier

Le domaine infrarouge est compris entre  $10\text{ cm}^{-1}$  et  $12500\text{ cm}^{-1}$  et est divisé en trois Domaines

- Le lointain infrarouge entre  $10$  et  $400\text{ cm}^{-1}$
- Le moyen infrarouge entre  $400$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$
- Le proche infrarouge entre  $4000$  et  $12500\text{ cm}^{-1}$

En IR, une molécule est capable d'interagir avec le champ électromagnétique et d'absorber un photon de fréquence  $\nu$ , si elle possède au moins transitoirement, un dipôle oscillant à cette fréquence. Si on apporte de l'énergie au système par l'intermédiaire d'un rayon lumineux, il l'absorbe à condition que l'énergie du rayonnement soit égale au pas énergétique séparant le niveau fondamental et le premier niveau excité. Il faut en d'autres termes satisfaire à la relation

$$\Delta E = h\nu \quad (II.8)$$

Avec  $h$  la constante de Planck égale à  $6,6256 \cdot 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$  et  $\nu$  est la fréquence de l'onde électromagnétique.

##### a) Principe

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une Substance quelle que soit sa nature physique. Comme c'est souvent le cas, l'échelle de la transmittance, en ordonnée, est linéaire.

Le nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  est porté en abscisse selon une échelle, elle est aussi, linéaire. La plupart des appareils modernes sont contrôlés par un ordinateur dont le logiciel polyvalent permet une représentation variée des résultats. L'apparition de spectromètre à transformé de fourrier relativement peu coûteux au cours de la dernière décennie a étendu le champ d'application de l'infrarouge moyen. Ce développement accru est la conséquence logique de l'amélioration du rapport signal/bruit et des limites de détections qui sont l'apanage des appareils interférométriques. Actuellement, l'infrarouge moyen commence à être exploité dans l'analyse quantitative d'échantillons complexes, à la fois par spectrométrie d'absorption et d'émission<sup>[73]</sup>. On commence en outre à utiliser cette région du spectre dans certaines études

microscopiques de surface ainsi que dans l'analyse de solide par réflexion totale atténuée et par réflexion diffuse.

### b) Préparation de l'échantillon

Il est possible de faire des spectres de solides, de liquides ou de gaz. Suivant l'état de l'échantillon, on utilise soit des pastilles à base de KBr, soit des cuves, soit on dépose une goutte de liquide entre deux lames de KBr.

#### 1. Cas des solides

Pour les solides cristallisés, si on ne les dissout pas, on peut les mettre en suspension dans un liquide visqueux, dont les bandes sont aussi peu gênantes que possible, comme l'huile de vaseline. Un autre moyen d'étude, consiste à évaporer une goutte de solution concentrée sur une lame d'halogénure optiquement plane. Mais le plus habituellement, on utilise la technique de pastillage. Une petite quantité de substance est triturée avec du bromure de potassium (ou chlorure alcalin) pur et sec. Le mélange homogène est ensuite comprimé sous une forte pression et sous vide, pour former une lame) face parallèle <sup>[74]</sup>. Cette lame ou pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux.

#### 2. Cas des liquides

Soit le liquide peu visqueux et volatil est introduit dans une cuve fermée d'épaisseur déterminée, soit le liquide visqueux et peu volatil est déposé entre deux lames de KBr.

#### 3. Cas des gaz

Les gaz sont introduits dans une cuve de plus grand volume que celle utilisée pour les liquides. Nous avons appliqué cette technique analytique sur les échantillons de notre colorant brut et traité, par un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Ce dernier, contrairement au spectromètre dispersif, ne possède pas de monochromateur mais un interféromètre de Michelson dont le schéma est représenté sur la figure III.10

### 13.2 Spectrométrie D'absorption Atomique De Flamme (AAS)

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh (1955). AAS étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et nonmétaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).<sup>[75]</sup>

La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs.

#### a) Principe

L'échantillon est aspiré à travers un capillaire à l'aide d'un gaz (l'air) ou comburant. Le capillaire amène la solution dans le nébuliseur dont le rôle est de produire un aérosol solution-gaz dans lequel les gouttes sont les plus fines possible. L'aérosol est mélangé ensuite avec un complément d'air et combustible (couramment acétylène) dans une chambre de pré-mélange. Ce mélange arrive à la base du brûleur et pénètre ensuite dans une flamme laminaire où s'effectuera l'atomisation. Lorsque la solution est pulvérisée dans la flamme, l'eau et le solvant s'évaporent, les sels et leurs produits de décomposition sont dissociés à l'état d'atomes ou de radicaux. Ceux-ci sont excités par l'énergie thermique de la flamme (2500 °K)<sup>[75]</sup>

La durée de passage de l'échantillon dans la flamme est très courte ou seule une fraction de celui-ci est atomisée, ce qui limite la sensibilité de la méthode. La limite de détection à la fois pour l'AAS est de l'ordre du 100 µg/L.

#### b) Dosage Par Absorption Atomique

La courbe d'étalonnage est déterminée de deux manières différentes

- Étalonage direct → matrice simple (un seul élément à doser)
- Méthode des ajouts dosés → matrice complexe ou inconnue

### c) Instrumentation De Base

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition. Représente dans la figure II.8

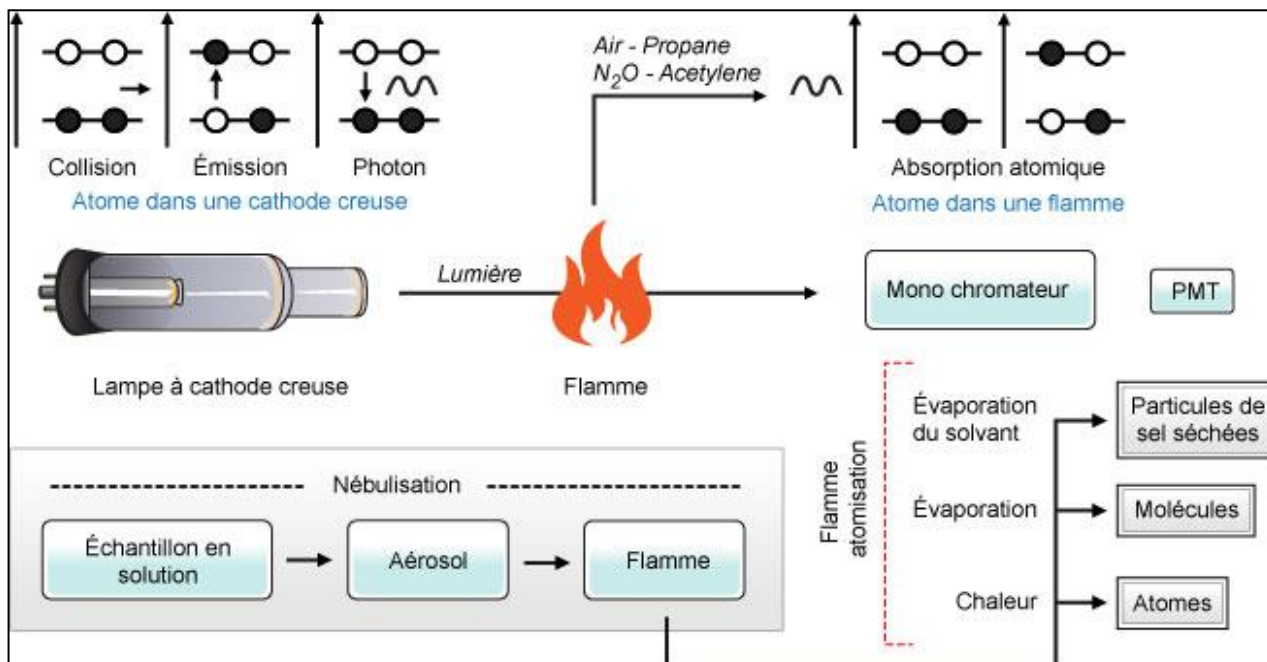


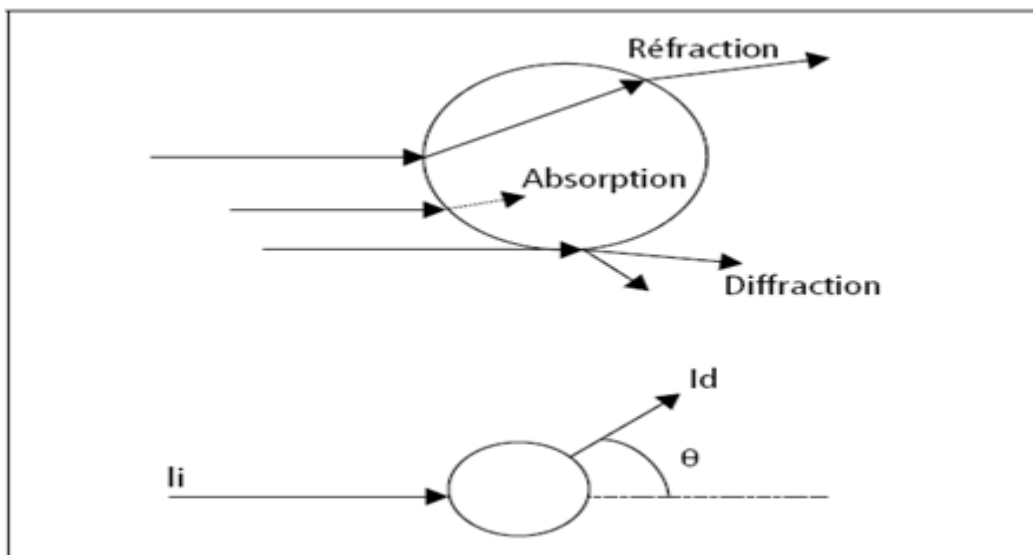
Figure II. 7. Spectrométrie atomique avec flamme<sup>[76]</sup>

### 13.3 Analyse par turbidimétrie

La turbidité est l'expression des propriétés optiques de l'eau qui font que la lumière est dispersée et absorbée au lieu d'être transmise en ligne droite à travers l'échantillon. L'atténuation de la transparence d'un échantillon d'eau du fait de la présence de matières particulaires s'explique par les lois de l'optique<sup>[77]</sup>. Ainsi, lorsqu'un faisceau lumineux traverse une solution avec des particules en suspension, il subit les quatre phénomènes suivants (voir Figure II.9)

- **Réfraction** - lorsque la lumière change de milieu (eau/particule/eau), l'indice de réfraction du nouveau milieu impose un changement dans la direction de propagation de la lumière ;
- **Absorption** - lorsqu'une lumière d'une longueur d'onde donnée traverse un échantillon d'eau, une partie de son énergie est absorbée par les molécules. La quantité de lumière absorbée est proportionnelle au chemin optique parcouru et au nombre de molécules absorbantes rencontrées ;

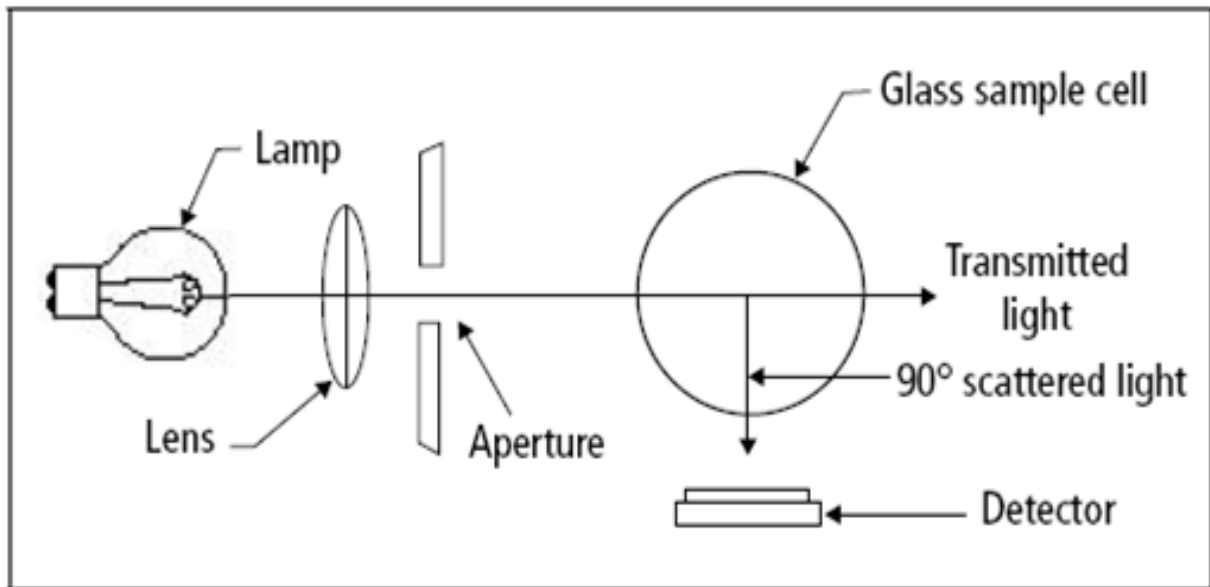
- **Rayonnement** - lorsque les atomes constituant une particule sont suffisamment excités par le rayon incident, ils renvoient par rayonnement l'énergie qu'ils ont accumulée. La lumière est rayonnée dans l'ensemble des directions dans des longueurs d'onde caractéristiques de la particule ;
- **Diffraction** - le passage du rayon incident à proximité d'un obstacle (e.g. une particule) dévie le rayon selon un angle dépendant de la longueur d'onde et de la taille de l'obstacle. En particulier, la forme des particules affecte la diffraction de la lumière. Les particules sphériques tendent à plus diffracter dans l'axe du rayon incident. L'ensemble de ces phénomènes se traduit par des changements dans la direction de propagation de la lumière, et dans la longueur d'onde du rayon (figure II.8). On assiste donc à une dispersion de la lumière (en anglais, light scattering).



**Figure II. 8.** Dispersion de la lumière par une particule (le rayonnement n'est pas représenté car il modifie la longueur d'onde)<sup>[77]</sup>

### 13.4 Principe de la mesure

En néphélométrie, on relie l'intensité de la lumière dispersée à  $90^\circ$  au nombre de particules présentes dans la solution. Schématiquement, un turbidimètre contient une source de lumière incidente, une cellule de mesure et des photodétecteurs pour mesurer la lumière dispersée (figure II.9).



**Figure II. 9.** Principe de mesure d'un turbidimètre néphélométrique <sup>[77]</sup>

Les turbidimètres les plus simples n'ont qu'un faisceau incident. Ce système est largement utilisé pour les mesures en lignes et donne des résultats satisfaisants en dessous de 40 NTU. Cependant, ce système est peu précis pour des valeurs de turbidité plus importantes et requiert une calibration fréquente. Il existe ainsi des turbidimètres ayant plusieurs photo détecteurs ou plusieurs faisceaux incidents, ce qui réduit les erreurs en eau très turbide (Sadar MJ, 1999)<sup>[78]</sup>

#### 14 Mesure de potentiel Zêta

Un colloïde se caractérise par deux potentiels

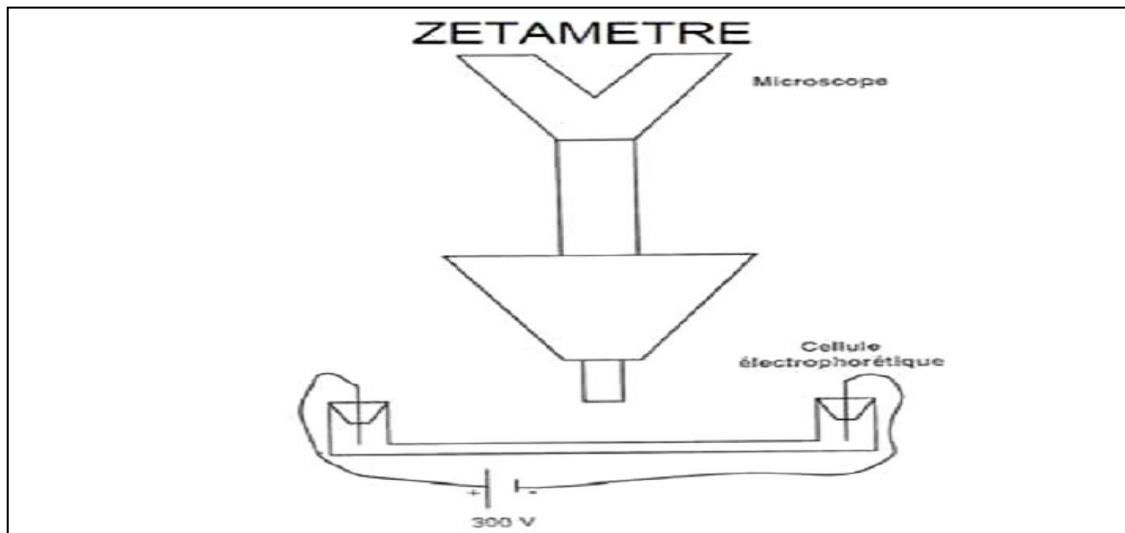
- Potentiel thermodynamique
- Potentiel zêta ou potentiel électrocinétique.
- Le potentiel thermodynamique est présent à la surface même du colloïde mais est malheureusement non mesurable par des méthodes simples.

Le potentiel zêta reste négatif comme l'interaction mutuelle des colloïdes et se mesure par électrophorèse.

$$\mathbf{Pz} = \frac{K'x\mu}{\epsilon} \cdot m_e \text{ (II.8)}$$

Cette relation simple existe entre l'électrophorèse et le potentiel zêta permettant de déterminer ce dernier. Un appareil de mesure directe du potentiel existe et est appelé zêtamètre, son

principe repose sur la mesure de la vitesse de déplacement des colloïdes sous l'effet d'un champ magnétique.<sup>[79]</sup>zétamètre représenté dans la figure II.11.



**Figure II. 10.** L'appareil de zétamètre<sup>[79]</sup>

### Conclusion

Ce chapitre représente les divers polluants organiques mis en jeu et il rassemble, Les différentes techniques d'analyse effectuées pour répondre aux préoccupations de cette thèse

# **Chapitre III-Traitement d'un colorant par procédé pilote hybride- Récupération des boues**

---

## Introduction

Dans la dernière décennie, plusieurs techniques couplées sont émergées que ça soit dans le domaine de traitement des eaux ou dans les autres disciplines. L'un des axes de recherche de notre laboratoire est de concevoir des procédés combinés au plasma froid en air humide produit par la décharge en arc de glissement <sup>[80, 81]</sup>. Le dispositif qui génère ce type de décharge, le glidarc, a été employé avec succès pour traiter les polluants organiques solubles dans l'eau. Bien au début, cette technique a été appliquée seule, mais pour réduire le coût énergétique du procédé électrique, des combinaisons avec d'autres procédés ont émergés dits 'procédés hybrides'. Il s'agit particulièrement de : (i) la plasma-catalyse en présence de TiO<sub>2</sub> dispersé dans la solution de polluant, <sup>[48], [82]</sup> (ii) la plasma-catalyse utilisation de TiO<sub>2</sub> supporté sur une plaque inoxydable <sup>[52]</sup> (iv) la plasma-catalyse en présence des tamis moléculaires en alumino phosphate <sup>[83]</sup> ; et (iv) plasma-précipitation pour l'élimination de l'acétate de plomb dans un milieu de basique <sup>[84]</sup>.

Dans cette série de couplages réussis, nous avons pensé à nouvelle combinaison, celle du plasma et la coagulation sans ajout d'agent flocculant. Le troisième chapitre a pour objectif de présenter les résultats de l'élimination d'un colorant anthraquinonique par cet hybride dit : 'plasma-sensibilisation-coagulation'.

## 15 Traitement par coagulation

### 15.1 Procédure expérimentale

#### 15.1.1 Mode opératoire

Les différentes étapes de l'élimination de l'AG25 en solution aqueuse sont énoncées comme suit :

- Remplir les béciers de floculation avec la solution de l'acide vert (80μM) à tester en prenant soin d'effectuer de prélèvements homogènes ;
- Au temps  $t = 0$ , ajouter le coagulant FeCl<sub>3,6</sub> H<sub>2</sub>O le plus rapidement possible et de façon identique dans chaque bécier. Les doses sont croissantes comprises entre 0,08 à 0,72 g ;
- Placer les béciers sur la floculation et abaisser les hélices dans la solution, mettre en route le moteur et régler la vitesse d'agitation ;

### Chapitre III-Traitement d'un colorant par procédé pilote hybride-Récupération des boues

- Effectuer une agitation rapide à 175 tr/mn durant une minute ;
- Réduire la vitesse de rotation à 50 tr/mn durant 20 min ;
- Éteindre l'appareil de jar-test et lever lentement les hélices.
- Des prélèvements par pipette de 10 ml du surnageant sont réalisés à différents temps 5, 10,15 et 20 mn. Les échantillons prélevés sont systématiquement orientés vers les mesures suivantes : pH, turbidité et absorbance à 643 nm.
- Une décantation sans agitation pendant 30 mn pour séparer la phase floculée de la phase liquide.

D'autres conditions peuvent cependant être choisies (Tableau III.1), c'est pourquoi une optimisation des conditions de coagulation et de floculation est réalisée dans la suite de cette étude.

**Tableau III. 1.**conditions expérimentales de la coagulation choisies par différents auteurs

Étape de coagulation	Étape de floculation	Étape de décantation	Références
1 mn 200 tr/mn	10 mn 30 tr/mn	45 mn Sans Agitation	ZONOOZI et al (2008) <sup>[85]</sup>
1 mn et 40s 175 tr/mn	10 mn 15 tr/mn	60mns sans agitation	FURLAN et al (2010) <sup>[86]</sup>
3 mn 200 tr/mn	5 mn 10 tr/mn	2 h Sans agitation	LABGUIRI et al (2009) <sup>[87]</sup>
3 mn 200 tr/mn	25 mn 40 tr/mn	30 mn sans agitation	AYECHE et al (2012) <sup>[88]</sup>
2 mn 120tr/mn	30 mn 40 tr/mn	30 mn Sans agitation	GOLBAZ et al (2014) <sup>[89]</sup>
3 mn 170 tr/mn	20 mn 50 tr/mn	30 mn Sans agitation	BENIDRIS et al <sup>[94]</sup>

Dans cette optique, Rossini et al <sup>[90]</sup> étudient l'influence de la vitesse et du temps d'agitation lors du procédé de coagulation floculation. Ils mettent en évidence une influence plus faible de la vitesse d'agitation lors de l'utilisation de sels de fer par rapport aux sels d'aluminium. Au

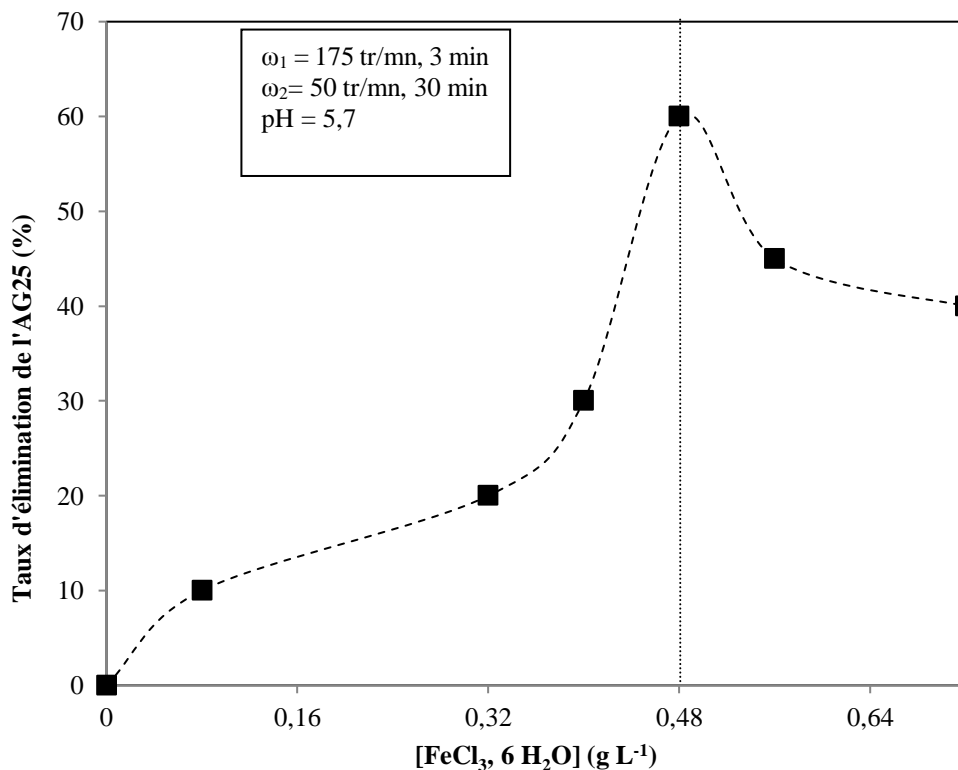
contraire, l'influence du temps d'agitation est identique pour les deux coagulants : un temps de coagulation trop faible ne permet pas une bonne dispersion du coagulant dans la solution<sup>[91]</sup>.

## 15.2 Optimisation du procédé

### 15.2.1 Dose de coagulant

Cette étude est dédiée à l'optimisation des paramètres expérimentaux suivants concentration du coagulant ( $\text{FeCl}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ ) et le pH. L'idée est de fixer un paramètre et de faire changer l'autre, jusqu'à l'obtention des optimums recherchés.

Cette expérience se déroule à pH naturel de 5,8 et la concentration du coagulant varie de 0,08 à 0,72 g/L, afin d'optimiser la concentration en coagulant pour l'élimination de l'AG2 ( $80 \mu\text{M}$ ) en solution aqueuse. Les résultats qui en ressortent sont consignés sont représentés graphiquement sur la figure III.1.



**Figure III. 1.** Taux d'élimination de l'AG25 en fonction de la concentration du coagulant à pH naturel pour un temps de clarification de 20 mn.

Pour une concentration en coagulant de 0,08 g/L, la décoloration était de 10,7% seulement. Elle augmente progressivement pour atteindre 60% pour une concentration de coagulant égale à 0,48 g/L. Cette valeur dépassée, le taux de décoloration diminue avec l'accroissement de la

dose du coagulant jusqu'à 40,01% pour une concentration de 0,72 g/L pour 20 mn de contact coagulant-AG25.

La première étape dont les doses sont comprises dans la fourchette [0-0,48] g/L est ascendante. Une tendance expliquée par la déstabilisation des molécules de colorant existantes en solution aqueuse. La réduction du potentiel zêta existant entre ces molécules est ensuite neutralisée par l'ajout d'autres quantités de coagulant. Ceci est dû à l'attraction électrique entre la molécule d'AG25 sous sa forme anionique  $AG25^- [O_3S-R-SO_3]^{2-}$  et le fer hexahydraté sous sa forme cationique  $[Fe (H_2O)_6]^{3+}$  dans l'eau. Ce dernier est habituellement employé et il peut être chimiquement présenté comme :  $trans-[Fe (H_2O)_6]^{3+} Cl_2H_2O$  ; ce qui donne plus d'explication sur le mécanisme de coagulation.

La seconde étape suit une tendance inversée due au déclin du processus de coagulation due à la saturation des sites actifs des deux pôles : positifs (Sel de fer  $^{+}$ ) et négatifs ( $AG25^-$ ). Dans ce cas précis, l'on note deux phénomènes : (i) formation des ponts inter particulaires et donc une solution très chargée en coagulant avec une mauvaise clarification, et (ii) cristallisation excessive du coagulant dont les agrégats limiteront sa dissolution dans la solution de colorant. Théoriquement, la molécule d'acide vert 25, composée de deux groupements sulfoniques, s'attache à trois molécules de fer. Le bilan électrique est donc exprimé mathématiquement par le rapport suivant :

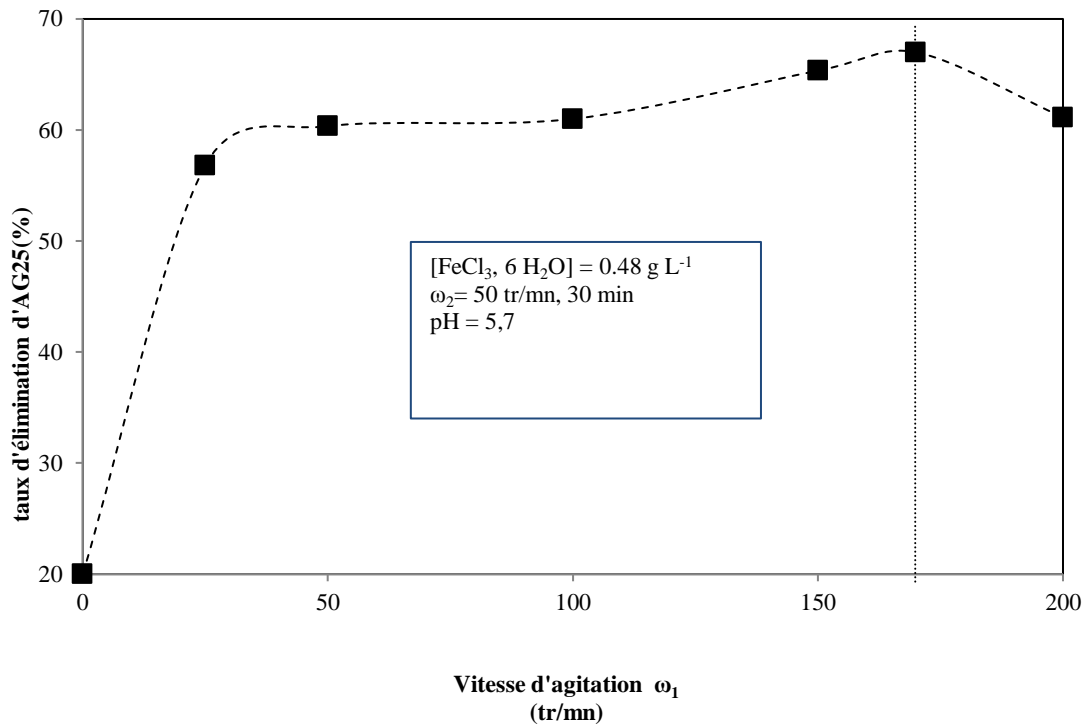
$$\frac{N(t)^{AG25}}{N(t)^{FeCl_3H_2O}} = \frac{C(t)^{AG25}}{C(t)^{FeCl_3H_2O}} = \frac{3}{2} \quad III.1$$

Où  $N(t)^{AG25}$  et  $N(t)^{FeCl_3H_2O}$  représente les nombres de molécule d'acide vert 25 et le sel ferrique en fonction de temps de contact, respectivement.  $C(t)^{AG25}$  et  $C(t)^{FeCl_3H_2O}$  représentent les concentrations molaires de l'acide vert 25 et le sel ferrique, respectivement.

Selon l'équation III.1, une concentration de 9,15 mg/L de sel ferrique est nécessaire pour éliminer 57% d'AG25 (80  $\mu$ M). Expérimentalement, pour atteindre le même taux la concentration du sel était de 0,48g/L, 53 fois plus grande que la valeur théorique. La différence entre les deux valeurs peut être expliquée par le fait que dans le calcul théorique, seulement les forces électriques qui sont pris en considération. En réalité d'autres phénomènes qui rentrent en compétition avec la précipitation chimique comme l'adsorption. Il est probable que les agrégats formés de type  $[Fe(H_2O)_6]_n[O_3S-R-SO_3]_m$  adsorbent le colorant ne pouvant pas se combiner au coagulant à cause de l'encombrement stérique de la molécule <sup>[92]</sup>. Une forte concentration de sel ferrique peut favoriser le phénomène d'adsorption plus que l'attraction électrostatique.

### 15.2.2 La vitesse d'agitation

La figure III.2 représente l'optimisation de la vitesse d'agitation durant le temps de clarification.



**Figure III. 2.** Taux de décoloration de l'AG25 en fonction de la vitesse d'agitation pendant le temps de clarification de 20 mn.

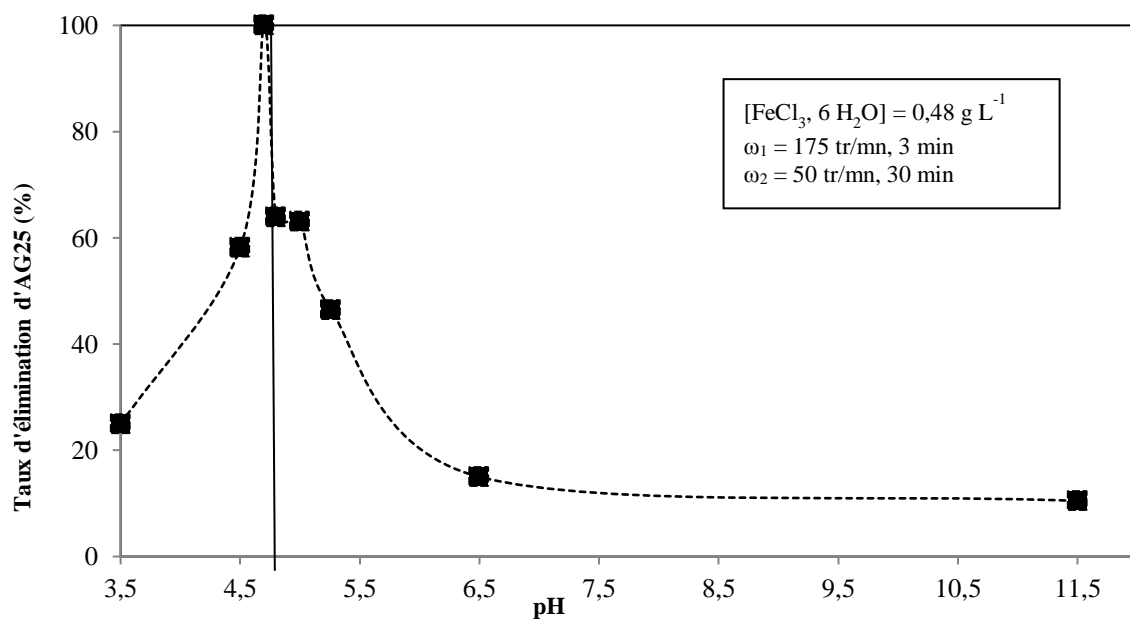
Le processus de coagulation floculation se déroule en deux étapes : (i) une étape de mise en contact entre l'eau à traiter et le coagulant. Cette étape se déroule généralement sous forte agitation. Son but est également de permettre la neutralisation de la charge des particules et d'amorcer le processus de floculation ; et (ii) une étape d'agitation lente qui assure la mise en contact et la formation de microflocs.

Le processus de coagulation est très rapide et nécessite un temps très court pour la déstabilisation des colloïdes, en maintenant une agitation intense de 175 tr/mn et un temps de coagulation de 1 mn, un taux d'élimination de 67 % a été obtenu.

### 15.2.3 Optimisation de pH

Notons que les pH obtenus après coagulation étaient compris entre 4,8 et 5,6. Une gamme qui reste favorable à une bonne élimination du colorant. Cependant, l'optimisation de ce paramètre reste nécessaire.

Le pH de la concentration optimal de chlorure ferrique (0,48 g/L) a été ajusté afin d'obtenir un pH de coagulation précis. Selon les besoins, nous avons utilisé de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) pour baisser le pH et de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour l'augmenter. Les pH sont variés de 3,5 à 8. Cette fois-ci, Nous avons suivi la cinétique de disparition de l'AG25 en fonction du temps les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.3.



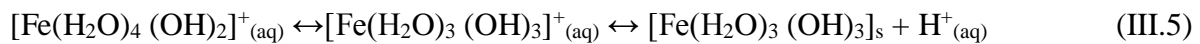
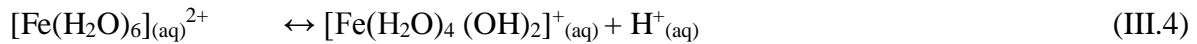
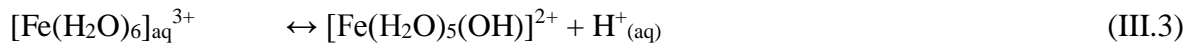
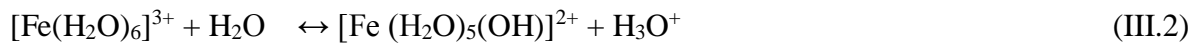
**Figure III. 3.** Évolution du taux de décoloration de l'AG25 en fonction du pH à la concentration optimale du coagulant (0,48 g/L).

Le processus de la coagulation inclut deux étapes la première étape est croissante ou le taux d'élimination est de 25 à 60% qui correspondent à des pH de l'ordre de 3,5 et 4,5 respectivement ; la deuxième étape est une phase d'extinction dont le taux d'élimination diminue de 60 à 10,5% pour un pH de 11,5. Pour expliquer ce résultat, il est nécessaire d'examiner la chimie du sel ferrique, coagulant d'étude, en présence du colorant AG25 en solution aqueuse.

### Chapitre III-Traitement d'un colorant par procédé pilote hybride-Récupération des boues

---

Le chlorure ferrique hexahydraté dans l'eau donne lieu à quatre réactions d'ionisation :



Le complexe de sel ferrique agit en tant qu'acide en donnant un ion d'hydrogène aux molécules d'eau dans la solution. L'eau agit en tant que base en acceptant l'ion d'hydrogène en raison de la présence de l'eau à partir de deux sources : ligand et solution. L'ion de fer hexahydraté dans la solution donne des acides avec des pH autour de 1,5 [93]. Selon la concentration, il est possible d'obtenir une perte d'ion d'hydrogène d'une deuxième et troisième molécule d'eau accordés aux réactions (III.4) et (III.5), respectivement.

Le complexe de fer est insoluble dans l'eau quelque soit sa quantité qui mène à la formation d'un précipité.

En ce qui concerne la dissolution du colorant d'AG25 dans l'eau se fait selon la réaction :



En diminuant le pH la protonation de l'AG25 déplace l'équilibre vers la formation de  $(\text{O}_3\text{S-R-SO}_2)^{2-}$ . Dans ces conditions de pH, le colorant acide vert 25 peut établir facilement des liaisons avec les sels ferriques dans la solution .

Selon les réactions (III.1) et (III.2) et à pH acide, l'équilibre ionique du sel ferrique est en faveur de la formation d'un dipôle fortement ionisé, conduisant à la formation d'agrégats qui tombent sous l'effet de la gravité : c'est la forme floculante du chlorure de fer hexahydraté.

A des pH basique (pH > 7 ) le fer hexahydraté tend vers la forme solide en perdant les trois charges positives, d'où l'impossibilité de former des liaisons électrostatiques avec la forme ionique de l'AG25.

Le colorant testé est mieux éliminé dans un pH de 4,9 donnant lieu à un taux de décoloration de 66 % au bout de 15 min. Le pH est donc un paramètre important dans la mesure où il conditionne la spéciation du coagulant et la dissociation des groupements fonctionnels.

L'étude que nous avons menée a été consacrée à l'élimination du colorant AG25 par coagulation en présence de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en solution aqueuse. Sommairement, les résultats obtenus indiquent que le taux d'élimination est de 66% et que 20 min est un temps convenable pour l'élimination du colorant de l'eau, milieu dans lequel il est dissout. Cette opération est réalisée dans les conditions optimales suivantes :

- $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0,48 \text{ g/L}$  ;
- Vitesse d'agitation durant la coagulation 175 tr/mn ;
- Vitesse durant la floculation 50 tr/mn ;
- pH = 4,7.

Le procédé conventionnel utilisé donne des résultats satisfaisant. Malgré ça, nous avons pensé à combiner ce procédé à une autre technique électrique afin d'améliorer le rendement et de minimiser la quantité de coagulant.

## 16 Plasma-sensibilisation-coagulation de l'AG25 en solution aqueuse

### 16.1 Concept <sup>[94]</sup>

La sensibilisation par plasma est un nouveau concept physique orienté pour le traitement des eaux. Plasma-sensibiliser une molécule c'est de la traiter par plasma pendant un temps relativement très court comparé aux temps habituellement utilisés dans les procédés de traitement des eaux. La sensibilisation initie donc la molécule à un autre traitement et n'apporte aucune modification dans la structure chimique de la substance. Cette dernière reste chimiquement intact mais énergétiquement plus active.

#### 16.1.1 Démarche expérimentale

Le design du procédé utilisé dans ce travail est présenté dans la figure (III.4).

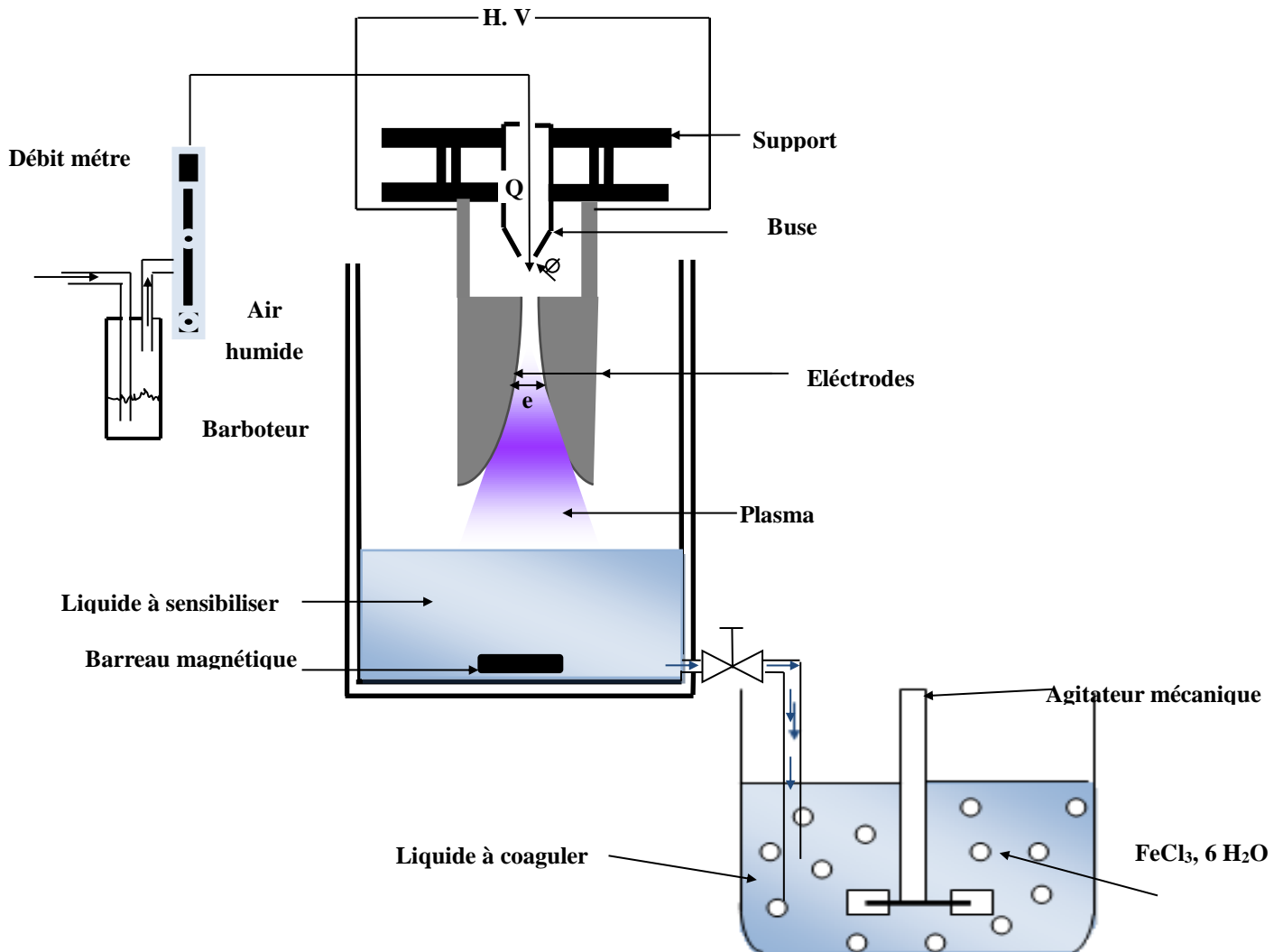


Figure III. 4. Montage d'appareillage de plasma-sensibilisation-coagulation <sup>[94]</sup>

Le système est composé de deux réacteurs parfaitement agités montés en série. Le premier réacteur (R1) est le siège de la sensibilisation par plasma-glidarc. Le deuxième (R2) reçoit en son sein le liquide plasma-sensibilisé pour y subir une coagulation en présence du sel ferrique.

Le réacteur diphasique R1 est représenté par une chambre sous la forme d'un cylindrique de dimensions : longueur  $L = 20$  cm ; largeur  $l = 10$  cm ; et diamètre  $D = 10$  cm. Lorsque la décharge électrique est amorcée entre les deux électrodes, la tension appliquée décroît et l'intensité du courant augmente, la création de charges libres conduit à une élévation de la conductivité électrique qui accroît la puissance transférée au plasma, favorisant ainsi la création de nouvelles charges. L'intensité du courant qui est limitée par l'alimentation électrique peut alors atteindre des valeurs très importants ; on obtient alors un régime d'arc électrique <sup>[95]</sup> le générateur utilisé est de (9000 volt ; 100 mA).

Le panache plasma est disposé à une distance assez étroite à la cible liquide dont le volume  $V = 500$  ml. Le réacteur en pyrex est équipé d'un système de refroidissement pour éviter l'évaporation et la température dans le réacteur est maintenue constante ( $20^{\circ}\text{C}$ ). La sensibilisation par plasma est réalisée dans les conditions opératoires suivantes : (i) l'écoulement de gaz est fixé à  $Q = 700$  L/h ; (ii) la divergence entre électrode  $e = 2$  millimètre ; (iii) le diamètre de la buse est de 1 millimètre et (iv) la distance entre les électrodes et la surface liquide de la cible est  $d = 3$  cm.

Par ailleurs, le réacteur monophasique R2 est de même forme que R1 et avec les mêmes dimensions et muni d'un agitateur mécanique. Une synchronisation manuelle entre R1 et R2 permet la réaction entre les molécules sensibilisées et l'agent coagulant.

## **16.2 Traitement par plasma-sensibilisation-coagulation**

La figure III.5 exprime la variation de la concentration de l'acide vert 25 en fonction du temps de la plasma-sensibilisation et celui de la coagulation. La courbe tridimensionnelle a été divisée en deux figures : III.5a et III.5b afin de simplifier la lecture des résultats.

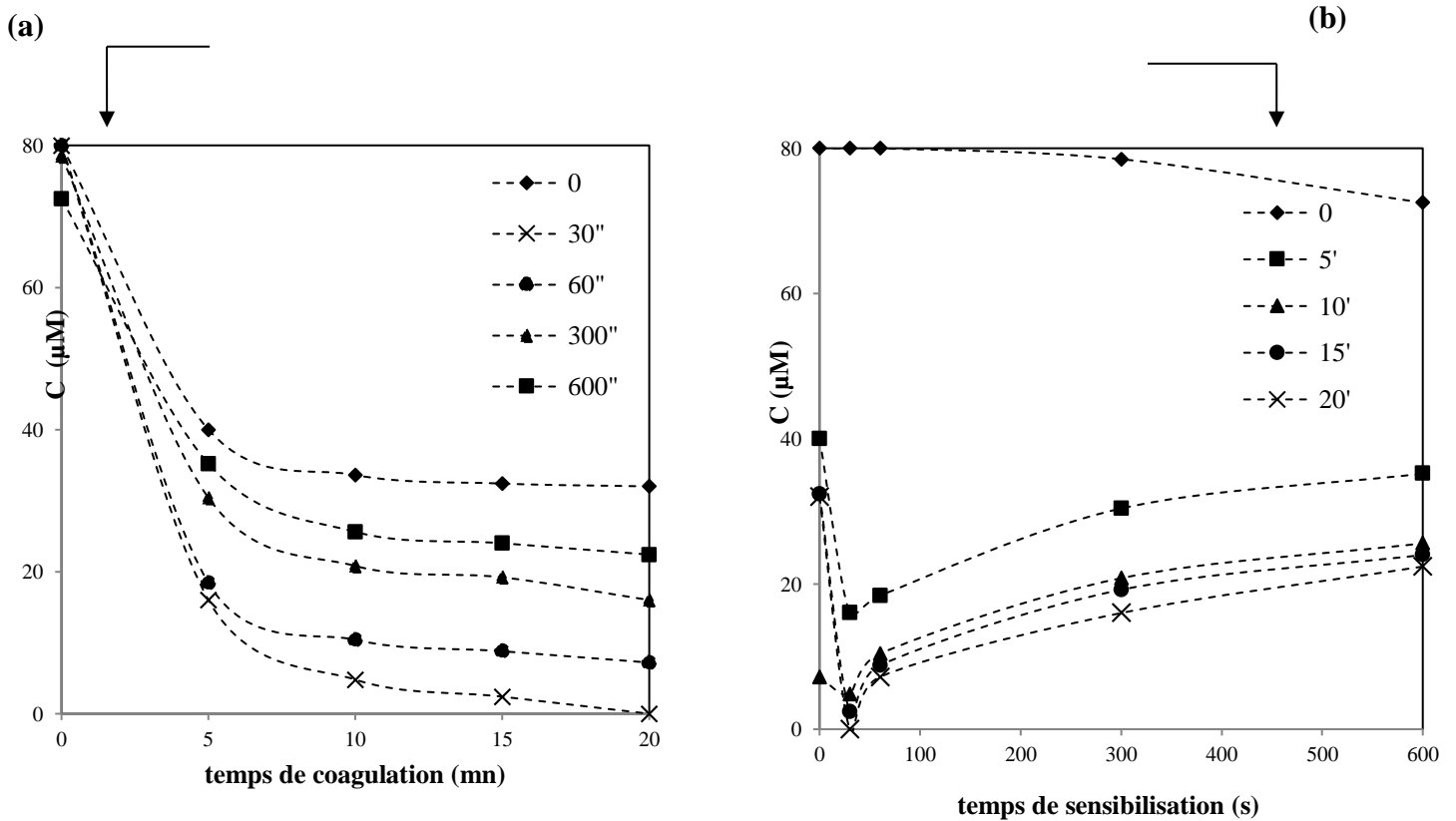
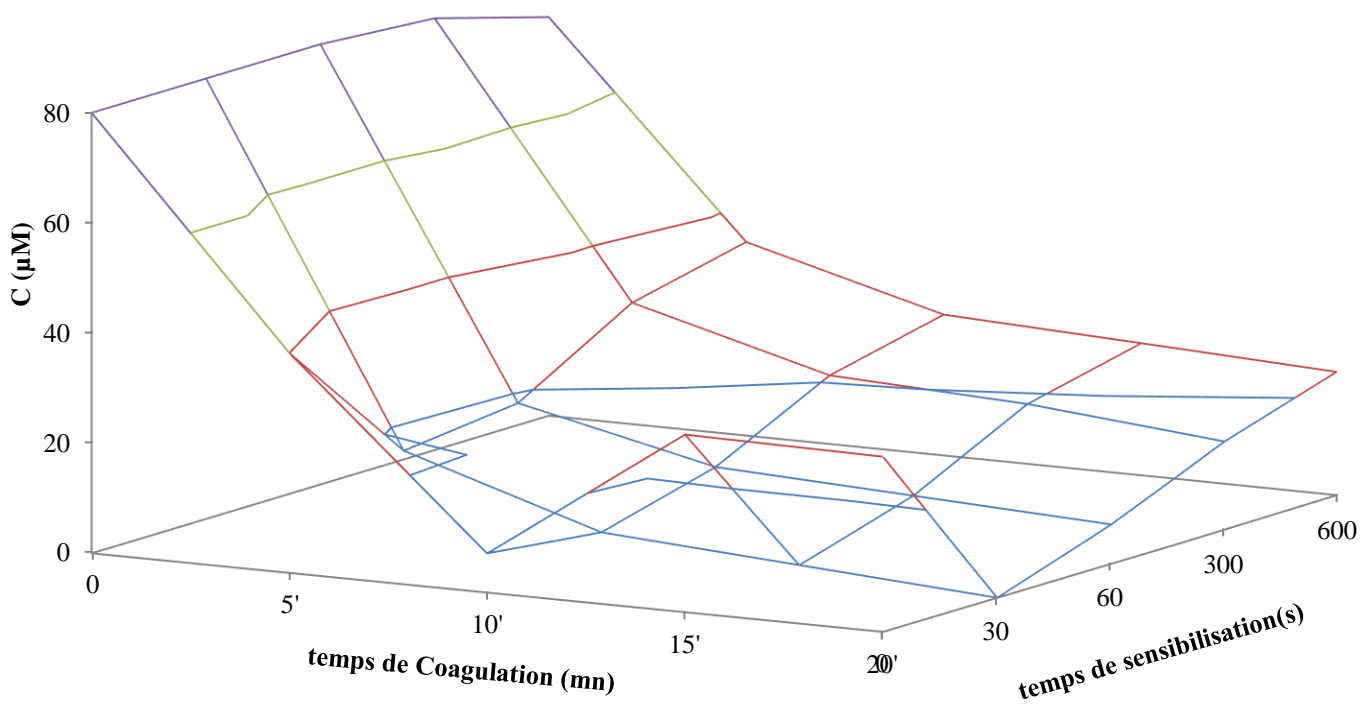


Figure III. 5. Variation de la concentration de l'acide vert 25 en fonction temps de contact pour différents temps de sensibilisation

Le procédé couplé semble plus efficace que le procédé conventionnel. En effet, 30 secondes de sensibilisation par plasma-glidarc n'affectent en rien la décoloration de la solution de colorant. Par contre, lorsque cette sensibilisation plasmagène est suivie immédiatement par une coagulation optimisée, le taux de dégradation atteint 94 et 98% après 5 et 20 min de contact avec le coagulant, respectivement. Ces taux étaient de 57 et 60% pour les mêmes temps de coagulation pour les échantillons non sensibilisés.

Les espèces plasmagènes primaires formées lors des premières secondes ( $N^+$ ,  $O^+$ ,  $NO^+$ , etc.) peuvent neutraliser la couche limite existant entre les molécules de colorant chargé négativement en solution aqueuse. Une autre explication peut être avancée, c'est la destruction de la couche de Gouy, qui est une somme de forces électrostatiques, par les espèces oxydantes générées par le plasma, ce qui laisserait le chemin libre au coagulant pour diffuser et neutraliser plus facilement les molécules de colorant.

Nous avons aussi constaté que la plus longue durée de sensibilisation donne le plus petit taux d'élimination. Effectivement, pour 30, 60, 300 et 600 s de plasma-sensibilisation, la coagulation était de 100, 91, 80 et 60 %, respectivement. Au-delà de 30 s, le plasma impacte le colorant en raison du transfert de masse intensif des espèces actives au sein du liquide. Ceci est montré dans la figure III.5b dans laquelle l'on constate un taux d'élimination de 8% à partir de 5 min d'effluvage électrique. Un effluvage plus long donne des taux de décolorations plus importants que dans la coagulation seule ; mais moins important que dans le cas des sensibilisations. Ceci est dû à la compétition de la molécule d'AG25 avec les sous-produits de dégradation qui apparaissent durant le traitement par plasma. Pour éliminer la molécule mère et les sous-produits, il est nécessaire de mettre des quantités supplémentaires de coagulant.

Pendant les 30 premières secondes de traitement du plasma, le transfert des espèces actives de plasma au liquide reste faible, mais une forte densité d'énergie est transférée à la molécule. Ceci permettra à cette dernière de passer à un plus haut état d'énergie : c'est l'état excité que nous avons l'habitude de décrire comme suit :  $AG25 \rightarrow AG25^*$ .

Quelle forme d'énergie ? La réponse se trouve dans la physique des plasmas de décharge. En effet, lors des collisions inélastiques entre deux particules, toutes les formes d'énergie cinétique, intérieure et radiative peuvent être échangées <sup>[96]</sup>. Les collisions inélastiques fournissent de l'énergie au gaz et permettent son passage à l'état plasma. Le transfert entre les électrons et les espèces lourdes sont réalisés par les collisions non élastiques : dissociation, excitation, et réactions d'ionisation <sup>[97]</sup>. Les nouvelles espèces formées pendant ces réactions donnent au

plasma ses propriétés chimiques particulières. Le tableau III.2 récapitule les réactions principales impliquées dans les processus de formation de la phase de plasma.

**Tableau III. 2.** Principales réactions dans un plasma

<b>Excitation</b>	<b>Par particule lourde</b>	$A + B \rightarrow A^* + B$	(III.7)
	<b>Par photon</b>	$A + h\nu \rightarrow A^*$	(III.8)
	<b>Par électron</b>	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$	(III.9)
	<b>Par transfère</b>		
<b>Ionisation</b>		$A + B^* \rightarrow A^* + B$	(III.10)
	<b>Deexcitation</b>	$A^* + A + h\nu$	(III.11)
	<b>Par particule lourde</b>	$A + B^+ \rightarrow A^+ + B + e^-$	(III.12)
	<b>Par photon</b>	$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$	(III.13)
	<b>Par attachement</b>	$A + e^- \rightarrow A^-$	(III.14)
<b>Dissociation</b>	<b>Transfère de charge</b>	$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$	(III.15)
	<b>Par photon</b>	$A_2 + B \rightarrow A + A + B$	(III.16)
	<b>Par électron</b>	$A_2 + h\nu \rightarrow A + A$	(III.17)
	<b>Par transfère</b>	$A_2 + e^- \rightarrow A + A + e^-$	(III.18)
<b>Recombinaison entre atomes</b>		$B + A + A \rightarrow B + A_2$	(III.19)
	<b>Électron/ion</b>	$e^- + A^+ \rightarrow A + h\nu$	(III.20)
	<b>Ion/ion</b>	$A^- + B^+ \rightarrow AB$	(III.21)
	<b>Entre radicaux</b>	$R^* + H^* \rightarrow RH$	(III.22)
	<b>Ions / molécules</b>	$A^+ + B \rightarrow AB^+$	(III.23)

Les différents processus chimiques d'excitation, d'ionisation, de dissociation et de recombinaison produisent une panoplie d'espèces actives sous forme de :

**a. Électrons libres :** ce sont les espèces les plus énergiques dans la phase de plasma.

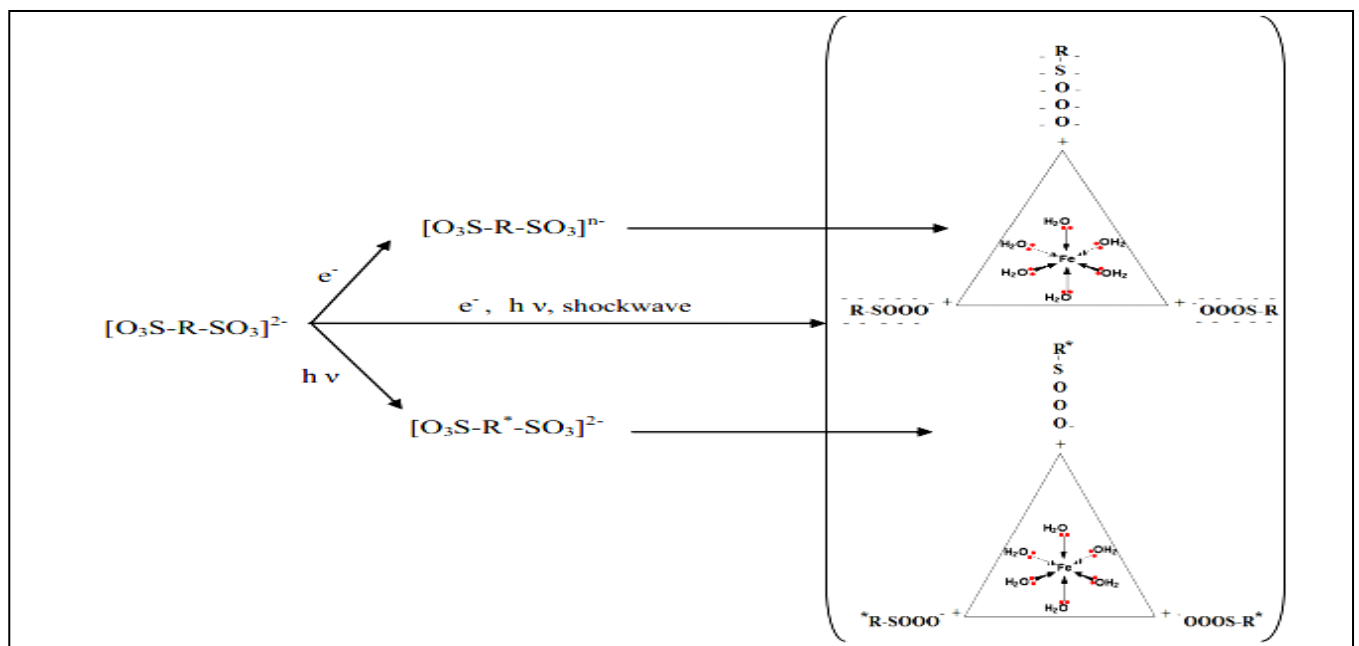
Elles atteignent l'énergie du champ électrique beaucoup plus rapidement que les ions. Quand seulement des collisions élastiques sont considérées, il est possible d'isoler thermiquement des atomes et des molécules par des différences de leurs masses. De cette façon, les électrons accumulent assez d'énergie cinétique pour migrer vers les cibles réactives sous forme d'une énergie thermique selon l'équation se bilan d'énergie suivant :

$$\frac{1}{2}m_e V^2 = \frac{3}{2}k_b T_e \quad (\text{III.24})$$

Où : m est la masse de la particule ; V est quadratique moyen de la vitesse ; T est la température en kelvin et  $K_b$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ).

- b. Photons :** les plasmas émettent de lumière UV en raison de la relaxation d'espèces excités, ceci afin d'abaisser les états énergétiques issus des collisions entre les électrons et les molécules neutres. Dans des processus de dégradation organiques, quand une molécule organique (m) est irradiée par la lumière UV, elle absorbe le rayonnement et arrive un état excité ( $M^*$ ).
- c. Onde de choc :** les procédés de décharge électrique produisent des ondes de choc intense à l'interface de la cible. Selon son intensité, elle peut se propager dans toutes les directions.

Les trois scénarios ainsi envisagés peuvent se dérouler séparément ou collectivement en agissant sur les molécules d'AG25 afin de le sensibiliser à la coagulation et éventuellement à d'autres procédés chimique et/ou biologique. La figure III.6 résume ces scénarios en présence de l'agent coagulant.



**Figure III. 6.** Scénarios envisagés pour le mécanisme de plasma-sensibilisation

Sur la base de l'aspect théorique de la sensibilisation par plasma, on peut dire que pendant les 30 premières secondes de l'effluage, la molécule d'AG25 passe un état énergétique plus

élevé grâce au transfert d'espèces ne pouvant entrainer la dégradation de la molécule. Un mécanisme plus clair peut être élaboré grâce à des investigations physicochimiques classiques.

### 16.3 Mécanisme

Pour une meilleure compréhension du mécanisme qui régit le nouveau procédé couplé, trois techniques analytiques ont été utilisées. Des analyses physicochimiques ont été effectuées sur des liquides et des liquides.

#### 16.3.1 Potentiel zêta (P.Z)

La figure III.8 représente la variation de potentiel zêta en fonction du temps durant de la coagulation pour les deux procédés plasma-sensibilisation-coagulation et coagulation seule.

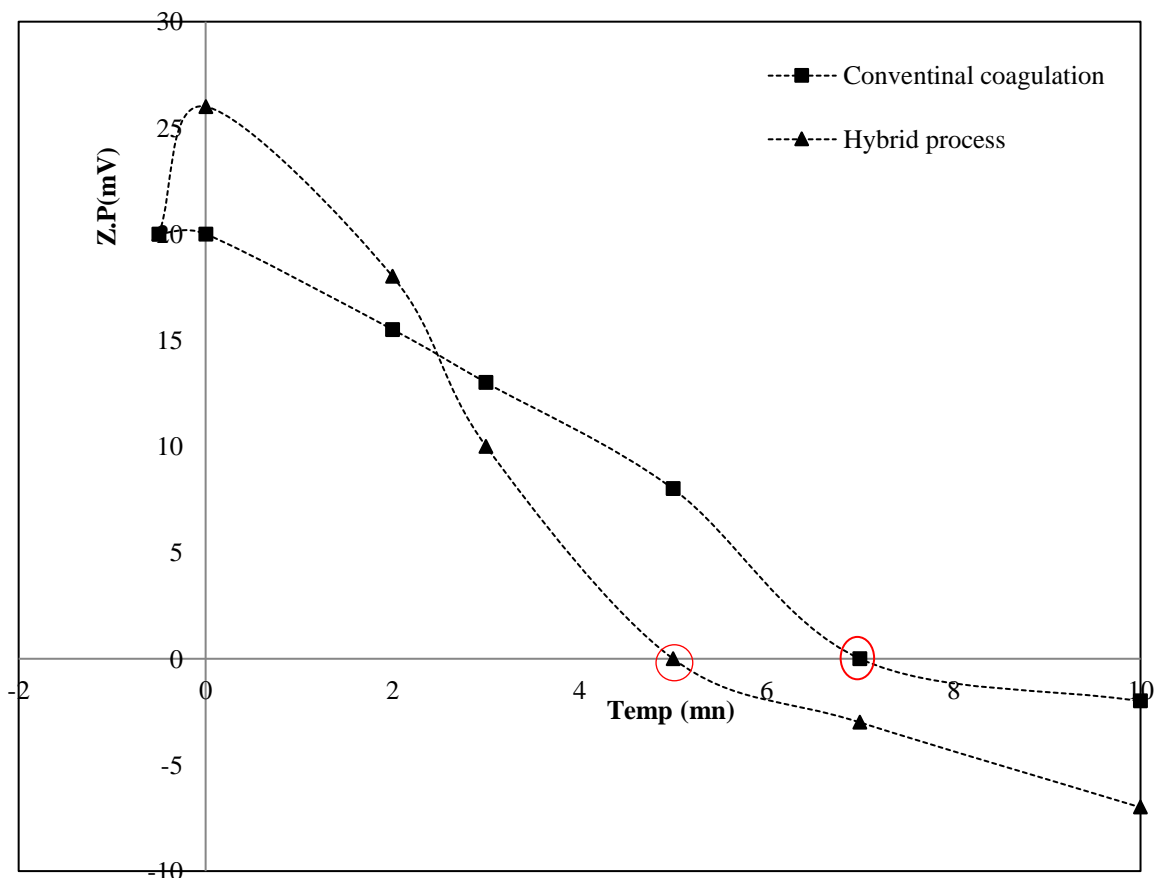


Figure III. 7. Potentiel zêta en fonction du temps

Le résultat recherché et frappant sur cette figure est que le potentiel zêta devient nul plus rapidement pour les échantillons sensibilisés que pour les non sensibilisés.

La solide de colorant brut possède un potentiel zêta de 20 mV qui augmente jusqu'à 26 mV après 30 s de plasma-sensibilisation. Cette croissance est expliquée par la polarisation excessive des molécules d'AG25 dues à la diffusion des électrons libres provenant du plasma. Il est fortement possible que cette tendance soit favorable à une meilleure diffusion des du sel ferrique dans la solution d'Acide vert 25. En effet, le libre parcours moyen entre ces molécules augmentera probablement grâce à la force de répulsion entre les formes ioniques de l'AG25.

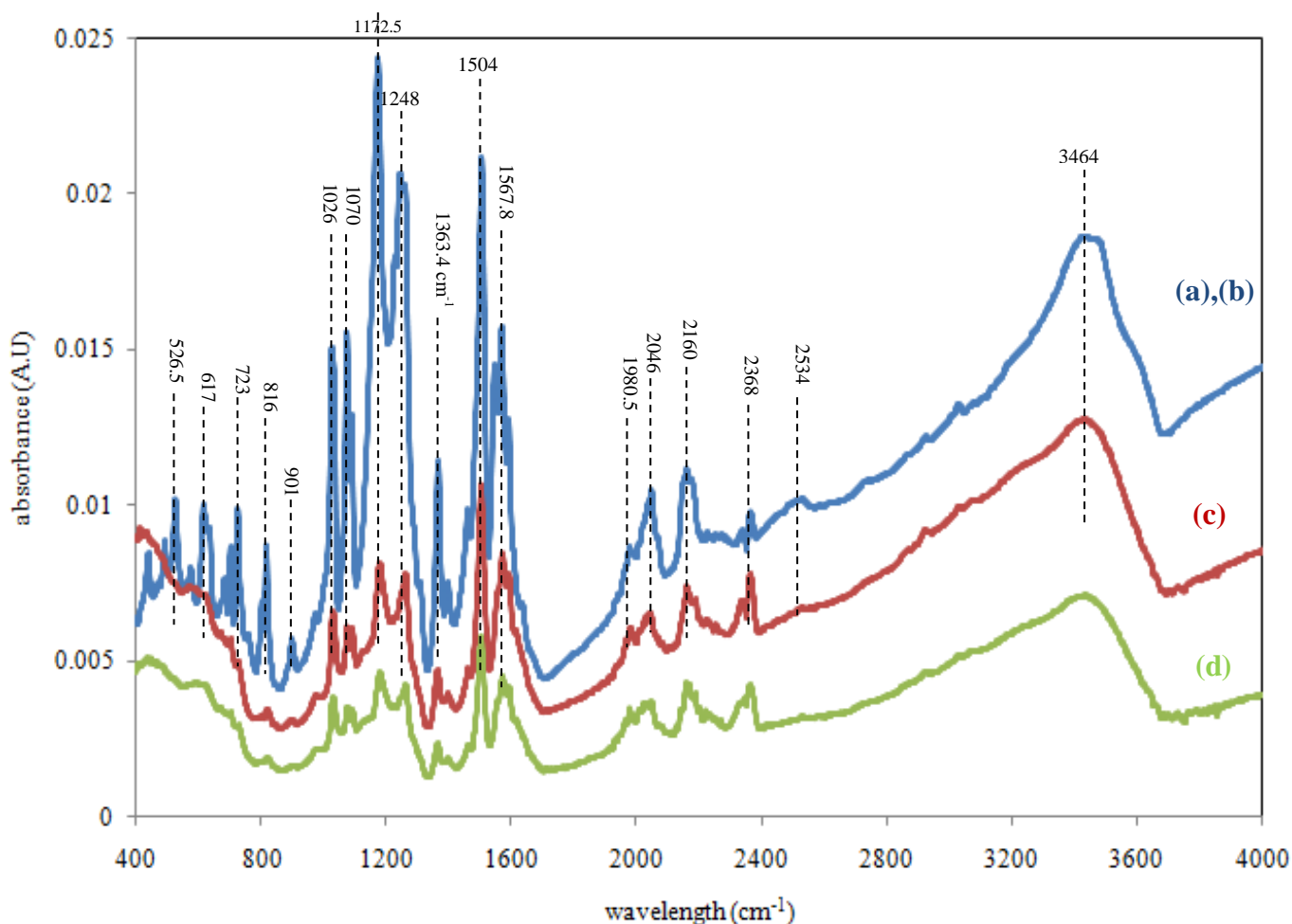
Après 5 mn de contact avec le sel ferrique, le P.Z s'annule et décroît jusqu'à -7 mV. Après 10 min de contact, une autre tendance est observée : le P.Z de la solution non sensibilisée s'annule après 7 min de contact avec le coagulant et continu à diminuer pour atteindre -2 mV après 10 min.

La plasma-sensibilisation apporte assez d'électrons et également les espèces primaires de plasma tel que  $N_2^+$ ;  $N^+$  ;  $NO^+$  pour réduire la force de répulsion existante entre les molécules d'AG25 sous leur forme anionique. À cet effet, trois scénarios sont à considérer :

- i. Une forte polarisation des molécules de l'AG25 due aux électrons provenant du plasma et qui favoriserait une meilleure combinaison entre l'AG25, via ses groupements sulfonates, et la charge positive de sel ferrique. ;
- ii. Neutralisation de la charge négative de groupement  $-SO_3^-$  par les espèces primaires produits par le plasma ;
- iii. La combinaison des deux scénarios précédents.

### 16.3.2 Infra Rouge à Transformé de Fourier

La figure III.8 montre les spectres infrarouges de l'acide vert 25 dans différents états : brut, sensibilisé pendant 30 s, traité par coagulation et traité par plasma-coagulation.



**Figure III. 8.** Spectres IRTF de l'AG25 (a) non traité, (b) sensibilisé 30 s, (c) traité par coagulation et(d) traité par plasma-coagulation

Le spectre IRTF du colorant non traité (a) est identique à celui sensibilisé (b). Cette constatation est en accord avec la spectroscopie UV/visible dont le spectre de l'AG25 ne change pas après 30 s de traitement par plasma. À ce stade, il est possible de confirmer que la plasma-sensibilisation est un processus purement physique qui porte la molécule à un état plus excité ( $AG25 \rightarrow AG25^*$ ). Cette transition énergétique permettrait à la molécule d'être plus réactive en présence du sel ferrique.

En effet, les spectres (c) et (d) montrent un changement notable dans les intensités et la disparition de bandes dans la zone  $[900 - 400 \text{ cm}^{-1}]$  connue comme l'empreinte digital du composé à analyser par infrarouge. Cette zone correspond à la formation de la liaison (Fe-O) entre le sel ferrique et les groupements sulfonâtes ( $-\text{SO}_3$ ).

Par ailleurs, les bandes à  $1028$ ,  $1100$  et  $1182 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux mouvements de vibration des groupements (S=O)<sup>[99, 100]</sup>. La coagulation et la plasma-coagulation ont provoqué une diminution significative des bandes qui correspond aux vibrations de la liaison S=O avec un shift de  $4 \text{ cm}^{-1}$  dans les bandes en question surtout dans le cas du procédé hybride. Ces constatations sont en faveur du mécanisme suivant :

- Création des liaisons entre les groupements sulfonâtes de colorant et le complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ;
- Adsorption du colorant AG25 par les floes formés ;
- Une compétition entre les deux phénomènes (précipitation et adsorption) selon les différentes affinités.

Les autres diminutions en intensité ont été également observées à  $3464 \text{ cm}^{-1}$  attribué aux vibrations HO-OH<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O-OH<sub>2</sub> et les bandes à  $1610,5$  ;  $1070$  ;  $1172,5$  ; et  $1210 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[105]</sup> en relation avec les vibrations des cycles benzéniques.

### 16.3.3 Bilan de fer

La figure III.9 donne la variation de la masse de fer dans la solution aqueuse d'AG25 (phase liquide) et celle se trouvant dans la boue formée au cours du procédé de coagulation (seul ou sensibilisé).

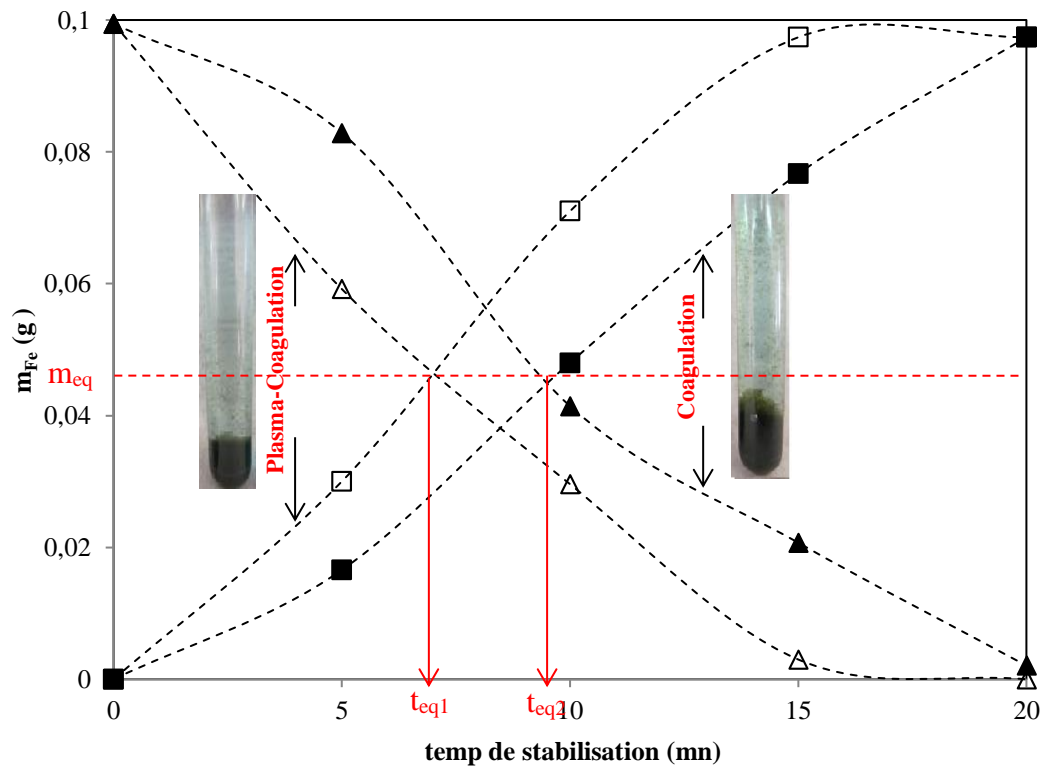


Figure III. 9. Évolution de la quantité de fer en fonction du temps en conditions optimales ( $\blacktriangle$ ,  $\triangle$ ) surnageant et ( $\blacksquare$ ,  $\square$ ) floc

La masse de fer diminue dans le liquide en faveur d'une augmentation dans le précipité. Initialement, la masse du fer contenu dans le liquide est de 0,1 g. Une coagulation de 20 min la fait chuter à 0,0012 g. Cette diminution s'accompagne par une augmentation de la masse du fer dans le précipité initialement nulle et qui atteint 0,1 g au bout de 20 min.

Le bilan du fer est parfaitement conservé puisque la totalité du fer initialement présente dans le liquide est retrouvée dans le précipité. Un comportement similaire est constaté pour le procédé hybride sauf que le temps d'épuisement du fer dans le liquide et son apparition dans le précipité est de 10 min au lieu de 20 min.

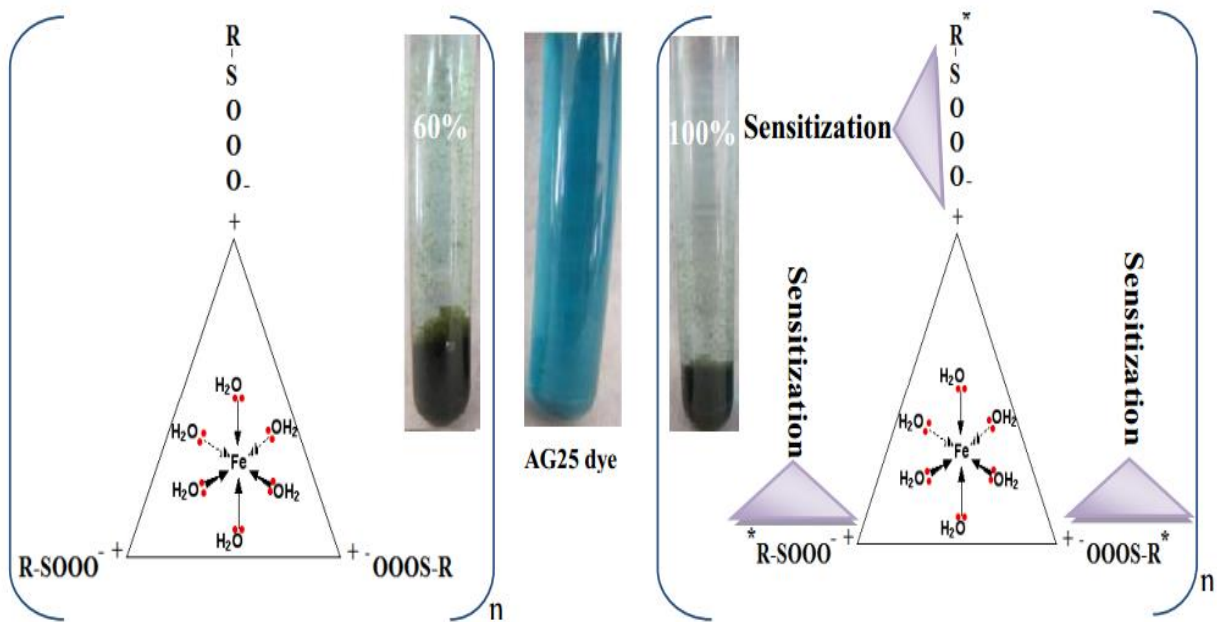
La cinétique de disparition-apparition du fer est plus rapide dans le procédé sensibilisé que celui non-sensibilisé. En effet, le temps d'équivalence ( $t_{eq}$ ), temps pour lequel la masse du fer est la même dans les deux phases liquide et solide, est de 9,3 min pour la coagulation et de 6,8 min pour la plasma-coagulation.

L'état excité de la molécule d'AG25, possible grâce à la sensibilisation par plasma, rendrait la molécule plus attractive vis-à-vis des  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  par la création de sites de charges négatives sur les noyaux benzéniques du colorants selon les réactions III.7-9.

**Conclusion**

Cette étude met en évidence un nouveau procédé hybride basé sur la plasma-sensibilisation comme approche originale de traitement des eaux.

La plasma-sensibilisation, ou l'excitation par plasma, permet aux molécules AG25 de passer à un état excité (AG25\*). Cet état d'énergie rend les molécules plus réactives en présence du coagulant. La figure III.10 explique le procédé hybride d'une façon générale.



(a) 20 min par coagulation

(b) Procédé combiné :  
30 s par plasma + 10 min par coagulation

**Figure III. 10.**Schéma récapitulatif du procédé de plasma-coagulation

## 17 Élimination du noir eriochrome T (NET) en solution aqueuse

Des études ont été menées récemment sur la décoloration du noir eriochrome T par le procédé Electro-Fenton, par des techniques électrochimiques, électriques (POA) ou par voie biologique. D'autres travaux ont également été réalisés sur son élimination des milieux aqueux par adsorption sur des sédiments naturels.

### 17.1 Élimination par coagulation

#### 17.1.1 Optimisation de coagulant

Ce colorant est traité par un coagulant chlorure ferrique hexahydraté avec des concentrations allant de 0 à 0,7 mg/L. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.11.

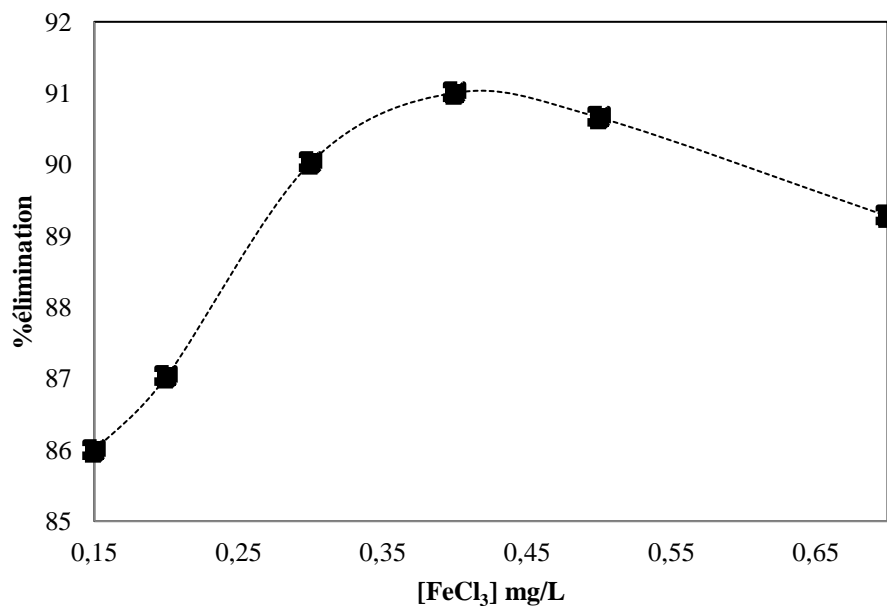


Figure III. 11. Optimisation de dose de coagulant pour le NET

D'après l'allure de la courbe on remarque bien que l'addition de 0,2 mg/L de coagulant provoque un taux d'élimination de 80%, par ailleurs, une augmentation supplémentaire de 0,2 mg/L de chlorure de fer donne un taux d'élimination meilleur atteignant 91%. La dose de 0,4 mg/L dépassée, l'efficacité diminue graduellement pour atteindre 87%. Selon MAHMOUD et al ,2013<sup>[101]</sup>, les particules de coagulant déstabilisent les molécules du NET dans l'eau traitée en neutralisant les charges qui génèrent les forces de répulsion.

Pour expliquer la diminution du taux d'élimination, les mêmes auteurs avancent que la surdose de coagulant provoque la ré-stabilisation et empêche la formation des ponts inter particulaire, ce donne une eau chargée en coagulant avec une mauvaise clarification.

### 17.1.2 Optimisation de pH

L'optimisation de pH est obtenue en fixant la concentration du coagulant et les vitesses d'agitations tout en variant les valeurs de pH. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.12.

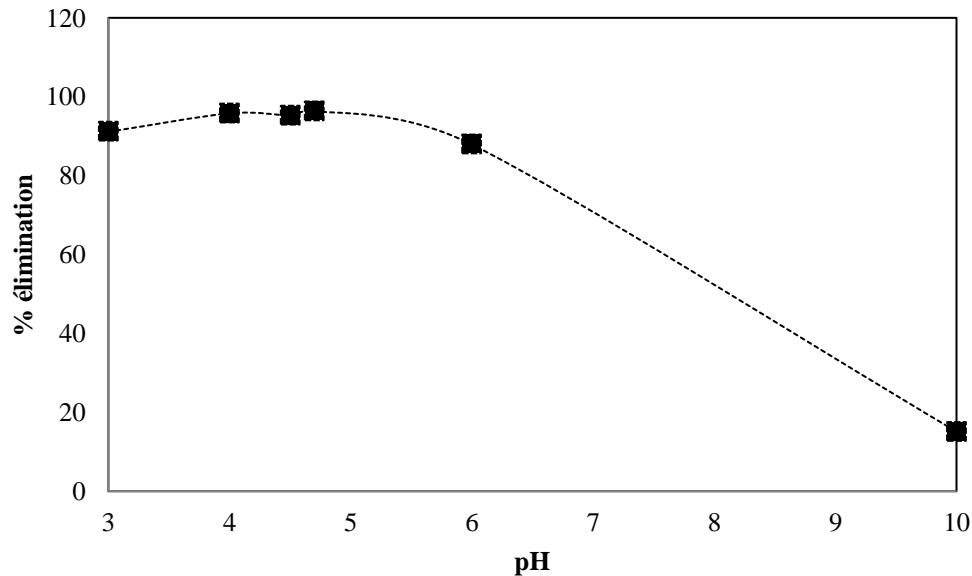
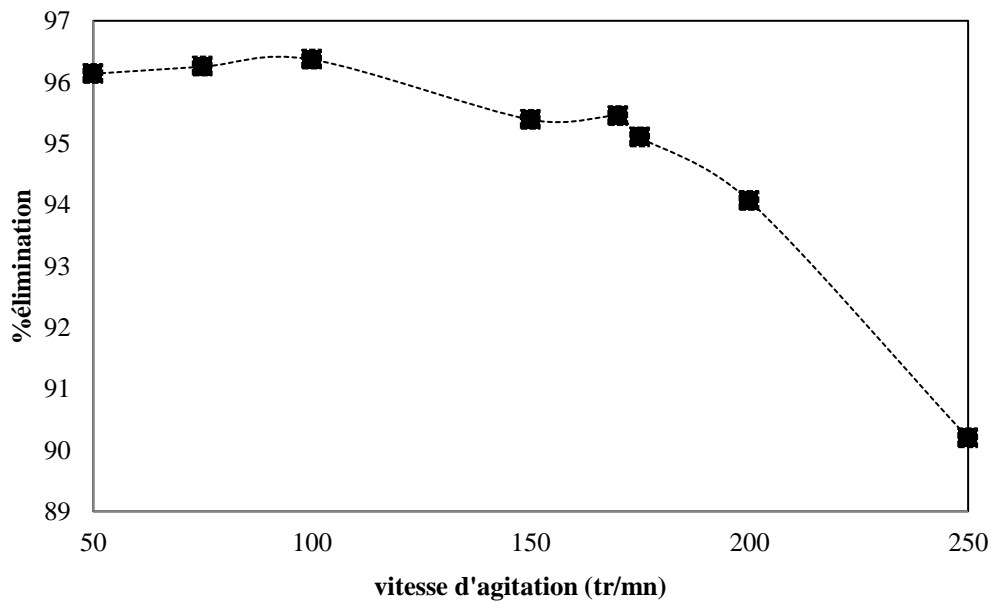


Figure III. 12. Optimisation du pH pour la coagulation du NET

Le taux d'élimination du NET augmente graduellement dans l'intervalle de pH [3 - 4,7] et arrivant à 4,7 il atteint son maximum soit 96%. Cette valeur de pH représente la neutralisation de charge, ce qui montre qu'à cette concentration l'eau a une qualité meilleure et confirme la valeur de la dose optimale de coagulant.

### 17.1.3 Optimisation de la vitesse de coagulation

La concentration du coagulant et le pH de la solution sont fixés respectivement à 0,4 g/L et 4,7. Une variation du pH du milieu s'ensuit afin de suivre l'évolution du taux d'élimination du colorant dans ces conditions. Les résultats obtenus sont montrés dans la figure III.13.



**Figure III. 13.** Optimisation de la vitesse pour la coagulation du NET

Le taux d'élimination est à son maximum de 96% à une vitesse d'agitation de 100 tr/mn. Cette valeur dépassée, on assiste à un déclin l'efficacité. Comme le cas de l'AG25, il est important de signaler que de la déstabilisation des molécules du polluant en contact avec le polluant mais aussi le rôle de la vitesse d'agitation à diffuser le réactif en solution et d'assurer la stabilité des floes formés.

#### 4.4 Optimisation du temps de décantation

Les paramètres optimaux de la première phase étant maintenant connus (pH=4,7, concentration de coagulant de 0,4 g/L et vitesse de 100 tr/mn) ; il est important d'entreprendre une cinétique post-coagulation. La figure III.14 présente la variation du taux d'élimination en fonction du temps de décantation.

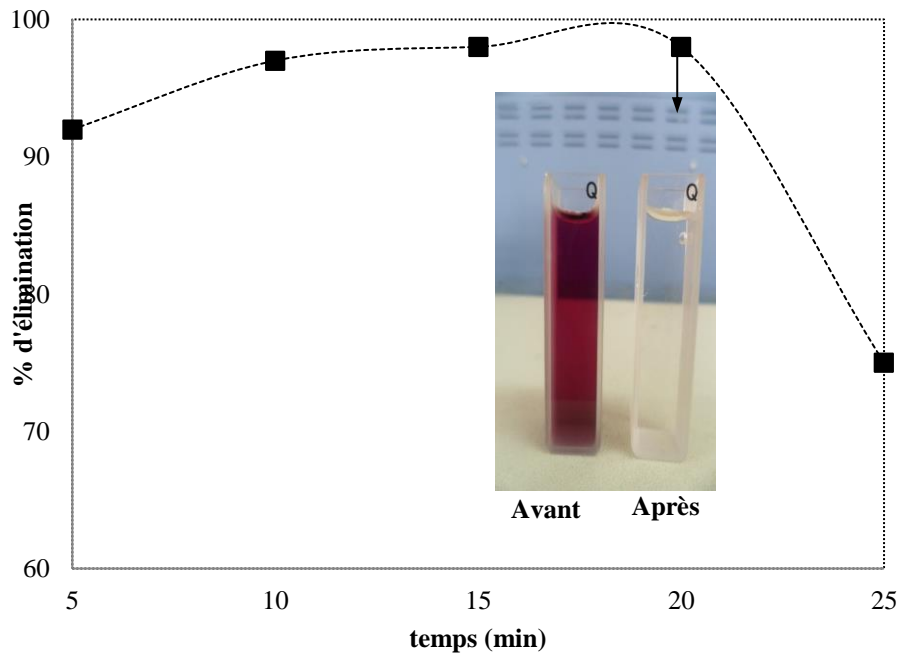


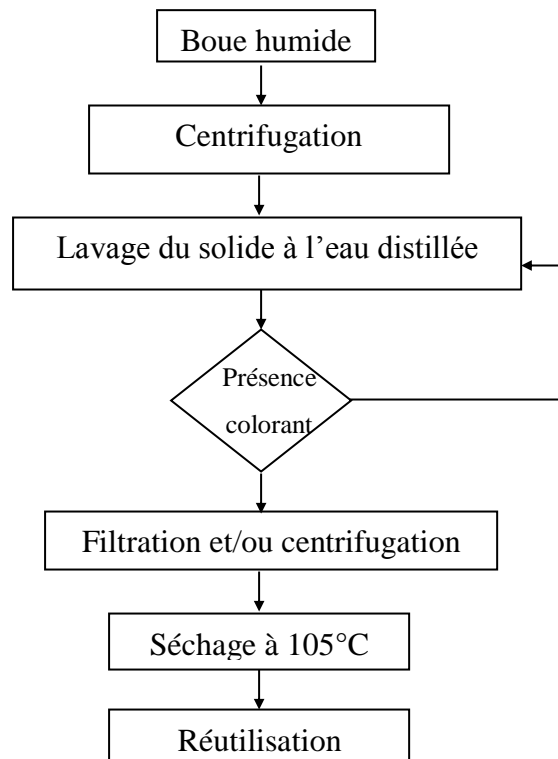
Figure III. 14. Optimisation du temps de floculation pour le NET

Le taux d'élimination en fonction du temps est d'allure cloche. En effet, entre 5 et 20 minutes de contact entre le colorant et le sel ferrique, le taux commence à augmenter graduellement pour atteindre un maximum de 98% marquant ainsi une première phase. La deuxième phase commence après les 20 minutes et est marquée par une diminution substantielle du taux d'élimination du colorant NET pour atteindre finalement 75% à 25 min. La même tendance a été observée pour l'AG25, ceci laisse supposer que le mécanisme d'élimination reste le même malgré que les deux colorants soient de familles différentes. Aussi, il est important de préciser que le coagulant possède un large spectre d'efficacité vis-à-vis de l'élimination des colorants. Pour les deux colorants, nous avons constaté que les quantités de boues chimiques générées en fin de traitement sont considérablement importantes. Leur gestion nécessite une réflexion particulière selon une démarche scientifique de rigueur. C'est dans ce contexte que nous avons tenté de récupérer ces boues dans l'intention de les réutiliser comme agent adsorbant pour l'élimination de l'orange II (AO7) colorant appartenant à la famille des azoïques.

## 18 Réutilisation des boues

### 18.1 Préparation

Les boues chimiques issues de la coagulation du colorant (AG25) par le chlorure ferrique hexahydraté ont été récupérées selon le protocole représenté par l'organigramme de la figure III.15:

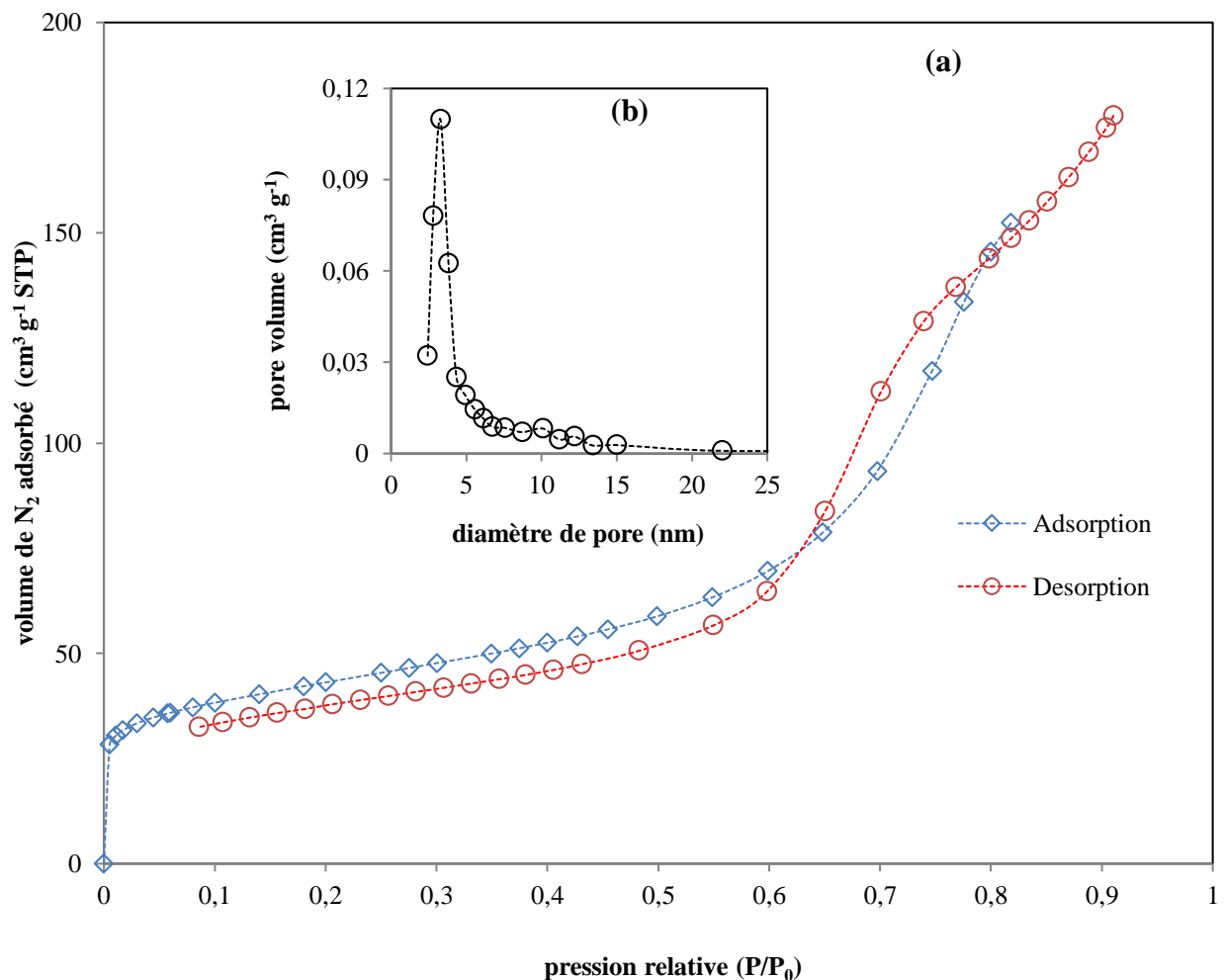


**Figure III. 15.** Organigramme de récupération de la boue chimique

Chaque étape de cet organigramme est une étape préliminaire dont la finalité vise à récupérer un solide organométallique stable pour une éventuelle réutilisation comme adsorbant. Tout d'abord, la boue issue du processus coagulation {colorant- $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ } est centrifugé afin de séparer les phases liquide et solide. Le solide ainsi récupéré est immédiatement lavé à l'eau distillée afin de relarguer les molécules de colorant présentes à la surface de la boue. Le lavage continue jusqu'à test négatif à l'AG25 dont l'analyse se fait par balayage UV/visible de 200 à 800 nm. Si l'eau distillée renouvelée ne contient plus de colorant, la séparation entre solide et liquide est effectuée par centrifugation et/ou filtration. La fraction solide est séchée à  $105^\circ\text{C}$  afin d'éliminer les molécules d'eau non liées. Le matériau obtenu est destiné à une application dans le domaine de traitement des eaux.

## 18.2 Caractérisation

Cette partie vise à statuer sur les propriétés adsorptives du matériau issue de la coagulation. L'analyse de la surface spécifique est un élément indispensable pour répondre à cette question. La figure III.16a montre l'isotherme BET réalisé du matériau récupéré. La figure III.16b illustre la distribution des tailles des pores calculés par la méthode de BJH.



**Figure III. 16.** (a) Isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> selon le modèle BET, (b) Distribution de la taille des pores et du volume pores

L'isotherme d'ad/désorption de l'azote dont la forme, type IV selon l'IUPAC, est typique des composés qui présentent des micros et mésopores. Les paramètres texturaux obtenus sont regroupés dans le tableau III. 3.

Tableau III. 3. Surface spécifique et volume poreux mesurés par BET

Surface spécifique ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volume spécifique total des pores ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{més}}_o$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
235,4	0,411	0,147	0,264

Une surface spécifique de l'ordre de  $235 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  est acceptable pour une application dans le domaine de traitement des eaux colorées par adsorption ou par photocatalyse hétérogène.

### 18.2.1 Élimination de l'AO7

Pour confirmer les propriétés absorbantes du matériau, nous avons mis en contact le colorant orange II (AO7) (35 mg/l) en solution aqueuse avec la boue chimique. Pour voir l'effet de la masse de celle-ci sur les résultats, nous avons choisi 0,4 ; 0,5 et 0,7 g successivement pour 1 heures d'agitation modérée. Ce temps de contact solide-liquide est généralement admis pour les procédés d'adsorption et les opérations de traitement des eaux. La figure III.17 présente les spectres UV/visibles de l'AO7 brut et ceux en présence du matériau.

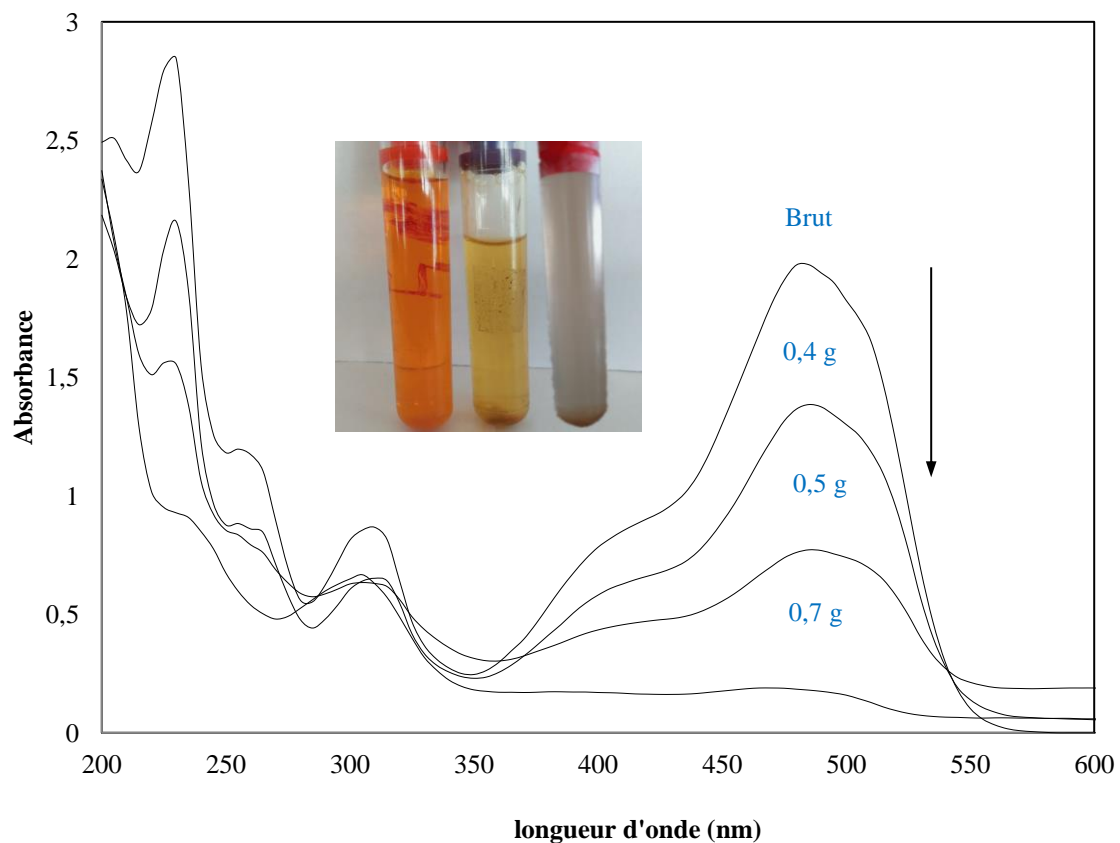


Figure III. 17. Effet de la masse sur le colorant azoïque AO7

L'ajout de quantités croissantes de chlorure ferrique six fois hydraté a engendré une diminution graduelle de l'absorbance à 643 nm de 40%, et 87% pour les masses respectives de 0,7 ; 0,5 et 0,4 g en matériaux. De même, les absorbances des basses longueurs d'ondes, de 200 à 400 nm, ont fortement diminué avec l'ajout des mêmes quantités de boue traitée. Ce résultat peut être expliqué comme suit :

- Le complexe organométallique {AG25-FeCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O} favorise l'adsorption de l'AO7 ;
- Le même complexe peut déclencher des réactions post-photocatalytiques, en particulier celle de Fenton ou photo-Fenton. Des phénomènes post-réactions peuvent produire des espèces hautement réactive et oxydante pour dégrader la molécule d'AG25,
- La compétition entre les deux phénomènes : adsorption et photocatalyse.

### **Conclusion**

La réutilisation de la boue issue du procédé de coagulation-floculation peut s'avérer un axe prometteur en matière de gestion des déchets solides. Les résultats sont prometteurs mais nécessitent plus d'investigations pour élucider le mécanisme par lequel l'élimination a-t-elle lieu.

# **Chapitre IV-Traitement d'un échantillon d'eau prélevé de l'Oued Chélif par une station pilote**

---

### Introduction

Cette partie est consacrée au traitement d'un échantillon d'eau d'une capacité de 100 L, collecté de l'embouchure de l'Oued Chélif. Cette partie du bassin versant, constitue la résultante des rejets liquides des différentes implantations industrielles installées au bord de la rivière <sup>[102]</sup>. Les eaux de l'Oued Chélif sont connues par leur turbidité, nous avons préconisé la coagulation-floculation comme traitement de choix pour les traiter. À ce titre, la station pilote Deltalab type MP-50 coagulation floculation décantation a été exploitée afin de réduire la charge organique et la turbidité de ces eaux.

### 19 Prélèvement de l'échantillon à traiter

Le Chélif long de plus de 750 Km, est le plus important cours d'eau de l'Algérie. Il traverse une dizaine de wilayas pour une population de plus de 3 millions acceptant plus de 72000 m<sup>3</sup>/j d'eau de rejets non traités <sup>[103]</sup>. Le Chélif est considéré comme une importante source de pollution du littoral Algérien raison d'un tissu industriel développé : industrie chimique et électrochimique, industrie agro-alimentaire, tanneries, etc <sup>[104]</sup>.

Dans cette partie, nous avons prélevé un échantillon de 250 L à l'embouchure du bassin, c'est-à-dire à l'extrémité qui donne sur la mer méditerranéenne. Une fois prélevé, l'échantillon analysé au laboratoire afin de lui préconiser un traitement adéquat. Le tableau IV.1 présente les différentes analyses physico-chimiques de l'eau prélevée du Chélif.

**Tableau IV. 1.** Paramètres physicochimiques du rejet

<b>Paramètre</b>	<b>Valeur</b>	<b>Norme <sup>[105]</sup></b>
<b>DCO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	153,6	120
<b>DBO<sub>5</sub> (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	35	40
<b>Turbidité (NTU)</b>	1534	150
<b>pH</b>	7,32	7 - 8,5
<b>Zn<sup>2+</sup> (mg/L)</b>	8	5
<b>Pb<sup>2+</sup> (mg/L)</b>	2,2	1
<b>Fe<sup>2+</sup> (mg/L)</b>	27	5
<b>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> (mg/L)</b>	26.36	/
<b>Cl<sup>-</sup>(mg/L)</b>	335	200

La valeur de la turbidité est de 1534 NTU ce qui dépasse largement la norme requise pour les eaux superficielles qui est de 150 NTU. Ceci peut être attribué à la remontée en surface de certaines substances colloïdales fixées aux sédiments.

La DCO soluble est de l'ordre de 153,6 mg d'O<sub>2</sub>/L, ce qui dépasse la norme qui est de 120 d'O<sub>2</sub>/L préconisée pour les eaux de surface.

Les concentrations des ions zinc et fer dépassent les normes ; ceci est probablement dû aux rejets des industries de tannerie et de revêtement métalliques implantées loin de l'embouchure.

## **20 Station pilote MP-50**

### **20.1 Présentation**

Le pilote MP-50 présentée en photo par la figure IV.1 a été utilisé pour traiter les 250 L prélevé à l'embouchure de l'Oued Chélif.



Figure IV. 1. Photographie Station pilote MP-50

### 20.1.1 Description

L'unité se compose des éléments suivants :

- Une cuve I de 450 litres contenant le substrat ou l'eau d'alimentation.
- Une cuve A de 7 litres dans laquelle est préparée et stockée le coagulant. Une pompe péristaltique P1 permet d'envoyer ce coagulant dans le flocculateur.
- Une cuve B de 18 litres dans laquelle est préparée et stockée le flocculant. Une autre pompe péristaltique P2 permet d'envoyer ce flocculant dans le flocculateur C. Un agitateur peut être mis sur cette cuve ou sur A selon la solubilité des réactifs.
- Un décanteur constitué de plusieurs parties :
  - ✓ Un flocculateur : on l'alimente en substrat et en coagulant dans le premier étage C (10 litres) et en flocculant dans le deuxième étage D (20 litres). Des agitateurs permettent de mettre en contact les réactifs et de provoquer la

coagulation puis la floculation des matières en suspension dans l'eau d'alimentation.

- ✓ Un décanteur lamellaire E : les floes sont amenés par surverse dans le décanteur ou ils décanteront grâce au système lamellaire, la boue sédimentera au fond tandis que l'eau claire remontera et s'écoulera dans le canal en surface.
- ✓ Une cuve de clarification F : l'eau claire arrive par surverse grâce au canal. L'eau traitée ressort par le trop plein avant d'être orientée vers la sortie ou vers le recyclage.
- Deux bidons de 5 litres chacun où sont préparées des solutions diluées d'acide et de base qui seront ajoutées dans le compartiment souhaité du flocculateur pour y réguler le pH.

### 20.2 Mise en route

La mise en route du pilote MP-50 est réalisée selon la procédure suivante :

- Toutes les vannes sont fermées sur l'installation.
- Fixation de la cuve d'alimentation et la remplir d'eau à traiter.
- Mettre le pilote sous tension et vérification des commutateurs s'ils sont à la position « ARRET » puis appuyer alors sur le bouton vert de réarmement général.
- Ouverture des vannes V1 et V2 et mettre en marche le circulateur afin d'homogénéiser la solution d'alimentation pour cela commuter le bouton « CIRCULATEUR » sur « MARCHE ».
- Préparation des solutions d'acide et de base dans les bidons respectifs et placer les tuyaux d'aspiration et de refoulement des pompes correspondantes.
- Ouverture de la vanne V9 et régler alors le débit d'alimentation grâce à V3 et D1 et laisser les cuves du décanteur se remplir.
- Ajout alors du coagulant et du flocculant, pour cela, commuter les boutons « POMPE COAGULANT » et « POMPE FLOCCULANT » sur « MARCHE » puis régler le débit d'ajout en tournant le bouton blanc placé sur chaque pompe et lire le débit sur les débitmètres D3 et D4.
- Mettre sous agitation les deux étages du flocculateur pour favoriser la mise en contact des produits avec la solution à décanter, pour cela commuter « AGITATEUR FLOCCULATEUR ETAGE 1 » et « AGITATEUR FLOCCULATEUR ETAGE 2 » sur

« MARCHE » et régler la vitesse d'agitation à l'aide de la mollette placée sur les agitateurs eux-mêmes.

- Lorsque le lamellaire est plein, incliner alors les lames selon l'angle souhaité pour favoriser la décantation.
- An niveau de la sortie des eaux traitée, les vannes à ouvrir ou fermer dépendent du cas d'utilisation V13, V14 et V15 sont fermées
- Lorsque la mesure de turbidité est inférieure au seuil, fermer V17, ouvrir V16, l'eau s'écoule dans un récipient de récupération par V16.
- Lorsque la valeur est supérieure au seuil fermer V16 et ouvrir V17. L'eau est alors recyclée dans la cuve d'alimentation.

### 21 Traitement de l'échantillon liquide de l'Oued Chélif

#### 21.1 Optimisation de la coagulation par jar-test

##### 21.1.1 Dose du coagulant

L'étude expérimentale de la coagulation-floculation a pour but de déterminer la concentration du réactif optimal nécessaire à une réduction maximale de la turbidité de l'eau de rejet après une simple décantation.

Un adjuvant de coagulant type sulfate d'aluminium (Alun) a été associé au sel métallique afin d'améliorer le rendement de réduction de la turbidité des eaux de rejet.

Afin de satisfaire cet objectif, on a choisi le jar-test comme technique expérimentale. Le contrôle du degré de clarification de l'eau a été fait à l'aide d'un turbidimètre, afin de suivre le processus de clarification de l'eau. Les différents paramètres étudiés sont :

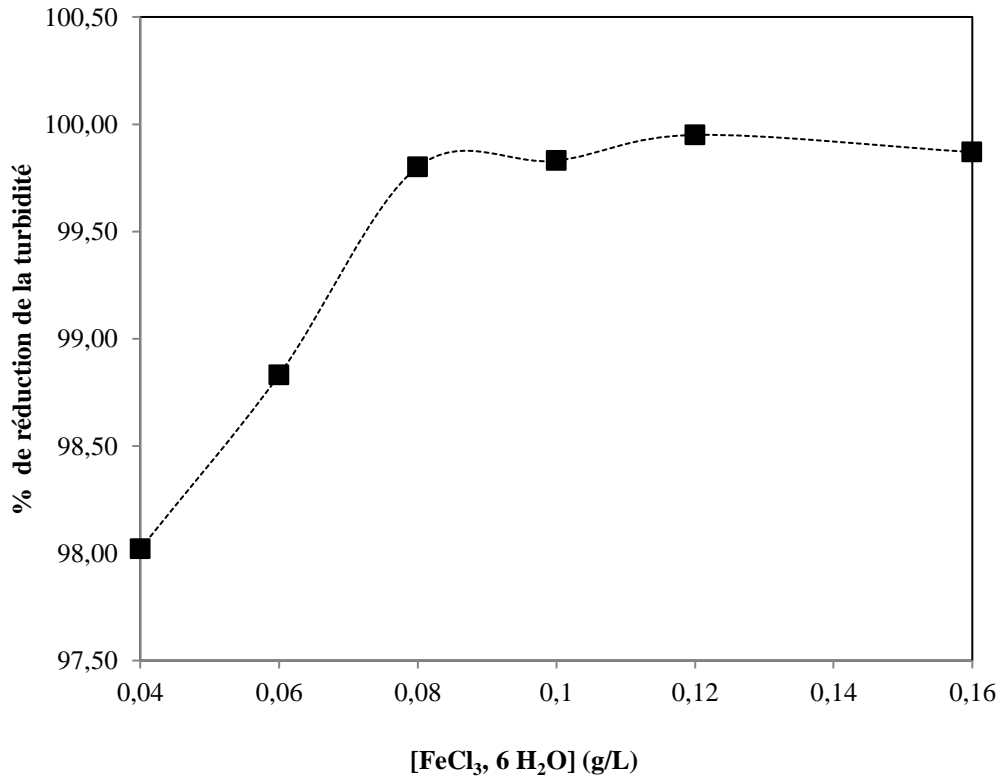
- Le pH de l'eau à épurer ;
- La dose de coagulant ;
- La vitesse d'agitation lors de la coagulation ;
- La durée de coagulation ;
- La dose du flocculant ;
- La vitesse d'agitation lors de la floculation ;
- La durée de floculation.

La détermination de ces paramètres nous a permis de maximiser le degré de clarification des eaux résiduaires après une étape de décantation.

## Chapitre IV-Traitement d'un échantillon d'eau prélevé de l'oued Chélif par une station pilote

Le Jar-test que nous avons utilisé, de marque Stuart, comporte 6 agitateurs dont la vitesse de rotation peut varier entre 25 et 250 tr/mn. Les pales sont de type à hélices (75 mm × 20 mm) et le volume des béchers est de 1 litre. Le sel métallique utilisé lors des essais en Jar-test est  $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ .

Le pourcentage de réduction de la turbidité en fonction du temps sont présentés par la figure IV.2.

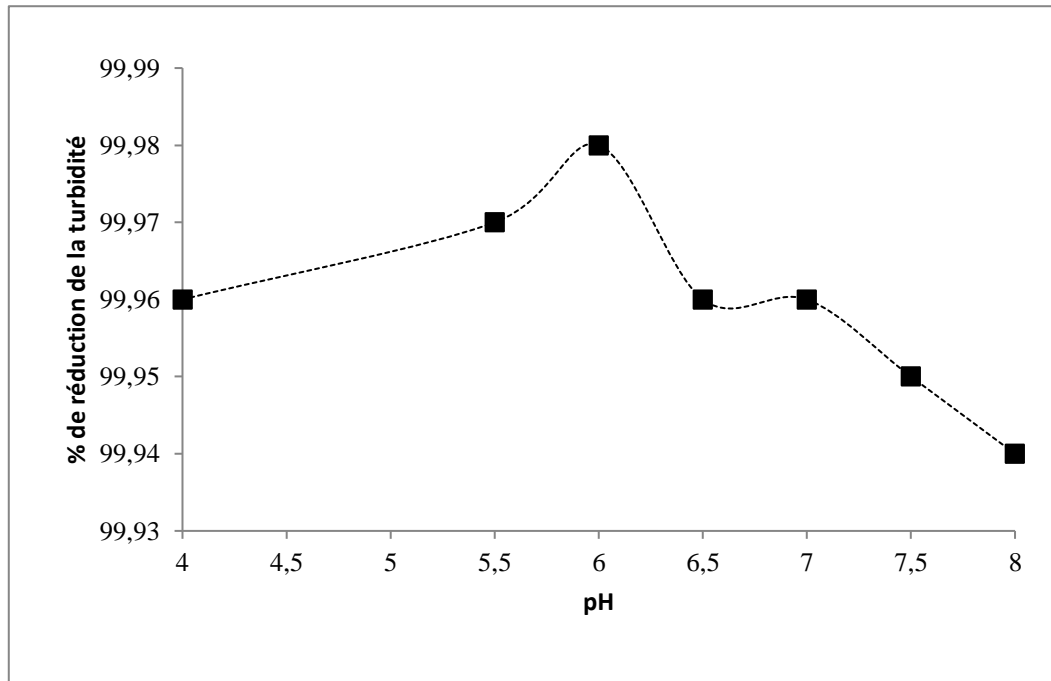


**Figure IV. 2.** Réduction de la turbidité pour différentes doses de coagulant pour 5 min de contact.

L'élimination de la turbidité se fait brusquement en ajoutant une dose infime de coagulant. En effet, une dose de 0,04 g/L provoque une élimination de 98% de la turbidité. Des augmentations supplémentaires en réactif conduisent à une élimination presque totale de la turbidité. Un constat visuel permet d'identifier la formation de floccs grossiers dès les premières secondes de contact avec le coagulant, qui décantent sous l'effet de leurs poids. Nous avons aussi détecté la présence de microparticules sableuses qui s'agglomèrent très vite après 1 min de contact ce qui permet une meilleure élimination de la turbidité.

### 21.1.2 pH

Le pH de la solution (eau brut + coagulant) à 0,12 g/L de réactif a été ajusté afin d'obtenir un pH de coagulation précis. Selon les besoins, nous avons utilisé de l'acide sulfurique pour baisser le pH ou de l'hydroxyde de sodium pour l'augmenter. La figure IV.3 exprime la variation du taux d'élimination de la turbidité en fonction du pH imposé.



**Figure IV. 3.** Réduction de la turbidité en fonction du pH

La turbidité semble être mieux éliminée à un pH 6, valeur est convenable pour un processus de coagulation comme ça a été démontré dans le chapitre précédent. Il est connu que pour les sels de fer et d'aluminium, les plages de pH optimales s'étendent respectivement de 4 à 6 et de 5 à 7 <sup>[106]</sup>, ce qui est en accord avec nos résultats.

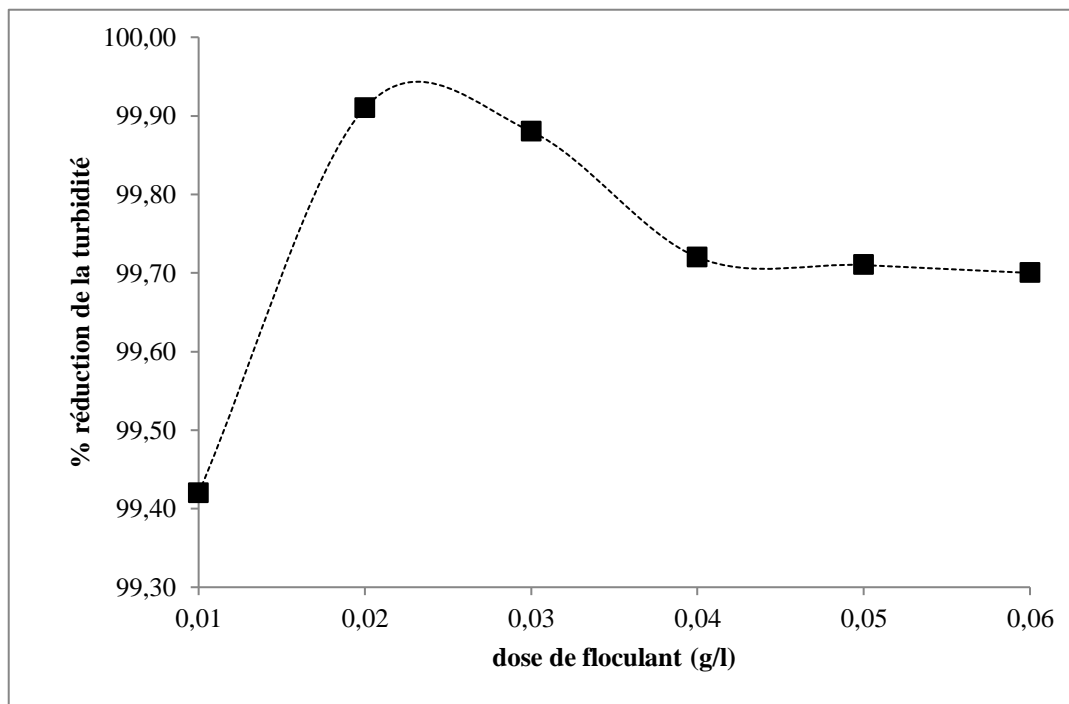
### 21.1.3 Flocculation

Dans le chapitre précédent, la coagulation était suffisante pour éliminer l'AG25 en solution aqueuse. En ce qui concerne les eaux de l'Oued Chélif, nous avons constaté que les floccs formés lors de la coagulation sont flasques ; d'où la nécessité d'un agent flocculant. Le choix le plus courant dans ce cas est l'alun pour son innocuité, son faible coût et bien sur son efficacité <sup>[107]</sup>.

Dans une logique d'élimination de la turbidité, une deuxième série d'essais a été effectuée pour approcher la concentration optimale du flocculant en présence d'une concentration en coagulant

## Chapitre IV-Traitement d'un échantillon d'eau prélevé de l'oued Chélif par une station pilote

de 0,12 g/l avec un pH 6. La figure IV.4 présente la variation de la turbidité en fonction de la dose de flocculant dans ces conditions.



**Figure IV. 4.** Réduction de la turbidité pour différentes concentrations de flocculant

Quel que soit la dose testée en flocculant, l'élimination reste optimale de l'ordre de 99%. Même si cet ajout n'a pas d'impact sur le taux d'élimination, il reste indispensable pour avoir des floccs murs et rigides. Cet aspect agit directement sur la cinétique d'élimination de la turbidité, critère très prisé pour exploitants des stations d'épuration. Mais l'excès n'est pas toléré, puisque l'on constate assez souvent l'isolement de la surface des micelles pouvant constituer des ponts de liaison causant l'inhibition de la floculation.

Pour récapituler cette partie, il est bien de rappeler les différents paramètres optimaux obtenus expérimentalement :

- Dose de coagulant ( $\text{FeCl}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ ) : 0,12 g/L,
- pH = 6,
- Dose flocculant (Alun): 0,02 g/L.

### 22 Traitement par le pilote MP-50

Les paramètres de fonctionnement ainsi optimisés par jar-test, ils seront appliqués pour le fonctionnement du pilote deltalab MP-50.

Tout d'abord, nous avons rempli la cuve d'alimentation par 250 litres des eaux de Chélif avec mise en marche du circulateur pour homogénéisation de l'échantillon.

#### 22.1 Calcul du temps de séjour dans le flocculateur

Le temps de séjour du liquide à traiter dans le flocculateur est généralement de l'ordre de 10 à 30 min. Sachant que le volume de la chambre de floculation est de 30 litre, il est donc nécessaire d'alimenter le flocculateur avec un débit de 60 à 180 L/h.

Après plusieurs tests visuels, nous avons opté pour un débit d'alimentation du flocculateur égal à  $Q = 150$  L/h. Objectif de ce traitement est d'aboutir une eau clarifiée le plus vite possible, on choisit un temps de séjour  $t_s = 12$  min.

#### 22.2 Détermination du débit de la pompe doseuse du coagulant

La dose optimale de coagulant ( $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ ) étant de  $C_c = 0,12$  g/L, il est préférable de mettre en solution une quantité de 30 g de sel réactif dans la cuve de coagulation dont la capacité volumique est de 7 L afin d'avoir une solution concentrée en coagulant de  $C_{cp} = 4,28$  g/L. À partir de cette solution concentrée, nous sommes sensés traiter les 250 L d'eau s'écoulant avec un débit volumique  $Q_{eb} = 150$  L/h. À ce stade, il est possible de calculer le débit de la pompe doseuse  $q_{pc}$  selon l'équation d'équivalence suivante :

$$Q_{eb} \times C_c = q_p \times C_{cp} \quad (\text{IV.1})$$

$$q_{pc} = \frac{Q_{ER} \times C_{coag}}{C_{con}} = \frac{150 \times 0,12}{4,28} = 4,2 \text{ l/h} \quad (\text{IV.2})$$

#### 22.3 Détermination du débit de la pompe doseuse du flocculant

La même démarche a été suivie afin de calculer le débit de la pompe du flocculant. Une solution de 0,28 g/L de flocculant a été préparée en dissolvant 5 g d'alun dans 18 L d'eau. La

dose optimale du flocculant qui doit régner dans le bassin de traitement doit être égale à  $C_{floc} = 0,02$  g/L avec un débit volumique  $Q_{eb} = 150$  L/h. En appliquant le principe de l'équivalence entre pompe doseuse et bassin de traitement, il sera possible de calculer le débit de la pompe doseuse de la floculation  $q_{pf}$  selon la formule suivante :

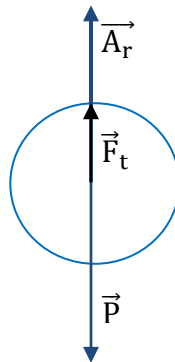
$$q_{pf} = \frac{Q_{ER} \times C_{floc}}{C_{con}} = \frac{150 \times 0,02}{0,28} = 11,11 \text{ l/h} \quad (\text{IV.3})$$

### 23 Étude hydraulique

Pour dimensionner un bassin de sédimentation, il faut déterminer au début la valeur de la vitesse de sédimentation d'une particule solide ( $v$ ), qui dépend du sens de circulation de l'eau (horizontal, vertical), de la viscosité du milieu ( $\mu$ ), du temps de rétention ( $t$ ), de la masse spécifique des particules ( $\rho$ ) et de leur diamètre. Dans le cas de cette étude, il ne sera pas question de dimensionner le bassin mais seulement de vérifier la faisabilité de la sédimentation.

#### 23.1 Calcul de vitesse de sédimentation

La théorie de la sédimentation de solides fins dans un liquide, qui obéit à la loi de Stokes, montre que la vitesse de chute d'une particule est proportionnelle à la différence des masses volumiques entre la particule et le liquide et au carré de la dimension de la particule. En conséquence, tout phénomène susceptible d'augmenter le diamètre des particules favorise la sédimentation de façon très significative, de sorte que la floculation est devenue une partie intrinsèque de la sédimentation. La plupart des matériaux en suspension dans un liquide sont naturellement floculés, et de ce fait, peuvent être concentrés par sédimentation, bien que celle-ci soit parfois très lente. La figure IV.5 représente les différentes forces appliquées pour un grain sphérique.



**Figure IV. 5.** Bilan des forces sur une particule <sup>[108]</sup>

## Chapitre IV-Traitement d'un échantillon d'eau prélevé de l'oued Chélif par une station pilote

---

Dans un fluide, un solide en mouvement libre est soumis à trois forces :

(i) son poids, fonction de sa masse volumique ( $\rho_s$ ), de son volume et de l'accélération gravitaire ( $g$ ) selon l'équation suivante :

$$P = m_s \cdot g = \rho_s \cdot V_s \cdot g \quad (\text{IV.4})$$

(ii) la poussée d'Archimède, fonction de la masse volumique du fluide ( $\rho_f$ ) du volume du solide et de l'accélération ( $g$ ) s'écrit sous la forme suivante :

$$A_r = \rho_f \cdot V_s \cdot g \quad (\text{IV.5})$$

(iii) les forces de frottement, fonction du carré de la vitesse relative du solide par rapport au fluide, du maître-couple et du coefficient de trainée du solide dans le fluide ( $C_x$ ) (eq. IV.6), qui lui varie aussi en fonction de la forme et du nombre de Reynolds ( $Re$ ) de la particule.

$$F_{\text{trainée}} = \frac{C_x \cdot S \cdot \rho_f \cdot U_{\text{lim}}^2}{2} \quad (\text{IV.6})$$

Après un certain temps de chute accélérée, une particule atteint une vitesse limite de chute ( $u_{\text{lim}}$ ). Dans le cas d'une particule sphérique de diamètre  $d$ , cette vitesse est donnée par la relation suivante :

$$U_{\text{lim}} = \sqrt{\frac{4 \cdot d}{3 \cdot C_x} \left( \frac{\rho_s}{\rho_f} - 1 \right) g} \quad (\text{IV.7})$$

Et le nombre de Reynolds de la particule s'exprime par la relation :

$$Re = \frac{U_{\text{lim}} \rho_f d}{\eta_f} \quad (\text{IV.8})$$

Le tableau IV.2 montre que la valeur de  $Re$  délimite plusieurs domaines. Le tableau donne aussi la relation exprimant la vitesse limite de chute des particules pour chaque domaine en fonction de  $C_x$ .

## Chapitre IV-Traitement d'un échantillon d'eau prélevé de l'oued Chélif par une station pilote

( $Re < 10^{-4}$ ) exprime la valeur inférieure de la validité de la loi de Stokes ; en pratique, les particules de dimension inférieure en micromètres ont des vitesses limites de sédimentation inférieure au mm/s.

**Tableau IV. 2.** Vitesses limites des particules sphériques en fonction de Re

Re	$C_x$	$U_{lim}$	Domaine
$<10^{-4}$	La loi de Stokes ne s'applique pas, car le mouvement des particules est influencé par le mouvement brownien		
$10^{-4}$ à 1	$24/Re$	$0,545(\rho_s-\rho_f)\eta_f^{-1}d^2$	Régime laminaire
1 à 10	$26/Re^{0,77}$	$0,57(\rho_s-\rho_f)^{0,814}\eta_f^{-0,625}d^{1,439}$	Régime de transition
1 à $10^2$	$26/Re^{0,77}$	$0,73(\rho_s-\rho_f)^{0,741}\eta_f^{-0,481}d^{1,222}$	
$10^2$ à $10^3$	$26/Re^{0,77}$	$1,81(\rho_s-\rho_f)^{0,604}\eta_f^{-0,209}d^{1,813}$	
$10^3$ à $2 \cdot 10^5$	0,44	$5,40(\rho_s-\rho_f)^{0,50}d^2$	Régime turbulent

### 23.2 Vitesse de sédimentation

Pour calculer la vitesse de sédimentation, il est indispensable de connaître les caractéristiques des bassins de coagulation et floculation. Le tableau IV.3 résume l'essentiel de ces caractéristiques.

**Tableau IV. 3 .** Caractéristiques des bassins de coagulation et floculation

	Bassin de coagulation	Bassin de floculation
Temps de séjour, $t_s$ (min)	3	7
Volume du bassin, V (L)	7	18
Hauteur du bac, h (cm)	34,5	34,5
Largeur, l (cm)	11	22,5
Longueur, L (cm)	26	26

Il est aussi important de calculer les surfaces du décanteur avec et sans lamelle, notées respectivement A1 et A2, telles que :

A1 : surface du décanteur sans les plaques 0,22 m<sup>2</sup>,

A2 : surface du décanteur avec les plaques inclinées à 60°, 23 plaques espacées de 2,5 cm, longueur 30 cm, largeur 25 cm :  $(23 \times 0,38 \times 0,25 \times \cos 60) + 0,22 = 1,31 \text{ m}^2$

Ceci nous permet de calculer les vitesses de sédimentation dans le décanteur simple et celui équipé de lamelles, selon les formules suivantes :

$$\text{Décanteur simple : } V_{ss} = \frac{Q}{\text{surface projetée}} = \frac{150 \times 10^{-3}}{1,31} = 0,11 \text{ m/h} \quad (\text{IV.9})$$

$$\text{Décanteur lamellaire : } V_{sl} = \frac{Q}{\text{surface projetée}} = \frac{150 \times 10^{-3}}{0,22} = 0,68 \text{ m/h} \quad (\text{IV.10})$$

Les calculs donnent  $V_{sl}$  est 6 fois supérieure à  $V_{ss}$ , ce qui se traduira certainement par une meilleure décantation physique si l'on se réfère à la condition de Hazen c'est-à-dire  $V_s > V_{\text{eau}}$ .

### 23.3 Détermination du diamètre de la particule

Une particule isolée tombant dans un fluide infini atteint une vitesse limite  $V_0$ . Si c'est une sphère, et dans un régime laminaire ( $10^{-4} < Re < 0,1$ ) on obtient, en égalant la force de la pesanteur à celle des frottements visqueux, l'équation de Stokes :

$$V_0 = gd^2(\rho_s - \rho_l)/18\mu \quad (\text{IV.11})$$

$$d^2 = \frac{18\mu V_0}{g(\rho_s - \rho_l)} \quad (\text{IV.12})$$

Avec : d : diamètre de la particule (m) ;  $\mu$  : viscosité dynamique de l'eau (pas.s) ;  $\rho_s$  : poids spécifique de la particule (Kg/m<sup>3</sup>) et  $\rho_l$  : Poids spécifique de l'eau (Kg/m<sup>3</sup>).

On aura par suite :

$$d = \sqrt{\frac{18 \times 1,17 \times 10^{-3} \times 3 \times 10^{-5}}{9,81 \times (1030 - 1000)}} = 4,63 \times 10^{-5} \text{ m} \quad (\text{IV.13})$$

C'est-à-dire que toutes les particules ayant un diamètre supérieur ou égal à 0,046 mm pourront sédimenter.

## Chapitre IV-Traitement d'un échantillon d'eau prélevé de l'oued Chélif par une station pilote

Pour chaque diamètre concorde avec un type de particule. Le tableau IV.4 donne quelques correspondances de ce genre.

**Tableau IV. 4.** Taille communes des particules

Particule	Gravier	Sable grossier	Sable moyen	Sable fin	Sable très fin	Vase, limon	Argile
Diamètre (mm)	2 à 10	2 à 10	0,25- 0,50	0,10-0,25	0,05- 0,1	0,005- 0,05	0,001-0,005

Selon ce tableau, il est possible de connaître le type de particule sédimentée. Il s'agit de vase et limon.

### 24 Vérification hydraulique du fonctionnement du décanteur

La décantation étant un procédé de séparation dont le but est l'élimination du plus grand nombre possible de particules. Pour une particule sphérique isolée de diamètre  $d$  et une densité  $\rho_s$ , elle peut se décanter, seulement si elle atteint une vitesse limite  $V_0$ . Cette vitesse dépend essentiellement du régime d'écoulement qui doit être largement laminaire.

Le nombre de Reynolds correspond au régime d'écoulement qui permettra aux particules de décanter doit être :  $10^{-4} < Re < 1$ . Dans le cas de ce fonctionnement le  $Re = 12 \times 10^{-4}$ . À ce stade il est possible de dire que le régime est largement laminaire.

Connaissant  $Re$  et selon le tableau IV.3, il est possible de calculer la valeur  $C_x$  d'après l'équation suivante :

$$C_x = \frac{24}{Re} \quad (IV.14)$$

Et que :

$$U_{Lim} = 0,545 (\rho_s - \rho_F) \eta_F^{-1} d^2 \quad (III.42)$$

On obtiendra alors :

$$U_{lim} = 0,647 \text{ m/h}$$

La vitesse limite dans ce cas est à peu près égale à la vitesse de sédimentation calculée à partir de l'équation IV.10. Il est nécessaire de signaler que dans le dimensionnement des stations

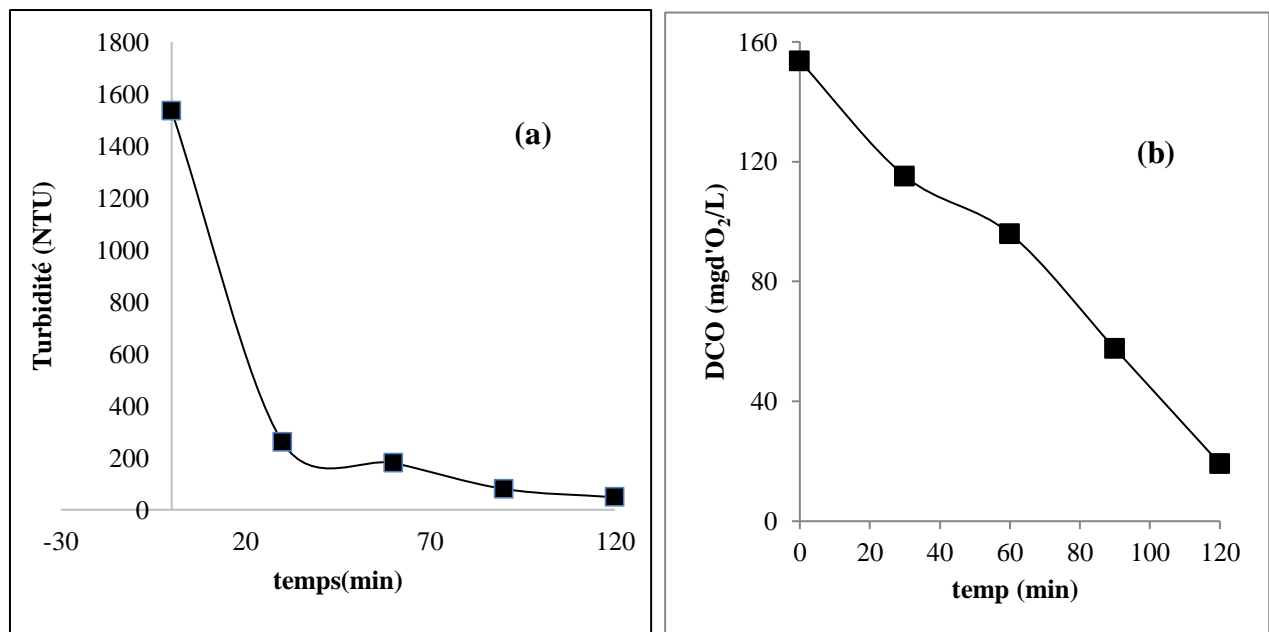
d'épuration (STEPS) à plus grande échelle, la vitesse limite est toujours inférieure à la vitesse de sédimentation. Dans notre cas, cette égalité est attribuée à l'échelle utilisée pour traiter les 250 L d'eau brut.

### 24.1 Cinétique

Les conditions hydrodynamiques du pilote étant établies, il est possible de suivre l'évolution de quelques paramètres indicateurs de pollution en fonction du temps de traitement. Cette cinétique se fera pour un cycle, l'équivalent de 100 min.

### 24.2 Turbidité

Les résultats de l'élimination de la turbidité et de la DCO en fonction du temps de traitement sont montrés sur la figure IV.6.



**Figure IV. 6.** Cinétique de dépollution : (a) turbidité et (b) DCO

La réduction de la turbidité et de la DCO nécessite plus qu'un cycle de traitement c'est-à-dire 120 min équivalent à 1,2 cycle. Un recyclage de 20% est donc nécessaire pour atteindre la norme. La turbidité a chuté de 1534 à 48 NTU, ce qui correspond à 97% de taux d'élimination. Cette réduction a permis d'éliminer la DCO dure (insoluble) et probablement une partie de la DCO soluble. L'autre partie de cette dernière a été éliminée de 87,5 % selon les résultats présentés sur la figure IV.5.b.

## Chapitre IV-Traitement d'un échantillon d'eau prélevé de l'oued Chélif par une station pilote

---

L'élimination de la turbidité a pour conséquence non seulement l'élimination de la DCO mais aussi la réduction d'autres paramètres de pollution tels que : DBO<sub>5</sub>, métaux, anions et cations. À titre d'exemple, nous présentons dans le tableau IV.7 quelques-uns de ces paramètres analysés après 120 min de traitement dans le pilote MP-50.

**Tableau IV. 4.** Quelques indicateurs de pollution après 120 min de traitement

Paramètre	Entrée du pilote	Sortie du pilote	Taux de réduction (%)
DCO (mg d'O <sub>2</sub> /L)	153,6	19,2	87,5
DBO <sub>5</sub> (mg d'O <sub>2</sub> /L)	35	20	/
Biodégradabilité	0,23	1,04	/
Turbidité (NTU)	1534	48	97
pH	7,32	6,4	/
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	335	135	60

Comme prévu, la réduction substantielle de la turbidité a entraîné une diminution des autres paramètres tels que la DCO et les chlorures. La biodégradabilité de l'eau a augmenté de 0,23, seuil au-dessous du tolérable, à 1,04 considéré par les spécialistes comme étant une parfaite biodégradabilité.

### Conclusion

Ce chapitre résume l'essentiel d'un travail de traitement des eaux à l'échelle pilote. Une station type Deltalab MP-50 a été utilisée pour rendre biodégradable un échantillon de 250 L. L'objectif a été atteint grâce à une étude d'optimisation prenant en compte l'aspect chimique et hydrodynamique.

# Conclusion générale

---

### Conclusion générale

La pollution par les rejets textiles engendre un réel problème pour l'environnement. Une pollution de l'eau est dommageable à toute la collectivité. La gestion de l'eau en Algérie est confiée à des structures agissant sur le plan national, de wilaya et communal. En raison que notre pays s'est intéressé ces dernières années à la bonne gestion des eaux en terme de traitement nous avons jugé judicieux d'étudier les traitements des eaux de l'industrie textile.

C'est dans ce contexte précis que s'inscrit cette thèse et dont le but d'étudier différents procédés de traitement : conventionnels, procédés d'oxydation avancés (POAs) et le couplage de ces deux derniers.

Le cœur de notre travail et qui a fait l'objet d'une publication internationale à 'Separation and Purification Technology' est l'élaboration d'un nouveau procédé hybride basé sur le couplage du plasma d'air humide et la coagulation sans l'ajout d'agent flocculent. Le concept sur lequel se base ce procédé est nouveau puisqu'il met en avant des propriétés non oxydantes du plasma-glidarc. Ce dernier étant connu pour la génération d'espèces radicalaires dont le potentiel redox conduit à la dégradation des molécules organiques. Dans le cas du nouveau procédé hybride que nous avons appelé 'plasma-sensibilisation-coagulation', il suffit de sensibiliser (exciter) énergétiquement la molécule organique par plasma pour qu'elle puisse se prêter plus facilement à la coagulation. Cette sensibilisation permet au plasma de transférer une quantité infime d'énergie sous forme d'électrons, de photons et de chocs élastiques, à la molécule organique afin d'atteindre un niveau d'énergie plus élevée et donc plus réactif.

Pour faire valoir cette théorie, l'acide vert 25 (AG25) qui est un colorant anthraquinonique a été utilisé comme molécule modèle. L'AG25 a été sensibilisé par plasma pendant seulement 30 secondes puis traité par coagulation en présence d'un chlorure de fer hexahydraté. En termes de rendement, le procédé de coagulation seul, la décoloration était de 60% pendant 20 min contre 100% en 10 min pour le procédé de plasma –sensibilisation. Pour expliquer ces résultats et la bonne synergie entre le plasma et la coagulation flocculation, des investigations analytiques ont été menées et dont les conclusions sont comme suit :

- (i) le potentiel zêta tend vers zéro plus rapidement pour les échantillons sensibilisés que ceux directement coagulés ;
- (ii) l'analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier a indiqué que la sensibilisation donne une meilleure migration des molécules d'AG25 en présence de sel ferrique six fois hydraté en comparant aux échantillons non sensibilisés ;

## Conclusion générale

---

(vi) l'analyse par ICP-AES a montré que la cinétique de disparition-apparition du fer est plus rapide dans le procédé plasma-coagulation que celui de coagulation seule.

Le nouveau procédé génère des boues chimiques dont la gestion mérite réflexion. C'est pour cette raison qu'elles ont été utilisées comme adsorbant pour une éventuelle élimination du colorant azoïque AO7 en solution aqueuse. Les résultats ont montré qu'en présence de 400 mg de boue, formée de chlorure de fer et d'AG25, l'AO7 (100 µM) a été totalement éliminé au bout de 60 min. Les analyses par BET ont de leur part montré une surface spécifique de l'ordre de 235 m<sup>2</sup>/g et la présence de mésopores de taille comprise entre 2 et 50 nm.

Dans le même contexte, celui de la dépollution des eaux, nous nous sommes particulièrement intéressé à l'Oued Cheliff. À cet effet, un prélèvement au niveau de l'embouchure du bassin versant a permis de traiter 250 L d'eau au niveau du laboratoire par le biais d'un pilote type DELTALAB MP-50. Ce dernier renferme une série de procédés pilotes fonctionnant en continu commandés avec des boucles de régulation. Les résultats de la coagulation en présence de sulfate de fer hexahydraté suivie d'une décantation lamellaire sont présentés dans le tableau suivant :

<b>Paramètres</b>	<b>Taux d'élimination après 2 H de traitements</b>
<b>DCO</b>	<b>87,5%</b>
<b>DBO<sub>5</sub></b>	<b>42,85%</b>
<b>Turbidité</b>	<b>97%</b>
<b>pH</b>	<b>/</b>
<b>[Cl<sup>-</sup>]</b>	<b>59,70%</b>

D'une façon générale, les différents procédés utilisés dans cette thèse peuvent faire l'objet d'application à l'échelle industrielle puisqu'ils sont validés comme pilotes.

Dans l'avenir, il serait plus intéressant de sensibiliser par plasma des volumes d'eau plus importants afin de les traiter dans le pilote MP-50. Un travail très minutieux qui donnera des perspectives réelles sur l'insertion du glidarc dans des chaînes de traitement jusqu'ici exempt d'effluage électrique.

### Perspectives

- Modélisation du concept de la plasma sensibilisation ;
- Élargissement de la gamme de polluants réfractaires ;
- Application de la plasma sensibilisation à l'échelle pilote ;
- Étude de l'adsorption et /ou de la photocatalyse par la boue générée

## Références Bibliographiques

---

### Références bibliographiques

- [1] F.Le curieux , D.Merzin, A.Brice., Utilisation de trois test de génotoxicité pour l'étude de l'activité génotoxicité de composé organohalogéné d'acide fulvique chloré et d'échantillon d'eaux en cours de traitement de potabilisation, *Rv.Sci.eau*(9) ,1996: P.79-95.
- [2] S. Achour, K.Moussaoui, Effet de la chloration sur quelques types d'eaux, *Tribune de l'eau*(564):, 1993P.31-34.
- [3]A.Rezeg,S.Achour,Élimination d'acides organiques aromatiques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium ,*Larhyss journal*(4) ,2005 juin:P.141-152
- [4] E.Lefebvre, B.Legube, Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface effet du pH et de la concentration en substances humiques, (1990), *Water reaserch*(25) :P.591-606.
- [5]S.Achour, F.Afoufou, Effet de la perchloration sur l'élimination des substances humiques par floculation,2001,courier de savoir.
- [6]R.Koswojo,R.PamudhitaUtano,Y.Amingayucita,F.Disoetaredjo,S.Ismadji,,acid green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from pacitan , *Applied clay science*(48), 2010:P.81-86
- [7]F.Regina furlan, L.Graziela de melo da silva, A.Ferreira morgado,antônio augusto ulson de souza, S.maria arrudaguelliulson de souza,Removal of reactive dyes from aqueous solutions using combinedcoagulation/flocculation and adsorption on activated carbon,*Conservation and Recycling* (54) ,2010:P.283–290
- [8]I.Khouni, B.Marrot, P.Moulin, R.Ben Amar,Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatmentsEnzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes,*Desalination* (268), 2011:P.27 –37
- [9] E.Lefebvre, B.Legube, Coagulation–floculation par le chlorure ferrique de quelques acides et phénols en solution aqueuse.*Water. Reserch*(27),1993 :P.33-447.
- [10]S. Achour, N. Guesbaya,Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composes organiques phenoliqueset de substances humiques,*Larhyss Journal*(4),ISSN 2005 :P.153-168.
- [11] J.Gongwala, A.Paltahe, G.Payom ,D.Njopwouo,Analyse et traitement par plasma froid des eaux de rejet de « l'abattoir des Brasseries » à Yaoundé,*International.biological. Chemical. Science*(6),2012 :P.7059-7068.
- [12]Mme S.Bouafia épouse chergui,dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction FENTON,thèse,2010,Université saade dahleb.
- [13] Pier, Technique de l'ingénieur G1 170,J.Claude.CATONNE,1989 :COR910V1.
- [14] E.Lefebvre ,Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux. Effet de la préoxydation,Thèse de Doctorat,1990,Université de Poitiers, France
- [15]J.Y.Bottero , B.Lartiges,Séparation liquide-solide par coagulation-floculation les coagulants/floculants, mécanismes d'agrégation,structure et densité des floes, Mines et carrières-Industrie minérale, *Les Techniques*(10),1992 :P.37-43.

## Références Bibliographiques

---

- [16] H.Khelili, S.Achour, effet de la coagulation-floculation / post-chloration sur la réactivité de l'acide pyromellitique et l'acide salicylique en eau distillée, Larhyss Journal(23), ISSN 2015 :P.287-304
- [17] S.Arris épouse Chebir; Étude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales, thèse de doctorat, 2008, Université PARIS-EST et SAAD DAHLEB.
- [18] Buffle, J. Newman, M. The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles colloid and macromolecules in characterization environmental particles, Iupac environmental analytical chemistry series, 1992(1):P.171-230
- [19] W. Stumm, J. Morgan, aquatic chemistry, chemical equilibrium rates in natural waters third edition, 1996.
- [20] J. Milton, "Surfactants and interfacial phenomena", second edition, 1998.
- [21] I. Jummy, H. Humphrey George, E. Keller, Procédés de séparation, Techniques sélection, Dimensionnement, 2001, Edition Dunod Paris
- [22] Raymond des jardins, « traitement des eaux », 2<sup>ème</sup> édition, 1988.
- [23] F. Edeline, « l'épuration physico chimique des eaux, théorie et technologie », TEC et DOC, 1992.
- [24] V. de Ven, t. g. m. colloïdal hydrodynamics. london academic press (1), 1989.
- [25] E. Verwey, J. Overbeek, ' Theory of the stability of lyophobic colloids', Elsevier, Amsterdam, New York, 1948 .
- [26] <http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>
- [27] I. Zongo, Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie, thèse de doctorat cotutelle ; NANCY et l'institut international de d'ingénierie de l'eau et de l'environnement ouagadougou, 2009
- [28] K. Bensadok, Procédé de traitement d'émulsions huile/eau cas particulier d'émulsions d'huile de coupe, thèse de doctorat d'état, Université des sciences et de la technologie Hourii Boumedienne, 2007.
- [29] L. Bouazza ; Effet de la coagulation floculation sur la qualité des eaux épurées de la step de ain el houtz, mémoire magister, 2011.
- [30] J. I. Carrot, M. Bao, P. Castro, M. J. bao, traitement of tannery effluent by a two step coagulation/floculation process, water research (29), 1995:P.2605-2608.
- [31] M. T. Wais-Mossa, M. Mazet, Adsorption d'acides humiques sur floes d'hydroxydes d'aluminium Influence de la taille des floes et du sel d'aluminium, Environ. Technol(12), 1991:P.51-58.
- [32] C. L. Yang, Process for the treatment of alcohol distillery wastewater, Separation and Purification technology (53), 2007:P. 135-140.
- [33] R. Hogg, Flocculation and dewatering, International journal of mineral processing, 2000:P.223-236.

## Références Bibliographiques

---

- [34] T.R.Camp, D. K.Rost,B.V.Bhosta,Effects of temperature on the rate of floc formation, *Journal a ma*,1940P.: 893- 901.
- [35]J.S.Mauldmg,R.H.Harris, Effect of ionic environment and temperature on the coagulation of color-causing organic compounds with ferric sulfate. *Journal awa*,1968:P.460-476.
- [36]S.E.Van Benschoten,S.K.Edzwald, Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-1.Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride.*Water Research (50)*,1990:P.1519-1526.
- [37] A.T.Hanson, I.L.Cleasby, The effects of temperature on turbulent Flocculation fluidynamics and chemistry, *Journal a WA*,1990:P.56-73.
- [38]J.E.Van Benschoten, J.K.Edzwald, M.A.Rahman, Effects of temperature and pH on residua aluminum for alum and polyaluminium coagulants, *Waters Supply*, 1992:P.49-54.
- [39]L.S.Kang, J.L.Cleasby,Temperature effects on flocculation kinetics using Fe (III) coagulant.,*Journal of Environmental Engineering*,1995:P.893- 901.
- [40]V. K. la mer, T. W. healy, The role of filtration in investigating flocculation and Redispersión of colloidal dispersions,*Journal of Physical Chemistry(67)*,1963:P.2417-2420.
- [41] R.Julien,Étude de coagulation-floculation-décantation d'une eau colorée froide de faible alcanité ,Mémoire de maitrise ,département de génie civil ,école polytechnique de Montréal, 1983.
- [42] H Godart,Eaux de distribution objet des traitements, technologies de l'eau, les techniques de l'ingénieur, sciences et techniques, Edition science et technique de l'ingénieur,2006.
- [43]H. Gallard, U.V.gunten, Chlorination of natural organic matter kinetics of chlorination and of THM formation, *Water Reserch(36)*,2002:P. 65–74.
- [44]V.Gounaris,P.R.anderson,holsent,Characteristics and environmental significance of colloid in landfill leachate ,*Environmental science and technology(27)*,1993 :P.1381-1387.
- [45]J.Gregory,coagulation and flocculation with and emphasis on water and wastewater treatment in j.Bratby(ED), U plans press London 1981:P.86.
- [46]N.Haddou;Optimization des paramètres plasmagènes pour le traitement des effluents liquides,thèse de doctorat,2014, université de science et technologie Mostaganem.
- [47] F.Abdelmalek, B.Benstaali., J.Brisset,A. Addou. Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: yellow supranol 4 gl, scarlet red nylosan f3 gl and industrial wast, *Water reaserch(21)*,2005:P.189-199.
- [48]M.R.Ghezzar,F.Abdelmalek, M.Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou,Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO<sub>2</sub>,*AppliedCatalysis B Environmental (72)*,2007:P.304–313.
- [49]M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek,M. Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou,Enhancement of the bleaching and degradation of textile wastewaters by Gliding arc discharge plasma in the presence of TiO<sub>2</sub> catalyst,*Journal of Hazardous Materials (164)*,2009:P.1266–1274
- [50]M.R.Ghezzar, N. Saïm, S.Belhachemi,F. Abdelmalek, A.Addou, New prototype for the treatment of falling film liquid effluents bygliding arc discharge part I Application

## Références Bibliographiques

---

to the discoloration and degradation of anthraquinonic Acid Green 25, Chemical Engineering and Processing(72),2013:P. 42– 50

[51]D.R. Merouani, F. Abdelmalek, F. Taleb, M. Martel, A. Semmoud, A. Addou, Plasma treatment by gliding arc discharge of dyes/dye mixtures in the presence of inorganic salts, Arabian Journal of Chemistry (8) ,2015:P. 155–163

[52]N.Saïm, M.R.Ghezzar, C.Guyon, F.Abdelmalek, M.tatoulian, A.Addou, New prototype for the treatment of falling film liquid effluents by gliding arc discharge part II Plasmacatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin film deposited by mag NET ronsputterin, Chemical Engineering and Processing (98), 2015:P. 32–40

[53]B.Trifi, Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissantes (Glidarc), 2012, thèse de doctorat cotutelle université pris-tunisie.

[54]K.Marouf, Khelifa, F.Abdelmlek, A.Khelifa, M.Blehadj, A.Addou, Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge, Separation.Purification.Technology(50),2006:P.373-379

[55]J.Blaisot, L.Delair, J.Brisset, B.cheron, Electrical dicharges for gas-liquide systems, Mater-proc(5) :P.381-404.

[56]J.Yan, C.Du, Xdon.gLi, X.danSun, M.jiangNi, B.Cheron, Plasma chemical degradation of phenol in solution by gas–liquid gliding arc discharge, Plasma sources sciences and technologie(14):P.4

[57]Y.libes, Techniques physico-chimiques applicables dans la production de l'eau, [http://www4.ac-nancy-metz.fr/ia54-circos/ienstmax/sites/ienstmax/IMG/pdf\\_Techniques\\_physicochimiques\\_applicables\\_dans\\_la\\_production\\_d-2.pdf](http://www4.ac-nancy-metz.fr/ia54-circos/ienstmax/sites/ienstmax/IMG/pdf_Techniques_physicochimiques_applicables_dans_la_production_d-2.pdf)

[58] J.P.Beaudry, Traitement des eaux, Édition de Griffon d'argile, 1984.

[59] R.Desjardins, « Traitement des eaux », 2<sup>ème</sup> édition, revue de l'école polytechnique de Montréal, 1990.

[60]S.Ezziane née Cherifi, Traitement des eaux de rejets de l'unité ceramit TENES, Magistère 2007, université de Chéelif.

[61] A.Dupant, « Hydraulique urbain », Edition eyrolles, 1983.

[62] A.Kettab, « traitement des eaux, les eaux potables », Edition. O.P.U, 1993.

[63]M.S.Ouali, « traitement des eaux », Office des publications universitaires, 2001.

[64]Dégriment, « Mémento technique de l'eau, Tome I, 1989.

[65] acros-orgnics

[66]Paul.Djomgone, Mermoz.Siewe, Emmanuel.Djournac, Pascalm.Kenfack, Daniel Njopwouo, Applied Surface science, 2010, 258.7570-7479

[67]Pierre. Mouchet, Traitement des eaux avant utilisation matières particulaires. Techniques d'ingénieur G1 170

## Références Bibliographiques

---

- [68]Olivier, T. (1995).Métrologie des eaux residuaire.TEC et DOC, paris 7-57
- [69]Bontoux.J, (1993).Introduction a l'étude des eaux douce, eaux naturelle, eaux usées, eaux de boisson qualité et sante. 2eme Edition Lavoisier Technique et documentation. Paris. 163p
- [70]J.Leleive,N.Dubreuil,J.L.Brisset,J.PHYS.III France,5,1995,447-457.
- [71]C.E.Chitour « physique-chimie des surfaces,Tome 2 ;L'adsorption gaz-solide et liquide-solide »2<sup>ème</sup> édition OPU 2004
- [72]M.Soustelle « cours de cinétique hétérogène fascicule(1) Ecole normale supérieure des mines ST-Etienne,France,1975
- [73]S.E.Chitour « chimie des surfaces,introduction à la catalyse »,Edition OPU.Alger 1981
- [74]G.SCACCHI,M.BOUCHEY,J.F.FOUCAUT,O.ZAHAAA « Cinétique et catalyse des procédés de l'école de Nancy.Edition TEC et DOC,1996.
- [75]N.B.Colthup,L.H.Daly et S.E Wiberley,Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy,3<sup>e</sup> éd.New Yorkacademic Press,1990
- [76]Practical Sampling Techniques for Ifrared analysis,P.B.Coleman,Ed,Boca Raton,FLCRC Press,1993.
- [77]SKOOG, HOLLER, NEIMAN “Principe d'analyseinstrumentale”, 2012
- [78]Sadar.MJ, Turbidimeter instrument comparison low-level sample measurement, booklet n°11.1-26.1999 USA, Hach Company. Technical information series
- [79]Benyoub ET Megroud, traitement des eaux uses urbains par coagulation-floculation-décantation, master, 2013, université d'Oran.
- [80]F.Abdelmalek,S.Gharbi,B. Benstaali, A. Addou, J.-L.Brisset, Plasmachemicaldegradation of azo dyes by humid air plasma Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste, Water Res(38),2004:P.2339–2347.
- [81] F. Abdelmalek, R.A. Torres, E. Combet, C. Petrier, C. Pulgarin, A. Addou, Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions, Sep. Purif. Technol (63),2008:P.30–37.
- [82] C. Ayrault, J. Barrault, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, A. Rousseau, J.M. Tatibouët, Oxidation of 2-heptanone in air by a DBD-type plasma generated within a honeycomb monolith supported Pt-based catalyst, Catal. Today (89),2004:P.75–81.
- [83] J. Xue, L. Chen, H. Wang, Degradation mechanism of Alizarin Red in hybrid gas–liquid phase dielectric barrier discharge plasmas Experimental and theoretical examination, Chem. Eng. J. (138),2008:P.120–127 .
- [84] M.R. Ghezzar, S. Ognier, S. Cavadias, F. Abdelmalek, A. Addou, DBDplate-TiO<sub>2</sub> treatment of Yellow Tartrazineazo dye solution in falling film, Sep. Purif.Technol(104), 2013:P. 250-25.

## Références Bibliographiques

---

- [85] Hentit, M.R. Ghezzar, M. Womes, J.C. Jumas, A. Addou, M.S. Ouali, Plasma -catalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution by gliding arc discharge plasma in the presence of tin containing alumino phosphate molecular sieves, *J. Mol. Catal. A Chem*(390), 2014:P.37–44.
- [86] N. Haddou, M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, S. Ognier, M. Martel, A. Addou, Plasmacatalytic removal of lead acetate assisted by precipitation, *Chemosphere*(107), 2014:P. 304–310.
- [87] M. Hasani, Z. Zonoozi, M. Rez, M. Arami, Removal Of Acid Red 398 Dye From Aqueous Solutions By Coagulation flocculation Process, 2008(7):P.695-699.
- [88] W. Labgui, N. Dennai, A. Belhouari, C. Mohamed, Optimisation De La Coagulation Flocculation Au Niveau De La Station D'épuration De Lesieur cristal (Casablanca, Maroc), *Gestion Environnementale Des Produits Chimiques Proceeding*(2), 2010 :P.83-92.
- [89] R. Ayeche, Treatment By Coagulation-Flocculation Of Dairy Wastewater With The Residual Lime Of National Algerian Industrial Gases Company (NIGC-Annaba), *Energy Procedia* (18), 2012:P.147-156
- [90] S. Golbaz, A. Jonidi, J. Jafari, R. Roshanak, R. Kalantary, Separate And Simultaneous Removal Of Phenol, Chromium, And Cyanide From Aqueous Solution By Coagulation/Precipitation Mechanisms And Theory, *Chemical Engineering Journal* (253), 2014:P.251-257.
- [91] Rossini M., Garcia Garrido J. & Galluzzo M. (1999). Optimization of the coagulation-flocculation treatment influence of rapid mix parameters. *Water Research*, (33), 1817-1826.
- [92] V. Pallier, Élimination De L'arsenic Par Coagulation Flocculation Et Electrocoagulation D'eaux Faiblement Minéralisées, 2008, Thèse De Doctorat, Université De Limoges.
- [93] J. Hu, D. Shao, C. Chen, G. Sheng, J. Li, X. Wang, M. Nagatsu, Plasma-induced grafting of cyclodextrin onto multiwall carbon nanotube/iron oxides for adsorbent application, *J. Phys. Chem. B*(114), 2010:P. 6779–6785 .
- [94] E.B. Benidris, M.R. Ghezzar, A. Ma, B. Ouddane, A. Addou, Water purification by a new hybrid plasma-sensitization-coagulation process, *Separation and purification technology*(178), 2017:P.253-260.
- [95] Q. Wang, X. Wang, Z. Chai, W. Hu, Low-temperature plasma synthesis of carbon nanotubes and graphene based materials and their fuel cell applications, *Chem. Soc. Rev*(42), 2013:P.8821–8834.
- [96] Khacef, A., Cormier, J., Pouvesle, remediation in oxygen-rich exhaust gas using atmospheric pressure non-thermal plasma generated by a pulsed nanosecond dielectric barrier discharge. *J. Phys D Appl-phy*(35), 2002:P.1491-1498
- [97] A. Fridman, A. Czernichowski, J. Chapelle, J.M. Cormier, H. Lesueur, J. Stevefelt, Modèle physique de l'arc glissant, *J. Phys*(4), 1994 :P. 1949–1956.

## Références Bibliographiques

---

- [97]S. Hussain, J-V.Leeuwen, C. Chow, S. Beecham, M. Kamruzzaman, D. Wang, M.Drikas, R. Aryal, Removal of organic contaminants from river and reservoir waters by three different aluminum-based metal salts Coagulation-adsorption and kinetics studies, Chem. Eng. J. (225),2013:P. 394–405 .
- [98] Complex Ion Chemistry, Acidity of the Hexaaqua Ions.<[http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Inorganic\\_Chemistry/Coordination\\_Chemistry/Complex\\_Ion\\_Chemistry/Acidity\\_of\\_the\\_Hexaaqua\\_Ions](http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Inorganic_Chemistry/Coordination_Chemistry/Complex_Ion_Chemistry/Acidity_of_the_Hexaaqua_Ions)>, 2016 (accessed 12.12.2015).
- [99]J.-L.Brisset, E. Hnatiuc, Peroxynitrite a re-examination of the chemical properties of non-thermal discharges burning in air over aqueous solutions, Plasma Chem. Plasma Process. (32 ),2012 :P.655–674.
- [100]Jean-Paul Beaudry ; Traitement Des Eaux, Editions Le Griffon D'argile, 1984, ISBN 2-920210-32-7.
- [101]R.Mahmood,N.Afia,Removal of eriochrome black T from aqueous solution using low cost waste biomass (cow dung ash) at 303 and 308 k,African journal of pure and applied chemistry7(4),2013:P.173-178.
- [102]Boulaine ;Ètude des sols des plaines du chéiff,thèse doctorat,université d'Alger,2008 :P.582
- [103] A.Addou, M.Belhadj, M.R.Ghezzar, étude de la pollution minérale et organique des eaux et des sédiments,Proceedings of International Symposium on Environnemental Pollution Control and Waste Management January 2002, Tunis (EPCOWM'2002) :p2-2.
- [104]F.Touhari ;étude de la qualité des eaux au nord d'ouest d'algerie(cas du bassin de Haut chéiff,thèse de doctorat,école national supérieur d'hydrologie de BLIDA(2011 ):P.
- [105]Normes algériennes,journal.officielle.republique.algerienne.125(2011) :P7-25
- [106] <http://hmf.enseeiht.fr/travaux/CD0304/optsee/bei/5/binome4/coag.htm> ,
- [107]A.Berrak,influence de quelques contaminants sur le comportement cinétique de nouveaux coagulant à base d'aluminium,université Sherbrooke(canada)(1997) :P.36-48
- [108][http://www.edition-belin.com/illus/2006/3557t\\_spheres.mp4](http://www.edition-belin.com/illus/2006/3557t_spheres.mp4)

