



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الشاذلي بن جديد - الطارف

Université Chadli Bendjedid – El Tarf

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie Analytique

Thème

Étude de l'efficacité d'une colonne échangeuse d'ions pour
l'analyse des anions responsable de l'eutrophisation des lacs

Présenté par:

MAMOUNI SAWSEN

Devant le Jury :

Dr. DJIRIBI Rabia	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Président
Dr. ZEGGAR Mehdi	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Rapporteur
Dr. LOURICI Leila	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Examinatrice

Année Universitaire 2019-2020

Didicace :

Nous dédions ce travail à :

Ma mère, source de tendresse et d'amours pour leurs soutiens tout le long

De notre vie scolaire.

Mon père qui nous ont toujours soutenus et qui ont fait tout possible pour nous

Aider.

Mes frères : Omar, Imad, Adnan et mes sœurs que nous aimons beaucoup.

Ma grande famille.

Mes chère amies Samira, Hadda.

Mes enseignants.

Tout qu'on collaboré de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Que dieu leur accorde santé et prospérité.

Merci d'être toujours la pour moi

Remerciement:

Je tiens à remercier d'abord « الله عزَّ وجل » pour avoir accomplir
ce travail.

Puis, j'aimerai également remercier particulièrement mes parents
qui m'ont donné la force de travailler,
aussi pour leur patience et leurs encouragements.

Monsieur ZEGGAR Mehdi (Enseignant au département de chimie,
Université Chadli Bendjedid, El Tarf) d'avoir accepté mon encadrement,
de sa gentillesse et sa qualité humaine.

Madame :Djeribi Rabia d'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Madame : Lourici L d'avoir acceptée d'examiner cette modeste

Contribution.

Les personnels de laboratoire.

Toute ma promotion.

Toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à réaliser ce travail.

Table des symboles et abréviations

IECX	Ion Exchange Chromatography
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement
N₂	Azote gazeux
NO₂⁻	Nitrite
NO₃⁻	Nitrate
O₂	Oxygène
P	phosphore
ADN	Acide Désoxyribonucléique
ARN	Acide Ribonucléique
ATP	Adénosine Triphosphate
DBO	Demande biochimiques en oxygène
IC	Chromatographie ionique
CLHP	Chromatographie liquide a haute performance
HCO₃⁻	Ion bicarbonate
t₀	Début de l'injection
t_m	Temps mort
t_r	Temps de rétention
V_m	Volume mort de la colonne
V_e	Volume d'élution
V'_e	Volume d'élution réduite
W_b	Largeur du pic a la base
W_h	largeur du pic a mi hauteur
R	Résolutions
K'	Facteur de rétention
α	Facteur de sélectivité
A	Transmittance
λ_{max}	Longueur d'onde en mm
ξ_{max}	Coefficient d'extinction molaire
DEL	Diodes électroluminescentes
CCD	Détecteur photodiode
PO₄⁻³	Ortho phosphate
NH₄⁺	Ammonium

OH⁻	Ion hydroxyde
H⁺	Ion hydrogène
G	Conductance en siemens
γ	Conductivité spécifique de solution s /cm
K	Constante de cellule en cm ⁻¹
L	Distance en cm
S	Surface en cm ²
Λ	La conductance équivalente en S.cm ² .équiv ⁻
C	Concentration en équivalents
HEPT	Hauteur Equivalent de Plateaux Théoriques
S/cm	Siemens par centimètre
PM	Phase mobile
PS	Phase stationnaire
N	Nombre des plateaux théoriques

Table des figures

Figure 1 : Couverture végétale d'une mare eutrophie [3]	4
Figure 2 : Cycle d'eutrophisation [5]	5
Figure 3 : Cycle de l'azote dans la nature [9].....	6
Figure 4 : Cycle de phosphore [11].....	8
Figure 5 : Schéma qui explique ce mécanisme [15]	9
Figure 6 : Illustration de la progression d'un anion A ⁻ dans la colonne [24].	14
Figure 7 : Installation de la chromatographie ionique [44]	15
Figure 8 : L'absorption de rayonnement UV-Vis [44]	17
Figure 9 : La bande d'absorption de rayonnement dans de spectre UV-Vis [44].....	17
Figure 10 : Instrumentation dans l'UV-Visible [44].....	18
Figure 11 : Réaction de formation de paranitrosalicylate en présence de salicylate de sodium [44].....	19
Figure 12 : Réaction la diazotation de l' amino-4-benzènesulfonamide par les nitrites [44]	20
Figure 13 : Résine échangeuse d'ion [44]	21
Figure 14 : Structure d'une résine anionique et cationique forte [41].....	22
Figure 15 : Chromatogramme de l'analyse de nitrate par HCL pour un débit 5ml/min.....	28
Figure 16 : Chromatogramme de l'analyse de nitrite par HCL pour un débit 5ml/min	28
Figure 17 : Chromatogramme de l'analyse de nitrite par HCL pour un débit 10 ml/min ...	29
Figure 18 : Chromatogramme de l'analyse d'ortho-phosphate par HCL pour un débit 10 ml/min	29
Figure 19 : Chromatogramme de l'analyse de l'eau de la source Ain El-Hadjjar	30
Figure 20 : Chromatogramme de l'analyse de nitrate et nitrite par HCL pour un débit 5ml/min	30
Figure 21 : Chromatogramme de l'analyse de nitrate et ortho-phosphate par HCL pour un débit 10ml/min	31

Tableaux

Tableau 1 : Valeurs seuils de classification de l'état trophique des plans d'eau [6].....	5
Tableau 2 : Caractéristiques physiques et chimiques de la purolite C100H	22
Tableau 3 : Caractéristiques physiques et chimiques de la Puropack PPA400	22
Tableau 4 : Conditions d'analyse des anions avec l'acide chlorhydrique	27
Tableau 5 : Resultat de la Chromatogramme de l'analyse de l'eau de la source Ain El-Hadjar	30
Tableau 6 : résultats d'analyse des anions pour un débit de (5ml/min et 1.8 ml/mn).....	33
Tableau 7 : Résultats de la résolution des anions pour un débit de (5ml/min et 10ml/min ; 1.8ml/ mn).....	35

Table des matières

Introduction	1
CHAPITRE 1 : NOTIONS GENERALES SUR LE PHENOMENE D'EUTROPHISATION DES EAUX DE SURFACE	3
1.1 Introduction	3
1.2 Définition de l'eutrophisation :	3
1.3 Les états trophiques des lacs	4
1.4 Les facteurs à l'origine de l'eutrophisation :	5
1.4.1 Cycle de l'azote dans la nature :	6
1.4.2 Cycle de phosphore dans la nature	7
1.5 Le mécanisme du processus de l'eutrophisation	8
1.6 Les impacts environnementaux de l'eutrophisation des eaux de lacs	9
1.7 Evaluation de l'eutrophisation à l'échelle mondiale	10
1.8 Stratégies et les cadres de lutte contre l'eutrophisation	11
1.9 Conclusion	11
CHAPITRE 2 : LES PRINCIPALES TECHNIQUES D'ANALYSE DES POLLUANTS INORGANQUES RESPONSABLES DE L'EUTROPHISATION DES EAUX	13
2.1 Introduction	13
2.2 La chromatographie ionique IC	13
2.2.1 Principe de l'échange d'ion	14
2.2.2 Matériel et montage	14
2.3 Spectroscopie UV-Visible :	16
2.3.1 Le principe :	16
2.3.2 Instrumentation de la spectroscopie UV/Visible	17
2.3.3 Avantages et inconvénients :	18
2.3.4 Application	18
2.3.5 La capacité d'échange	23

2.3.6 Modes de détection :	24
CHAPITRE 3 : ETUDE L'EFFICACITE D'UNE COLONNE CHROMATOGRAPHIQUE	26
3.1 Introduction	26
3.2 Nombre des plateaux théoriques :	27
3.3 Hauteur équivalent à un plateau théorique H	32
3.4 Résolution :	33
CONCLUSION	37
RÉFÉRENCE	38
Résumé	42

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

L'une des premières conséquences de la pollution des eaux est la propagation anormale d'algues due à la présence excessive d'éléments nutritifs. Ceux-ci sont issus d'une épuration des eaux mal adaptée à l'écosystème. L'eutrophisation des lacs et des réservoirs se classe parmi les paramètres de pollution des eaux les plus répandus. Au cours des 20 dernières années, le terme "eutrophisation" a été employé pour décrire l'enrichissement des plans d'eau par l'apport artificiel et indésirable de substances nutritives favorisant le développement végétal. L'eutrophisation est un processus naturel à l'origine très lent, par lequel les plans d'eau reçoivent une grande quantité d'éléments nutritifs (notamment du phosphore et de l'azote), ce qui stimule la croissance des algues et des plantes aquatiques. Ce processus, se déroule normalement sur une période allant de plusieurs milliers à quelques dizaines de milliers d'années, et parfois sur de plus longues périodes. Cependant, les activités humaines l'ont accéléré dans de nombreux lacs en augmentant la quantité d'éléments nutritifs qui leur parviennent, provoquant des changements dans l'équilibre de ces écosystèmes aquatiques en quelques décennies voire même en quelques années. Pour suivre les indicateurs chimiques de l'eutrophisation, de nombreuses méthodes utilisées jusqu'à présent se sont révélées insuffisamment sensibles, sélectives ou précises et surtout pour produire des résultats fiables, récemment, une grande attention a été accordée à la spectrométrie et la chromatographie ionique, qui semble les plus prometteuses.

La chromatographie (IECX) d'échange ionique est une technique qui est utilisée généralement pour séparer des constituants dans un but soit analytique, soit préparatif sur la base de leur charge. Dans la chromatographie échangeuse d'ions, le paramètre qui va permettre la séparation des différents constituants est la charge nette. Pour cela, on utilise des résines chargées positivement (chromatographie échangeuse d'anions) ou négativement (chromatographie échangeuse de cations) et la mesure de la conductivité électrique permet une détection des entités ioniques.

L'objectif de ce travail est la détermination des conditions d'analyse des nitrites, du nitrate et de l'orthophosphate dans l'eau de lac, en utilisant une colonne chromatographique remplie par une résine échangeuse d'ions.

Ces études ont été effectuées dans le laboratoire pédagogique département de l'agroalimentaire, Faculté de science de la nature et de la vie à l'université de Chadli Bendjedid El-Tarf.

La présentation de ce travail se répartit en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous développerons des notions générales sur le phénomène d'eutrophisation des eaux de surface, ses causes et conséquences, ainsi que les stratégies pour la lutte contre ce problème.

Le second chapitre est une revue sur les principales techniques d'analyse des polluants inorganiques responsables de l'eutrophisation des eaux.

Enfin, le troisième chapitre sera consacré aux résultats de l'efficacité d'une colonne « BUTCHI N° 25559 » échangeuse d'ions pour l'analyse des anions responsable de l'eutrophisation des lacs est comparée avec une colonne échangeuse d'anions de type « Metrosep A Supp 4 - 250/4.0 (6.1006.430) » spécialement conçus pour l'analyse des anions.

CHAPITRE I
NOTIONS GENERALES SUR LE PHENOMENE
D'EUTROPHISATION DES EAUX DE SURFACE

1.1 Introduction

Le mot « eutrophe » a pour la première fois été mentionné par le botaniste allemand Weber (1907). Il cherchait à qualifier l'évolution de la végétation aquatique des tourbières qui s'élèvent progressivement et dont les nutriments sont peu à peu lessivés. Le système passe ainsi de conditions très riches en nutriments (eutrophe), vers un stade intermédiaire (mésotrophe), puis est finalement très peu nourri en nutriments (oligotrophe). Dans ce sens, on parle donc d'oligotrophisation

Ces premiers pas dans la classification des niveaux trophiques ont ensuite été poursuivis par le limnologue Naumann qui, en 1919, cherchait à caractériser les conditions trophiques dans des lacs suédois sur la base des niveaux de concentration en phosphore, azote et calcium, de ses observations faites sur le phytoplancton et de la transparence de l'eau. Cependant, cette classification n'était que qualitative, aucune valeur-seuil pour chaque catégorie n'ayant été proposée. Et surtout, elle restait subjective. En effet, un observateur qualifiait une masse d'eau d'oligotrophe, mésotrophe, ou eutrophe, par simple comparaison avec les conditions connues dans d'autres systèmes, ou bien par comparaison avec un état de référence subjectif du système étudié.

1.2 Définition de l'eutrophisation :

L'eutrophisation est définie par l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Économiques) comme un « enrichissement des eaux en matières nutritives qui entraîne une série de changements symptomatiques, tels que l'accroissement de la production d'algues et de macrophytes, la dégradation de la qualité de l'eau et autres changements symptomatiques considérés comme indésirables et néfastes aux divers usages de l'eau » [1].

Le terme « eutrophisation » est utilisé dans la littérature scientifique pour désigner un processus naturel d'augmentation de la production de matières organiques accompagnant l'évolution d'un écosystème aquatique sur des temps géologiques, jusqu'à son éventuel comblement. Il peut également désigner un processus résultant des activités anthropiques et agissant sur des échelles de temps courtes (heures, jours, mois, années). L'eutrophisation anthropique, dans sa définition proposée à partir de l'analyse de la littérature, désigne le syndrome d'un écosystème aquatique associé à la surproduction de matières organiques induit

par des apports anthropiques en phosphore et en azote. Bien que similaires en termes de mécanismes, ces deux définitions impliquent des processus qui ne se produisent pas sur les mêmes échelles de temps, et qui n'ont par conséquent pas du tout les mêmes implications écologiques et sociétales. C'est bien l'eutrophisation anthropique qui concentre les inquiétudes sociétales et fait l'objet de cette Esco. Dans cette définition anthropique, la notion de syndrome, qui se définit comme un ensemble de symptômes, est utilisée pour pallier la difficulté de résumer en quelques mots la multitude de réponses biogéochimiques et biologiques déclenchées par des apports de phosphore et d'azote [2].



Figure 1 : Couverture végétale d'une mare eutrophie [3]

1.3 Les états trophiques des lacs

L'eutrophisation est un processus par lequel un lac passe d'un niveau oligotrophe (peu nourri) à eutrophe (bien nourri), c'est-à-dire qu'il atteint une concentration de nutriments très élevée et une grande accumulation des sédiments, ce qui modifie ces caractéristiques et favorise l'abondance des plantes aquatiques.

On distingue trois stades évolutifs de l'eutrophisation d'un lac, nommés « niveaux trophiques », soit [4] :

Oligotrophe : Lac pauvre en éléments nutritifs, qui possède donc des eaux très claires et généralement profondes. On y retrouve peu de végétaux et son bassin versant est relativement petit.

Mésotrophe : Lac qui a accumulé des éléments nutritifs et est donc plus riche. On commence donc à voir des changements au niveau des espèces présentes et de leur nombre.

Eutrophe : Lac très riche en nutriments, aux eaux généralement moins claires et peu profondes. Les végétaux sur les berges vont s'étendre et graduellement pour recouvrir le lac. C'est la dernière étape avant que le lac ne devienne un marais.

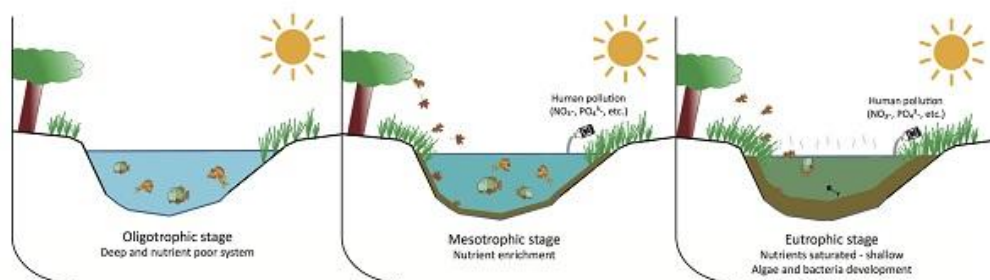


Figure 2 : Cycle d'eutrophisation [5]

Tableau 1 : Valeurs seuils de classification de l'état trophique des plans d'eau [6]

Statut trophique	Azote totale ($\mu\text{g/L}$)	Phosphore total ($\mu\text{g/L}$)	Chlorophylle A ($\mu\text{g/L}$)	Transparence (m)
Oligotrophe	< 0,35	5 – 10	< 8	> 3
Mésotrophe	0,35 – 0,65	10 – 30	8 – 25	3 – 1,5
Eutrophe	0,65 – 1,2	30 – 100	25 – 75	1,5 – 0,7
Hypereutrophe	> 1,20	> 100	> 75	< 0,7

1.4 Les facteurs à l'origine de l'eutrophisation :

Nous avons remarqué qu'il y avait 4 facteurs qui favorisaient l'eutrophisation [7] :

1. Tout d'abord, l'enrichissement des eaux en éléments nutritifs (phosphate et nitrate essentiellement) permet au phytoplancton, aux algues et aux végétaux aquatiques de se développer.
2. Une température de l'eau comprise entre 15 °C et 25 °C.
3. Une intensité et une durée d'éclairement importante (optimum au printemps) qui procure aux végétaux l'énergie nécessaire au processus de photosynthèse.
4. Un ralentissement local des courants.

1.4.1 Cycle de l'azote dans la nature :

L'azote gazeux (N_2) constitue 78 % de l'atmosphère de la Terre. Cela fait beaucoup d'azote dans l'air! Mais à quoi l'azote sert-il? Pour répondre à cette question, nous allons examiner le cycle de l'azote. Le cycle de l'azote décrit la manière dont l'azote circule dans l'environnement. Il a beaucoup d'incidences importantes sur la planète. Par exemple, il aide de nombreux êtres vivants à recevoir l'azote nécessaire à leur survie, il y a trois étapes [8]:

1. **la fixation de l'azote** : L'azote gazeux est constitué de deux atomes d'azote liés entre eux. Le processus de conversion de l'azote gazeux en ammoniac
2. **La nitrification** : est la deuxième étape du cycle de l'azote. Tout l'ammoniac produit à l'étape de la fixation de l'azote n'est pas absorbé par les végétaux. Les bactéries présentes dans le sol peuvent en utiliser une partie pour fabriquer du nitrite (NO_2^-). Le nitrite peut ensuite être converti en nitrate (NO_3^-) qui participe lui aussi à la croissance des végétaux. La nitrification est un processus aérobie. Cela signifie que ce processus a besoin d'oxygène (O_2) pour avoir lieu. Pour créer du nitrate et du nitrite, un atome d'azote doit se lier à des atomes d'oxygène.
3. **La dénitrification** : est la dernière étape du cycle de l'azote. Elle se produit quand certains types de bactéries absorbent du nitrate et le transforment en azote gazeux, qui est libéré dans l'air. Contrairement à la nitrification, la dénitrification est un processus anaérobie. Cela signifie que ce processus n'a pas besoin d'oxygène pour avoir lieu.

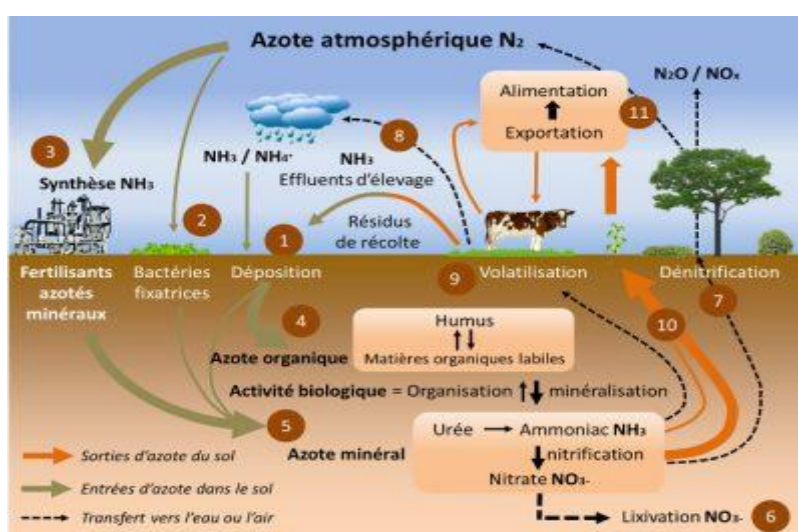


Figure 3 : Cycle de l'azote dans la nature [9]

1.4.2 Cycle de phosphore dans la nature

Le phosphore (P) est un élément essentiel de la matière vivante, suffisamment rare pour constituer un élément limitant pour de nombreux écosystèmes [10].

Le phosphore est un élément nutritif indispensable pour le monde vivant, c'est un élément prélevé en plus faible quantité par les plantes en comparaison avec l'azote et le potassium, par contre il est d'une extrême importance pour la nutrition des plantes et la production de biomasse [11].

La proportion de phosphore dans la matière vivante est relativement faible, mais son rôle est vital. C'est un composant d'acides nucléiques tels que l'ADN.

De nombreux intermédiaires dans la photosynthèse et la respiration cellulaire sont combinés avec le phosphore, et les atomes de phosphore fournissent la base pour la formation de liaisons à haute énergie de l'ATP, se trouve également dans les os et les dents des animaux. Cet élément du tableau périodique est appelé "P"[12].

Le Cycle du Phosphore est un des cycles biogéochimiques les plus lents. C'est différent aussi parce que le cycle ne possède pas de composante gazeuse.

Le phosphore reste uniquement dans l'environnement terrestre et dans l'eau. Presque tout le phosphore en milieu terrestre (sur la terre) provient de l'altération des phosphates de calcium des roches sur la surface de la terre, principalement de l'apatite. Les organismes ne peuvent pas utiliser le phosphore dans les roches, alors ça doit être premièrement érodé par les processus de météorisation.

La façon la plus commune que le phosphate arrive aux lacs et aux océans est grâce aux pluies.

Dans l'eau, le phosphore peut être absorbé par les plantes et transféré aux hétérotrophes (animaux et humains). Une très petite quantité du phosphore qui arrive aux océans est utilisée par les organismes benthiques et les planctons pour sécréter leur squelette [13].

Une partie du phosphore utilisé par les animaux terrestres retourne aux sols dans les excréments de ces animaux une autre grande partie retourne des déjections d'oiseaux (le Guano) une partie se dépose sur le fond des océans en forme d'organismes morts et devient intégrée aux sédiments éventuellement, à cause des mouvements des plaques tectoniques, le phosphore peut retourner à la surface de la terre et continuer le cycle.

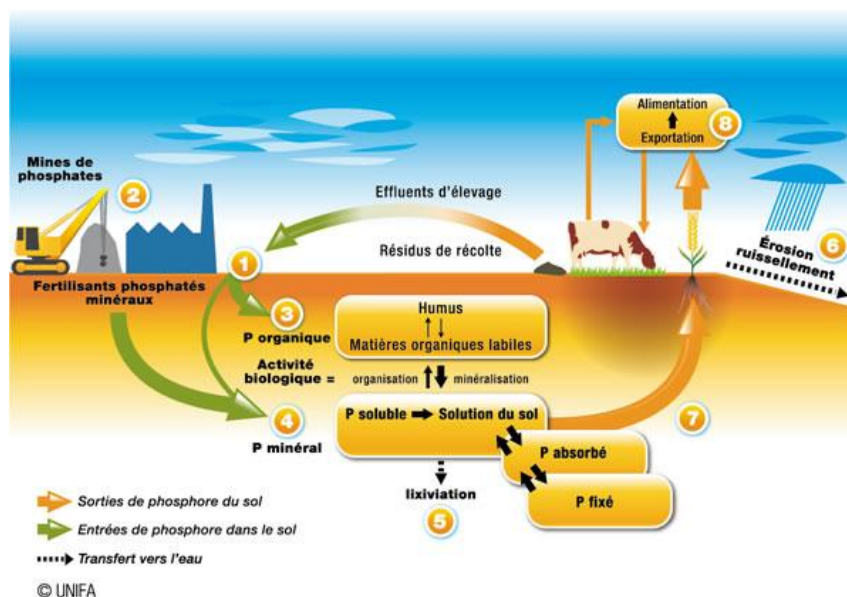


Figure 4 : Cycle de phosphore [11]

1.5 Le mécanisme du processus de l'eutrophisation

Ce processus transforme un lac en marais, puis en tourbière ou en prairie. Cette évolution peut prendre des dizaines de milliers d'années. L'eutrophisation peut prendre quelques dizaines d'années si énormément de phosphore et d'azote est fréquemment déversé dans les milieux aquatiques.

Dans ce cas, l'eutrophisation affecte la qualité d'eau et elle devient contaminée. Les indications d'eutrophisation sont la multiplication de plantes, d'algues, de bactéries, etc. On peut trouver l'eutrophisation dans les lacs, les rivières, les fleuves, les baies et les golfes [14]. L'eutrophisation des eaux met en jeu une succession de processus de déséquilibre du milieu biologique [15]:

- ♦ l'introduction dans le milieu aquatique d'un excès de nutriments à base d'azote et de phosphore.
- ♦ la prolifération, induite par le surplus de nutriments, d'algues et de phytoplanctons, en particulier dans la couche supérieure du milieu.
- ♦ l'augmentation de la turbidité de l'eau qui limite le passage de la lumière. La photosynthèse ne peut alors s'effectuer que près de la surface du milieu.
- ♦ le dépôt au fond du milieu aquatique du surplus de matière végétale suite à sa mortalité.

- ♦ la croissance de bactéries hétérotrophes favorisée par la décomposition de la matière végétale morte.
- ♦ la consommation d'oxygène par ces bactéries, qui provoque une diminution des concentrations d'oxygène dissous dans le milieu.
- ♦ la mort d'organismes aquatiques aérobies (insectes, crustacés, poissons, mais aussi végétaux) dont la décomposition, consommatrice d'oxygène, amplifie le déséquilibre.
- ♦ l'apparition dans le milieu anoxique de composés réducteurs et de gaz délétères (comme le méthane ou les thiols).

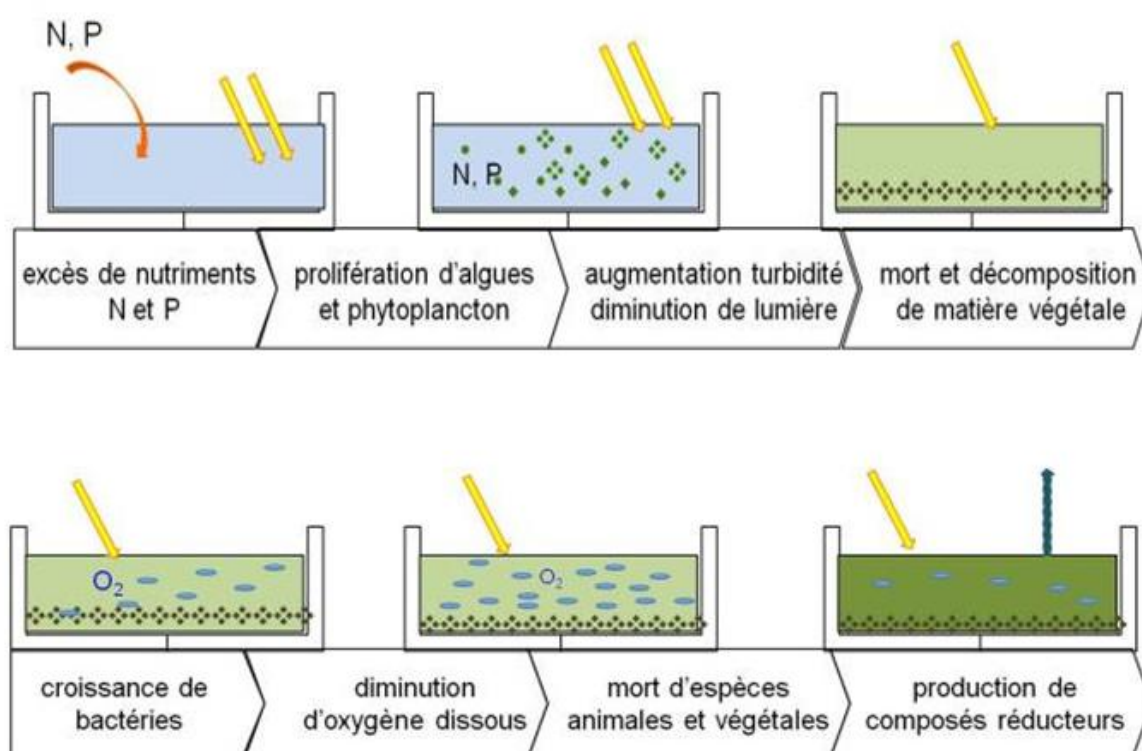


Figure 5 : Schéma qui explique ce mécanisme [15]

1.6 Les impacts environnementaux de l'eutrophisation des eaux de lacs

Les algues diffèrent de la vie animale microscopique de nos plans de l'eau de par leur mode de respiration : elles libèrent plus d'oxygène durant la journée qu'elles en utilisent, et absorbent plus de dioxyde de carbone qu'elles n'en relâchent, alors que les animaux et les organismes photosynthétiques libèrent le dioxyde de carbone et absorbent l'oxygène de leur environnement.

Les algues réagissent habituellement d'une façon opposée pendant la nuit, lorsqu'elles agissent comme des matières organiques mortes augmentant ainsi la DBO.

Il est important de réfléchir soigneusement sur les actions d'élimination des algues des plans d'eau: l'oxygène fourni par les algues lors de leur photosynthèse est bénéfique à la plupart des formes de vie ainsi, leur élimination se fera souvent plus au détriment de ces formes de vie qu'à leur bénéfice [16], l'eutrophisation des eaux peut avoir plusieurs effets néfastes sur l'environnement sont [17] :

- la diminution de la biodiversité animale et végétale dans les milieux aquatiques
- la prolifération de phytoplanctons ou d'algues toxiques
- l'envasement rapide d'espaces aquatiques, avec l'apparition de vase putride et malodorante
- le développement de pathogènes dans l'eau favorisé par la diminution de la pénétration des UV qui ont un pouvoir désinfectant
- la dégradation des qualités organoleptiques de l'eau (aspect, couleur, odeur, saveur).

1.7 Evaluation de l'eutrophisation à l'échelle mondiale

Les phénomènes d'eutrophisation ont été observés dès le début du XXe siècle, principalement dans les zones urbaines et industrielles de l'hémisphère nord. « Entre les années 1970 et 1990, l'action publique dans ces pays s'est concentrée sur le traitement des pollutions industrielles et domestiques, avec des effets positifs observés par exemple sur le lac Léman ou le lac Erié ».

Depuis la situation s'est de nouveau dégradée, notamment dans les zones côtières où « le nombre et l'emprise des zones très pauvres en oxygène en milieu ont triplé depuis les années 1960.

En 2010, on recensait 500 zones sur une superficie de 245 000 km² : mer Baltique, Grands Lacs laurentiens, baie de Chesapeake, golfe du Mexique, de très nombreux lacs et zones côtières en Chine, le lac Victoria, les côtes bretonnes, les lagunes méditerranéennes, etc. » [18].

Les experts ont notamment pointé les effets à venir du changement climatique qui va impacter l'ensemble des mécanismes intervenant dans l'eutrophisation et en amplifier les symptômes : transfert au sein des bassins versants, physico-chimie des milieux, dynamique des réseaux trophiques, etc. [19].

1.8 Stratégies et les cadres de lutte contre l'eutrophisation

L'eutrophisation est un révélateur témoignant de la limite des capacités épuratrice des milieux aquatiques [20], Pour lutter contre les conséquences délétères, notamment sur le tourisme, les communes et départements touchés sont souvent obligés d'organiser le ramassage des dépôts d'algues présents sur les plages.

Les actions de ce type, si elles sont utiles, restent coûteuses et ne constituent évidemment pas une solution durable au problème des marées vertes et plus largement au phénomène d'eutrophisation des milieux dans son ensemble[21], Pour lutter efficacement contre l'eutrophisation des milieux, il faut[20] :

- Diminuer l'utilisation de polluants eutrophisants dès l'amont du bassin versant ;
- Diminuer l'utilisation de pesticides et leur arrivée dans les cours d'eau où, en tuant de nombreux organismes, ceux-ci peuvent contribuer à l'eutrophisation ;
- Utiliser rationnellement les engrais en agriculture (analyser la valeur agronomique des sols et privilégier les engrais naturels) ;
- Aménager des bassins versants reconstituant des réseaux de bocage, talus, haies, et bandes enherbées, suffisants en taille et cohérents avec le relief et la pédologie ; le ruissellement des eaux pluviales peut favoriser l'entraînement de nutriments comme le phosphore qui seront mieux retenus si les capacités d'infiltration du sol sont restaurées ;
- Remplacer les phosphates des lessives par des agents anticalcaires sans impact sur l'environnement, tels les zéolites ;
- Mieux éliminer l'azote et le phosphore dans des stations d'épuration (qui peuvent être équipées de procédés de dénitrification et de déphosphoration)

1.9 Conclusion

L'eutrophisation des eaux continentales de surface et marines littorales est un phénomène dont le développement ces dernières décennies a pour origine la forte augmentation des rejets en azote et en phosphore liés à l'activité humaine. L'agriculture est la première contributrice, surtout concernant l'azote, du fait d'une utilisation massive d'intrants, puis viennent les rejets domestiques (détergents, intrants utilisés pour les jardins à usage récréatif, etc.) et les rejets liés à l'activité industrielle.

Des solutions existent pour limiter les rejets : agriculture raisonnée, dénitrification et déphosphoration des eaux usées, utilisation de zéolite au lieu de phosphate dans les lessives, aménagement des bassins versants, etc. La mise en place de ces solutions est d'autant plus importante que des stocks importants d'azote et de phosphore sont accumulés dans les sédiments, les sols et les eaux souterraines, stocks qui alimenteront les eaux continentales de surface et marines littorales en phosphore et en azote pendant de nombreuses années.

CHAPITRE II

LES PRINCIPALES TECHNIQUES D'ANALYSE DES POLLUANTS INORGANIQUES RESPONSABLES DE L'EUTROPHISATION DES EAUX

2.1 Introduction

L'évaluation qualitative et quantitative d'une espèce chimique peuvent être faite à l'aide d'instruments d'analyse tels que les méthodes électrochimiques, chromatographiques ou spectrométriques. On peut dire que les instruments d'analyse sont généralement complexes, volumineux, coûteux et souvent difficiles à mettre en œuvre. En revanche, avantage capital : la conception de ces instruments d'analyse permet d'obtenir une analyse fiable et complète du milieu à étudier. Dans ce chapitre, nous présenterons les principales techniques d'analyse des polluants inorganiques responsables du phénomène d'eutrophisation : le nitrate, nitrite et phosphate.

2.2 La chromatographie ionique IC

La chromatographie par échange d'ions (IC, Ion-exchange Chromatography), souvent appelée chromatographie ionique, désigne l'identification des ions à l'aide de résines échangeuses d'ions [22]. Cette technique appartient aux méthodes chromatographiques qui sont largement utilisées dans tous les domaines de l'analyse chimique pour leur souplesse d'utilisation et la diversité de leurs applications [23].

La chromatographie par échange d'ions sépare les molécules selon leurs groupes chargés respectifs. Les ions de l'analyte subissent des interactions ioniques avec des charges opposées fixées sur la phase stationnaire, ce qui entraîne leur rétention. La phase stationnaire en question est constituée d'une matrice immobile qui contient des groupes fonctionnels chargés [24].

Le développement de la technique a commencé au milieu des années 1970, lorsque l'on a découvert que des mélanges d'anions et de cations pouvaient être séparés à l'aide de colonnes CLHP (Chromatographie en phase liquide à haute performance) constituées de résines échangeuses de cations ou d'anions. A cette époque, la détection des ions était en général effectuée par des dosages conductimétriques [22]. Deux types de séparation d'échange ionique est possible - l'échange cationique et l'échange anionique. Dans l'échange anionique la phase stationnaire franchement - chargé tandis que dans l'échange cationique il est négativement - est chargée [25].

2.2.1 Principe de l'échange d'ion

Ce procédé de séparation est basé sur des processus d'échange d'ions se produisant entre les analytes dans la phase mobile et la résine fixée sur la colonne. La chromatographie d'échange d'ions est utilisée pour séparer les anions et les cations inorganiques et organiques. La séparation des anions est réalisée avec une colonne d'échange anionique et la séparation des cations est réalisée avec une colonne d'échange cationique [26].

Pour comprendre le mécanisme d'une séparation, prenons comme exemple une colonne anionique comportant des groupements $-NR_3^+$, en équilibre avec une phase mobile riche en anions HCO_3^- (fig. 10) [27].

Au cours de l'élution, les anions A^- présents dans l'échantillon, viendront prendre la place de (HCO_3^-), puis seront élués par échange d'ions par l'anion de la phase mobile (dit ion développeur) en étant remplacés par l'ion HCO_3^- . Entraînés par la phase mobile, ils pourront alors se fixer à nouveau sur la colonne, et leur progression dans cette colonne anionique sera fonction de leur affinité avec le groupement ionique $-NR_3^+$ de la colonne [28]

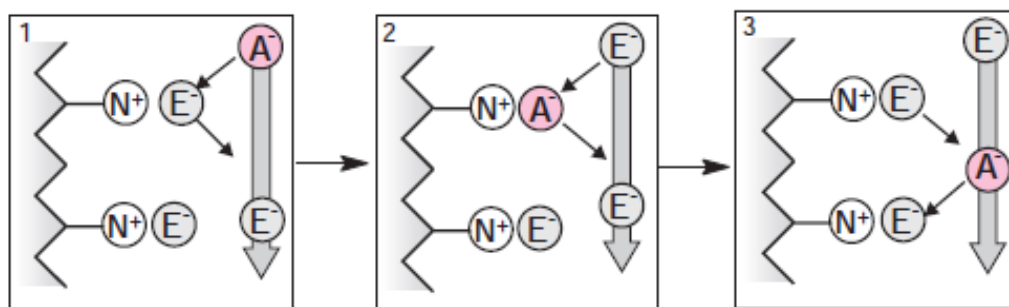


Figure 6 : Illustration de la progression d'un anion A^- dans la colonne [24].

2.2.2 Matériel et montage

Pour effectuer une séparation, l'éluant est tout d'abord pompé seul à travers le système jusqu'à ce que la ligne de base apparaisse stable à l'écran (quelques minutes à quelques heures selon le type de résine et d'éluant utilisé) [26], [29].

L'échantillon est ensuite introduit, soit manuellement soit avec un échantillonneur automatique, dans une boucle d'injection de volume connu. Une solution aqueuse tamponnée, appelée phase mobile, emmène l'échantillon de la boucle vers la colonne [26], [29]. Celle-ci

est composée d'une phase stationnaire constituée d'une résine contenant des groupes fonctionnels chargés [29].

Les analyses cibles (anions ou cations) sont retenus sur la phase stationnaire, mais peuvent être détachés de celle-ci en ajoutant une espèce de charge similaire dans l'éluant. Par exemple, dans la chromatographie d'échange cationique, l'analyte chargé positivement peut être déplacé en ajoutant des cations sodium (éluant). Les analytes cibles doivent alors être détectés par différents moyens, typiquement par la conductivité ou par absorbance UV / visible [29].

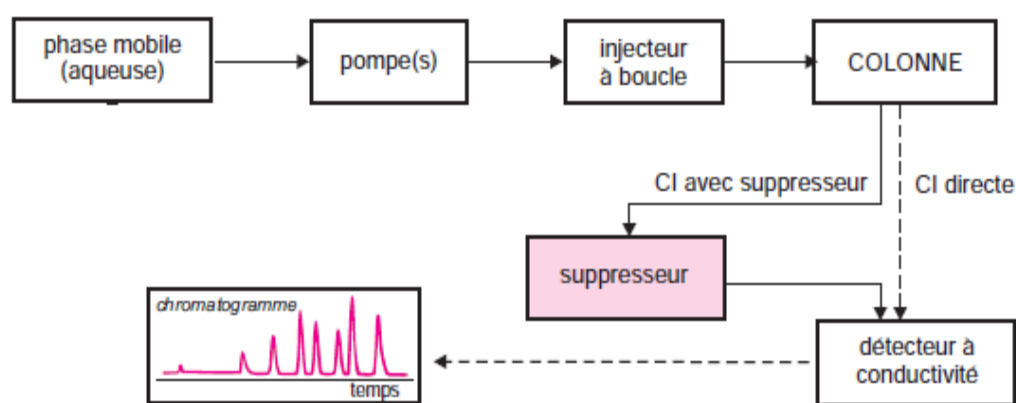


Figure 7 : Installation de la chromatographie ionique [44]

2.2.2.1 Facteur de rétention

C'est un paramètre important indépendant du débit (Attention à ne pas confondre avec le coefficient de distribution K, Si pour 2 analyses identiques :

On a 2 valeurs de t_r identiques et 2 valeurs de k différentes, cela signifie qu'il y a une fuite de phase mobile avant la colonne.

Valeurs de t_r et de k différentes indiquent des problèmes au niveau de la phase mobile ou de la phase stationnaire. Le facteur de rétention est défini suivant la relation :

$$k' = \frac{M_s}{M_m} = \frac{C_s \cdot V_s}{C_m \cdot V_m} = K_A \cdot \frac{V_s}{V_m} \quad (1)$$

$$k'_A = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{t'_r}{t_m} \quad (2)$$

En chromatographie ionique, la séparation est optimale pour $2 < k' < 10$ afin que le temps de passage des constituants ne soit pas trop long ; $k' = 5$ = valeur "idéale" [31].

2.2.2.2 Facteur de sélectivité

Pour caractériser la distance séparant les sommets de deux pics on utilise le facteur de sélectivité ou de séparation α . Ce facteur est égal au rapport des facteurs de capacité de deux solutés dont on veut réaliser la séparation [30]. Il s'exprime par :

$$\alpha = \frac{t_B - t_m}{t_A - t_m} = \frac{k'_B}{k'_A} = \frac{K_B}{K_A} \quad (3)$$

Avec $k'_2 > k'_1$

Il s'agit du rapport des temps de rétention réduits

k'_2 : Facteur de capacité du composé 2

k'_1 : Facteur de capacité du composé 1

$\alpha = 1$ aucune séparation ne s'effectue aussi le temps de rétention est le même.

La sélectivité doit être supérieure à 1. Deux composés ne peuvent être séparés sauf s'ils ont $k' \neq 0$

2.3 Spectroscopie UV-Visible :

2.3.1 Le principe :

Lorsqu'une solution est traversée par un rayonnement polychromatique, elle peut atténuer l'intensité des radiations à certaines longueurs d'onde : on dit alors qu'elle absorbe ces radiations. (figure8). L'absorption lumineuse a pour origine l'interaction des photons de la source lumineuse avec les ions ou molécules de l'échantillon. Ainsi lorsqu'une molécule isolée absorbe un photon de l'UV-Vis, l'énergie correspondante est captée par un ou plusieurs de ses électrons superficiels [27]. L'afficheur du spectrophotomètre donne directement un graphe de l'absorbance (ou la transmittance) de la solution en fonction de la longueur d'onde $A_\lambda = f(\lambda)$, c'est le spectre d'absorption (figure9) [36]. La bande d'absorption, observée dans le domaine de l'UV-Vis, est caractérisée par sa position en longueur d'onde $\lambda_{\max}$, nm (ou en nombre d'onde, cm^{-1}) et par son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire $\epsilon_{\max}$ [37].

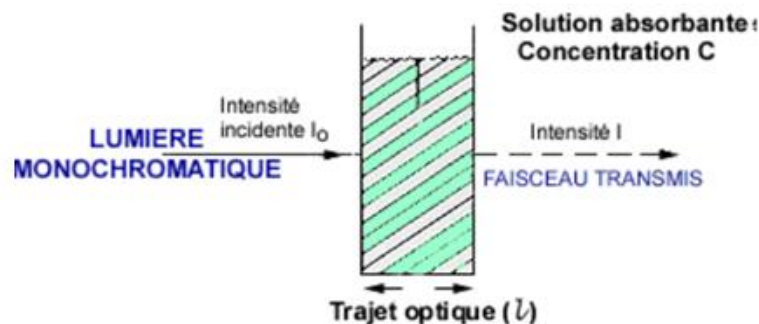


Figure 8 : L'absorption de rayonnement UV-Vis [44]

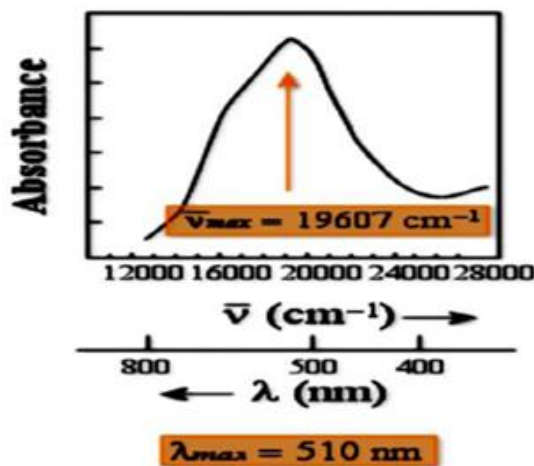


Figure 9 : La bande d'absorption de rayonnement dans de spectre UV-Vis [44]

2.3.2 Instrumentation de la spectroscopie UV/Visible

Les éléments de base du spectrophotomètre sont une source lumineuse, un support pour l'échantillon, un monochromateur afin de séparer les différentes longueurs d'onde de la lumière, et un détecteur. La source de radiation est un filament de tungstène et une lampe à arc au deutérium et plus récemment des lampes à arc au xénon utilisables dans toute la région UV-Vis et des diodes électro-luminescentes (DEL) pour les longueurs d'onde du visible avec un détecteur photodiode ou un CCD [35].

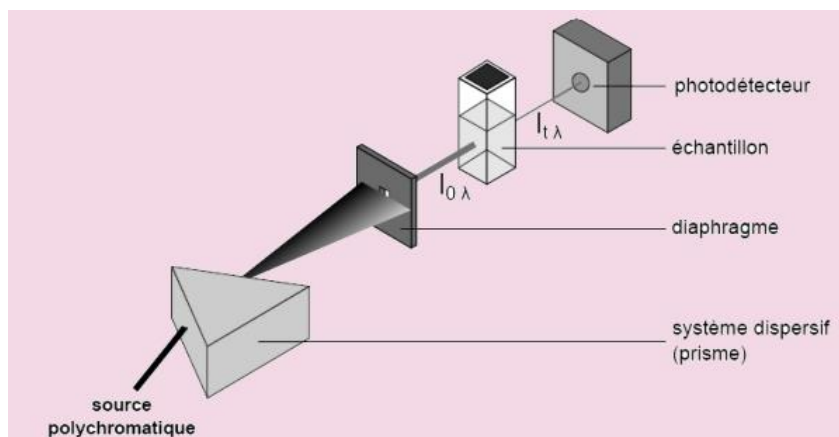


Figure 10 : Instrumentation dans l'UV-Visible [44]

2.3.3 Avantages et inconvénients :

Les avantages de la spectroscopie UV-Vis sont nombreux [36] :

- Un large domaine d'application (chimie minérale, organique, biochimie, Médecine ...).
- Une grande sensibilité : les limites de détection atteignent couramment 10^{-6} .
- Une sélectivité largement adaptable.
- La simplicité et la rapidité d'utilisation.
- Le faisceau lumineux source doit être bien monochromatique.
- La concentration doit se situer au-delà de la limite de mesure quantitative et rester dans le domaine de réponse linéaire.
- La solution doit être suffisamment diluée et ne doit être ni fluorescente ni hétérogène.

2.3.4 Application

La spectroscopie UV-Vis est appliquée comme une technique d'analyse quantitative dans des segments de marché comme par exemple les industries de l'Analyse de l'Eau, Agro-alimentaire, pharmaceutique, Chimie et de Biotechnologie.

2.3.4.1 Exemple d'application :

Analyse de nitrate, nitrite et ortho-phosphate par spectrométrie d'absorption moléculaire [28] :

a) Nitrate :

La méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire avec l'acide sulfosalicylique, applicable aux quantités comprises entre 0,2 à 1 mg.L⁻¹ de nitrates. En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosalicylate de sodium, coloré en jaune selon la réaction ci-dessous (fig. 9.1).

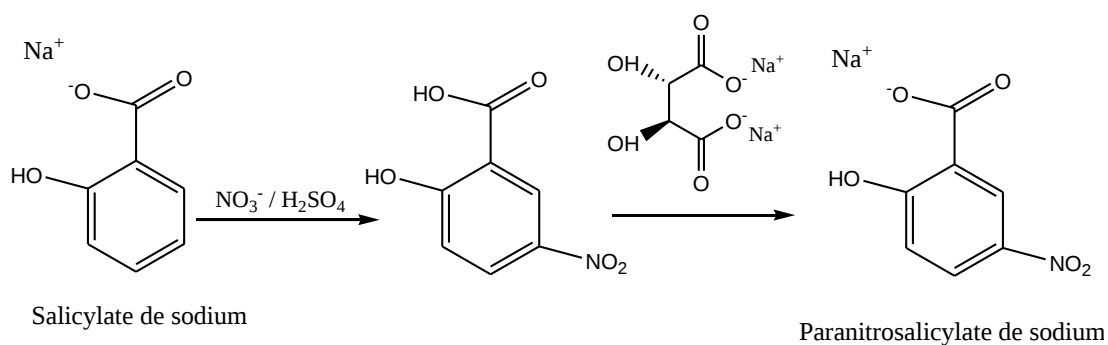


Figure 11 : Réaction de formation de paranitrosalicylate en présence de salicylate de sodium [44]

b) Nitrite :

Une méthode qui a été mise au point pour la détermination du nitrate repose sur la diazotation de l'amino-4-benzènesulfonamide par les nitrites en milieu acide et sa copulation avec le dichlorure de *N*-(naphtyl-1) diamino-1,2 éthane donne un complexe coloré pourpre susceptible d'un dosage spectrométrique.

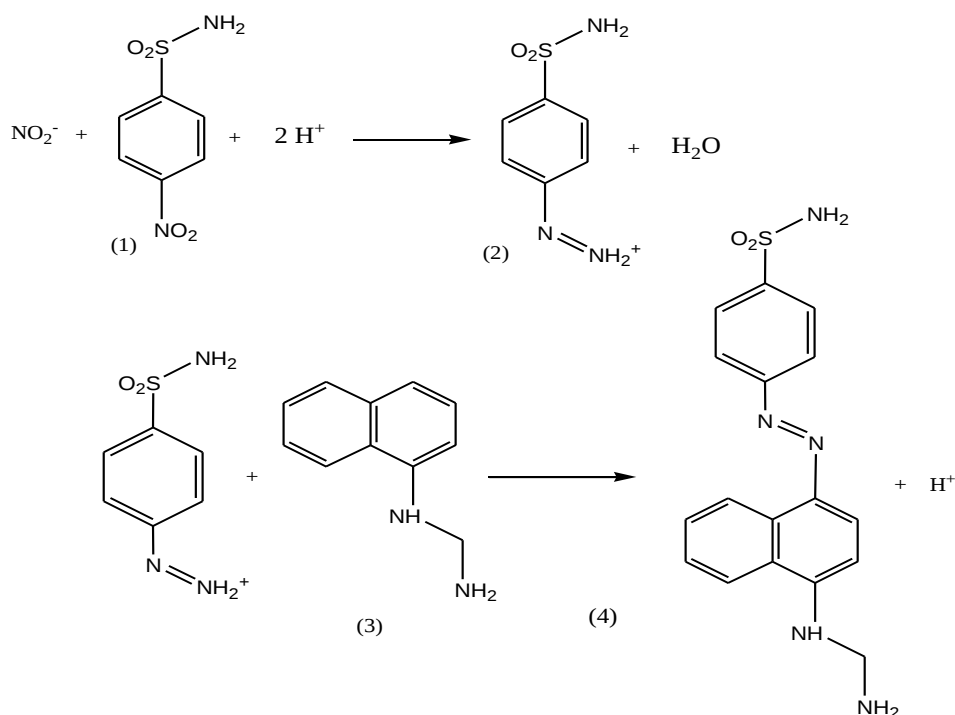
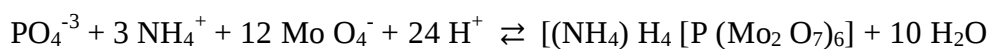


Figure 12 : Réaction la diazotation de l' amino-4-benzènesulfonamide par les nitrites [44]

c) L'ortho-phosphate :

En milieu acide, le molybdate d'ammonium et le tartrate d'antimoine et de potassium réagissent avec l'ortho-phosphate pour former l'acide phosphomolybdique. Ce dernier est ensuite réduit par l'acide ascorbique pour former un complexe bleu intense, le développement de la coloration est accélérée par l'utilisation d'un catalyseur, le tartrate double d'antimoine et de potassium selon la réaction ci-dessous. L'intensité de la couleur est proportionnelle à la concentration d'orthophosphates et est mesurée par spectrophotométrie à 880 nm.



2.3.4.2 Résines échangeuses d'ions

Les échangeurs d'ions (fig.13) sont créés en introduisant chimiquement des groupes fonctionnels appropriés dans la matrice polymère. Dans ce travail, je suis intéressé par deux types de résine : la Purolite C100H et la Purolite PPA400OH.



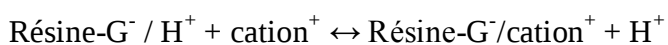
Figure 13 : Résine échangeuse d'ion [44]

2.3.4.3 La structure de l'échangeur

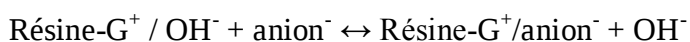
Les échangeurs d'anions peuvent être constitués de polymères tels que du polystyrène, de l'éthylvinylbenzène ou du méthacrylate copolymérisés avec le divinylbenzène ou de silice fonctionnalisés avec des groupes échangeurs d'ions [39]. Ils comportent deux parties : Les groupements fonctionnels qui lui confèrent ses propriétés et la matrice (support fixe) sur laquelle ces derniers sont greffés (fig. 14) [32].

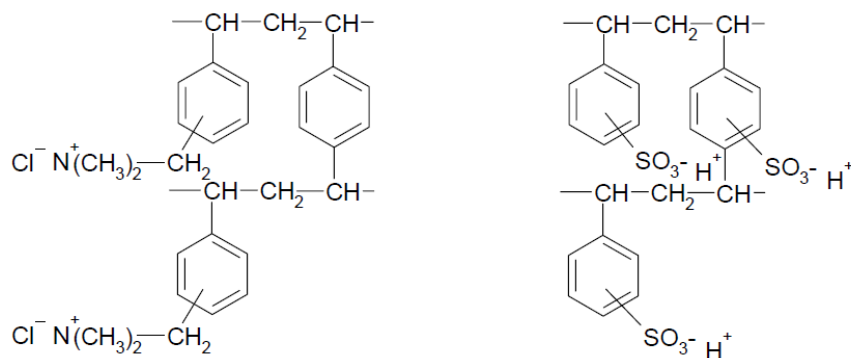
Un échangeur de cations sera généralement fonctionnalisé avec des groupes chargés négativement tels que des groupes sulfonates, carboxylates ou phosphonates [39]. Alors que les échangeurs d'anions le plus courant sont de type "base forte" avec des groupes fonctionnels d'ammonium quaternaire est. Les contre-ions sont des groupes chlorure [40].

Résine cationique (échangeur de cations) : l'échange se fait suivant l'équation :



Résine anionique (échangeur d'anions) : l'échange se fait suivant l'équation :



**Figure 14 :** Structure d'une résine anionique et cationique forte [41]

Purolite C100H : Purolite C100H sont des résines échangeuses de cations de qualité industrielle, en gel polystyréniques, fournies respectivement sous forme de sodium et d'hydrogène. Leur application principale est la déminéralisation de l'eau [42].

Tableau 2 : Caractéristiques physiques et chimiques de la purolite C100H

Structure du polymère	Polystyrène réticulé avec du DVB
Forme physique	Ambre, perles sphériques transparentes
Groupe fonctionnel	Sulfonique
Forme ionique, telle qu'expédiée	Na^+
Capacité totale (forme Na^+)	2,0 eq/L
Rétention de l'humidité (forme Na^+)	44 – 48 %
Gamme de taille de particules	300 - 1200 μm 1 % (max). < 300 μm
Coefficient d'uniformité	1,7 (max)
Gonflement réversible, $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$	8 % (max)
Densité spécifique, (forme Na^+)	Approx. 1,29
Poids à l'expédition, (forme Na^+)	800 - 840 g/L

Purolite PPA400 : Puropack PPA400 sont des résines échangeuses des anions de qualité industrielle, en gel de polystyrène, fournies respectivement sous forme de chlorure Cl^- . Leur application principale est la déminéralisation de l'eau [43].

Tableau 3 : Caractéristiques physiques et chimiques de la Puropack PPA400

Structure du polymère	Gel de polystyrène réticulé avec du DVB
Forme physique	Ambre, perles sphériques transparentes
Groupe fonctionnel	Ammonium quaternaire
Forme ionique	Cl^-

Capacité totale (forme Cl⁻)	1,3 eq/L
Rétention de l'humidité (forme Cl⁻)	48 – 54 %
Diamètre moyen	650 ± 50 µm
Coefficient d'uniformité	1,1 – 1,2
Gonflement réversible, Cl⁻ → OH⁻	20 % (max)
Densité spécifique,	Approx. 1,08
Poids à l'expédition	680 - 710 g/L

2.3.4.4 La régénération des résines :

La régénération de la résine est l'opération qui consiste à redonner à la résine sa forme d'origine (la forme OH⁻ pour les résines anioniques et H⁺ pour les résines cationiques). Elle peut se faire soit en Co-courant, soit en contre-courant. La régénération est appelée Co-courant lorsque le régénérant s'écoule à travers le lit de résine dans la même direction de l'écoulement d'eau "de haut en bas". Lorsque le flux de régénérant est dans le sens inverse, on parle alors de régénération à contre-courant [41].

2.3.5 La capacité d'échange

La capacité de la résine est un paramètre extrêmement important en chromatographie ionique. [46]. Elle est définie par le nombre total de contre ions qui peuvent être échangés. La détermination expérimentale de sa valeur peut s'obtenir de deux manières [41] :

La première consiste à déplacer complètement les ions H⁺ initialement contenus dans la résine par une base forte. Ainsi, les ions hydronium relargués en solution sont neutralisés par les ions hydroxydes. Le dosage de l'excès d'ions OH⁻ restant dans la solution aqueuse à l'équilibre permet en retour de connaître la quantité de H⁺ déplacés donc la capacité d'échange.

La deuxième méthode consiste à déplacer une grande partie des ions H⁺ de la résine par une solution saline fortement concentrée. Les ions H⁺ relargués en solution sont alors dosés par une base forte, ce qui permet de compléter le déplacement des ions H⁺ restant dans la résine au fur et à mesure de la consommation des ions hydronium de la solution.

2.3.6 Modes de détection :

Le détecteur le plus utile pour la chromatographie ionique est la conductivité ; Cependant, Les détecteurs UV-Vis à longueur d'onde variable sont extrêmement utiles pour la détection des ions de l'échantillon avec une absorbance suffisante à la longueur d'onde spécifiques... [40]. Alors que, plusieurs détecteurs utilisent des principes électrochimiques, comme l'ampérométrie, la potentiométrie, la coulométrie peuvent être utilisés [28].

2.3.6.1 Le détecteur à conductivité

En dehors des détecteurs spectrophotométriques basés sur l'absorption dans l'UV-Vis, on trouve un mode de détection particulier basé sur la propriété des électrolytes à conduire le courant électrique : on mesure, en sortie de colonne la conductance (l'inverse de la résistance R) de l'échantillon [27]. Ce paramètre est directement proportionnel à la concentration en sel [40].

Un détecteur de conductivité se compose d'une cellule de détection, d'un lecteur et de l'électronique nécessaire pour mesurer la conductance [40]. La cellule de détection comportant deux électrodes présentent une surface S (en cm²), séparées par une distance l (en cm). La conductance G (en Siemens) de la solution est proportionnelle à la surface S et inversement proportionnelle à la distance L [28] :

$$G = \frac{1}{R} = \gamma \frac{S}{L} \quad (04) \quad ; \quad \gamma = G \frac{L}{S} \quad (05)$$

γ : étant la conductivité spécifique de la solution (en S/cm), elle diminue avec la surface des électrodes, mais augmente à mesure que la distance entre les électrodes augmente.

La constante de cellule (K) se mesure en cm⁻¹ et égale à :

$$K = \frac{L}{S} \quad (06) \quad ; \quad \gamma = G K \quad (07)$$

La conductance équivalente Λ tient compte de la concentration de la solution chimique, mesuré en S.cm².équ⁻¹ et est définie par l'équation suivante :

$$\Lambda = \frac{1000 \gamma}{C} \quad (08)$$

Où C : est la concentration en équivalents par 1000 cm.

En combinant les équations précédentes, on obtient l'équation qui met en relation la conductance équivalente avec la conductance G et la concentration de la solution **[40]** :

$$G = \frac{\Lambda c}{1000 \gamma} \quad (09)$$

CHAPITRE III
ETUDE L'EFFICACITE D'UNE COLONNE
CHROMATOGRAPHIQUE

3.1 Introduction

L'étude théorique de la chromatographie a tout d'abord été effectuée en assimilant la colonne chromatographique à une colonne à distiller où la progression des substances est considérée comme une succession d'équilibres se réalisant entièrement dans des étages ou plateaux fictifs appelés plateaux théoriques.

Cette notion de plateaux théoriques appliquée à la colonne chromatographique permet d'expliquer par des lois les phénomènes d'élution et de séparation. Mais cette théorie présente des imperfections car elle assimile la chromatographie à une suite discontinue d'opérations et elle suppose que chaque équilibre se réalise entièrement sans tenir compte des phénomènes de diffusion et de l'écoulement continu de la phase mobile qui en réalité diminuent les échanges.

Une colonne chromatographique est considérée comme constituée par une juxtaposition de volumes identiques contenant tous les mêmes proportions de phase stationnaire et de phase mobile. Par analogie avec la distillation et avec l'extraction chaque volume ainsi défini est appelé plateau théorique.

Dans ce travail on peut maîtriser la technique de la chromatographie ionique, qui est la méthode hautement recommandée pour l'analyse des ions dans l'eau. Nous avons utilisé cette méthode pour évaluer l'efficacité de colonne chromatographique. L'analyse de ces échantillons a été réalisée par chromatographie ionique sur une colonne « BUTCHI N° 25559 », de longueur 10 cm et 2 cm de diamètre, pour l'eau synthétique dans laboratoire.

Les résultats obtenue été effectuées dans le laboratoire pédagogique département de l'agro-alimentation, Faculté de science de la nature et de la vie à l'université de Chadli Bendjedid El-Tarf est réalisée par **Mlle Amel Mahzam** et les comparés avec des résultats obtenue avec une Colonne échangeuse d'anions de type « Metrosep A Supp 4 - 250/4.0 (6.1006.430) » réalisée par **OUNNAS Sahraoui** à l'université Tlemcen.

3.2 Nombre des plateaux théoriques :

L'efficacité d'une colonne de chromatographie peut s'exprimer par le nombre N de plateaux théoriques qu'elle possède. Plus le nombre de plateau est élevé, plus la colonne est efficace. On définit également la hauteur équivalente de plateaux théoriques (HEPT) :

$$H=L/N \quad (09)$$

Avec :

L : la longueur de la colonne

Plus la hauteur de plateau H est faible, plus la colonne est efficace. Le nombre de plateaux théoriques en fonction des grandeurs de rétention utilisées :

$$N= 16(t_R/\omega)^2 \quad (10)$$

t_{ra} : Temps de rétention du pic de composé A (unité de temps)

ω_a : Largeur à la base du pic de composé A (unité de temps)

Tableau 4 : Conditions d'analyse des anions avec l'acide chlorhydrique

	Débit l/min	Temps de rétention (s)	Phase mobile	[éléments] mg /l	Volume injecté	Largeur à la base du pic (s)
Nitrate	5	180	HCL	30	2	212
Orthophosphate	10	112	HCL	20	2	164
Nitrite	5	362	HCL	20	2	91
	10	200	HCL	20	2	173

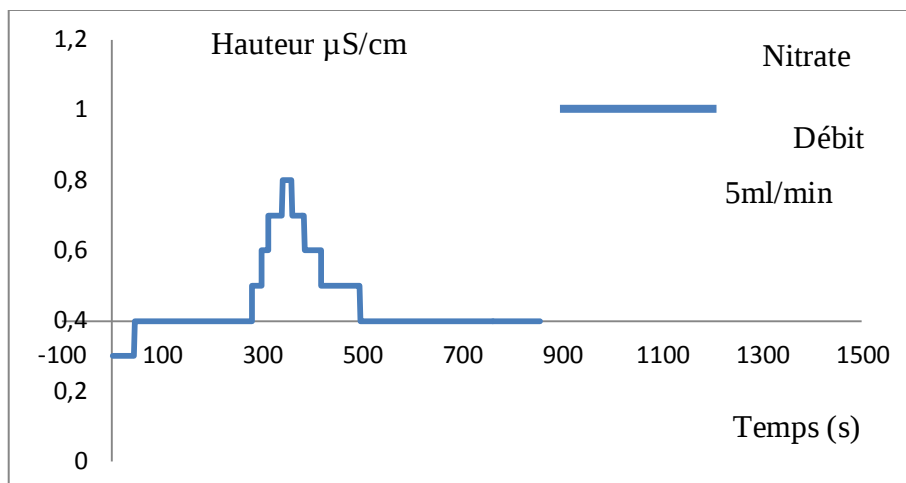


Figure 15 : Chromatogramme de l'analyse de nitrate par HCL pour un débit 5ml/min

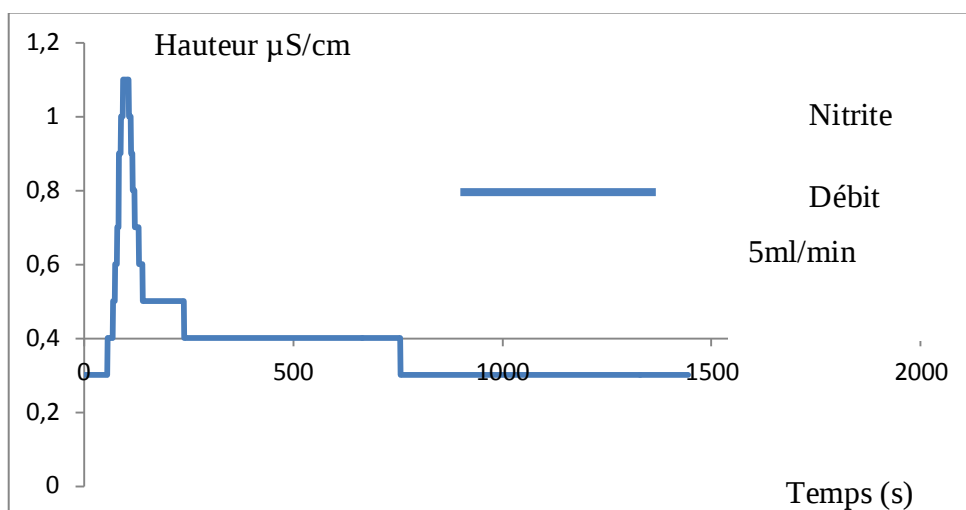


Figure 16 : Chromatogramme de l'analyse de nitrite par HCL pour un débit 5ml/min

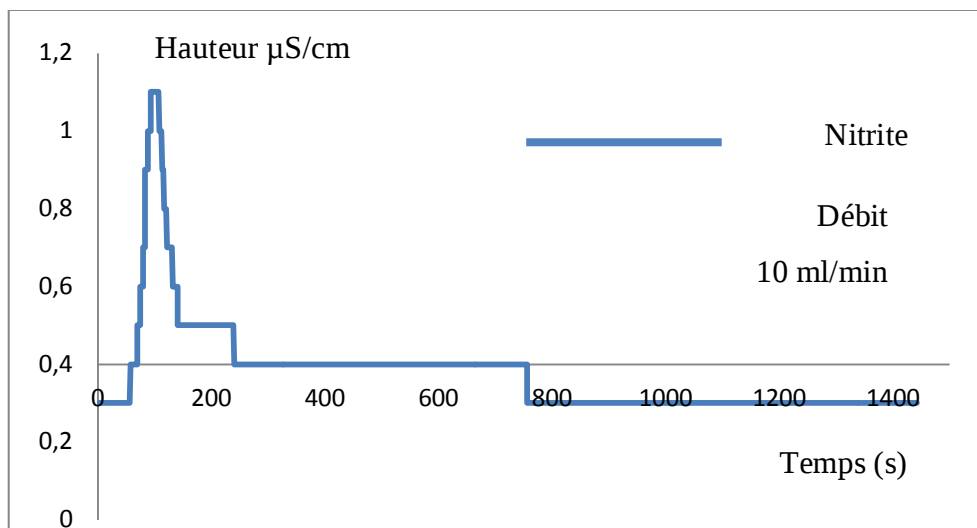


Figure 17 : Chromatogramme de l'analyse de nitrite par HCL pour un débit 10 ml/min

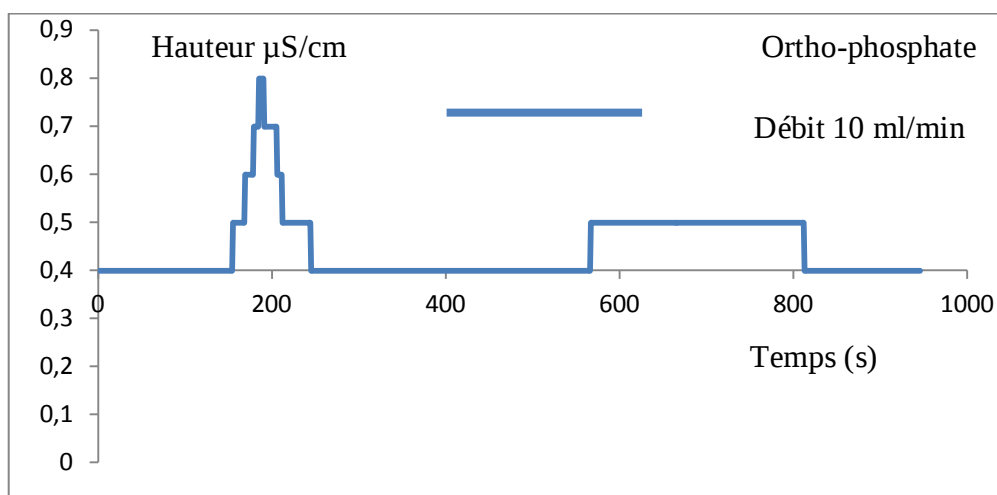


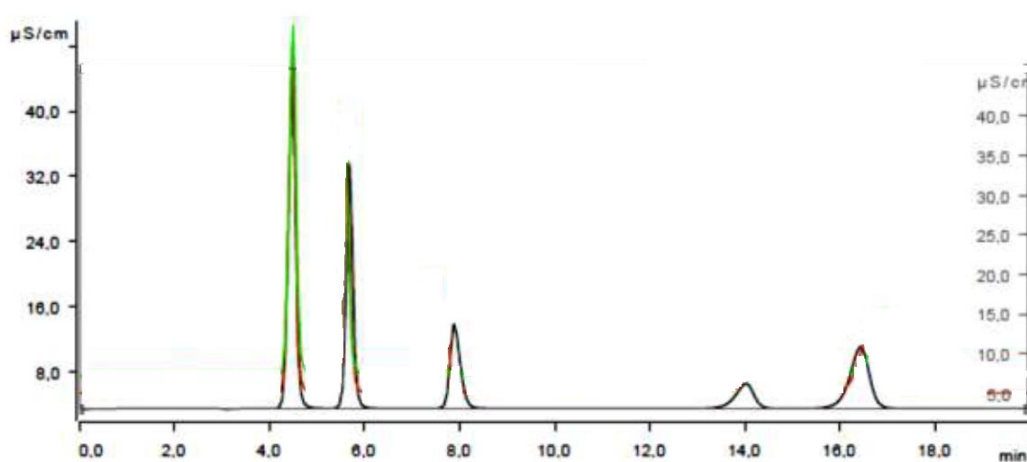
Figure 18 : Chromatogramme de l'analyse d'ortho-phosphate par HCL pour un débit 10 ml/min

La Figure 17 et le tableau 5 représenté le chromatogramme avec le rapport d'analyse de la source d'Ain El-Hadjar, daïra d'el Hennaya, au nord de **Tlemcen** pour un débit de 1.8ml/min.

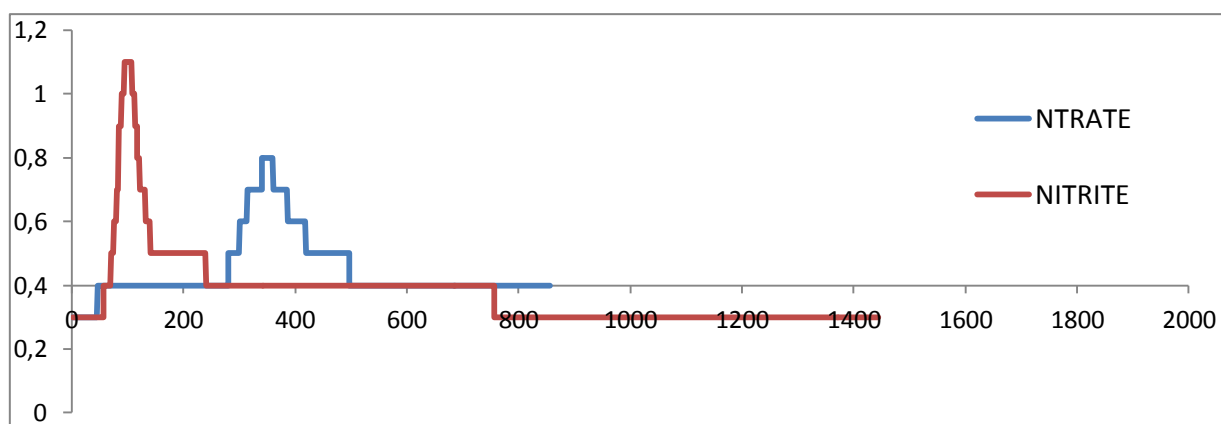
Ces tests ont été réalisés par une colonne chromatographique de type Metrosep A Supp 4-250/0.4 (6.100.430).

Tableau 5 : Resultat de la Chromatogramme de l'analyse de l'eau de la source Ain El-Hadjar

Ion	Concentration ppm	Hauteur $\mu\text{S/cm}$	Surface $(\mu\text{S/cm}) \times \text{min}$	Temps de retention (min)
Chlorure	58,21	72,298	13,0959	5,492
Nitrate	45,99	20,909	5,6070	7,537
Sulfate	42,161	15,240	6,8844	15,235

**Figure 19 :** Chromatogramme de l'analyse de l'eau de la source Ain El-Hadjar

1-Détermination le nombre de plateaux théoriques pour un débit 5ml/min :

**Figure 20 :** Chromatogramme de l'analyse de nitrate et nitrite par HCL pour un débit 5ml/min

$$N = 16 \left(\frac{T_R}{\omega} \right)^2$$

$$N_{\text{nitrate}} = 16 \left(\frac{180}{212} \right)^2 = 11 \text{ plateaux théoriques}$$

$$N_{\text{nitrite}} = 16 \left(\frac{362}{91} \right)^2 = 253 \text{ plateaux théoriques}$$

Les nombre des plateaux théorique de nitrate et nitrite sont pas beaucoup élevées pour un débit 5ml/min.

2-Détermination le nombre de plateaux théoriques pour un débit 10ml/min :

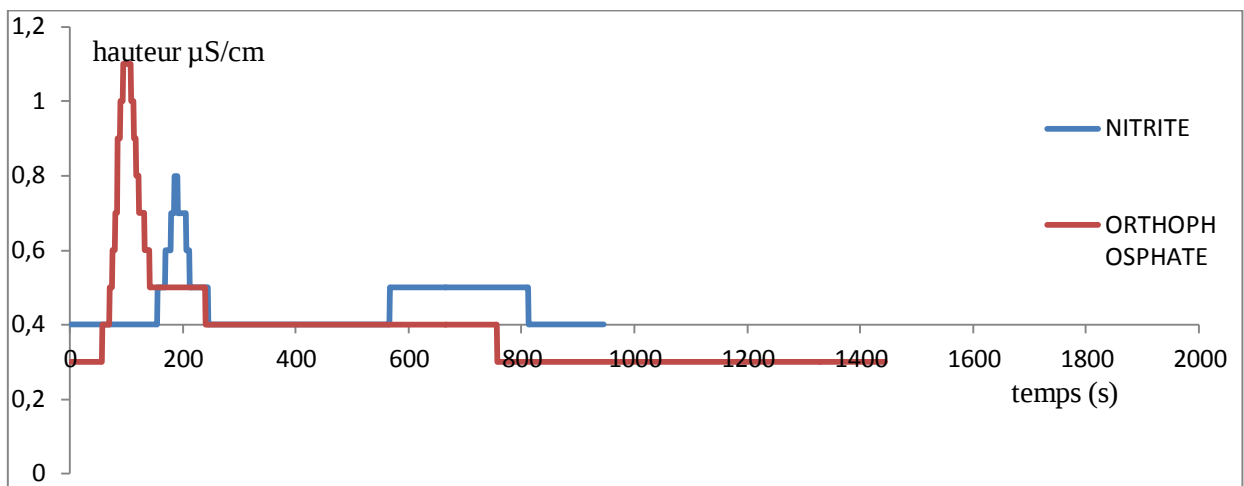


Figure 21 : Chromatogramme de l'analyse de nitrate et ortho-phosphate par HCL pour un débit 10ml/min

$$N = 16 \left(\frac{T_R}{\omega} \right)^2$$

$$N_{\text{orthophosphate}} = 16 \left(\frac{112}{164} \right)^2 = 7 \text{ plateaux théoriques}$$

$$N_{\text{nitrite}} = 16 \left(\frac{200}{173} \right)^2 = 21 \text{ plateaux théoriques}$$

Les nombre des plateaux théoriques ne sont pas élevés.

2-Détermination le nombre de plateaux théoriques pour un débit 1.8 ml/mn:

$$N = 16 \left(\frac{T_R}{\omega} \right)^2$$

ω_a : Largeur a la base du pic de composé A (unité de temps) = 0.7 min

$$N_{\text{nitrate}} = 16 \times \left(\frac{7.53}{0.7} \right)^2$$

N= 1851 plateaux théoriques

Le nombre des plateaux théoriques pour un débit 1.8 mn sont plus élevées.

3.3 Hauteur équivalent à un plateau théorique H

Connaissant la longueur L de la colonne et le nombre de plateaux théoriques N on définit une Hauteur Equivalente à un Plateau Théorique (HEPT ou H) :

$$H = L / N \quad (11)$$

L : longueur de la colonne

1-Détermination de HPTE pour un débit de 5ml/min :

Pour une colonne de L=10 cm le nombre de plateaux théorique est N= 21plateaux théoriques

Donc : $H = L/N$

$$H = 10 / 21 = 0.4 \text{ cm}$$

2-Détermination de HPTE pour un débit de 1.8 ml/mn et L= 25cm:

$$H = L/N$$

$$H = 25 / 1851$$

$$H = 0.01 \text{ cm}$$

Tableau 6 : résultats d'analyse des anions pour un débit de (5ml/min et 1.8 ml/mn)

	Débit de 5ml/min	Débit 1.8ml/ mn	Débit de 10 ml/min
La longueur de la Colonne	L= 10 cm	L= 25 cm	L= 10 cm
Nombre des plateaux théoriques	N _{nitrate} = 11 N _{nitrite} = 253	N _{nitrate} = 1851	N _{nitrite} = 21 N _{orthophosphate} = 7
HPTE	H=0.4 cm	H=0.01 cm	/

3.4 Résolution :

La résolution de deux pics voisins est définie par le rapport de la distance entre le maximum des deux pics et la moyenne arithmétique [30].

Deux caractéristiques déterminent le degré de recouvrement des pics

a) la distance séparant les sommets de deux pics mesurée par $t_{r2} - t_{r1}$

b) la largeur des pics à la base ω

$$R = 2 \frac{t_{rB} - t_{rA}}{\omega_B + \omega_A} \quad (1)$$

Une bonne séparation est un compromis entre une résolution suffisante des pics et un temps de séparation raisonnable

1-Détermination de la résolution pour un débit 5ml/min :

$$R = 2 \frac{t_{rB} - t_{rA}}{\omega_B + \omega_A}$$

$$R = 2 \frac{t_{\text{nitrite}} - t_{\text{nitrate}}}{\omega_{\text{nitrite}} + \omega_{\text{nitrate}}}$$

$$R = 2 \frac{362 - 180}{91 + 212}$$

$$R = 2 \frac{182}{303} = 1.2 < 1.5$$

Une résolution acceptable pour un débit de 5 ml/min $R=1.2 < 1.5$

2-Détermination de la résolution pour un débit 10ml/min :

$$R = 2 \frac{t_{\text{nitrite}} - t_{\text{orthophosphate}}}{\omega_{\text{nitrite}} + \omega_{\text{orthophosphate}}}$$

$$R = 2 \frac{200 - 112}{173 + 164}$$

$$R = 2 \frac{88}{337} = 0.5 < 1.5$$

Une mauvaise résolution pour un débit de 10 ml/min $R= 0.5 < 1.5$

2-Détermination de la résolution pour un débit 1.8ml/ mn :

$$R = 2 \frac{t_{rB} - t_{rA}}{\omega_B + \omega_A}$$

$$R = 2 \frac{t_{\text{nitrate}} - t_{\text{sulfate}}}{\omega_{\text{nitrate}} + \omega_{\text{sulfate}}}$$

$$R = 2 \frac{7.53 - 5.49}{0.7 + 0.5}$$

$$R = 2 \frac{2.04}{1.2} = 3.4$$

$$1.5 < 3.4$$

Une trop bonne résolution pour un débit de 1.8 ml/mn $R= 3.4$

Tableau 7 : Résultats de la résolution des anions pour un débit de (5ml/min et 10ml/min ; 1.8ml/ mn)

	Débit de 1.8 ml/ mn	Débit de 5ml/min	Débit de 10 ml/min
Résolution	$R_{\text{nitrate-sulfate}} = 3.4$	$R_{\text{nitrate-nitrite}} = 1.2$	$R_{\text{nitrite-orthophosphate}} = 0.5$

Les tableaux 6 et 7 montrent les résultats d'analyse des anions par deux type de colonne (une colonne Büchi pour l'analyse d'eau synthétique et un colonne de type Metrosep A Supp 4-250/0.4 (6.100.430) pour l'analyse de l'eau de la source d'Ain El-Hadjar, daïra d'el Hennaya, au nord de **Tlemcen**).

En remarque que la colonne « BUTCHI N° 25559 » montre des résultats insatisfaisants qui ce traduits par le nombre faible des plateaux théoriques, pour le nitrite (253), le nitrate (11), ortho-phosphate (21) par contre la colonne « Metrosep A Supp 4-250/0.4 (6.100.430) » montre une efficacité de 168 fois plus que la colonne BUTCHI qui est montrée par le nombre plateaux théoriques élevée 1851 pour les nitrate.

La détermination de la résolution montre des résultats similaire que celle trouvé par le calcul du nombre des plateaux théoriques, une bonne résolution de la colonne « Metrosep » $R=3,4$ avec $HPET=0.001$ cm et la colonne « BUTCHI » montre une mauvaise résolution $R=1,2$ et $0,5$ qui se traduit par $HPET = 0.4$ cm.

Les résultats obtenus montrent que l'utilisation de la colonne « BUTCHI N° 25559 » avec la « Purolite PPA400 » phase stationnaire est HCl comme phase mobile n'est pas adapté pour la séparation des anions qui favorise l'eutrophisation des lacs.

Cette mauvaise séparation de la colonne « BUTCHI » on peut l'attribuée à deux facteurs :

- le premier facteur est la longueur ou le volume de la colonne on remarque que la colonne « Metrosep » est 2,5 plus longue que la colonne « BUTCHI » avec un volume 10 fois inférieur c'est pour cette raison que le nombre de plateaux théoriques de la colonne « Metrosep » est très élevée para-port aux nombre de plateaux théoriques obtenus par la colonne « BUTCHI ».

- le deuxième facteur est la phase mobile car la séparation par la colonne « Metrosep » ils ont employé Na_2CO_3 comme phase mobile cette dernière elle est faible par rapport à la phase mobile HCl qui est utilisée pour la séparation par la colonne « BUTCHI ».

La force de la phase mobile HCl est grande c'est pour cette raison que la résolution est mauvaise, cette phase mobile n'est pas adéquate pour la séparation avec une résine dans les groupes Ammonium quaternaires. Le Na_2CO_3 comme phase mobile est plus adapté pour la séparation des anions par la résine mais l'utilisation de cette dernière n'a pas donné des résultats concluants avec la colonne « BUTCHI » car il y a saturation de la colonne de garde avec Na^+ avant que les anions sortent de la colonne.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

Des changements majeurs sont intervenus au cours de la dernière décennie dans les contraintes qu'exerce l'activité humaine sur la qualité de l'eau. La présence excessive d'éléments nutritifs conduit à l'eutrophisation des lacs qui est la pollution des eaux la plus répandue.

L'analyse des éléments nutritifs favorisant le développement végétal est indispensable pour prévoir le développement de la pollution. La vitesse et la précision des analyses est très-importante pour déterminer la source de la pollution et de mettre en place des procédures de décontamination.

Pour suivre les indicateurs chimiques de l'eutrophisation, de nombreuses méthodes sont utilisées tel que la spectrométrie et la chromatographie ionique, cette dernière semble la plus prometteuse.

La chromatographie d'échange ionique est une technique qui est utilisée généralement pour séparer des constituants dans un but analytique sur la base de leur charge. Cette méthode est multi-éléments rapide et moins coûteuse que la méthode spectroscopique.

L'objectif de notre travail est de voir l'efficacité d'utiliser la colonne « BUTCHI N°25559 » qui est une colonne standard de « HPLC BUTCHI » pour l'analyse des éléments nutritifs tel que nitrate, nitrite et ortho-phosphate.

Pour réaliser ce travail on a comparé les résultats de la séparation par la colonne « BUTCHI » avec les résultats obtenus par une colonne « Metrosep A Supp 4-250/0.4 (6.100.430) » spécialement conçue pour la chromatographie d'échange ionique.

Les résultats obtenus montrent que la colonne « BUTCHI N° 25559 » présente un nombre faible des plateaux théoriques, pour le nitrite (253), le nitrate (11), orthophosphate (21) par contre la colonne « Metrosep A Supp 4-250/0.4 (6.100.430) » montre une efficacité plus grande par le nombre de plateaux théoriques élevée 1851 pour le nitrate. Le calcul de la résolution montre aussi une bonne résolution de la colonne « Metrosep » $R=3,4$ avec $HPET=0.001$ cm et la colonne « BUTCHI » montre une mauvaise résolution $R=1,2$ et $0,5$ qui se traduit par $HPET = 0.4$ cm.

D'après ces résultats l'utilisation de la colonne « BUTCHI N° 25559 » avec la « Purolite PPA400 » comme phase stationnaire et HCl comme phase mobile n'est pas adaptée pour la séparation des anions qui favorise l'eutrophisation des lacs.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCE

[1] Rosa Galvez-Cloutier et al, « La détérioration des plans d'eau : Manifestations et moyens de lutte contre l'eutrophisation », VECTEUR environnement ; page 18-37 ; Volume 35 ; numéro 6 ; novembre 2002.

[2] CR Colloque de restitution de l'ESCO Eutrophisation du 19 sept 2017 - G. Landrieu et Romuald Berrebi 1/4

[3] <https://planet-vie.ens.fr/thematiques/ecologie/gestion-de-l-environnement-pollution/l-eutrophisation>

[4] « L'utilisation responsable de l'eau a la grandeur du territoire permettra a préserver durablement la qualité et la quantité de l'eau, tant pour la population que pour l'environnement» sur <http://obvaj.org/les-bonnes-pratiques/eutrophisation/>

[5] «What are eutrophications», sur: <https://www.jagranjosh.com/general-knowledge/what-is-eutrophication-1516099933-1>

[6] «Répartition du phosphore dans les grands compartiments de la terre», disponible sur <https://www.encyclopedie-environnement.org/eau/phosphore-et-eutrophisation/>.

[7] « les causes et les facteurs de l'eutrophisation », le 8/03/2011, disponible sur <https://leutrophisation.blogspot.com/p/les-causes.html>.

[8] Duke university, 2019, Coastal waters are unexpected hotspots for nitrogen fixation Eureka Alert, sur: <https://parlonssciences.ca/ressources-pedagogiques/les-stim-en-contexte/comprendre-le-cycle-de-lazote>.

[9] BROUQUISSE Renaud, PUPPO Alain (2020), Des plantes qui vivent de l'air du temps, Encyclopédie de l'Environnement, en ligne ISSN 2555-0950 url : <https://www.encyclopedie-environnement.org/vivant/plantes-air-du-temps/>.

[10] Jean-Claude DUPLESSY, "cycles biogéochimiques" Encyclopaedia Universalis Url : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/cycles-biogeochimiques/4-le-phosphore/>.

[11] «cycle de phosphore», url : <https://fertilisation-edu.fr/cycles-bio-geo-chimiques/le-cycle-du-phosphore-p.html>

- [12] «définition cycle de phosphore »sur : <https://www.aquaportail.com/definition-3987-cycle-du-phosphore.html>
- [13] «cycle de phosphore », sur : <https://troupeaubio.blogspot.com/2010/05/le-cycle-du-phosphore-un-resume.html>.
- [14] «l'eutrophisation est un processus naturel d'accumulation d'éléments nutritifs dans un espace aquatique», sur : <https://hydrosphre.weebly.com/leutrophisation.html>
- [15] «Processus de l'eutrophisation aquatique» disponible sur : <https://rpn.univ-lorraine.fr/UVED/impacts-environnementaux-acv/eutrophisation-des-eaux/co/processus.html>
- [16] Christopher Mason, «Biology of freshwater pollution», Pearson Education Limited, 2002, sur: <https://www.lenntech.fr/eutrophisation/eutrophisation-effets.htm>
- [17] Jean-Marc ENGASSER – Université de Lorraine - École Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires (ENSAIA), sur : <http://rpn.univ-lorraine.fr/UVED/impacts-environnementaux-acv/eutrophisation-des-eaux/co/effet.html>.
- [18] « L'équilibre des cours d'eau et milieux marins face à une nouvelle vague d'eutrophisation d'envergure mondiale» sur Irstea, septembre 2017 (consulté le 24 juillet 2018).
- [19] G. Pinay et al. L'eutrophisation, Manifestations, causes, conséquences et prédictibilité, Paris, Editions Quae, 2018, 175 p. p. 50-53.
- [20] les élèves de première S du lycée A.Ribot de St-omer, le 3/2011, consultations du profil-477, sur : <https://leutrophisation.blogspot.com/p/les-moyens-de-lutte.html>
- [21] «lutter contre l'eutrophisation», sur : <https://planet-vie.ens.fr/thematiques/ecologie/gestion-de-l-environnement-pollution/l-eutrophisation>
- [22] Skoog, Holler, Nieman, (2003) Principes d'analyse instrumentale. Bruxelles : De Boeck, 919 p
- [23] J-J. Minet, V. Eudes, C. Costanza, X. Archer, M-B. Le Borgne, G. Baron, (2010), L'utilisation des méthodes chromatographiques en police scientifique, L'actualité chimique n° 342-343, p. 62-69
- [24] Jungbauer, Alois,, Hahn, Rainer (2009), "Chapter 22 Ion exchange chromatography" Guide to protein purification, 2nd edition. Methode in enzymology. 463. pp 349-371

RÉFÉRENCE

- [25] Susha Caheriyedath.M.Sc. «Comment la chromatographie d'échange ionique fonctionne-t-elle ?», Aug .23.2018. Sur : [https://www.news-medical.net/life-sciences/How-Does-Ion-Exchange-Chromatography-Work-\(French\).aspx](https://www.news-medical.net/life-sciences/How-Does-Ion-Exchange-Chromatography-Work-(French).aspx).
- [26] Joachim Weiss (2004) Handbook of Ion Chromatography Volume 1, Weinheim: WILEY-VCH, 547p
- [27] Electrochemistry, (potentiometry), Medisiiniline keemia/medical chemistry LOKT.00.009.2015
- [28] Maloy, J.T.J .Chem.Educ.1983, 60, p285-289.
- [29] James S. Fritz, Douglas T. Gjerde, (2000) Ion Chromatography, Weinheim : WILEY-VCH, 247p
- [30] Dr.Boucheloukh, Hadjira «cours méthodes d'analyses chromatographiques »-université de Jijel-Faculté des sciences exactes et de l'informatiques, sur : <https://studylibfr.com/doc/10040199/cours-boucheloukh>.
- [31] <https://www.lachimie.fr/analytique/chromatographie/grandeurs-retention.php>
- [32] BASSEZ Marie-Paule, notions fondamentales de chromatographie, p12
- [33] James S. Fritz, Douglas T. Gjerde. Ion Chromatography, Weinheim: WILEY-VCH, 2000, 247p
- [34]https://www.zestron.com/fileadmin/Filestorage/RESPONSIVE_Website/2Products/TIs/FR/information-chromatographie-ionique-fr.pdf
- [35] «détection spectrophotométrique des métaux par UV-visible», sur : <https://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/5848/4/chapitre-III.pdf>
- [36] F.Guendira, cours de spectroscopie
- [37] Skoog, et.al, principales of instrumental analysis ,6th Ed. Thomson brooks/Cole, 2007, p349-351
- [38] détection spectrophotometrique des matériaux par UV-visible, chapitre III, p29
- [39] PR .DENAT Franck, ICMUB UMR 5260 9, Av .Alain Savary chromatographie, p12
- [40] Frédéric Gressier. Etude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire a eau sous pression .chimie .Ecole Nationale Supérieure des Mines de paris ,2008.

RÉFÉRENCE

- [41] Robert E. Smith Ion Chromatographie Applications. 1987, CRC Press. ISBN 978-0-8493-4967-6
- [42] «Typical physical & chemical characteristics of Purolite C100H »,sur:
<https://www.purolite.com/product-pdf/C100H.PDF>
- [43] «Typical physical & chemical characteristics of purolite PPA-400 », sur:
<https://www.lenntech.com/Data-sheets/Purolite-PPA-400-L.pdf>
- [44] Amel Mahzam.2019, «les analyses des anions par chromatographie échangeuses d'ions», mémoire de master 2 : Chimie Analytique, Université Chadli Bendjedid, El Tarf ; P17-22.

Résume :

Le phosphore et l'azote sont les éléments responsables du phénomène d'eutrophisation des milieux aquatiques continentaux et marins. Ce phénomène environnemental constitue un problème d'actualité mondiale réduisant la qualité des milieux aquatiques. Pour suivre les indicateurs chimiques de l'eutrophisation, de nombreuses méthodes sont utilisées tel que la spectrométrie et la chromatographie ionique, cette dernière semble la plus prometteuse. L'utilisation de la colonne « BUTCHI N° 25559 » avec la « Purolite PPA400 » phase stationnaire est HCl comme phase mobile n'est pas adaptée pour la séparation des anions qui favorise l'eutrophisation des lacs.

Mots clé : Azote, Phosphore, Nitrate, Eutrophisation, Colonne ionique, Efficacités

Abstract:

Phosphorus and nitrogen are the elements responsible for the phenomenon of eutrophication of continental and marine aquatic environments. This environmental phenomenon is a current global problem reducing the quality of aquatic environments. To monitor the chemical indicators of eutrophication, many methods are used such as spectrometry and ion chromatography, the latter seems the most promising. The use of the column "BUTCHI No. 25559" with the "Purolite PPA400" stationary phase is HCl as mobile phase is not suitable for the separation of anions which promotes eutrophication of lakes.

Keywords: Nitrogen, Phosphorus, Nitrate, Eutrophication, Ionic column, Efficiencies

تلخيص:

الفسفور والنيتروجين هما العنصران المسؤولان عن ظاهرة التخثث في البيئات المائية والبحرية والقارية. هذه الظاهرة البيئية هي مشكلة عالمية حالية تقلل من جودة البيئات المائية. لرصد المؤشرات الكيميائية للتخثث، يتم استخدام العديد من الطرق مثل القياس الطيفي و الكروماتوغرافيا الأيونية و هذه الأخيرة تبدو أكثر فاعلية. استخدام العمود BUTCHI NO 25559 " مع الطور الثابت "purolite PPA400" و HCL كطور متحرك غير مناسب لفصل الأيونات التي تعزز التخثث في البحيرات.

الكلمات المفتاحية : النيتروجين ، الفسفور ، النترات ، التخثث ، العمود الأيوني ، الكفاءة.