

UNIVERSITE MOHAMED KHIDER – BISKRA-

Faculté des Sciences et de Technologie

N° d'ordre :

Série :



Département de Génie civil

Laboratoire LARHYSS

et d'Hydraulique

MEMOIRE DE MAGISTER EN HYDRAULIQUE

Option : Hydraulique Urbaine et Aménagement

Présenté par :

Khelili hinda

Ingénieur d'Etat en Hydraulique

THEME

Effets synergiques du sulfate d'aluminium et du charbon actif pour l'élimination de substances acides aromatiques dans des milieux aqueux.

Soutenu le :/...../.....

Devant le jury :

Président	Barkat Djamel	Professeur	Univ de Biskra
Examineurs	Guergazi Saâdia	Maître de conférences	Univ de Biskra
	Youcef Leila	Maître de conférences	Univ de Biskra
Rapporteur	Achour Samia	Professeur	Univ de Biskra

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	01
----------------------------	----

Première partie : Etude bibliographique

Chapitre I : Classification de la matière organique des eaux naturelles

I.1 Introduction.....	04
I.2 Paramètres globaux de mesure de la charge organique totale des eaux de Surface.....	04
I.2.1 Définition des principaux paramètres organiques globaux.....	04
I.2.1.1 Le carbone organique total (COT).....	05
I.2.1.2 La demande biochimique en oxygène (DBO ₅)	05
I.2.1.3 La demande chimique en oxygène (DCO)	07
I.2.1.4 L'oxydabilité au permanganate de potassium (KMnO ₄)	07
I.2.1.5 Absorbance UV 254 nm	07
I.2.2 Présence de la matière organique dans les eaux de surface	07
I.3. Les grandes classes de composés organiques	09
I.3.1. Répartition globale des concentrations de matières organiques dans les eaux de surface...	09
I.3.2 Les Substances humiques.....	10
I.3.2.1 Classification des substances humiques	11
I.3.2.2 Structure des substances humiques	12
I.3.2.3 Incidence des substances humiques sur la qualité des eaux	15
I.3.3 Les composés simples non humiques	15
I.3.3.1 Les pesticides	15
I.3.3.2 Les hydrocarbures	15
I.3.3.3 Les phénols	16
I.4 Effets de traitements physico-chimiques sur l'évolution des composés organiques.....	17
I.4.1 L'oxydation	17
I.4.2 Procédés de clarification	18
I.4.2.1 Coagulation –floculation	18
I.4.2.2 Décantation.....	18
I.4.2.3 Filtration	18

I.4.2.4 Adsorption.....	19
I.4.3 Procédés membranaires	19
I.5 Conclusion.....	19

Chapitre II : Effet des procédés de coagulation –floculation et d’adsorption sur l’élimination de la matière organique

II.1.Introduction.....	21
II-2 Effet de la coagulation – floculation sur la matière organique aquatique	21
II.2.1 Généralités sur la coagulation floculation	21
II.2.2 Principaux coagulants.....	22
II.2.3 Réactions d’hydrolyse du coagulant.....	24
II.2.4 Travaux sur la coagulation –floculation de la matière organique	26
II.2.4.1 Effet sur les eaux naturelles	26
II.2.4.2 Etudes sur les solutions synthétiques de substances humiques	29
II.2.4.3 Etudes sur des substances non humiques	30
II.2.4.4 Hypothèses sur les mécanismes d’élimination des matières organiques.....	30
II.2.4.5 Effet de sels minéraux sur la coagulation- floculation de composés organiques des eaux.	33
II.3 Utilisation du charbon actif au cours du traitement d’une eau naturelle.....	34
II.3.1 Adsorption et adsorbants.....	34
II.3.2 Généralités sur le charbon actif	35
II.3.2.1 Fabrication du charbon actif	35
II.3.2.2 Structure et propriétés du charbon actif	35
II.3.2.3 Mise en œuvre en station	36
II.3.3 Elimination des polluants organiques par le charbon actif	36
II.4 Travaux sur la combinaison coagulation – floculation /adsorption sur le charbon actif	38
II.5 Conclusion.....	39

Deuxième partie : Etude expérimentale

Chapitre I : Matériel et méthodes

I.1 Introduction	40
I.2 Solutions et réactifs utilisés	40
I.2.1 Solutions des composés organiques	40
I.2.1.1 Caractéristiques des composés organiques	40
I.2.1.2 Milieux de dilution.....	41
I.2.2 Charbon actif.....	42
I. 2.2.1 Caractéristiques du charbon actif en poudre (CAP).....	42
I.2.2.2 Caractéristiques du charbon actif en grains (CAG)	42
I.2.3 Sulfate d'aluminium (SA).....	42
I.3 Méthodes de dosage	42
I.3.1 Dosage des composés organiques.....	42
I.3.1.1 Spectrophotométrie	42
I.3.1.2 Etalonnage	43
I.3.2 Paramètres de qualité de l'eau	45
I.4 Description des essais de floculation	45
I.4.1 Essais de coagulation- floculation	45
I.4.1.1. Conditions d'agitation.....	45
I.4.1.2 Description des essais réalisés	47
I.4.2 Essais de combinaison sulfate d'aluminium / charbon actif	48
1.5 Conclusion	49

Chapitre II : Élimination du phloroglucinol et de l'Acide pyroméllitique par combinaison Sulfate d'aluminium /Charbon actif

II.1 Introduction	50
II.2. Elimination par le sulfate d'aluminium seul en eau distillée	50
II.2.1 Effet de la dose de coagulant- Résultats.....	50
II.2.1.1 Phloroglucinol.....	50
II.2.1.2 Acide pyromellitique	51
II.2.2 Discussion des résultats	52
II.3 Combinaison sulfate d'aluminium / charbon actif en eau distillée	54

II.3.1 Effet de la dose de charbon actif	54
II.3.1.1 Phloroglucinol.....	54
II.3.1.2 Acide pyromellitique.....	56
II.3.2 Effet du pH sur la combinaison sulfate d'aluminium / charbon actif	59
II.3.2.1 Phloroglucinol.....	60
II.3.2.2 Acide pyroméllitique	61
II.3.3 Récapitulatif des résultats de la combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif.....	62
II.4 Conclusion	64

*Chapitre III : Élimination de la matière organique naturelle des eaux par
combinaison Sulfate d'aluminium /charbon actif*

III.1 Introduction.....	65
III.2 Élimination de SH en solution synthétique d'eau distillée.....	65
III.2.1.Essais de coagulation –floculation avec sulfate d'aluminium seul.....	65
III.2.1.1 Variation de la dose de coagulant.....	65
III.2.1.2 Variation du pH.....	67
III.2.2 Combinaison sulfate d'aluminium / charbon actif	68
III.2.2.1 Effet de la dose de charbon actif en poudre et en grains.....	68
III.2.2.2 Effet du pH.....	71
III.3 Élimination de la matière organique aromatique d'une eau de surface.....	73
III.3.1 Essais de coagulation - floculation sur eau de surface.....	73
III.3.1.1. Eau brute (barrage Foum- El-gherza).....	73
III.3.1.2 Eau de barrage dopée par 5mg/l de SH.....	74
III.3.2 Essais de combinaison sulfate d'aluminium + charbon actif en poudre.....	75
III.3.2.1 Eau brute non dopée	75
III. 3.2.2 Eau de barrage dopée par 5mg/l SH.....	76
II.4 Conclusion.....	78
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	80

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	84
---	-----------

INTRODUCTION GENERALE

L'eau constitue un élément essentiel dans la vie et l'activité humaine. C'est une composante majeure des mondes minéral et organique. Dans le monde présent, l'eau participe à toutes les activités quotidiennes notamment, domestiques, industrielles et agricoles ce qui la rend un élément récepteur exposé à tous les genres de pollution. Le phénomène de la pollution contribue de façon considérable à la limitation des ressources en eau potable.

La dégradation de l'état de l'eau de consommation a différents impacts directs ou indirects sur la santé des populations humaines en contact avec cette eau.

Tout ceci oblige à faire de plus en plus appel à des eaux d'origines diverses et notamment les eaux de surface. Les insuffisances existantes dans la protection de ces eaux face aux nombreuses pollutions peuvent contribuer à la dégradation de la qualité de ces eaux et à l'augmentation de certains micropolluants minéraux et surtout organiques indésirables dans les eaux destinées à la consommation (*Achour, 2001*).

La matière organique (MO) est une composante ubiquiste des milieux terrestres (sols, sédiments, aquatiques (eaux de surface et eaux souterraines) et anthropiques (stations d'épuration, décharges) mais dont l'origine et la composition restent propres à chaque environnement. La matière organique des eaux naturelles constitue un milieu très hétérogène comprenant des molécules à structures très complexes, de masses moléculaires élevées mais aussi des composés organiques simples généralement présents à l'état de traces (*Lefebvre et Croué, 1995*).

Du fait de leur incidence directe sur la santé du consommateur, il paraît donc essentiel d'éliminer au mieux ces composés organiques responsables de l'instabilité de la qualité de l'eau dans le temps. Le traiteur d'eau dispose à l'heure actuelle d'un arsenal relativement complet pour lutter contre la pollution organique. Le coût du pourcentage éliminé peut toutefois être bien moins élevé si cette élimination se fait à l'occasion des traitements de clarification (*Achour et Guesbaya, 2005*).

La coagulation-floculation, traditionnellement considérée comme un procédé lié à l'élimination des états dispersés (matières en suspension ou colloïdes), peut devenir efficace vis-à-vis de l'abattement de la charge organique dissoute à condition de se placer dans des conditions optimales souvent différentes de celles exigées pour l'élimination de la turbidité (*Degrémont, 2005*)

A l'heure actuelle, la coagulation –floculation peut être considérée comme un procédé efficace pour l'élimination de divers polluants minéraux et organiques des eaux naturelles. Lorsqu'il s'agit de la matière organique, son élimination s'avère souvent complexe du fait de la variabilité des structures chimiques et des dimensions des composés. Ainsi, les macromolécules du type humique peuvent être éliminées des eaux avec de bons rendements (*Achour et Guesbaya, 2006*). Cependant, cela nécessite d'adopter des conditions opératoires qui ne sont pas toujours compatibles avec les exigences relatives à la qualité des eaux à distribuer. Les conditions optimales de coagulation- floculation des substances humiques correspondent en effet à des pH acides et des dosages importants en coagulant (*Legube et al, 1990*). Par ailleurs, ce procédé génère des résultats limités pour les composés organiques de faibles dimensions, à l'état dissous dans l'eau (*Rezeg et Achour, 2005 ; Hecini et Achour, 2008*). Après traitement au sulfate d'aluminium seul, il subsiste alors une fraction importante de composée organiques dissous. L'optimisation de la coagulation- floculation peut réduire d'une façon notable ces substances organiques (*Christian et al, 2000*). Différentes techniques de traitement peuvent être envisagées pour améliorer l'élimination de ce type substances. Parmi elles, l'absorption sur divers matériaux apparaît comme un procédé de choix pour la rétention de la fraction du carbone organique des eaux qui n'a pas pu être éliminée par le traitement de coagulation –floculation. Le charbon actif en poudre ou en grains est ainsi universellement connu pour son aptitude à adsorber un grand nombre de polluants minéraux ou organiques. Divers travaux ont par ailleurs mis en exergue sa capacité à fixer les composés organiques aussi bien à faible qu'à fort poids moléculaire selon la structure du charbon actif utilisé (*Le Cloirec, 1985*).

L'objectif de l'étude est d'améliorer l'élimination de composés organiques dissous et aussi bien à faibles qu'à forts poids moléculaires au cours de l'étape de coagulation- floculation. Les essais porteront plus particulièrement sur des substances aromatiques à fonctions acides et présentes dans les structures de macromolécules organiques de l'eau .Il s'agit alors d'optimiser l'utilisation du réactif coagulant (sulfate d'aluminium) puis de tester l'effet de l'ajout d'un matériau adsorbant (charbon actif) en vue d'une élimination maximale des composés organiques précités.

Le choix des composés organiques s'est orienté vers des substances humiques ainsi que des composés aromatiques susceptibles d'être des monomères des structures de ces substances humiques (acide pyroméllitique et phloroglucinol).

Notre étude se présente en deux grandes parties :

- La première partie de ce travail est relative à l'étude bibliographique qui comportera deux chapitres. Le premier chapitre est consacré à la classification de la matière organique des eaux

naturelles, et sur la description des principaux paramètres globaux de mesure de la charge organique totale des eaux de surface. L'effet de traitements physico-chimiques sur l'évolution des composés organiques dans les eaux naturelles sera également exposé. Ce chapitre permet ainsi d'effectuer un état des connaissances sur les principales catégories de la matière organique existante dans les eaux de surface, les substances humiques mais aussi les substances non humiques. Au cours du second chapitre, nous présenterons les différents aspects théoriques et pratiques du procédé de coagulation-floculation et d'adsorption ainsi que leur combinaison et leur impact sur l'élimination de la matière organique.

- La seconde partie de l'étude est axée sur l'expérimentation et elle sera présentée en trois chapitres. Nous exposons dans le premier chapitre les différents protocoles expérimentaux mis en œuvre au cours de cette étude. Dans le chapitre suivant, nous montrons l'effet du sulfate d'aluminium seul sur l'élimination des composés organiques simples testés (acide pyroméllitique et phloroglucinol) et l'effet de la combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif. Nous présentons les résultats obtenus ainsi que la discussion des essais de Jar Test ayant porté sur l'optimisation de la dose de coagulant et de charbon actif, la concentration initiale du composé organique et le pH des solutions en eau distillée. Le dernier chapitre examine des différents paramètres qui peuvent intervenir lors de la coagulation –floculation des substances humiques en solutions synthétiques d'eau distillée, puis dissoutes dans une eau de surface, celle du barrage Fom-El-Gherza. Il s'agit surtout de mettre en évidence les effets combinés du sulfate d'aluminium et du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination des substances humiques en présence de matrices organiques et minérales plus complexes.

Classification de la matière organique des eaux naturelles

I.1 Introduction

Les substances organiques présentes dans les eaux de surface engendrent des problèmes qui sont globalement représentés par une détérioration de la qualité organoleptique, un développement bactérien dans les conduites du réseau de distribution et la formation de sous-produits toxiques au cours de la chloration (Doré, 1989).

Dans la nature, les surfaces des particules minérales sont souvent recouvertes de matière organique et notamment de substances humiques (Ait Akfhour et al., 2002).

La matière organique des eaux naturelles constitue un milieu très hétérogène comprenant des molécules à structures très complexes, de masses moléculaires élevées mais aussi des composés organiques simples généralement présents à l'état de traces (Lefebvre et Croue, 1995).

L'une des possibilités d'inventaire de la matière organique est de classer ces composés en fonction de leur origine. Sur ce principe, la charge organique peut être fractionnée en deux grandes catégories : la matière organique d'origine naturelle qui constitue la majeure partie de la charge et celle issue de l'activité humaine (Rezég, 2004).

Au cours de ce chapitre, nous nous proposons d'effectuer un tour d'horizon sur la classification de la matière organique des eaux naturelles, et de définir les principaux paramètres globaux de mesure de la charge organique totale des eaux de surface. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux grandes classes de composés organiques notamment celle des substances humiques ainsi que celle des substances simples aromatiques. L'effet de traitements physico-chimiques sur l'évolution des composés organiques dans les eaux naturelles sera également brièvement exposé.

I.2. Paramètres globaux de mesure de la charge organique totale des eaux de Surface

I.2.1. Définition des principaux paramètres organiques globaux

Ce sont des mesures dont le résultat n'exprime pas une concentration en une substance chimique organique bien définie, mais concernent une caractéristique commune à un grand nombre de substances. Même s'il est impossible de relier un paramètre global à une mesure de toxicité et/ou de cytotoxicité ou d'effet cancérigène et/ou mutagène et donc de définir des concentrations limites, leur suivi tout au long d'une filière de traitement permet d'optimiser la conduite d'une installation et de comparer entre elles plusieurs filières. A titre d'exemple aux

Etats –Unis, on recommande de renforcer le traitement de clarification lorsque le carbone organique dissous excède 4 mg.l^{-1} (Degrémont, 2005).

1.2.1.1 Le carbone organique total (COT)

Le carbone organique total (COT) rend compte de la concentration globale en matières organiques. Il est exprimé en mg de carbone par litre d'échantillon d'eau. Pour une eau de surface, le COT est en général composé de 90% de carbone organique dissous (COD) et de 10% de CO particulaire. Le COD représente la matière organique restante après filtration sur des membranes de $0,45 \mu\text{m}$. Il existe une corrélation entre le COD et l'absorbance UV pour certaines eaux de surface. Le principe de la mesure du carbone organique dans les eaux consiste en une minéralisation par oxydation des matières organiques (M.O), suivi de la mesure de CO_2 libéré. On peut analyser l'eau quelle que soit sa qualité (de forte salinité, acide, basique, ou contenant des composés toxiques) et déterminer ainsi son COT. Mais malgré ses avantages, la mesure du COT exige un appareillage coûteux (Degrémont, 2005).

Aussi, il est souvent nécessaire de distinguer les fractions dissoutes du COT : biodégradable (CODB), assimilable (COA) ou réfractaire (CODR). Le carbone organique dissous biodégradable (CODB) est estimé à partir de la décroissance du COD après une longue période d'incubation (28 jours) en présence d'une suspension de bactéries (AFNOR T 90-318) ou d'une biomasse fixée (AFNOR T 90-319). Pour les eaux de surface, la valeur du CODB est en général au maximum de 30% du COD. Le tableau 1 présente les différentes formes du carbone organique (méthode française) (Degrémont, 2005).

1.2.1.2. La demande biochimique en oxygène (DBO₅)

La DBO exprime la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation de la matière organique biodégradable d'une eau par le développement de micro-organismes, dans des conditions données. Les conditions communément utilisées sont 5 jours, on ne peut donc avoir qu'une dégradation partielle à 20 C° , à l'abri de la lumière et de l'air. Cette mesure est le plus souvent utilisée pour le suivi des rejets des stations d'épuration. Elle est exprimée en mg d'oxygène consommé (Petitjean et Gruau, 2005).

Tableau 1 : Les différentes formes du carbone organique (méthode française)
(Degrémont, 2005).

COT = Carbone organique total	
└─	COP = Carbone organique non dissous = particulaire (en suspension : bactéries, micro algues, protozoaires, débris organiques).
└─	COD = Carbone organique dissous (mesuré comme le COT, mais après filtration sur membrane 0,45 μ ou 0,22 μ).
└─	CODB = Carbone organique dissous biodégradable (ou bioéliminable), représentant 10 à 30% du COD. On le détermine en inoculant un échantillon d'eau avec des bactéries autochtones ou des bactéries recueillies sur un filtre fonctionnant par voie biologique, et en mesurant la décroissance du COD après 3 à 30 jours, suivant le cas, d'incubation à 20 °C. Les résultats sont exprimés en mg C.l ⁻¹ ; on estime que le seuil de reviviscence bactérienne dans un réseau se situe vers 0,1-0,2 mg C.l ⁻¹ .
└─	COA = Carbone organique assimilable : c'est la fraction du CODB susceptible d'être convertie en biomasse bactérienne (anabolisme). La méthode consiste à suivre l'évolution, pendant plusieurs jours, de la croissance d'une souche pure de bactéries dans un échantillon d'eau pasteurisé, et à comparer le maximum de croissance obtenu à celui enregistré sur les mêmes bactéries avec un substrat facilement biodégradable, l'acétate de sodium. Les résultats sont exprimés en μ g de carbone équivalent acétate par litre.
└─	Fraction non assimilée, minéralisée en CO ₂ (catabolisme).
└─	CODR = Carbone organique dissous réfractaire : c'est la fraction non biodégradable du COD. On ne le mesure pas directement, mais par la différence : CODR = COD - CODB

1.2.1.3. La demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique, qu'elle soit biodégradable ou non biodégradable, d'une eau à l'aide d'un oxydant, le bichromate de potassium, en milieu acide fort (H_2SO_4) et au reflux pendant deux heures. La DCO peut être réalisée plus rapidement que la DBO (oxydation forcée) et donne une image de la matière organique présente, le résultat s'exprime en mg/l d' O_2 (*Petitjean et Gruau, 2005*).

La demande chimique en oxygène est très utile pour la surveillance des eaux usées et des rejets industriels. Il y'a souvent un rapport à peu près constant entre la DCO et la DBO_5 et qui est généralement inférieur à 3 pour les eaux usées domestiques.

1.2.1.4. L'oxydabilité au permanganate de potassium ($KMnO_4$)

L'oxydabilité est une mesure similaire à la DCO, utilisée dans le cas de faibles concentrations en matières organiques ($DCO < 40$ mg/l d' O_2). L'oxydant requis est le permanganate de potassium. Elle dose la matière organique totale en 10 minutes en plus de sa simplicité, mais l'inconvénient est que le $KMnO_4$ est moins puissant que $K_2Cr_2O_7$. Le $KMnO_4$ n'attaque pas toutes les molécules organiques mais il très utilisé pour suivre l'évolution de la matière organique dans une station de traitement (*Rodier, 1996*). L'oxydation des matières organiques et des substances oxydables est effectuée par le permanganate de potassium à chaud ou à froid, la méthode à chaud est la plus utilisée à cause de sa rapidité (*Petitjean et Gruau, 2005*).

1.2.1.5. Absorbance UV 254 nm :

La mesure de l'absorbance à 254 nm est un indice caractéristique des substances possédant une ou plusieurs doubles liaisons (carboxyliques, benzéniques...). Cette mesure de l'absorbance peut nous renseigner sur le contenu organique d'une eau, notamment la fraction aromatique. L'absorbance (densité optique) lue sur un spectrophotomètre peut permettre une estimation de la teneur en substances humiques d'une eau naturelle (eau de surface) (*Tardat-Henry et Beaudry, 1984 ; Petitjean et Gruau, 2005*).

I.2.2. Présence de la matière organique dans les eaux de surface

Les tableaux 2 et 3 présentent quelques exemples de charges organiques à travers le monde et en Algérie. La matière organique dans les différentes eaux de surface est exprimée par les paramètres globaux les utilisés, à savoir le COT, l'oxydabilité au permanganate, l'absorbance en UV à 254 nm et parfois les teneurs en substances humiques.

Tableau 2 : Charges organiques de quelques eaux de surface à travers le monde

Eaux de surface	COT (mgC/l)	Ox.KMnO ₄ (mgO ₂ /l)	UV ₂₅₄ (nm)	COD (mgC/l)	Références
Appomattox river (USA)	7.91	-	0.210	5.59	Christian et al ,2000
Hillsbororough river (USA)	16.27	-	0.788	15.09	Christian et al ,2000
Fleuve Mississipi (USA)	5 à 10	-	-	-	Semmens, 1986
Rivière Vistula (Pologne)	2.2 à 7.8	-	-	-	Kostyal et al., 1994
Rivière Yar (Bretagne)	-	14.0	-	-	Gruau et al, 2004
Rivière Léguer) (Bretagne)	-	9.7	-	-	Gruau et al, 2004
Rivière Elorn (Bretagne)	-	4.9	-	-	Gruau et al, 2004
Great batorow peatbag (Poland)	9.43	-	0.425	-	Malgorzata kabsch – korbutowicz, 2005
Lake paijanne (espoo,Finlande)	5.7	5.1	15.2	-	Vahala ,2002

Tableau 3 : Charges organiques de quelques eaux de surface algériennes

Eaux de surface	COT (mgC/l)	Ox.KMnO ₄ (mgO ₂ /l)	UV ₂₅₄	SH (mgSH/l)	Références
Oued Sebaou (Algérie)	18.2	8.40	0.432	11.60	Achour et Moussaoui, 1993
Barrage de Keddara (Algérie)	5.10	5.3	0.190	6.30	Achour et Moussaoui, 1993
Barrage de Zardezas (Algérie)	5.27	7.53	0.283	7.32	Achour, 2005
Barrage Ain-Zada (Algérie)	6.42	9.10	0.255	7.88	Achour, 2005
Barrage Hammam Ghrouz (Algérie)	8.92	12.60	0.308	9.85	Achour, 2005
Barrage Foum el Gherza (Algérie)	3.01	4.25	0.149	4.05	Achour, 2005
Barrage Fontaine des gazelles (Algérie)	2.65	3.79	0.127	3.33	Achour, 2005
Barrage Cheffia (Algérie)	-	9.4	0.208	11.25	Harrat, 2007
Barrage Mexa (Algérie)	-	15.88	0.410	27.41	Harrat, 2007
Barrage Béni Zid (Algérie)	-	4.95	0.082	3.94	Harrat,2007

I.3. Les grandes classes de composés organiques

I.3.1. Répartition globale des concentrations de matières organiques dans les eaux de surface.

Les matières organiques peuvent être présentes sous forme dissoute (carbohydrates ,acides humiques,pigments et composés d'origine artificielle comme les hydrocarbures ,les solvants chlorés, ou les pesticides), ou en suspension (déchets végétaux, plancton ...).Elles proviennent pour l'essentiel de la dégradation de la matière organique présente dans le milieu ou dans les sols lessivés par les pluies (décomposition des plantes et des animaux),mais aussi de composés issus de l'activité humaine. Leur concentration peut atteindre quelques dizaines de milligrammes par litre dans les eaux de surface.

Certains auteurs ont fractionné cette matière organique en grandes classes. Le tableau 4 donne les concentrations et les pourcentages relatifs en COD des grandes classes de composés rencontrés dans les eaux naturelles. Il est intéressant de constater que les substances humiques constituent la fraction la plus importante.

Parmi les matières organiques naturellement présentes dans les cours d'eau, nous développerons les caractéristiques des substances humiques qui, comme nous l'avons déjà signalé, représentent la majeure partie du COD des eaux naturelles, en moyenne 40 à 60% (*Thurman, 1985; Legube et al., 1990*). Elles sont considérées comme réfractaires à la biodégradation mais responsables d'une part notable de la demande en chlore à court et à long terme.

Enfin, nous présenterons quelques données concernant les micropolluants dont l'origine est due à l'activité humaine (activité agricole, rejets industriels et urbains). Leurs concentrations dans les eaux naturelles sont généralement faibles, de l'ordre du $\mu\text{g/l}$, voire du ng/l (pesticides, phénols, solvants,...) (*Kostyal et al., 1994; Malleval et al., 1982*).

Tableau 4 : Grandes classes de composées organiques rencontrés dans les eaux de surface
(*Thurman, 1985*)

Composés organiques	Concentration	%COD
➤ Substances humiques	(2-10) mg/l	40 à 60
➤ Acides carboxyliques	(100-600) µg/l	5 à 8
-acides gras volatils	(10-600) µg/l	2
-acides gras non volatils	100 µg/l	4
➤ Acides aminés	300 µg/l	2 à 3
-acides aminés libres	(50-200) µg/l	0,5
-acides aminés combinés	(10-300) µg/l	2 à 3
➤ Hydrates de carbone	500 µg/l	5 à 10
-monosaccharides		1
-oligosaccharides		1
-polysaccharides		5
-saccharides combinés		7
➤ Hydrocarbures	(1-10) µg/l	< 1
➤ Composés à l'état de traces		< 1
-Aldéhydes	ng/l - µg/l	
-Stérols	(0,1-10) µg/l	
-Bases organiques	ng/l	
-Composés organiques soufrés	ng/l	
-Alcools, cétones, éthers	ng/l	
-Chlorophylles et autres pigments	< ng/l	

I.3.2 Les Substances humiques :

Les substances humiques sont des composés macromoléculaires naturels, complexes, résultant essentiellement de la polymérisation des composés organiques, lors des processus de dégradation biologique et d'oxydation chimique de la matière végétale et des détritux animaux qui se déroulent dans les milieux terrestres et aquatiques, suivant des mécanismes lents et complexes. Ce sont des colorants naturels de l'eau qui tiennent un part non négligeable des matières organique dissoutes dans les eaux de barrage en Algérie, soit 60 à 90% du (COT) de ces eaux (*Achour et Moussaoui, 1993 ; Achour et Guergazi, 2002*).

Elles résistent bien à la décomposition bactérienne et demeurent stables pendant de longues périodes dans les systèmes aquatiques. Les substances humiques sont **caractérisées** par la présence de multiples groupements fonctionnels (**grand** nombre de noyaux phénoliques, alcool, des acides aminés,...). Les substances humiques ne peuvent pas être définies en tant que composés chimiques uniques. Il est difficile de les décrire avec des termes chimiques et structurels **exacts**. Aiken et al. (1985) donnent la définition suivante de ces substances : les substances humiques appartiennent à la catégorie des substances organiques naturelles, hétérogènes, à haute densité moléculaire, qui sont isolées de l'environnement et qui se définissent par leur solubilité.

Les substances humiques des eaux naturelles ont la particularité d'absorber à la fois dans le visible (**350 nm**) et l'ultraviolet (**254 nm**).

I.3.2.1. Classification des substances humiques

La classification des substances humiques repose sur la différence de la solubilité des composés constituant la matière organique par rapport à certains solvants. Les différentes substances humiques identifiées sont les suivantes :

- **Humus :**

C'est une fraction des substances humiques qui reste insoluble dans l'eau à toutes les valeurs de pH. Ces substances disposent de la taille moléculaire la plus grande, leur poids moléculaire étant d'environ 300 000 daltons (*Thurman, 1985*).

- **Acide humique :**

C'est la fraction des substances humiques qui est insoluble dans l'eau dans des conditions acides ($\text{pH} < 2$) et qui précipite à $\text{pH} = 1$ mais qui se dissout à des valeurs de pH plus élevées. Les acides humiques se dissolvent dans des solutions alcalines diluées, et précipitent dès que la solution est légèrement acidifiée. La taille moléculaire de ces substances est moyenne, leur poids moléculaire oscille entre 5000 et 100 000 daltons (*Thurman, 1985*).

- **Acide fulvique :**

Cette fraction des substances humiques est soluble à toutes les valeurs de pH, soit 80% à 85% des substances humiques (*Legube et al., 1990*). Les acides fulviques sont solubles dans des solutions alcalines diluées, et ne précipitent pas même si la solution est légèrement acidifiée. La taille moléculaire de ces substances est la plus petite, leur poids moléculaire est d'environ 2000 daltons (*Thurman, 1985*).

I.3.2.2. Structure des substances humiques

▪ **Structure élémentaire :**

La composition élémentaire des matières organiques fait l'objet de fluctuations difficilement reliées au mode d'humification. Elle est dépendante du milieu aquatique (*Christman et Ghassimi, 1966 ; Thurman, 1985*), mais aussi des saisons (*Visser, 1983*) et de la méthode d'isolation (*Thurman et Malcolm, 1981*). Quelques valeurs sont données dans le tableau 5.

Tableau 5: Composition élémentaire moyenne de substances humiques.

	C%	H%	O%	N%	S%	P%	Total%	Résidu %	Référence
Composition moyenne des substances humiques	40 à 60	4 à 6	30 à 50	0.5 à 2	<1	<1	90 à 100	0 à 10	Croué ,1987
Acide fulvique Suwannee river	53.55	4.29	40.48	0.68	0.50	0.01	99.71	0.82	Mac Carthy, 2001
Acide humique Suwannee river	54.22	4.14	39.00	1.21	0.82	0.01	99.40	3.19	

▪ **Analyse fonctionnelle des substances humiques :**

Les acides fulviques contiennent plus d'oxygène mais moins de carbone et d'azote et sont caractérisés par une teneur plus élevée en groupements fonctionnels oxygénés (COOH, OH, C=O) (*Lemarchand, 1981*).

Les spectroscopies de RMN-C¹³, RMN Infrarouge et les méthodes titrimétriques ont été appliquées aux fractions organiques et ont permis de mettre en évidence la présence de groupements fonctionnels oxygénés du type hydroxyle et carboxyle. Le tableau 6 présente quelques données issues de la bibliographie.

Tableau 6 : Données bibliographiques sur les fonctions carboxyles et hydroxyles.

Fonctions	Références	Méthodes de dosage	Composition en méq /g SH	
			Acide fulvique	Acide humique
Carboxyles	Malcolm, 1985.	RMN-C ¹³ Sol.	6.8	6.8
		Titration	6.4	4.7
	Thurman, 1985	Titration	5.0 à 6.2	4.0 à 4.5
	Oliver et Thurman, 1983.	Titration	3.8 à 6.3	4.7 à 5
	Thurman et Malcolm, 1981.	Titration.	6.0	
	Thurman et Malcolm, 1981.	RMN-C ¹³ Sol	6.2	
	Legube et al, 1990.	Titration.	5.2 à 6.9	
	Achour, 2001	Titration.	6.5	3.4
Hydroxyles	Thurman, 1985	Titration.	0.8 à 2.1	2 et 2.5
	Thurman, 1985	RMN-C ¹³ Sol	1 à 1.8	2 et 2.2
	Oliver et Thurman, 1983.	Titration.	0.7 à 3.8	1.1 et 1.8
	Malcolm, 1985.	Titration.	1.6	1.9
	Malcolm, 1985.	RMN-C ¹³ Sol	2.1	3.9
	Croué, 1987	Titration.	1.2 à 1.8	
	Achour, 2001	Titration.	1.9	0.8

D'autres travaux obtenus par pyrolyse montrent que les substances humiques présentent dans leur structure des composants de type furanne, méthoxyphénols et des chaînes alkyles.

De nombreux modèles structuraux des substances humiques sont proposés. Sur les figures 1 et 2, les modèles de Christman et Ghassemi (1966) et Schnitzer et Khan(1972) sont proposés.

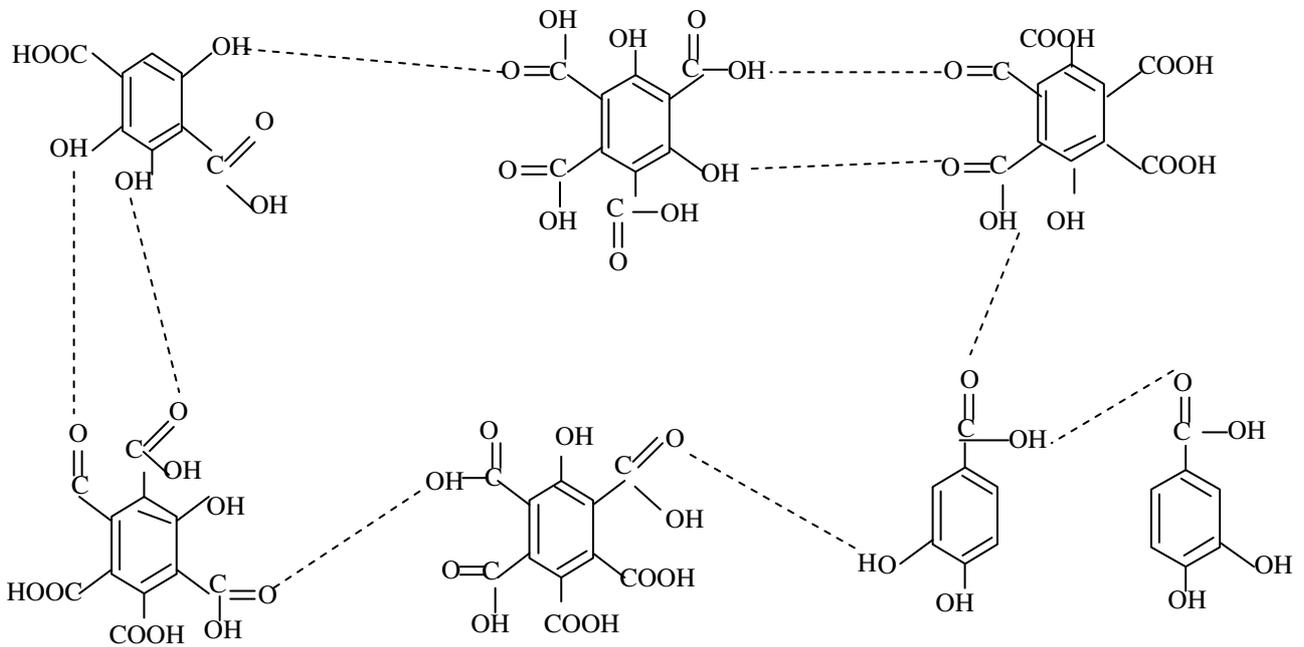


Figure 1 : Modèle de structure d'acides fulviques d'après Schnitzer et Khan (1972).

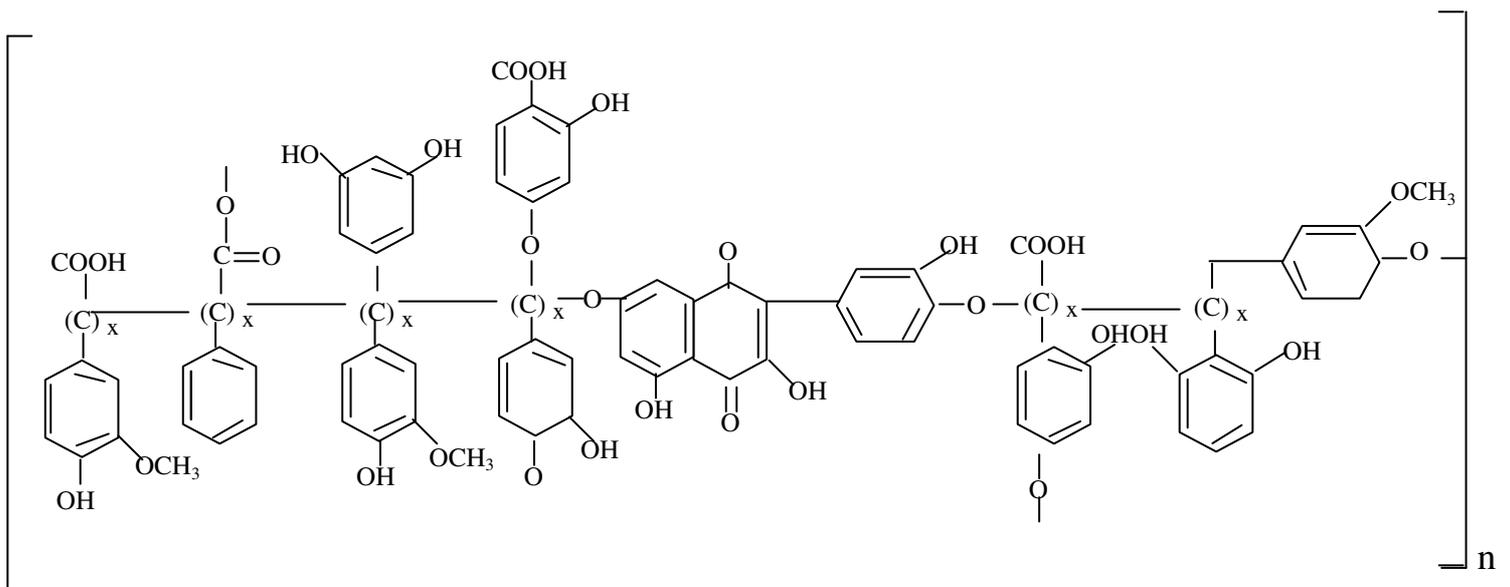


Figure 2 : Modèle de structure d'acides humiques d'après Christman et Ghassemi (1966).

I.3.2.3. Incidence des substances humiques sur la qualité des eaux

Les substances humiques ne sont pas toxiques en elles mêmes (*Plankey et Patterson, 1987*) mais leur présence dans les eaux suscitent différents problèmes à cause de la coloration jaune-brun, du goût et d'odeur qui sont conférés à l'eau par leur existence (*Tardat-Henry et Beaudry, 1984*). De plus, ces composés sont capables d'adsorber ou de complexer des micro-polluants comme les pesticides ou les métaux lourds (*L'Hopitault et Pommery, 1982*) et d'en assurer ainsi leur transport. Les SH sont aussi fortement réactives vis-à-vis du chlore et peuvent générer des sous produits potentiellement toxiques (*Meier, 1988 ; Doré, 1989*).

I.3.3. Les composés simples non humiques

Ces substances sont des composés de nature et d'origines très diverses et à des concentrations souvent réduites de l'ordre du $\mu\text{g/l}$, voire du ng/l . Elles représentent une classe de composés qui inclut les carbohydrates, protéines, peptides, acides aminés, graisses et autres substances organiques de faibles poids moléculaires (*Legube, 1996*). Ces substances sont généralement labiles et relativement faciles à métaboliser et / ou dégrader par les enzymes hydrolytiques produites par les microorganismes (*Thurman, 1985*). Nous considérons également le cas des composés organiques introduits dans les eaux naturelles directement ou indirectement par l'activité humaine. Ces composés appartiennent à des familles chimiques très variées et les premières substances recherchées et détectées ont été les pesticides (insecticides, herbicides, fongicides).

I.3.3.1. Les pesticides :

On désigne par pesticide toute espèce chimique qui, utilisée à faible dose, détruit la vie animale et végétale (*Degrémont, 2005 ; Rodier, 1996*). Ils sont présents dans l'eau à des concentrations comprises entre 1 ng/l et $1 \mu\text{g/l}$. Leur dosage direct n'est pas réalisable ; il est nécessaire de procéder préalablement à une concentration et à une séparation (*Rodier, 1996*). La méthode la plus utilisée est une chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrographie de masse. Toutefois, il est utile de passer avant l'analyse proprement dite par un stade de concentration et ceci soit par extraction liquide-liquide ou par adsorption sur résine. On peut citer dans la classe des pesticides, les pesticides organo-chlorés, les pesticides organo-phosphorés, les pesticides inorganiques à base de mercure, d'arsenic, de borates ou de fluorures (*Degrémont, 2005*).

I.3.3.2 Les hydrocarbures

Ils proviennent essentiellement des rejets de produits pétroliers, d'effluents de différentes industries ou d'usines à gaz, de fumées de cheminées, etc (*Degrémont, 2005*). Ils sont peu

biodégradables, leur présence dans les eaux de surface gêne considérablement le traitement de coagulation-floculation et décantation, les films d'hydrocarbures peuvent colmater les filtres à sable et charbon. Les plus dangereux sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques qui sont des substances dont la structure chimique est constituée de plusieurs noyaux aromatiques ayant en commun plus d'un atome de carbone. Les HAP présents dans l'environnement, proviennent de biosynthèses par les organismes vivants (pérylène par exemple), de pertes lors de transports, de l'utilisation de carburants fossiles, et enfin de la pyrolyse de matières organiques à très haute température. Les propriétés physico-chimiques des HAP sont caractérisées par une faible solubilité dans l'eau de mer, une forte affinité pour les solvants organiques et une adsorption élevée sur les matières en suspension et sur les colloïdes. En raison de leur caractère lipophile, les HAP présentent une forte affinité pour se concentrer dans les sédiments et les organismes vivants. Les HAP peuvent interagir avec certains mécanismes cellulaires soit directement en se fixant sur les sites lipophiles, soit indirectement par liaison avec des métabolites provoquant ainsi des effets à long terme, et plus particulièrement des aspects cancérigènes et mutagènes (*Degrémont, 2005*).

I.3.3.3. Les phénols

Le terme « phénol » regroupe un ensemble de molécules hydroxylées substituées, dérivées du benzène (phénols simples) et de ses homologues supérieurs (crésols) et de molécules à noyaux polycondensés (naphtols et naphtols sulfonés) (*Ramade, 2000*)

On peut représenter d'une façon générale les phénols par : Ar - OH. Ils comprennent un cycle aromatique porteur d'un ou plusieurs groupements hydroxyles (*Arnaud, 1983*). Les phénols peuvent se nommer en utilisant le préfixe « hydroxy » devant le nom de l'hydrocarbure correspondant. On peut citer trois positions, de l'hydroxyle fixé sur l'atome de carbone tels que (ortho, méta, et para).

La présence des phénols dans les rejets est peu désirée en raison de leur forte réactivité, leur toxicité, les goûts et odeurs désagréables produits quand l'eau contenant des phénols est chlorée. Les composés phénoliques dans l'environnement et dans l'eau résultent de la dégradation naturelle des substances chimiques dues aux activités industrielles et pratiques agricoles (*Davi et Gnudi, 1999*). Les phénols sont également des sous-produits d'acides humiques, de tannins et de lignines (*Buitron et al, 2003*). Des macromolécules polyphénoliques sont également présentes dans plusieurs espèces d'algues marines. (*Van Heemst et al, 1995*). Des phénols ordinaires, des crésols, et des xylenols ainsi que des phénols polyhydriques sont également présents dans les goudrons, les déchets de résines synthétiques, de caoutchouc ainsi que ceux de fabrication de

teintures. En Agriculture, les composés phénoliques sont utilisés comme herbicides et insecticides ou peuvent dériver de la dégradation d'herbicides chlorophénoxy-carboxylique et d'insecticides organo-phosphoreux (*Davi et Gnudi, 1999*).

Tous ces composés phénoliques peuvent se retrouver dans les eaux naturelles du fait de rejets industriels et domestiques et par le biais de décharges.

Le phénol est classifié comme poison de la classe B par la commission inter-state. Il est rapidement absorbé par la peau, et le contact externe sur un petit secteur du corps peut avoir comme conséquence la mort. La plupart des composés phénoliques sont toxiques et beaucoup sont connus comme carcinogènes humains suspectés (*Patnaik, 1999*).

I.4. Effets de traitements physico-chimiques sur l'évolution des composés organiques.

1.4.1. L'oxydation

La méthode consiste à introduire des réactifs chimiques ayant un pouvoir d'oxydation élevé. Parmi les réactifs utilisés, on a le chlore et ses dérivés, l'ozone le permanganate de potassium et parfois le brome. Dans le cas des eaux de surface qui contiennent une grande variété de polluants, l'oxydation chimique peut apporter une contribution importante à des opérations de base telles que la désinfection mais aussi la dégradation de polluants minéraux ou organiques. Les oxydants peuvent alors intervenir à deux niveaux, en préoxydation avant clarification et en désinfection, en phase finale du traitement avant distribution. Mais en raison de sa rémanence et pour des questions économiques et technologiques, le chlore reste encore préférentiellement utilisé à travers le monde. (*Doré, 1989, Legube, 1996*).

La préoxydation par le chlore ou ses dérivés conduit plutôt à la formation de micropolluants organohalogénés difficilement éliminables au sein de la filière de traitement (*Achour et Moussaoui, 1993*). Une attention particulière a été portée à l'incidence de cette étape sur les SH après que *Rook (1974)* ait découvert que la réaction du chlore avec les SH pouvait conduire à la formation de composés organohalogénés, notamment de trihalométhanes (*Achour et Guergazi., 2002 ; Santé Canada, 2006*).

L'ozone, oxydant plus puissant, va transformer les SH en molécules plus simples, plus oxygénées entraînant la libération des composés fixés sur le noyau (acides aminés, pesticides, ...) (*Croué, 1987*). L'ozone peut oxyder de nombreuses structures organiques et les rendre plus biodégradables. Il peut réagir efficacement sur les traces de micropolluants comme les composés phénoliques, ou les pesticides. Mais dans les conditions habituelles de mise en œuvre de l'ozonation, les rendements d'élimination sont insuffisants (*Legube, 1996*).

I.4.2. Procédés de clarification :

Clarifier une eau, c'est la débarrasser de toutes les particules colloïdales et en suspension qui ont échappé au prétraitement et qui communiquent à l'eau une turbidité et une couleur indésirables. Elles s'effectue par : coagulation –floculation, décantation, filtration, adsorption.

I.4.2.1. Coagulation –floculation :

Le procédé de coagulation –floculation consiste à ajouter à l'eau un électrolyte permettant de transformer la suspension colloïdale en flocons aptes à décanter. Cette transformation est le résultat de deux actions distinctes (*Degrémont, 2005*) :

- La déstabilisation des particules par neutralisation de leurs charges électriques, connue sous le nom de « coagulation ».
- La formation de flocons, dépendante du transport et de la mise en contact des particules déstabilisées constitue « la floculation ».

Pratiquement, la dose optimale de coagulant peut être déterminée soit par l'emploi de la mesure du potentiel zêta, soit par un test au laboratoire, connu sous le nom de « Jar Test » (*Vigouret, 1985*). Les réactifs coagulants utilisés sont généralement des sels à base d'aluminium et de fer.

En règle générale, on admet que 60 à 90% des SH sont éliminées par la coagulation à condition d'optimiser le pH et la dose de coagulant (*Legube, 1996 ; Guesbaya, 1998*). Les composés organiques à faible poids moléculaire et dissous sont généralement faiblement éliminés (*Achour et Guesbaya, 2005*).

I.4.2.2. Décantation :

La décantation a pour but de faire sédimenter les particules en suspension qui existent déjà dans l'eau ou qui résultent de l'action d'un réactif chimique (*Degrémont, 2005*). Il est bien connu que les particules en suspension sédimenteront en fonction de leur taille, donc pour obtenir une bonne décantation, il est nécessaire d'augmenter le diamètre des particules d'où l'utilité impérieuse du phénomène de coagulation–floculation. La technique de décantation a évolué depuis les décanteurs statiques (circulaires ou rectangulaires, raclés ou non raclés ...) jusqu'aux appareils modernes qui possèdent une zone de réaction où l'on met en contact l'eau brute et les réactifs avec les boues déjà existantes (*Edeline, 1992*).

I.4.2.3. Filtration :

Arrivée à ce stade, l'eau se trouve encore chargée de particules en suspension très fines et de matières dissoutes pouvant provoquer des odeurs et des saveurs désagréables. On procède donc à

la filtration qui consiste à faire passer l'eau à travers une matière poreuse (la plus courante est le sable) en assurant ainsi une élimination totale des matières en suspension.

D'une façon générale, on distingue deux types de filtration (*Desjardins, 1997*), la filtration lente et la filtration rapide.

I.4.2.4. Adsorption :

L'élimination de la matière organique est souvent réalisée en utilisant l'adsorption sur du charbon actif en poudre ou en grains.

L'élimination des substances humiques par la filtration sur charbon actif en grains est étroitement liée à la nature et au degré de saturation du charbon et à sa porosité dans la chaîne de traitement (*Lemarchand, 1981 ; Le Cloirec, 1985*). Parmi les composés simples, ceux à structure aromatique sont plus facilement retenus par le charbon actif (*Lemarchand, 1981 ; Julien et al, 1994*).

I.4.3. Procédés membranaires :

Les procédés à membrane utilisés dans le traitement des eaux douces à potabiliser sont globalement la microfiltration, l'ultrafiltration et la nanofiltration. Ces techniques font actuellement plus l'objet d'études sur unité pilote (ou prototype) que de réalisations industrielles. Les applications principales sont l'élimination de la turbidité, du pouvoir colmatant des eaux, des micro-organismes, des micropolluants organiques, et de la MON. (*Legube, 1996*).

La microfiltration et l'ultrafiltration sont deux procédés de clarification et de filtration. Leur couplage avec des techniques conventionnelles (charbon actif pulvérulent ou coagulation) est efficace vis-à-vis des polluants dissous (couleur, matières organiques naturelles, pesticides). La mise au point de tels procédés de couplage est facilitée par le développement récent des membranes immergées (*Degrémont, 2005*).

I.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu observer qu'une eau naturelle est caractérisée par divers paramètres. Par ailleurs, les eaux de surface peuvent renfermer des matières organiques de natures et d'origines diverses. La DBO, la DCO, le COT, l'oxydabilité au KMnO_4 , ou l'absorbance UV sont des méthodes permettant d'estimer la quantité et la nature de la matière organique présente dans l'eau. L'origine des matières organiques peut être naturelle (substances humiques, acides aminés,...) mais aussi anthropique (pesticides, phénols,...).

Parmi les composés organiques naturels de type macromoléculaire, les substances humiques constituent en général la fraction organique la plus importante. Elles sont divisées en deux sous-ensembles, les acides humiques et les acides fulviques. Ces derniers sont plus solubles que les

acides humiques, représentent la fraction la plus importante des substances humiques. Ils comprennent dans leur structure de nombreux groupements organiques aromatiques.

Des recherches ont été réalisées consacrées au développement de méthodes de détermination de la nature, l'origine et la structure des acides organiques aromatiques, ainsi que des techniques de leur élimination. Parmi ces dernières, la coagulation -floculation et l'adsorption peuvent constituer des procédés efficaces. Le chapitre suivant permettra de décrire ces procédés de traitement et leur impact sur la matière organique des eaux .

Classification de la matière organique des eaux naturelles

I.1 Introduction

Les substances organiques présentes dans les eaux de surface engendrent des problèmes qui sont globalement représentés par une détérioration de la qualité organoleptique, un développement bactérien dans les conduites du réseau de distribution et la formation de sous-produits toxiques au cours de la chloration (Doré, 1989).

Dans la nature, les surfaces des particules minérales sont souvent recouvertes de matière organique et notamment de substances humiques (Ait Akfhour et al., 2002).

La matière organique des eaux naturelles constitue un milieu très hétérogène comprenant des molécules à structures très complexes, de masses moléculaires élevées mais aussi des composés organiques simples généralement présents à l'état de traces (Lefebvre et Croue, 1995).

L'une des possibilités d'inventaire de la matière organique est de classer ces composés en fonction de leur origine. Sur ce principe, la charge organique peut être fractionnée en deux grandes catégories : la matière organique d'origine naturelle qui constitue la majeure partie de la charge et celle issue de l'activité humaine (Rezég, 2004).

Au cours de ce chapitre, nous nous proposons d'effectuer un tour d'horizon sur la classification de la matière organique des eaux naturelles, et de définir les principaux paramètres globaux de mesure de la charge organique totale des eaux de surface. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux grandes classes de composés organiques notamment celle des substances humiques ainsi que celle des substances simples aromatiques. L'effet de traitements physico-chimiques sur l'évolution des composés organiques dans les eaux naturelles sera également brièvement exposé.

I.2. Paramètres globaux de mesure de la charge organique totale des eaux de Surface

I.2.1. Définition des principaux paramètres organiques globaux

Ce sont des mesures dont le résultat n'exprime pas une concentration en une substance chimique organique bien définie, mais concernent une caractéristique commune à un grand nombre de substances. Même s'il est impossible de relier un paramètre global à une mesure de toxicité et/ou de cytotoxicité ou d'effet cancérigène et/ou mutagène et donc de définir des concentrations limites, leur suivi tout au long d'une filière de traitement permet d'optimiser la conduite d'une installation et de comparer entre elles plusieurs filières. A titre d'exemple aux

Etats –Unis, on recommande de renforcer le traitement de clarification lorsque le carbone organique dissous excède 4 mg.l^{-1} (Degrémont, 2005).

1.2.1.1 Le carbone organique total (COT)

Le carbone organique total (COT) rend compte de la concentration globale en matières organiques. Il est exprimé en mg de carbone par litre d'échantillon d'eau. Pour une eau de surface, le COT est en général composé de 90% de carbone organique dissous (COD) et de 10% de CO particulaire. Le COD représente la matière organique restante après filtration sur des membranes de $0,45 \mu\text{m}$. Il existe une corrélation entre le COD et l'absorbance UV pour certaines eaux de surface. Le principe de la mesure du carbone organique dans les eaux consiste en une minéralisation par oxydation des matières organiques (M.O), suivi de la mesure de CO_2 libéré. On peut analyser l'eau quelle que soit sa qualité (de forte salinité, acide, basique, ou contenant des composés toxiques) et déterminer ainsi son COT. Mais malgré ses avantages, la mesure du COT exige un appareillage coûteux (Degrémont, 2005).

Aussi, il est souvent nécessaire de distinguer les fractions dissoutes du COT : biodégradable (CODB), assimilable (COA) ou réfractaire (CODR). Le carbone organique dissous biodégradable (CODB) est estimé à partir de la décroissance du COD après une longue période d'incubation (28 jours) en présence d'une suspension de bactéries (AFNOR T 90-318) ou d'une biomasse fixée (AFNOR T 90-319). Pour les eaux de surface, la valeur du CODB est en général au maximum de 30% du COD. Le tableau 1 présente les différentes formes du carbone organique (méthode française) (Degrémont, 2005).

1.2.1.2. La demande biochimique en oxygène (DBO₅)

La DBO exprime la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation de la matière organique biodégradable d'une eau par le développement de micro-organismes, dans des conditions données. Les conditions communément utilisées sont 5 jours, on ne peut donc avoir qu'une dégradation partielle à 20 C° , à l'abri de la lumière et de l'air. Cette mesure est le plus souvent utilisée pour le suivi des rejets des stations d'épuration. Elle est exprimée en mg d'oxygène consommé (Petitjean et Gruau, 2005).

Tableau 1 : Les différentes formes du carbone organique (méthode française)
(Degrémont, 2005).

<p>COT = Carbone organique total</p> <ul style="list-style-type: none">└ COP = Carbone organique non dissous = particulaire (en suspension : bactéries, micro algues, protozoaires, débris organiques).└ COD = Carbone organique dissous (mesuré comme le COT, mais après filtration sur membrane 0,45μ ou 0,22 μ).<ul style="list-style-type: none">└ CODB = Carbone organique dissous biodégradable (ou bioéliminable), représentant 10 à 30% du COD. On le détermine en inoculant un échantillon d'eau avec des bactéries autochtones ou des bactéries recueillies sur un filtre fonctionnant par voie biologique, et en mesurant la décroissance du COD après 3 à 30 jours, suivant le cas, d'incubation à 20 °C. Les résultats sont exprimés en mg C.l⁻¹ ; on estime que le seuil de reviviscence bactérienne dans un réseau se situe vers 0,1-0,2 mg C.l⁻¹.└ COA = Carbone organique assimilable : c'est la fraction du CODB susceptible d'être convertie en biomasse bactérienne (anabolisme). La méthode consiste à suivre l'évolution, pendant plusieurs jours, de la croissance d'une souche pure de bactéries dans un échantillon d'eau pasteurisé, et à comparer le maximum de croissance obtenu à celui enregistré sur les mêmes bactéries avec un substrat facilement biodégradable, l'acétate de sodium. Les résultats sont exprimés en μg de carbone équivalent acétate par litre.<ul style="list-style-type: none">└ Fraction non assimilée, minéralisée en CO₂ (catabolisme).└ CODR = Carbone organique dissous réfractaire : c'est la fraction non biodégradable du COD. On ne le mesure pas directement, mais par la différence : CODR = COD - CODB
--

1.2.1.3. La demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique, qu'elle soit biodégradable ou non biodégradable, d'une eau à l'aide d'un oxydant, le bichromate de potassium, en milieu acide fort (H_2SO_4) et au reflux pendant deux heures. La DCO peut être réalisée plus rapidement que la DBO (oxydation forcée) et donne une image de la matière organique présente, le résultat s'exprime en mg/l d' O_2 (*Petitjean et Gruau, 2005*).

La demande chimique en oxygène est très utile pour la surveillance des eaux usées et des rejets industriels. Il y'a souvent un rapport à peu près constant entre la DCO et la DBO_5 et qui est généralement inférieur à 3 pour les eaux usées domestiques.

1.2.1.4. L'oxydabilité au permanganate de potassium ($KMnO_4$)

L'oxydabilité est une mesure similaire à la DCO, utilisée dans le cas de faibles concentrations en matières organiques ($DCO < 40$ mg/l d' O_2). L'oxydant requis est le permanganate de potassium. Elle dose la matière organique totale en 10 minutes en plus de sa simplicité, mais l'inconvénient est que le $KMnO_4$ est moins puissant que $K_2Cr_2O_7$. Le $KMnO_4$ n'attaque pas toutes les molécules organiques mais il très utilisé pour suivre l'évolution de la matière organique dans une station de traitement (*Rodier, 1996*). L'oxydation des matières organiques et des substances oxydables est effectuée par le permanganate de potassium à chaud ou à froid, la méthode à chaud est la plus utilisée à cause de sa rapidité (*Petitjean et Gruau, 2005*).

1.2.1.5. Absorbance UV 254 nm :

La mesure de l'absorbance à 254 nm est un indice caractéristique des substances possédant une ou plusieurs doubles liaisons (carboxyliques, benzéniques...). Cette mesure de l'absorbance peut nous renseigner sur le contenu organique d'une eau, notamment la fraction aromatique. L'absorbance (densité optique) lue sur un spectrophotomètre peut permettre une estimation de la teneur en substances humiques d'une eau naturelle (eau de surface) (*Tardat-Henry et Beaudry, 1984 ; Petitjean et Gruau, 2005*).

I.2.2. Présence de la matière organique dans les eaux de surface

Les tableaux 2 et 3 présentent quelques exemples de charges organiques à travers le monde et en Algérie. La matière organique dans les différentes eaux de surface est exprimée par les paramètres globaux les utilisés, à savoir le COT, l'oxydabilité au permanganate, l'absorbance en UV à 254 nm et parfois les teneurs en substances humiques.

Tableau 2 : Charges organiques de quelques eaux de surface à travers le monde

Eaux de surface	COT (mgC/l)	Ox.KMnO ₄ (mgO ₂ /l)	UV ₂₅₄ (nm)	COD (mgC/l)	Références
Appomattox river (USA)	7.91	-	0.210	5.59	Christian et al ,2000
Hillsbororough river (USA)	16.27	-	0.788	15.09	Christian et al ,2000
Fleuve Mississipi (USA)	5 à 10	-	-	-	Semmens, 1986
Rivière Vistula (Pologne)	2.2 à 7.8	-	-	-	Kostyal et al., 1994
Rivière Yar (Bretagne)	-	14.0	-	-	Gruau et al, 2004
Rivière Léguer) (Bretagne)	-	9.7	-	-	Gruau et al, 2004
Rivière Elorn (Bretagne)	-	4.9	-	-	Gruau et al, 2004
Great batorow peatbag (Poland)	9.43	-	0.425	-	Malgorzata kabsch – korbutowicz, 2005
Lake paijanne (espoo,Finlande)	5.7	5.1	15.2	-	Vahala ,2002

Tableau 3 : Charges organiques de quelques eaux de surface algériennes

Eaux de surface	COT (mgC/l)	Ox.KMnO ₄ (mgO ₂ /l)	UV ₂₅₄	SH (mgSH/l)	Références
Oued Sebaou (Algérie)	18.2	8.40	0.432	11.60	Achour et Moussaoui, 1993
Barrage de Keddara (Algérie)	5.10	5.3	0.190	6.30	Achour et Moussaoui, 1993
Barrage de Zardezas (Algérie)	5.27	7.53	0.283	7.32	Achour, 2005
Barrage Ain-Zada (Algérie)	6.42	9.10	0.255	7.88	Achour, 2005
Barrage Hammam Ghrouz (Algérie)	8.92	12.60	0.308	9.85	Achour, 2005
Barrage Foum el Gherza (Algérie)	3.01	4.25	0.149	4.05	Achour, 2005
Barrage Fontaine des gazelles (Algérie)	2.65	3.79	0.127	3.33	Achour, 2005
Barrage Cheffia (Algérie)	-	9.4	0.208	11.25	Harrat, 2007
Barrage Mexa (Algérie)	-	15.88	0.410	27.41	Harrat, 2007
Barrage Béni Zid (Algérie)	-	4.95	0.082	3.94	Harrat,2007

I.3. Les grandes classes de composés organiques

I.3.1. Répartition globale des concentrations de matières organiques dans les eaux de surface.

Les matières organiques peuvent être présentes sous forme dissoute (carbohydrates ,acides humiques,pigments et composés d'origine artificielle comme les hydrocarbures ,les solvants chlorés, ou les pesticides), ou en suspension (déchets végétaux, plancton ...).Elles proviennent pour l'essentiel de la dégradation de la matière organique présente dans le milieu ou dans les sols lessivés par les pluies (décomposition des plantes et des animaux),mais aussi de composés issus de l'activité humaine. Leur concentration peut atteindre quelques dizaines de milligrammes par litre dans les eaux de surface.

Certains auteurs ont fractionné cette matière organique en grandes classes. Le tableau 4 donne les concentrations et les pourcentages relatifs en COD des grandes classes de composés rencontrés dans les eaux naturelles. Il est intéressant de constater que les substances humiques constituent la fraction la plus importante.

Parmi les matières organiques naturellement présentes dans les cours d'eau, nous développerons les caractéristiques des substances humiques qui, comme nous l'avons déjà signalé, représentent la majeure partie du COD des eaux naturelles, en moyenne 40 à 60% (*Thurman, 1985; Legube et al., 1990*). Elles sont considérées comme réfractaires à la biodégradation mais responsables d'une part notable de la demande en chlore à court et à long terme.

Enfin, nous présenterons quelques données concernant les micropolluants dont l'origine est due à l'activité humaine (activité agricole, rejets industriels et urbains). Leurs concentrations dans les eaux naturelles sont généralement faibles, de l'ordre du $\mu\text{g/l}$, voire du ng/l (pesticides, phénols, solvants,...) (*Kostyal et al., 1994; Malleval et al., 1982*).

Tableau 4 : Grandes classes de composées organiques rencontrés dans les eaux de surface
(*Thurman, 1985*)

Composés organiques	Concentration	%COD
➤ Substances humiques	(2-10) mg/l	40 à 60
➤ Acides carboxyliques	(100-600) µg/l	5 à 8
-acides gras volatils	(10-600) µg/l	2
-acides gras non volatils	100 µg/l	4
➤ Acides aminés	300 µg/l	2 à 3
-acides aminés libres	(50-200) µg/l	0,5
-acides aminés combinés	(10-300) µg/l	2 à 3
➤ Hydrates de carbone	500 µg/l	5 à 10
-monosaccharides		1
-oligosaccharides		1
-polysaccharides		5
-saccharides combinés		7
➤ Hydrocarbures	(1-10) µg/l	< 1
➤ Composés à l'état de traces		< 1
-Aldéhydes	ng/l - µg/l	
-Stérols	(0,1-10) µg/l	
-Bases organiques	ng/l	
-Composés organiques soufrés	ng/l	
-Alcools, cétones, éthers	ng/l	
-Chlorophylles et autres pigments	< ng/l	

I.3.2 Les Substances humiques :

Les substances humiques sont des composés macromoléculaires naturels, complexes, résultant essentiellement de la polymérisation des composés organiques, lors des processus de dégradation biologique et d'oxydation chimique de la matière végétale et des détritux animaux qui se déroulent dans les milieux terrestres et aquatiques, suivant des mécanismes lents et complexes. Ce sont des colorants naturels de l'eau qui tiennent un part non négligeable des matières organique dissoutes dans les eaux de barrage en Algérie, soit 60 à 90% du (COT) de ces eaux (*Achour et Moussaoui, 1993 ; Achour et Guergazi, 2002*).

Elles résistent bien à la décomposition bactérienne et demeurent stables pendant de longues périodes dans les systèmes aquatiques. Les substances humiques sont **caractérisées** par la présence de multiples groupements fonctionnels (**grand** nombre de noyaux phénoliques, alcool, des acides aminés,...). Les substances humiques ne peuvent pas être définies en tant que composés chimiques uniques. Il est difficile de les décrire avec des termes chimiques et structurels **exacts**. Aiken et al. (1985) donnent la définition suivante de ces substances : les substances humiques appartiennent à la catégorie des substances organiques naturelles, hétérogènes, à haute densité moléculaire, qui sont isolées de l'environnement et qui se définissent par leur solubilité.

Les substances humiques des eaux naturelles ont la particularité d'absorber à la fois dans le visible (**350 nm**) et l'ultraviolet (**254 nm**).

I.3.2.1. Classification des substances humiques

La classification des substances humiques repose sur la différence de la solubilité des composés constituant la matière organique par rapport à certains solvants. Les différentes substances humiques identifiées sont les suivantes :

- **Humus :**

C'est une fraction des substances humiques qui reste insoluble dans l'eau à toutes les valeurs de pH. Ces substances disposent de la taille moléculaire la plus grande, leur poids moléculaire étant d'environ 300 000 daltons (*Thurman, 1985*).

- **Acide humique :**

C'est la fraction des substances humiques qui est insoluble dans l'eau dans des conditions acides ($\text{pH} < 2$) et qui précipite à $\text{pH} = 1$ mais qui se dissout à des valeurs de pH plus élevées. Les acides humiques se dissolvent dans des solutions alcalines diluées, et précipitent dès que la solution est légèrement acidifiée. La taille moléculaire de ces substances est moyenne, leur poids moléculaire oscille entre 5000 et 100 000 daltons (*Thurman, 1985*).

- **Acide fulvique :**

Cette fraction des substances humiques est soluble à toutes les valeurs de pH, soit 80% à 85% des substances humiques (*Legube et al., 1990*). Les acides fulviques sont solubles dans des solutions alcalines diluées, et ne précipitent pas même si la solution est légèrement acidifiée. La taille moléculaire de ces substances est la plus petite, leur poids moléculaire est d'environ 2000 daltons (*Thurman, 1985*).

I.3.2.2. Structure des substances humiques

▪ **Structure élémentaire :**

La composition élémentaire des matières organiques fait l'objet de fluctuations difficilement reliées au mode d'humification. Elle est dépendante du milieu aquatique (*Christman et Ghassimi, 1966 ; Thurman, 1985*), mais aussi des saisons (*Visser, 1983*) et de la méthode d'isolation (*Thurman et Malcolm, 1981*). Quelques valeurs sont données dans le tableau 5.

Tableau 5: Composition élémentaire moyenne de substances humiques.

	C%	H%	O%	N%	S%	P%	Total%	Résidu %	Référence
Composition moyenne des substances humiques	40 à 60	4 à 6	30 à 50	0.5 à 2	<1	<1	90 à 100	0 à 10	Croué ,1987
Acide fulvique Suwannee river	53.55	4.29	40.48	0.68	0.50	0.01	99.71	0.82	Mac Carthy, 2001
Acide humique Suwannee river	54.22	4.14	39.00	1.21	0.82	0.01	99.40	3.19	

▪ **Analyse fonctionnelle des substances humiques :**

Les acides fulviques contiennent plus d'oxygène mais moins de carbone et d'azote et sont caractérisés par une teneur plus élevée en groupements fonctionnels oxygénés (COOH, OH, C=O) (*Lemarchand, 1981*).

Les spectroscopies de RMN-C¹³, RMN Infrarouge et les méthodes titrimétriques ont été appliquées aux fractions organiques et ont permis de mettre en évidence la présence de groupements fonctionnels oxygénés du type hydroxyle et carboxyle. Le tableau 6 présente quelques données issues de la bibliographie.

Tableau 6 : Données bibliographiques sur les fonctions carboxyles et hydroxyles.

Fonctions	Références	Méthodes de dosage	Composition en méq /g SH	
			Acide fulvique	Acide humique
Carboxyles	Malcolm, 1985.	RMN-C ¹³ Sol.	6.8	6.8
		Titration	6.4	4.7
	Thurman, 1985	Titration	5.0 à 6.2	4.0 à 4.5
	Oliver et Thurman, 1983.	Titration	3.8 à 6.3	4.7 à 5
	Thurman et Malcolm, 1981.	Titration.	6.0	
	Thurman et Malcolm, 1981.	RMN-C ¹³ Sol	6.2	
	Legube et al, 1990.	Titration.	5.2 à 6.9	
	Achour, 2001	Titration.	6.5	3.4
Hydroxyles	Thurman, 1985	Titration.	0.8 à 2.1	2 et 2.5
	Thurman, 1985	RMN-C ¹³ Sol	1 à 1.8	2 et 2.2
	Oliver et Thurman, 1983.	Titration.	0.7 à 3.8	1.1 et 1.8
	Malcolm, 1985.	Titration.	1.6	1.9
	Malcolm, 1985.	RMN-C ¹³ Sol	2.1	3.9
	Croué, 1987	Titration.	1.2 à 1.8	
	Achour, 2001	Titration.	1.9	0.8

D'autres travaux obtenus par pyrolyse montrent que les substances humiques présentent dans leur structure des composants de type furanne, méthoxyphénols et des chaînes alkyles.

De nombreux modèles structuraux des substances humiques sont proposés. Sur les figures 1 et 2, les modèles de Christman et Ghassemi (1966) et Schnitzer et Khan(1972) sont proposés.

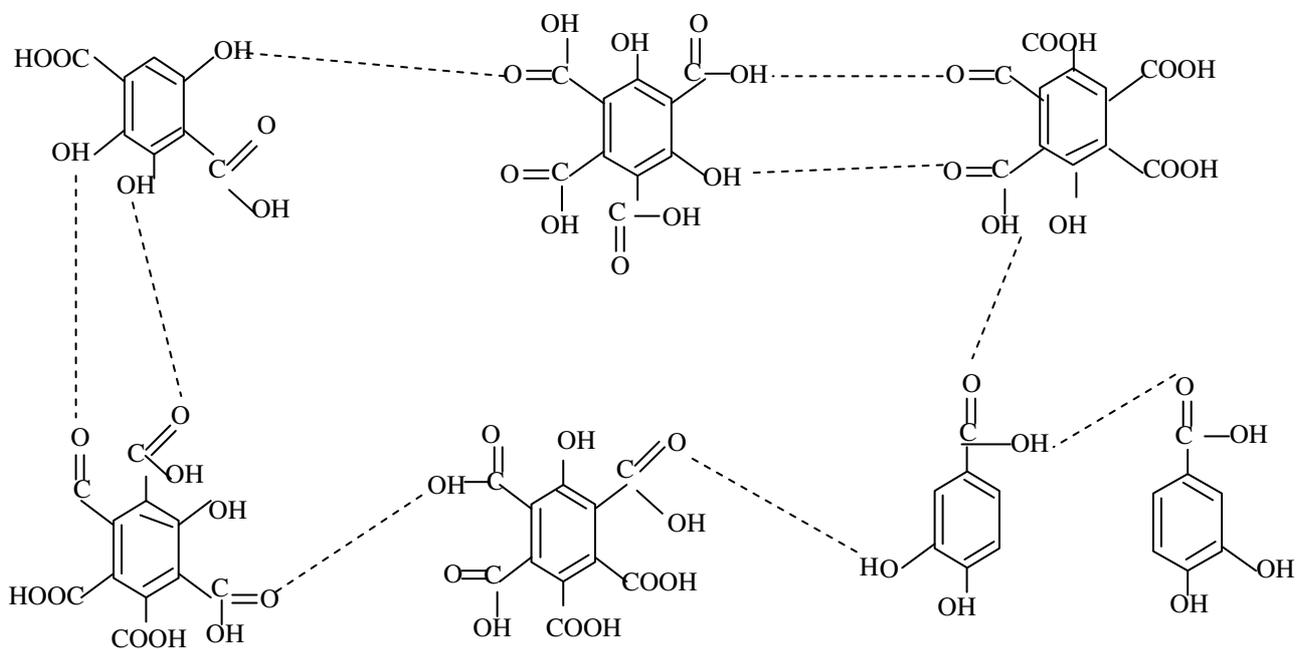


Figure 1 : Modèle de structure d'acides fulviques d'après Schnitzer et Khan (1972).

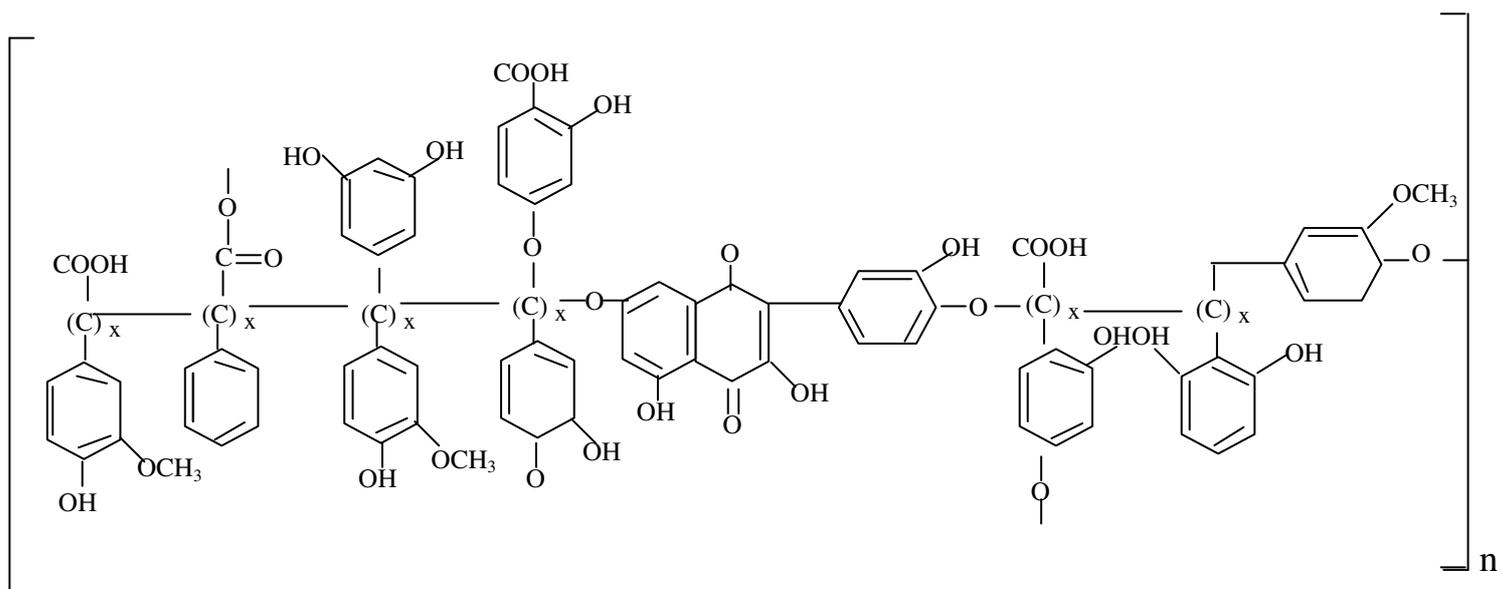


Figure 2 : Modèle de structure d'acides humiques d'après Christman et Ghassemi (1966).

I.3.2.3. Incidence des substances humiques sur la qualité des eaux

Les substances humiques ne sont pas toxiques en elles mêmes (*Plankey et Patterson, 1987*) mais leur présence dans les eaux suscitent différents problèmes à cause de la coloration jaune-brun, du goût et d'odeur qui sont conférés à l'eau par leur existence (*Tardat-Henry et Beaudry, 1984*). De plus, ces composés sont capables d'adsorber ou de complexer des micro-polluants comme les pesticides ou les métaux lourds (*L'Hopitault et Pommery, 1982*) et d'en assurer ainsi leur transport. Les SH sont aussi fortement réactives vis-à-vis du chlore et peuvent générer des sous produits potentiellement toxiques (*Meier, 1988 ; Doré, 1989*).

I.3.3. Les composés simples non humiques

Ces substances sont des composés de nature et d'origines très diverses et à des concentrations souvent réduites de l'ordre du $\mu\text{g/l}$, voire du ng/l . Elles représentent une classe de composés qui inclut les carbohydrates, protéines, peptides, acides aminés, graisses et autres substances organiques de faibles poids moléculaires (*Legube, 1996*). Ces substances sont généralement labiles et relativement faciles à métaboliser et / ou dégrader par les enzymes hydrolytiques produites par les microorganismes (*Thurman, 1985*). Nous considérons également le cas des composés organiques introduits dans les eaux naturelles directement ou indirectement par l'activité humaine. Ces composés appartiennent à des familles chimiques très variées et les premières substances recherchées et détectées ont été les pesticides (insecticides, herbicides, fongicides).

I.3.3.1. Les pesticides :

On désigne par pesticide toute espèce chimique qui, utilisée à faible dose, détruit la vie animale et végétale (*Degrémont, 2005 ; Rodier, 1996*). Ils sont présents dans l'eau à des concentrations comprises entre 1 ng/l et $1 \mu\text{g/l}$. Leur dosage direct n'est pas réalisable ; il est nécessaire de procéder préalablement à une concentration et à une séparation (*Rodier, 1996*). La méthode la plus utilisée est une chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrographie de masse. Toutefois, il est utile de passer avant l'analyse proprement dite par un stade de concentration et ceci soit par extraction liquide-liquide ou par adsorption sur résine. On peut citer dans la classe des pesticides, les pesticides organo-chlorés, les pesticides organo-phosphorés, les pesticides inorganiques à base de mercure, d'arsenic, de borates ou de fluorures (*Degrémont, 2005*).

I.3.3.2 Les hydrocarbures

Ils proviennent essentiellement des rejets de produits pétroliers, d'effluents de différentes industries ou d'usines à gaz, de fumées de cheminées, etc (*Degrémont, 2005*). Ils sont peu

biodégradables, leur présence dans les eaux de surface gêne considérablement le traitement de coagulation-floculation et décantation, les films d'hydrocarbures peuvent colmater les filtres à sable et charbon. Les plus dangereux sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques qui sont des substances dont la structure chimique est constituée de plusieurs noyaux aromatiques ayant en commun plus d'un atome de carbone. Les HAP présents dans l'environnement, proviennent de biosynthèses par les organismes vivants (pérylène par exemple), de pertes lors de transports, de l'utilisation de carburants fossiles, et enfin de la pyrolyse de matières organiques à très haute température. Les propriétés physico-chimiques des HAP sont caractérisées par une faible solubilité dans l'eau de mer, une forte affinité pour les solvants organiques et une adsorption élevée sur les matières en suspension et sur les colloïdes. En raison de leur caractère lipophile, les HAP présentent une forte affinité pour se concentrer dans les sédiments et les organismes vivants. Les HAP peuvent interagir avec certains mécanismes cellulaires soit directement en se fixant sur les sites lipophiles, soit indirectement par liaison avec des métabolites provoquant ainsi des effets à long terme, et plus particulièrement des aspects cancérigènes et mutagènes (*Degrémont, 2005*).

I.3.3.3. Les phénols

Le terme « phénol » regroupe un ensemble de molécules hydroxylées substituées, dérivées du benzène (phénols simples) et de ses homologues supérieurs (crésols) et de molécules à noyaux polycondensés (naphtols et naphtols sulfonés) (*Ramade, 2000*)

On peut représenter d'une façon générale les phénols par : Ar - OH. Ils comprennent un cycle aromatique porteur d'un ou plusieurs groupements hydroxyles (*Arnaud, 1983*). Les phénols peuvent se nommer en utilisant le préfixe « hydroxy » devant le nom de l'hydrocarbure correspondant. On peut citer trois positions, de l'hydroxyle fixé sur l'atome de carbone tels que (ortho, méta, et para).

La présence des phénols dans les rejets est peu désirée en raison de leur forte réactivité, leur toxicité, les goûts et odeurs désagréables produits quand l'eau contenant des phénols est chlorée. Les composés phénoliques dans l'environnement et dans l'eau résultent de la dégradation naturelle des substances chimiques dues aux activités industrielles et pratiques agricoles (*Davi et Gnudi, 1999*). Les phénols sont également des sous-produits d'acides humiques, de tannins et de lignines (*Buitron et al, 2003*). Des macromolécules polyphénoliques sont également présentes dans plusieurs espèces d'algues marines. (*Van Heemst et al, 1995*). Des phénols ordinaires, des crésols, et des xylenols ainsi que des phénols polyhydriques sont également présents dans les goudrons, les déchets de résines synthétiques, de caoutchouc ainsi que ceux de fabrication de

teintures. En Agriculture, les composés phénoliques sont utilisés comme herbicides et insecticides ou peuvent dériver de la dégradation d'herbicides chlorophénoxy-carboxylique et d'insecticides organo-phosphoreux (*Davi et Gnudi, 1999*).

Tous ces composés phénoliques peuvent se retrouver dans les eaux naturelles du fait de rejets industriels et domestiques et par le biais de décharges.

Le phénol est classifié comme poison de la classe B par la commission inter-state. Il est rapidement absorbé par la peau, et le contact externe sur un petit secteur du corps peut avoir comme conséquence la mort. La plupart des composés phénoliques sont toxiques et beaucoup sont connus comme carcinogènes humains suspectés (*Patnaik, 1999*).

I.4. Effets de traitements physico-chimiques sur l'évolution des composés organiques.

1.4.1. L'oxydation

La méthode consiste à introduire des réactifs chimiques ayant un pouvoir d'oxydation élevé. Parmi les réactifs utilisés, on a le chlore et ses dérivés, l'ozone le permanganate de potassium et parfois le brome. Dans le cas des eaux de surface qui contiennent une grande variété de polluants, l'oxydation chimique peut apporter une contribution importante à des opérations de base telles que la désinfection mais aussi la dégradation de polluants minéraux ou organiques. Les oxydants peuvent alors intervenir à deux niveaux, en préoxydation avant clarification et en désinfection, en phase finale du traitement avant distribution. Mais en raison de sa rémanence et pour des questions économiques et technologiques, le chlore reste encore préférentiellement utilisé à travers le monde. (*Doré, 1989, Legube, 1996*).

La préoxydation par le chlore ou ses dérivés conduit plutôt à la formation de micropolluants organohalogénés difficilement éliminables au sein de la filière de traitement (*Achour et Moussaoui, 1993*). Une attention particulière a été portée à l'incidence de cette étape sur les SH après que *Rook (1974)* ait découvert que la réaction du chlore avec les SH pouvait conduire à la formation de composés organohalogénés, notamment de trihalométhanes (*Achour et Guergazi., 2002 ; Santé Canada, 2006*).

L'ozone, oxydant plus puissant, va transformer les SH en molécules plus simples, plus oxygénées entraînant la libération des composés fixés sur le noyau (acides aminés, pesticides, ...) (*Croué, 1987*). L'ozone peut oxyder de nombreuses structures organiques et les rendre plus biodégradables. Il peut réagir efficacement sur les traces de micropolluants comme les composés phénoliques, ou les pesticides. Mais dans les conditions habituelles de mise en œuvre de l'ozonation, les rendements d'élimination sont insuffisants (*Legube, 1996*).

I.4.2. Procédés de clarification :

Clarifier une eau, c'est la débarrasser de toutes les particules colloïdales et en suspension qui ont échappé au prétraitement et qui communiquent à l'eau une turbidité et une couleur indésirables. Elles s'effectue par : coagulation –floculation, décantation, filtration, adsorption.

I.4.2.1. Coagulation –floculation :

Le procédé de coagulation –floculation consiste à ajouter à l'eau un électrolyte permettant de transformer la suspension colloïdale en flocons aptes à décanter. Cette transformation est le résultat de deux actions distinctes (*Degrémont, 2005*) :

- La déstabilisation des particules par neutralisation de leurs charges électriques, connue sous le nom de « coagulation ».
- La formation de flocons, dépendante du transport et de la mise en contact des particules déstabilisées constitue « la floculation ».

Pratiquement, la dose optimale de coagulant peut être déterminée soit par l'emploi de la mesure du potentiel zêta, soit par un test au laboratoire, connu sous le nom de « Jar Test » (*Vigouret, 1985*). Les réactifs coagulants utilisés sont généralement des sels à base d'aluminium et de fer.

En règle générale, on admet que 60 à 90% des SH sont éliminées par la coagulation à condition d'optimiser le pH et la dose de coagulant (*Legube, 1996 ; Guesbaya, 1998*). Les composés organiques à faible poids moléculaire et dissous sont généralement faiblement éliminés (*Achour et Guesbaya, 2005*).

I.4.2.2. Décantation :

La décantation a pour but de faire sédimenter les particules en suspension qui existent déjà dans l'eau ou qui résultent de l'action d'un réactif chimique (*Degrémont, 2005*). Il est bien connu que les particules en suspension sédimenteront en fonction de leur taille, donc pour obtenir une bonne décantation, il est nécessaire d'augmenter le diamètre des particules d'où l'utilité impérieuse du phénomène de coagulation–floculation. La technique de décantation a évolué depuis les décanteurs statiques (circulaires ou rectangulaires, raclés ou non raclés ...) jusqu'aux appareils modernes qui possèdent une zone de réaction où l'on met en contact l'eau brute et les réactifs avec les boues déjà existantes (*Edeline, 1992*).

I.4.2.3. Filtration :

Arrivée à ce stade, l'eau se trouve encore chargée de particules en suspension très fines et de matières dissoutes pouvant provoquer des odeurs et des saveurs désagréables. On procède donc à

la filtration qui consiste à faire passer l'eau à travers une matière poreuse (la plus courante est le sable) en assurant ainsi une élimination totale des matières en suspension.

D'une façon générale, on distingue deux types de filtration (*Desjardins, 1997*), la filtration lente et la filtration rapide.

I.4.2.4. Adsorption :

L'élimination de la matière organique est souvent réalisée en utilisant l'adsorption sur du charbon actif en poudre ou en grains.

L'élimination des substances humiques par la filtration sur charbon actif en grains est étroitement liée à la nature et au degré de saturation du charbon et à sa porosité dans la chaîne de traitement (*Lemarchand, 1981 ; Le Cloirec, 1985*). Parmi les composés simples, ceux à structure aromatique sont plus facilement retenus par le charbon actif (*Lemarchand, 1981 ; Julien et al, 1994*).

I.4.3. Procédés membranaires :

Les procédés à membrane utilisés dans le traitement des eaux douces à potabiliser sont globalement la microfiltration, l'ultrafiltration et la nanofiltration. Ces techniques font actuellement plus l'objet d'études sur unité pilote (ou prototype) que de réalisations industrielles. Les applications principales sont l'élimination de la turbidité, du pouvoir colmatant des eaux, des micro-organismes, des micropolluants organiques, et de la MON. (*Legube, 1996*).

La microfiltration et l'ultrafiltration sont deux procédés de clarification et de filtration. Leur couplage avec des techniques conventionnelles (charbon actif pulvérulent ou coagulation) est efficace vis-à-vis des polluants dissous (couleur, matières organiques naturelles, pesticides). La mise au point de tels procédés de couplage est facilitée par le développement récent des membranes immergées (*Degrémont, 2005*)

I.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu observer qu'une eau naturelle est caractérisée par divers paramètres. Par ailleurs, les eaux de surface peuvent renfermer des matières organiques de natures et d'origines diverses. La DBO, la DCO, le COT, l'oxydabilité au KMnO_4 , ou l'absorbance UV sont des méthodes permettant d'estimer la quantité et la nature de la matière organique présente dans l'eau. L'origine des matières organiques peut être naturelle (substances humiques, acides aminés,...) mais aussi anthropique (pesticides, phénols,...).

Parmi les composés organiques naturels de type macromoléculaire, les substances humiques constituent en général la fraction organique la plus importante. Elles sont divisées en deux sous-ensembles, les acides humiques et les acides fulviques. Ces derniers sont plus solubles que les

acides humiques, représentent la fraction la plus importante des substances humiques. Ils comprennent dans leur structure de nombreux groupements organiques aromatiques.

Des recherches ont été réalisées consacrées au développement de méthodes de détermination de la nature, l'origine et la structure des acides organiques aromatiques, ainsi que des techniques de leur élimination. Parmi ces dernières, la coagulation -floculation et l'adsorption peuvent constituer des procédés efficaces. Le chapitre suivant permettra de décrire ces procédés de traitement et leur impact sur la matière organique des eaux .

Effet des procédés de coagulation –floculation et d'adsorption sur l'élimination de la matière organique

II-1 Introduction

Lors de la production d'eau de consommation, les composés organiques peuvent être éliminés notamment par coagulation –floculation ou /et par adsorption sur charbon actif .La combinaison de ces deux procédés peut permettre d'atteindre des rendements d'élimination de la matière organique supérieurs à ceux observés par l'un ou l'autre des procédés utilisé seul (*Cathalifaud, et al, 1995*).

La coagulation- floculation suivie d'une clarification est de loin, le traitement le plus efficace pour la production d'eau potable mais aussi celui qui conditionne l'optimisation de la plupart des autres traitements. Cette opération réduit non seulement la teneur initiale en pollution particulaire mais aussi la concentration des composés organiques dissous. L'efficacité de ce procédé dépend du pH, du type et dose du coagulant, et de la nature de la matière organique.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons successivement les principaux travaux relatifs à la coagulation –floculation de composés organiques en solutions synthétiques et en eaux de surface .L'utilisation du charbon actif au cours de la clarification et ses propriétés adsorbantes sont également présentées.

II-2 Effet de la coagulation – floculation sur la matière organique aquatique

II.2.1 Généralités sur la coagulation floculation :

Les particules colloïdales, à dimension inférieure au μm , connaissent dans les eaux naturelles une grande stabilité. Elles ne peuvent pas sédimenter à cause de leur faible vitesse de chute (*Tardat-Henry et Beaudry, 1984*).

Cette stabilité peut s'expliquer par la théorie de la double couche ionique. En effet, la particule colloïdale acquiert dans les eaux, sa charge primaire avant que les ions voisins, de signe opposé, la rejoignent pour y adhérer de sorte que, ceux qui sont les plus proches forment autour d'elle une gaine ou une sorte d'écran protecteur. La concentration de ces ions diminue rapidement en s'éloignant de la particule. Il en résulte ainsi la formation d'une couche fixe adhérente à la surface et d'une couche diffuse formant un nuage d'ions.

Cet ensemble stable (particule + double couche ionique) crée le potentiel Zêta lequel est d'une grande importance dans le domaine du traitement des eaux. Il détermine la mobilité

électrophorétique de la particule (*Vigouret, 1985*) et théoriquement, l'annulation du potentiel Zêta correspond à l'optimale de la coagulation – floculation.

La coagulation- floculation brise la stabilité attribuée aux colloïdes par introduction d'un réactif chimique appelé coagulant et apprête les particules déstabilisées à la floculation. Cette dernière facilite l'agglomération des particules et est réalisée par l'intermédiaire du mouvement Brownien (floculation péricinétique) puis de l'agitation mécanique extérieure (floculation ortho cinétique) (*Degrémont, 2005*).

Du point de vue de la mise en œuvre de la coagulation- floculation, deux paramètres nécessitent une attention particulière lors du dimensionnement d'un traitement de coagulation- floculation : les quantités de réactifs à ajouter et les conditions d'agitation du milieu réactionnel.

Ces valeurs sont déterminées en fonction de l'eau à traitée. Et dans ce domaine, il n'existe pas de règle ou de formule de dimensionnement, ces valeurs ne peuvent être déterminées que de façon empirique, par tâtonnements et par des essais sur échantillons en laboratoire. La détermination de ces grandeurs en laboratoire est réalisée par ce qu'on appelle le Jar -Test.

Le choix des coagulants et/ou floculants est très large et son influence est grande sur les procédés envisagés pour effectuer la séparation (sédimentation, flottation, filtration) et pour limiter la quantité des boues produites. Des coagulants floculants minéraux et organiques sont disponibles. La connaissance de leur chimie, leur structure et des mécanismes d'interaction avec les minéraux sont nécessaires afin d'optimiser les procédés (*Bottero et Lartiges, 1992*)

Les mécanismes intervenant dans un tel processus sont d'une grande complexité. Ils nécessitent pour leur compréhension une connaissance approfondie de la structure des composés à éliminer ainsi que les propriétés et le mode d'action du coagulant utilisé.

II.2.2 Principaux coagulants

Le sulfate d'aluminium, le chlorure ferrique, le sulfate ferrique et le polychlorure d'aluminium sont les principaux produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau potable. Ces produits agissent en neutralisant la charge négative des composés dissous et des particules en suspension dans l'eau au moyen de la charge positive de l'aluminium ou du fer. Cette action entraîne la formation de particules plus grosses qui se déposent rapidement au fond de l'eau (*Desjardins, 1997*).

• sels d'aluminium :

On peut citer :

- Le sulfate d'aluminium dont la formule chimique est $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ et qui est sans doute le coagulant le plus utilisé, vu son efficacité et son prix relativement modique (*Dentel, 1991*)
- Les polychlorures basiques d'aluminium de formule générale $Al_n(OH)_m(SO_4)_kCl_{3n-m-2k}$, qui représentent une famille de coagulants obtenus en neutralisant partiellement à l'aide d'une base (soude, chaux) une solution de chlorure d'aluminium. Suivant le degré de neutralisation, on aboutit à des formes monomères, dimères ou polymères d'hydroxyde d'aluminium (*Bottero et Lartiges, 1992 ; Poirier et Fiessinger, 1980*).

L'avantage primordial de cette génération de coagulants est qu'ils ne nécessitent pas des adjuvants de floculation (*Legube, 1996*). On cite dans cette catégorie le WAC ainsi que le PCBA qui diffère du premier par l'absence des sulfates.

• sels de fer :

En Europe, les sels de fer sont généralement plus coûteux que le sulfate d'aluminium, ce qui explique leur emploi plus restreint. Par ailleurs, ils se révèlent plus efficaces comme coagulants quant à l'abattement des substances humiques (*Lefebvre, 1990 ; Legube, 1996*). On peut citer le chlorure ferrique ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) et le chlorosulfate ferrique ($FeSO_4Cl$). Le (tableau 7) présente les principaux coagulants et leurs caractéristiques.

Tableau 7: Principaux coagulants et leurs caractéristiques (*Degrémont, 2005*).

Coagulants / Caractéristiques	Sulfate D'aluminium	WAC	PCBA	$FeCl_3$	$FeSO_4Cl$
Aspect	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide
Couleur	Incolore jaune	Jaune	Incolore marbré	Rouge brun	Rouge brun
Masse volumique	1,3	1,2	0,15M Al^{3+}	1,43	1,5
Teneur en Al_2O_3	8,3% en poids	10% en poids	-	-	-
Teneur en Fe^{3+}	-	-	-	41% en poids	41% en poids
Formule chimique	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	$Al_n(OH)_m(SO_4)_kCl_{3n-m-2k}$	$Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	$FeSO_4Cl$

Pour une meilleure efficacité du procédé de coagulation –floculation, on utilise parfois des adjuvants de floculation. Les plus utilisés sont la bentonite, la silice activée, les polyélectrolytes (*Degrémont, 2005 ; Edeline, 1992*).

En 2004, considérant d'une part les effets bénéfiques liés à l'utilisation des sels d'aluminium comme réactif chimique lors de l'étape de coagulation et, d'autre part, les effets potentiels de l'aluminium sur la santé, l'OMS fixe une limite pratique fondée sur l'optimisation du procédé de coagulation à l'aide de dérivés de l'aluminium de façon à réduire au minimum la concentration dans l'eau traitée (OMS, 2004). Il fixe comme valeur guide une concentration en aluminium de 200 µg/l pour les petits systèmes de distribution, et de 100 µg/L pour les capacités importantes.

Plusieurs recommandations et valeurs de références dans l'eau, présentées dans le (tableau 8) sont retrouvées dans la littérature, les valeurs de référence proposées par différents organismes tels que l'OMS (Organisation mondiale de la santé), OEHHA (Office of Environmental Health Hazard Assessment) et l'USEPA (Environmental protection agency) (Afssa, Afssaps et InVS, 2005).

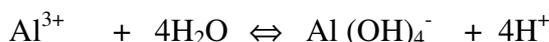
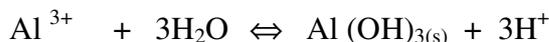
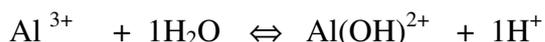
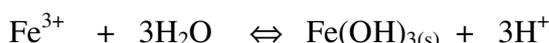
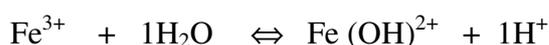
Un excès d'aluminium provoque une dégradation de la qualité des eaux traitées par des phénomènes de post-floculation qui favorisent la création de dépôts dans les canalisations. Les effets observés chez l'homme relèvent dans leur quasi-totalité du domaine de la toxicité chronique. Les premiers signes de toxicité liée à une exposition chronique à l'aluminium ont été révélés en milieu professionnel et chez les patients insuffisants rénaux et hémodialysés. Par la suite, des études portant sur la population générale et principalement axées sur le risque neurologique ont été mises en œuvre.

Tableau 8: Normes exigées pour la concentration de l'aluminium dans l'eau traitée (Afssa, Afssaps et InVS, 2005)

Valeur directive 98/83/CE Annexe /B	OMS (2004)	OEHHA (2001)	USEPA (1984)
0.2 mg/l	0.1 ou 0.2 mg/l suivant la taille de l'installation	0.6 mg/l	0.05 à 0.2 mg/l

II.2.3. Réactions d'hydrolyse du coagulant

La coagulation est souvent réalisée à l'aide des sels de métaux hydrolysables, principalement, les sels de fer et d'aluminium. L'hydrolyse de ces sels conduit, dans la première étape, à la formation de monomères selon ces réactions (Amirtharajah et Mills, 1982).

Hydrolyse d'aluminium*Hydrolyse de fer*

Les ions métalliques hydratés qui demeurent moins efficaces en tant que coagulant peuvent former des complexes polymérisés suite à la substitution d'une ou plusieurs molécules d'eau d'hydratation par des ions hydroxydes. L'action des sels introduits s'effectue généralement au moyen de ces complexes hautement chargés, dont la masse moléculaire peut être très élevée (*Stumm et Morgan, 1962*). Cependant, la présence de ces espèces dépend étroitement du pH du milieu réactionnel.

Le degré d'hydrolyse devient généralement plus important avec l'augmentation du pH. Il en résulte ainsi une série de complexes hydroxy-alumineux et il en est de même pour les produits d'hydrolyse du fer (*Dentel, 1991 ; Van Benschoten et Edzwald., 1990*).

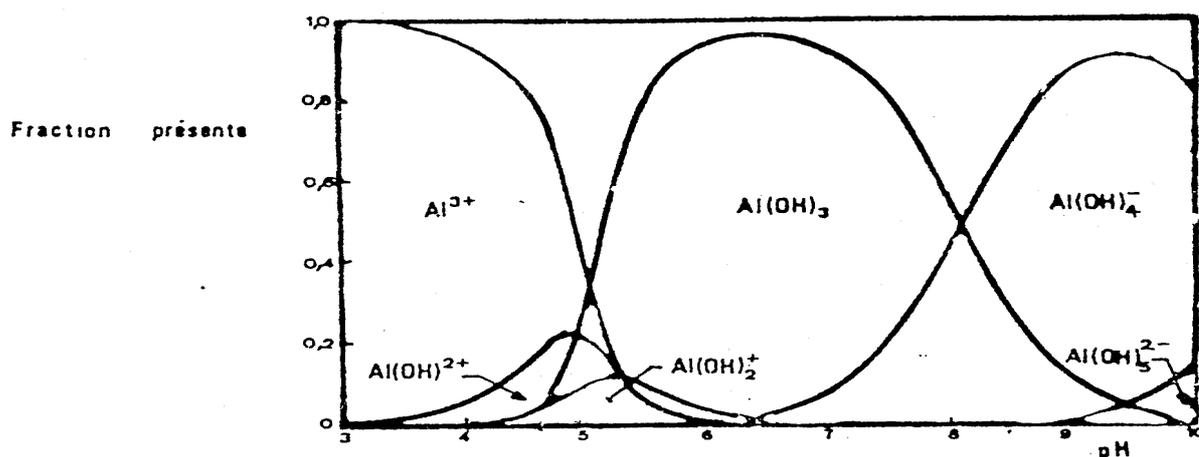


Figure 3 : Diagramme de solubilité des formes hydrolysées de l'aluminium (*Degrémont, 2005*)

Pour chaque sel, la forme insoluble prédomine à un pH déterminé pour lequel aucune charge ne peut être mesurée sur le composé obtenu. Ce pH correspond au point de charge nulle ou encore appelé pH de point isoélectrique ($\text{pH}_{\text{P-i-e}}$). En conséquence, lorsqu'un polymère est formé dans une zone inférieure au $\text{pH}_{\text{P-i-e}}$ c'est la prédominance des polymères

cationiques tandis que les polymères anioniques se forment dans une zone de pH supérieur au pH_{P-i-e} (Stumm *et Morgan*, 1981).

Il faut également signaler que la coagulation entraîne une acidification du milieu puisque la réaction d'hydrolyse libre des ions H^+ (Rahni, 1994).

II.2.4 Travaux sur la coagulation –floculation de la matière organique

Les travaux disponibles sont réalisés, soit à partir des eaux naturelles (tableau 9), soit à partir des eaux reconstituées avec les substances humiques ou d'autres avec des substances non humiques et en utilisant l'essai de Jar- TEST. Le pH et la dose en coagulant sont les paramètres qui ont été envisagés pour optimiser les rendements.

II.2.4.1 Effet sur les eaux naturelles :

Dans le phénomène de coagulation, il existe, pour chaque eau, une plage déterminée attribuée à la variable pH pour laquelle se déroule plus rapidement la clarification (Desjardins, 1997).

Une meilleure élimination de la matière organique est souvent atteinte pour un pH acide, plus acide pour le fer que pour l'aluminium (tableau 10). La coagulation par le sulfate de fer de plusieurs eaux américaines a prouvé que le pH optimal qui se situe entre 3.45 et 3.8 est fonction de la couleur de l'eau brute (Black *et al*, 1963). A travers la coagulation sur des eaux du Canal Contra Costa (USA), Kavanaugh (1978) a montré que le pH optimal pour la réduction du COT, s'étend de 4 à 5 pour le fer et de 5 à 6 pour l'aluminium.

Tableau 9: Evolution de la qualité physico-chimique de l'eau brute(EB), de l'eau décantée (ED) et de l'eau traitée (ET) de la station de Hammadi- Krouma à Skikda (*Meghzili, 2003*)

Paramètres		Température (C°)	pH	Turbidité (NTU)	TAC (°F)	Matière organique (mg O ₂ /l)
Mois						
Novembre	EB	18.5	7.43	14.76	21	-
	ED	18.2	7.33	7.33	19.2	
	ET	18.1	7.30	4.12	16.3	
	% d'élimination (ET)			72 %		
Décembre	EB	14.5	7.16	18.89	23.5	-
	ED	14	7.08	10.13	22.4	
	ET	13.9	7.02	7.12	18.08	
	% d'élimination (ET)			62 %		
6 Janvier	EB	14.3	7.49	15.35	20	12.5
	ED	15.4	7.46	11.76	18	-
	ET	14.5	7.38	7.22	22	8.72
	% d'élimination (ET)			52 %		
19 Janvier	EB	13.8	7.59	13.05	18.5	9.1
	ED	13.5	7.38	6.15	14	-
	ET	12.5	7.29	5.12	14	8.72
	% d'élimination (ET)			60 %		
Février	EB	10.4	7.37	53	24	25.77
	ET	10.4	6.99	9.8	22.3	7.58
	% d'élimination (ET)			80 %		
13 Mars	EB	15	7.92	5.2	22	15
	ET	14.9	7.82	3.15	23	7.6
	% d'élimination (ET)			39 %		
16 Mars	EB	15.6	7.86	8.16	22.75	13.4
	ET	16.3	7.8	4.5	20.70	11.25
	% d'élimination (ET)			44.8 %		
Avril	EB	20	7.92	7.28	15.5	15.16
	ET	20	7.68	4.20	14.3	5.39
	% d'élimination (ET)			42 %		

Tableau 10 : Valeurs du pH optimal dans le cas de la coagulation- floculation des eaux de Surface

Caractéristiques Eaux étudiées	Paramètre	pH optimal	Coagulant	Référence
Rivière Mississipi (USA)	COT	5	Sels d'aluminium	<i>Semmens et Field, 1980</i>
Eaux de lacs (Norvège)	COT	5.5	Sels d'aluminium	<i>Vik et al, 1985</i>
Eaux de rivières Yamaska et l'Assomption (Québec)	COT	5.0 à 6.5 4.0 à 5.5	Sels d'aluminium Sels de fer	<i>Desjardins et al, 1996</i>
Rivière Appamottox (USA)	COT	6.2 5.7	Sels d'aluminium Sels de fer	<i>Christian et al, 2000</i>
Rivière Hillsborough (USA)	COT	6.4 6.4	Sels d'aluminium Sels de fer	<i>Christian et al, 2000</i>

Notons également que le pH opérationnel devra être choisi en fonction des avantages comparés d'élimination de la turbidité ou de la matière organique du fait que les colloïdes organiques sont généralement mieux éliminés pour un pH plus faible que celui nécessaire aux colloïdes minéraux (*Semmens et Field, 1980 ; Bazer- Bachi, 1990*).

Packham et Ratnayaka (1992) précisent que le pH optimum de coagulation par le sulfate d'aluminium est habituellement de 6.5 à 7.5 pour les eaux de la région du Lowlands (Grande Bretagne) alors qu'une gamme de pH de 5.3 à 6.5 est nécessaire pour traiter les eaux plus colorées de Moorland.

Concernant l'influence de la dose du coagulant, quelques auteurs ont réussi à établir des corrélations entre la teneur initiale en matière organique (ou le pourcentage éliminé) et la dose de coagulant à appliquer au meilleur pH de coagulation (*Black et al, 1963; Lefebvre, 1990*). Ces relations stœchiométriques ont été observées par ces auteurs au cours

d'expériences conduites à pH constant. Dans le cas de l'aluminium et de fer ferrique, la stœchiométrie observée est d'environ 1 mg Al/mg COTi et 2 mg Fe/mg COTi (Aguiar, 1989 ; Lefebvre, 1990).

II.2.4.2 Etudes sur les solutions synthétiques de substances humiques :

Il est possible de mettre en exergue les principaux paramètres qui ont suscité l'intérêt des chercheurs travaillant sur les solutions synthétiques de substances humiques bien que la nature diverse de ces dernières soit l'une des raisons pour lesquelles il est difficile de faire une comparaison dans une synthèse bibliographique :

La meilleure réduction des teneurs en substances humiques est obtenue pour un pH de 4 à 5 avec le fer tandis qu'avec l'aluminium, elle se situe pour un pH de 5 à 6 (Van Breemen et al, 1979) . Comparés aux acides humiques, les acides fulviques, sont plus difficilement éliminés du fait de la différence entre les masses molaires (Babcock et Singer, 1979). Par ailleurs, il y a souvent une relation entre la concentration initiale en substances humiques et la dose optimale de coagulant, la valeur de cette stœchiométrie dépend du pH, du type de coagulant et de l'origine des substances humiques (tableau 11).

D'autre part, les fonctions acides carboxyliques et OH- phénoliques des substances humiques semblent jouer un rôle dans le processus de coagulation (Hall et Packham, 1965 ; Parfitt et al, 1977 ; Lefebvre et Legube, 1993).

Narkis et Rebhun (1977) ont pu mettre en évidence que les substances humiques de type « Aldrich » coagulées avec un polyélectrolyte cationique réagissent chimiquement avec le flocculant à pH 8 par leurs groupements COOH et OH et en utilisant un acide fulvique extrait de tourbe et acide fulvique commerciale « Aldrich », ils sont arrivés à obtenir deux relations pour la dose de polymère cationique (polyéthylène imine) à mettre en œuvre à pH 8.

Pour Van Breemen et al (1979), la coagulation a semblé éliminer préférentiellement la fraction d'acide fulvique comportant de nombreux groupements carboxyliques.

Tableau 11: Données bibliographiques sur la Stœchiométrie lors de l'élimination des substances humiques (SH) par coagulation- floculation

Caractéristiques Nature des SH	Coagulant	pH	Relation	Références
SH extraites de tourbe	Sulfate d'aluminium	4 à 6	2.86 mgAl/mg SH	<i>Edzwald et al, 1977</i>
SH Aquatiques	Sulfate d'aluminium	6	0.4 mgAl/mg SH	<i>Kim et al, 1989</i>
SH Commerciales	Sulfate d'aluminium	-	0.67 mgAl/mg SH	<i>Angbo, 1989</i>
Acides fulviques	Fer ferrique	5.5	1 mgFer/mg AF	<i>Lefebvre, 1990</i>
Acides fulviques	Aluminium et polychlorure	5 à 7	0.5 et 1 mgAl/mg SH	<i>Van Benschoten et Edzwald, 1990</i>
SH Commerciales	Sulfate d'aluminium	-	2mg deAl ₂ (SO ₄) ₃ , 18H ₂ O/mg SH	<i>Guesbaya, 1998</i>

II.2.4.3 Etudes sur des substances non humiques :

Certains micropolluants organiques peuvent être, par des effets toxiques à long terme, très nocifs pour la santé. Le problème de leur élimination a fait l'objet de nombreuses études. Mais compte tenu de la disparité des conditions expérimentales adoptées par les chercheurs, les données bibliographiques sont parfois contradictoires et ceci pour un même composé. Dans le but de mettre en évidence l'influence des groupements fonctionnels sur les composés organiques, les auteurs travaillent le plus souvent sur des molécules organiques simples (cycles aromatiques et fonctions hydroxyles et carboxyles) :

Les études conduites par *Semmens et Ayers (1985)*, sur l'élimination de quatre produits de basses masses moléculaires (Acide octanoïque, phénol, acide benzoïque, acide salicylique) par coagulation aux sels de fer ou d'aluminium à pH 5, montrent qu'ils sont en général faiblement abattus. Le taux d'élimination peut être accru pour le phénol et l'acide salicylique respectivement à pH égal à 7 et 6.

Lefebvre et Legube (1993) ont étudié le comportement des composés organiques simples vis-à-vis de la coagulation à partir de 17 composés aromatiques (acides et/ ou phénols) et 6 diacides aliphatiques. Ces molécules modèles ont été choisies en vue de découvrir le rôle des fonctions acides (COOH, OH phénoliques) des substances humiques sur leur élimination par coagulation- floculation. Pour les molécules aromatiques, une élimination par le fer à pH=5.5 n'est obtenue que si celles-ci ont au moins deux fonctions acides en position ortho. Dans le cas des diacides aliphatiques, l'élimination est d'autant moins bonne que la chaîne carbonée entre les deux fonctions acides est grande.

Julien et al (1994) ont comparé l'élimination de quelques molécules organiques (caféine, acide benzoïque, phénol, naphtol, acide salicylique,...) par coagulation- floculation et par adsorption sur floes préformés. Les résultats montrent que les molécules qui n'ont pas de groupement fonctionnel ou un seul groupement fonctionnel faiblement ionisé au pH des essais (5.4 pour le fer et 6.8 pour l'aluminium) ne sont pas éliminées par coagulation- floculation ni par adsorption sur floes préformés d'hydroxyde métallique. Les molécules qui possèdent au moins deux groupements fonctionnels principalement en ortho sont plus ou moins éliminés par les deux techniques.

Cathalifaud et al (1995) ont étudié les réactions de formation de complexes entre l'aluminium, sous la forme Al^{3+} (pH \leq 4.6) et certains composés organiques simples. Ils ont réalisé que le phénol ne se complexe pas à l'aluminium et que les acides benzoïques, phtaliques et tanniques, réagissent avec l'aluminium mais la complexité des molécules obtenues ne permet pas la mise en évidence des stœchiométries.

Rahni (1994) montre que l'élimination des composés organiques par coagulation - floculation dépend en plus de l'effet du pH et du rapport molaire, de la structure et de la stabilité des complexes formés. En effet, les composés susceptibles de former des complexes bidentates, sont mieux éliminés. C'est le cas des composés aromatiques possédant deux fonctions en ortho. En plus de la complexité des mécanismes de complexation et d'élimination avec le fer, des réactions d'oxydation peuvent se produire pour certains composés. C'est le cas du catéchol, de l'hydroquinone, et de l'acide glyoxalique.

Guesbaya (1998) et Achour (2001) ont expérimenté l'élimination du phénol et du résorcinol par coagulation- floculation au sulfate d'aluminium. Les composés organiques simples testés sont apparus comme faiblement éliminés quelle que soit la dose de coagulant et la concentration initiale du composé. Une meilleure élimination a été observée entre un pH 5 et 7 lorsque les composés ne sont pas dissociés, favorisant un phénomène d'absorption sur les floes d'hydroxyde

d'aluminium. Les fonctions OH et leur position en méta expliqueraient les faibles rendements d'élimination.

L'étude de *Rezeg et Achour (2005)* a été consacrée à l'élimination, par floculation au sulfate d'aluminium, de plusieurs acides organiques en eau distillée. Les résultats obtenus ont indiqué que l'élimination d'une molécule organique dépend de la nature et du nombre ainsi que la position des groupements acides l'un par rapport à l'autre. Le comportement des composés aromatiques éliminables semble être fonction du pH et de leur concentration initiale.

L'étude de *Hecini et Achour (2008)* a porté sur l'efficacité de la coagulation –floculation par la sulfate d'aluminium sur l'élimination de composés organiques à fonctions phénoliques (phénol et catéchol). Les essais de jar –test ont été réalisés sur des composé phénoliques dans l'eau distillée et différents en paramètres réactionnels ont été variés (pH, dose de coagulant, teneur initiale en composés organiques). L'élimination optimale est apparue à un pH= 7 pour le phénol et pour le catéchol. La gamme est plus large (pH= 5à10) et un complexe pourrait se former après l'introduction du sulfate d'aluminium dans les situations de catéchol à pH basique.

Les résultats obtenus indiquent que l'efficacité du procédé dépend du nombre et de la position des groupements phénoliques sur les molécules. Les principaux mécanismes seraient soit une adsorption physique, soit un échange de ligand ou une complexation à la surface des floes d'hydroxydes d'aluminium.

II.2.4.4. Hypothèses sur les mécanismes d'élimination des matières organiques

Les premières théories expliquent les mécanismes d'action du coagulant par précipitation des hydroxydes métalliques sur lesquels se piègent les particules. C'est la coagulation par balayage (sweep -floculation) qui se réalise tout près du pH du point isoélectrique. Par contre, la zone de coagulation par neutralisation de charge, suite à l'adsorption des espèces hydrolysées des métaux, s'effectue à pH plus bas (*Kim et al, 2001*).

Les théories de la nature des interactions entre les matières organiques et les oxo –hydroxydes de fer ferrique et d'aluminium ont maintenant évolué. Cette évolution tend vers des mécanismes de complexation entre les formes hydrolysées solubles de métaux et les matières organiques colloïdales et dissoutes. Ces mécanismes n'excluent pas les concepts initiaux.

Parmi ceux qui sont connus, nous pouvons distinguer deux grands types de réactions (*Lefebvre, 1990 ; Lefebvre et Legube, 1993*).

- 1- les réactions entre la matière organique et la surface des précipités amorphes de métal (Me)
- 2- Les réactions avec les oxo-hydroxydes du métal soluble et la matière organique pour conduire directement ou après hydrolyse et polymérisation à la formation d'un précipité.

Le premier type des réactions peut être envisagé par une adsorption physique ou spécifique. L'adsorption physique met en jeu des forces dipôle - dipôle (type Van Der Waals, liaison hydrogène...) ou des forces électrostatiques. Alors que les réactions développées par une adsorption spécifique sont traduites par un échange de ligands (Angbo, 1989;) ou complexation avec les groupements hydroxyles à la surface de $\text{Me}(\text{OH})_{3(s)}$. Le second type de réaction se déroule pendant les phases d'hydrolyse, de dimérisation ou polymérisation de formation de $\text{Me}(\text{OH})_{3(s)}$. Il envisage la formation d'un sel insoluble entre les monomères, les dimères ou les polymères métalliques solubles cationiques et la matière organique, comme il considère le mécanisme de complexation ou échange de ligand entre les monomères, les dimères ou les polymères métalliques solubles cationiques et la matière organique (Sikora et Mc Bride, 1989).

II.2.4.5 Effet de sels minéraux sur la coagulation- floculation de composés organiques des eaux

L'influence de la minéralisation totale ou de la teneur en certains cations ou anions a été rarement abordée par les auteurs. De leurs études, il ressort que le déplacement ou l'élargissement de la zone optimale du pH de coagulation est principalement lié à l'affinité de l'anion considéré envers les sels d'aluminium. En effet, Miller en 1925 (cité par Bazer – Bachi, 1990) anticipa déjà quant il suggère que ce sont les sels constituant le milieu aqueux et particulièrement les anions qui sont responsables du décalage des zones optimales du pH de coagulation.

Selon la concentration et le pH du milieu réactionnel, l'action du coagulant peut s'effectuer soit par balayage (sweep-flocculation) vers les pH basiques soit par adsorption –déstabilisation à pH plus bas. Or, des déplacements de frontières entre ces différentes zones peuvent être observés (De Hek et al, 1978).

On peut également noter que l'ajout des matières minérales permet d'améliorer le rendement d'élimination des substances organiques. Cette élimination est favorisée plus particulièrement par l'augmentation de l'ion calcium lequel occupait la plupart des travaux portant sur l'influence des sels minéraux (Hundt et O'mellia, 1988)

L'effet de la minéralisation, étudié dans les eaux reconstituées a permis de mettre en évidence l'influence des espèces minérales sur la quantité de la matière organiques éliminée et donc sur les mécanismes de réaction (*Mazet et Wais mossa, 1991*).

Pour mettre en évidence l'influence du paramètre « minéralisation » sur le processus de coagulation-floculation, divers travaux ont été menés au niveau du laboratoire LARHYSS à l'université de Biskra.

Guesbaya (1998) et Achour (2001) ont ainsi montré que lorsque l'eau de dilution des SH est minéralisée, plusieurs mécanismes d'élimination peuvent survenir englobant aussi bien des phénomènes de complexation avec les formes solubles qu'avec les formes insolubles de l'aluminium, ainsi qu'une adsorption sur floc d'hydroxyde $Al(OH)_3$. Les rendements d'élimination semblent fortement dépendre de la composition minérale des eaux et notamment de la proportion relative de la dureté par rapport à la minéralisation totale.

L'étude de *Achour et Guesbaya (2006)* a mis en évidence la possibilité d'élimination des substances humiques en eaux minéralisées par des essais de coagulation au sulfate d'aluminium. Des lois stœchiométriques entre la concentration de SH et la dose de coagulant ont été également établies. Les résultats prouvent que la détermination de ces lois par des relations plus générales sont possibles, en tenant compte non seulement de la teneur et la nature de la charge organique de ces eaux mais aussi de sa composante minérale et de ses effets vis-à-vis du coagulant ou de la matière organique. Il a été par ailleurs noté que les rendements d'élimination restent importants quel que soit le milieu de dilution bien que le pH optimal des eaux minéralisées (proche de la neutralité) ne corresponde pas au pH optimal d'élimination des substances humiques en eau distillée (de l'ordre de 5). En fait, la composition chimique minérale pourrait compenser la diminution du rendement en présence d'un pH supérieur au pH optimal.

II.3. Utilisation du charbon actif au cours du traitement d'une eau naturelle

II.3.1. Adsorption et adsorbants

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules organiques ou minérales. Ce phénomène se traduit par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (*Robert, 1989*). Nous examinerons les phénomènes se rapportant à l'interface liquide/solide, le solide constituant l'adsorbant. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide vers la surface du solide à laquelle le composé a tendance à se lier avec des énergies de liaison (*Degrémont, 2005*). La fixation d'un élément dissous dans l'eau sur la surface d'une particule solide met en jeu des mécanismes et des énergies bien différentes : liaisons

covalentes, interactions électrostatiques, forces de Van Der Waals (*Robert, 1989 ; Chitour, 1992*).

Les premiers adsorbants utilisés il y'a plusieurs siècles furent les argiles et les terres décolorantes pour le dégraissage de la laine et des draps. Ils se présentent soit sous forme de produits en poudre pour traiter l'eau dans les flocculateurs ou dans les décanteurs, soit sous forme de granulés en lits filtrants en phase d'affinage (*Legube, 1996*). Les charbons actifs apparurent vers le 19^{ème} siècle après la première guerre mondiale.

II.3.2. Généralités sur le charbon actif :

II.3.2.1. Fabrication du charbon actif :

Le charbon actif peut être préparé à partir de divers matériaux comme la tourbe, la lignite, la houille bitumeuse, le bois, pâte de bois ou de résidus pétroliers et la coque de noix de coco, les déchets agroalimentaires (carapaces de mollusques, pulpe de canne,...). (*Masschelein, 1996*).

L'activation consiste à augmenter son pouvoir adsorbant notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores. L'activation physique, effectuée par de la vapeur d'eau entre 900 et 1000 °C donne un charbon à pores étroits .L'activation chimique, par de l'acide phosphorique entre 400 et 500 °C donne des pores plus larges.

II.3.2.2. Structure et propriétés du charbon actif :

- **La surface spécifique du matériau** (m^2/g) : est le rapport surface / masse qui dépend de la porosité. La surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif a une surface spécifique comprise entre 400 et 2500 m^2 . Il est hydrophobe .L'adsorption des gaz utilise les pores de 1 à 2nm, alors que l'adsorption des liquides utilise les pores de 2 à 10nm.
- **La structure du charbon actif** : se rapproche de celle du graphite (*Dubin et Stoeckli, 1980*). Chaque microcristal comprend lui-même un empilement de feuillets parallèles liés par des forces de Van Der Walls. La surface des feuillets ne porte pas de charges alors que le bord des feuillets porte des groupes fonctionnels qui peuvent créer des phénomènes de fixation chimique ou électrostatique (*Lemarchand, 1981*).
- **La porosité** : la plupart des adsorbants d'importance pratique sont des solides poreux. On détermine la fraction due aux macropores, aux mésopores et aux micropores (*Chitour, 1992*). Le diamètre des pores dépend également de la matière première utilisée .Les

coques de noix de coco donnent des micropores (<2 nm), le bois des mésopores (entre 2 et 50nm) et des macropores (>50nm)

- **La polarité** : les adsorbants peu polaires ou non polaires adsorbent de préférence des substances non polaires (cas du charbon actif).

II.3.2.3. *Mise en œuvre en station* :

Le charbon actif utilisé au cours de certains protocoles du traitement de l'eau peut se présenter sous deux formes, en grains ou poudre.

Le charbon actif en grains (CAG) possède des propriétés adsorbantes pour les micro polluants et il constitue un bon support pour le développement bactérien (*Le Cloirec, 1985*). Par contre, le charbon actif en poudre (CAP) est utilisé en filière de potabilisation avec les réactifs de coagulation et de floculation. Il s'agit d'une technique couramment employée afin d'améliorer la qualité des eaux. La capacité d'adsorption du charbon actif diminue au fur et à mesure de son utilisation et son coût va obliger ses utilisateurs à le régénérer après usage.

Trois techniques sont employées, à cet effet afin de nettoyer les pores des charbons : (*Le Cloirec, 1985 ; Degremont, 2005*).

- ❖ La régénération thermique qui perturbe la porosité initiale.
- ❖ La régénération chimique à l'eau, ou par des acides ou des bases, par oxydoréduction ou par des solvants organiques.
- ❖ La régénération biologique qui permet surtout de prolonger la durée de vie du matériau.

II.3.3. **Elimination des polluants organiques par le charbon actif :**

Du fait de sa structure poreuse, le charbon actif va être capable de séquestrer un grand nombre de molécules organiques. La charge organique globale d'une eau, mesurée par l'oxydabilité au permanganate ou le COT est diminuée par le charbon actif en poudre (CAP) d'environ 10% dès l'étape de décantation. Cette adsorption élimine indifféremment la matière organique biodégradable et non biodégradable (*Pujol et al., 1994*). L'utilisation de filtres rapides de charbon actif en grains (CAG) semble plus efficace et permet d'éliminer jusqu'à 40% du COT. L'adsorption serait favorisée par une préozonation (*Legube, 1996*).

Parmi les composés organiques simples, les composés aromatiques s'adsorbent bien comme le montrent divers travaux (*Le Cloirec, 1985 ; Lemarchand, 1981 ; Julien et al., 1994*). Le

phénol s'adsorbe très rapidement sur les charbons quelque soit leur texture avec un abattement de 50% en une demi-heure.

La présence de substances humiques dissous gêne l'élimination de certains pesticides comme l'atrazine et le lindane sur charbon actif en poudre (*Fabre*, 1990).

La présence de la matière organique diminue la capacité d'adsorption du charbon vis-à-vis du chloroforme, de chlorobenzène et de dibromochloropropane (*Sorial et al.*, 1994).

Diverses études sur les molécules aliphatiques ont prouvé que celles-ci ne s'adsorbent que peu. L'éthanol et l'alanine, qui sont des molécules aliphatiques, s'adsorbent très peu sur deux types de charbon actifs (Le picactif et le Norit). On aboutit à une rétention de soluté sur le support de l'ordre de 0.5 à 1 mg/l au bout d'une dizaine d'heures. (*Le Cloirec*, 1985).

Mc Creary et Snoeyink (1980) ont constaté que l'adsorption de l'acide humique sur le charbon actif granulé (CAG) est plus importante que celle de l'acide fulvique.

L'adsorption de la matière organique naturelle sur le charbon actif est promue par l'augmentation de la force ionique et la présence de cations bivalents particulièrement Ca^{+2} (*Randtke et Jespen*, 1982).

Au cours de l'étude de *Bouchemal et Achour* (2008), des essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain ont montré que, pour une masse constante du charbon actif, les cinétiques ont abouti à de bons rendements d'élimination de la tyrosine. Le charbon actif en grains ainsi que le charbon actif en poudre aboutissent à des rendements importants, surtout lorsque le milieu est tamponné. Une élimination optimale est observée pour des pH acides ne dépassant pas 6. Selon la gamme considérée, un accroissement des rendements est aussi observé lorsque les masses d'adsorbants augmentent.

II-4. Travaux sur la combinaison coagulation – floculation /adsorption sur le charbon actif :

Lors de la production d'eau de consommation, les composés organiques peuvent être éliminés notamment par coagulation –floculation ou /et par adsorption sur charbon actif .La combinaison de ces deux procédés peut permettre d'atteindre des rendements d'élimination de la matière organique supérieurs à ceux observés par l'un ou l'autre des procédés utilisé seul.

Dans le but de mettre en évidence le rôle de la combinaison de ces deux procédés sus cités, l'intérêt des chercheurs s'est porté sur l'élimination de la matière organique, bien que la nature diverse de ces dernières soit l'une des raisons pour lesquelles il est difficile de faire une comparaison dans une synthèse bibliographique.

Les études conduites par *Cathalifaud et al (1995)*, ont montré à quelle étape de la coagulation –floculation par des sels d'aluminium, le charbon actif en poudre doit être ajouté. Pour cela, il convient de tester l'ordre d'introduction des différents composés (charbon actif, molécule organiques, sels d'aluminium). Les résultats montrent que l'ordre d'introduction des différents composés influent fortement sur les rendements d'élimination de la matière organique et que la forme moléculaire complexée avec les ions aluminium augmente l'adsorption de la molécule organique.

L'étude de *Treguer ronan et al. (2005)* a eu pour objectif d'améliorer l'élimination des matières organiques dissoutes (MOD) au cours de l'étape de coagulation –floculation .Pour y parvenir, les essais ont été menés en Jar –Test en faisant varier la dose de coagulant inorganique (chlorure ferrique), le pH du milieu et le type et la dose de réactifs complémentaires (polymères cationiques à forte densité de charge et /ou matières particulières tels que le charbon actif, bentonites, l'aluminium, silices...).Des mesures de COD (carbone organique dissous) et d'absorbance UV à 254 nm, ainsi qu'une caractérisation par chromatographie d'exclusion de taille ont été effectuées afin de déterminer l'efficacité du procédé dans les différentes conditions d'expérimentation .

Les résultats obtenus ensuite sur une eau brute avec des mélanges de chlorure ferrique et de polymères cationiques (polyamines et polydadmac) ont mis en évidence l'influence du poids moléculaire et du taux de réticulation des polymères sur l'efficacité du traitement. Des abattements allant jusqu'à 41 % pour le COD et 51% pour l'absorbance UV 254 nm ont pu être atteints (contre 34 et 41% pour le chlorure ferrique seul). Enfin, l'ajout des matières particulières aux réactifs précédents a significativement amélioré les abattements obtenus (jusqu'à 56% pour le COD et 68 % pour l'absorbance UV). Le charbon actif est apparu comme le plus intéressant pour l'élimination du carbone organique dissous.

II-5. Conclusion :

La coagulation- floculation par des sels d'aluminium ou de fer permet l'élimination de nombreux composés minéraux et organiques, à l'état dissous ou dispersé.

De nombreuses recherches ont été entreprises en vue d'éliminer cette charge organique au cours des opérations de traitement. Parmi ces travaux, certains ont trait à la recherche de l'optimisation de la coagulation- floculation de la matière organique. Cette optimisation est basée sur l'étude de l'influence de paramètres réactionnels tels que le pH, la dose et le type de coagulant. Quant à la nature de la matière organique, le nombre et la position des fonctions acides (carboxyles et OH- phénoliques) jouent un rôle important dans l'élimination, et donc dans les mécanismes d'interaction entre le coagulant et la matière organique. Il se produit une élimination préférentielle des fractions de hautes masses moléculaires. Il est également observé l'influence des espèces minérales dissoutes sur la quantité de matière organique éliminée. Il y'a généralement une relation entre la concentration initiale en substances humiques et la dose optimale de coagulant .Un des mécanismes cités est la formation de complexes insolubles entre les monomères ou les polymères métalliques cationiques et / ou anionique et la matière organique dissoute. Un autre mécanisme est l'adsorption des composés organiques à la surface des précipités amorphes d'hydroxyde métallique.

Par ailleurs, l'intérêt des chercheurs s'oriente de plus en plus vers l'étude d'autres paramètres tels que les sels minéraux, la température et aussi le mode d'action des coagulants. De même, divers travaux mettent en évidence que l'utilisation de matériaux adsorbants tels que le charbon actif permet l'optimisation de l'étape de clarification. Utilisé en combinaison avec le coagulant, il permet d'aboutir à des abattements appréciables de la matière organique des eaux.

Nos essais, effectuées en laboratoire, et concernant la combinaison coagulation- floculation / adsorption sur charbon actif pour l'élimination de divers composés organiques en solutions synthétiques en eau distillée et pour les eaux de surfaces seront présentés et pourront illustrer cet aspect.

Effet des procédés de coagulation –floculation et d’adsorption sur l’élimination de la matière organique

II-1 Introduction

Lors de la production d’eau de consommation, les composés organiques peuvent être éliminés notamment par coagulation –floculation ou /et par adsorption sur charbon actif .La combinaison de ces deux procédés peut permettre d’atteindre des rendements d’élimination de la matière organique supérieurs à ceux observés par l’un ou l’autre des procédés utilisé seul (*Cathalifaud, et al, 1995*).

La coagulation- floculation suivie d’une clarification est de loin, le traitement le plus efficace pour la production d’eau potable mais aussi celui qui conditionne l’optimisation de la plupart des autres traitements. Cette opération réduit non seulement la teneur initiale en pollution particulaire mais aussi la concentration des composés organiques dissous. L’efficacité de ce procédé dépend du pH, du type et dose du coagulant, et de la nature de la matière organique.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons successivement les principaux travaux relatifs à la coagulation –floculation de composés organiques en solutions synthétiques et en eaux de surface .L’utilisation du charbon actif au cours de la clarification et ses propriétés adsorbantes sont également présentées.

II-2 Effet de la coagulation – floculation sur la matière organique aquatique

II.2.1 Généralités sur la coagulation floculation :

Les particules colloïdales, à dimension inférieure au μm , connaissent dans les eaux naturelles une grande stabilité. Elles ne peuvent pas sédimenter à cause de leur faible vitesse de chute (*Tardat-Henry et Beaudry, 1984*).

Cette stabilité peut s’expliquer par la théorie de la double couche ionique. En effet, la particule colloïdale acquiert dans les eaux, sa charge primaire avant que les ions voisins, de signe opposé, la rejoignent pour y adhérer de sorte que, ceux qui sont les plus proches forment autour d’elle une gaine ou une sorte d’écran protecteur. La concentration de ces ions diminue rapidement en s’éloignant de la particule. Il en résulte ainsi la formation d’une couche fixe adhérente à la surface et d’une couche diffuse formant un nuage d’ions.

Cet ensemble stable (particule + double couche ionique) crée le potentiel Zêta lequel est d’une grande importance dans le domaine du traitement des eaux. Il détermine la mobilité

électrophorétique de la particule (*Vigouret, 1985*) et théoriquement, l'annulation du potentiel Zêta correspond à l'optimale de la coagulation – floculation.

La coagulation- floculation brise la stabilité attribuée aux colloïdes par introduction d'un réactif chimique appelé coagulant et apprête les particules déstabilisées à la floculation. Cette dernière facilite l'agglomération des particules et est réalisée par l'intermédiaire du mouvement Brownien (floculation péricinétique) puis de l'agitation mécanique extérieure (floculation ortho cinétique) (*Degrémont, 2005*).

Du point de vue de la mise en œuvre de la coagulation- floculation, deux paramètres nécessitent une attention particulière lors du dimensionnement d'un traitement de coagulation- floculation : les quantités de réactifs à ajouter et les conditions d'agitation du milieu réactionnel.

Ces valeurs sont déterminées en fonction de l'eau à traitée. Et dans ce domaine, il n'existe pas de règle ou de formule de dimensionnement, ces valeurs ne peuvent être déterminées que de façon empirique, par tâtonnements et par des essais sur échantillons en laboratoire. La détermination de ces grandeurs en laboratoire est réalisée par ce qu'on appelle le Jar -Test.

Le choix des coagulants et/ou floculants est très large et son influence est grande sur les procédés envisagés pour effectuer la séparation (sédimentation, flottation, filtration) et pour limiter la quantité des boues produites. Des coagulants floculants minéraux et organiques sont disponibles. La connaissance de leur chimie, leur structure et des mécanismes d'interaction avec les minéraux sont nécessaires afin d'optimiser les procédés (*Bottero et Lartiges, 1992*)

Les mécanismes intervenant dans un tel processus sont d'une grande complexité. Ils nécessitent pour leur compréhension une connaissance approfondie de la structure des composés à éliminer ainsi que les propriétés et le mode d'action du coagulant utilisé.

II.2.2 Principaux coagulants

Le sulfate d'aluminium, le chlorure ferrique, le sulfate ferrique et le polychlorure d'aluminium sont les principaux produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau potable. Ces produits agissent en neutralisant la charge négative des composés dissous et des particules en suspension dans l'eau au moyen de la charge positive de l'aluminium ou du fer. Cette action entraîne la formation de particules plus grosses qui se déposent rapidement au fond de l'eau (*Desjardins, 1997*).

• sels d'aluminium :

On peut citer :

- Le sulfate d'aluminium dont la formule chimique est $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ et qui est sans doute le coagulant le plus utilisé, vue son efficacité et son prix relativement modique (*Dentel, 1991*)
- Les polychlorures basiques d'aluminium de formule générale $Al_n(OH)_m(SO_4)_kCl_{3n-m-2k}$, qui représentent une famille de coagulants obtenus en neutralisant partiellement à l'aide d'une base (soude, chaux) une solution de chlorure d'aluminium. Suivant le degré de neutralisation, on aboutit à des formes monomères, dimères ou polymères d'hydroxyde d'aluminium (*Bottero et Lartiges, 1992 ; Poirier et Fiessinger, 1980*).

L'avantage primordial de cette génération de coagulants est qu'ils ne nécessitent pas des adjuvants de floculation (*Legube, 1996*). On cite dans cette catégorie le WAC ainsi que le PCBA qui diffère du premier par l'absence des sulfates.

• sels de fer :

En Europe, les sels de fer sont généralement plus coûteux que le sulfate d'aluminium, ce qui explique leur emploi plus restreint. Par ailleurs, ils se révèlent plus efficaces comme coagulants quant à l'abattement des substances humiques (*Lefebvre, 1990 ; Legube, 1996*). On peut citer le chlorure ferrique ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) et le chlorosulfate ferrique ($FeSO_4Cl$). Le (tableau 7) présente les principaux coagulants et leurs caractéristiques.

Tableau 7: Principaux coagulants et leurs caractéristiques (*Degrémont, 2005*).

Coagulants	Sulfate D'aluminium	WAC	PCBA	$FeCl_3$	$FeSO_4Cl$
Caractéristiques					
Aspect	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide
Couleur	Incolore jaune	Jaune	Incolore marbré	Rouge brun	Rouge brun
Masse volumique	1,3	1,2	0,15M Al^{3+}	1,43	1,5
Teneur en Al_2O_3	8,3% en poids	10% en poids	-	-	-
Teneur en Fe^{3+}	-	-	-	41% en poids	41% en poids
Formule chimique	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	$Al_n(OH)_m(SO_4)_kCl_{3n-m-2k}$	$Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	$FeSO_4Cl$

Pour une meilleure efficacité du procédé de coagulation –floculation, on utilise parfois des adjuvants de floculation. Les plus utilisés sont la bentonite, la silice activée, les polyélectrolytes (*Degrémont, 2005 ; Edeline, 1992*).

En 2004, considérant d'une part les effets bénéfiques liés à l'utilisation des sels d'aluminium comme réactif chimique lors de l'étape de coagulation et, d'autre part, les effets potentiels de l'aluminium sur la santé, l'OMS fixe une limite pratique fondée sur l'optimisation du procédé de coagulation à l'aide de dérivés de l'aluminium de façon à réduire au minimum la concentration dans l'eau traitée (OMS, 2004). Il fixe comme valeur guide une concentration en aluminium de 200 µg/l pour les petits systèmes de distribution, et de 100 µg/L pour les capacités importantes.

Plusieurs recommandations et valeurs de références dans l'eau, présentées dans le (tableau 8) sont retrouvées dans la littérature, les valeurs de référence proposées par différents organismes tels que l'OMS (Organisation mondiale de la santé), OEHHA (Office of Environmental Health Hazard Assessment) et l'USEPA (Environmental protection agency) (Afssa, Afssaps et InVS, 2005).

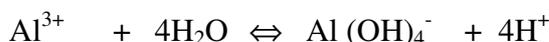
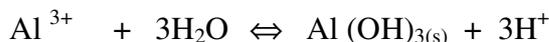
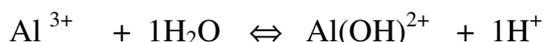
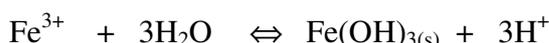
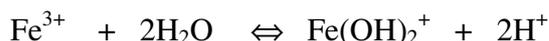
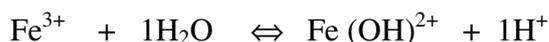
Un excès d'aluminium provoque une dégradation de la qualité des eaux traitées par des phénomènes de post-floculation qui favorisent la création de dépôts dans les canalisations. Les effets observés chez l'homme relèvent dans leur quasi-totalité du domaine de la toxicité chronique. Les premiers signes de toxicité liée à une exposition chronique à l'aluminium ont été révélés en milieu professionnel et chez les patients insuffisants rénaux et hémodialysés. Par la suite, des études portant sur la population générale et principalement axées sur le risque neurologique ont été mises en œuvre.

Tableau 8: Normes exigées pour la concentration de l'aluminium dans l'eau traitée (Afssa, Afssaps et InVS, 2005)

Valeur directive 98/83/CE Annexe /B	OMS (2004)	OEHHA (2001)	USEPA (1984)
0.2 mg/l	0.1 ou 0.2 mg/l suivant la taille de l'installation	0.6 mg/l	0.05 à 0.2 mg/l

II.2.3. Réactions d'hydrolyse du coagulant

La coagulation est souvent réalisée à l'aide des sels de métaux hydrolysables, principalement, les sels de fer et d'aluminium. L'hydrolyse de ces sels conduit, dans la première étape, à la formation de monomères selon ces réactions (Amirtharajah et Mills, 1982).

Hydrolyse d'aluminium*Hydrolyse de fer*

Les ions métalliques hydratés qui demeurent moins efficaces en tant que coagulant peuvent former des complexes polymérisés suite à la substitution d'une ou plusieurs molécules d'eau d'hydratation par des ions hydroxydes. L'action des sels introduits s'effectue généralement au moyen de ces complexes hautement chargés, dont la masse moléculaire peut être très élevée (*Stumm et Morgan, 1962*). Cependant, la présence de ces espèces dépend étroitement du pH du milieu réactionnel.

Le degré d'hydrolyse devient généralement plus important avec l'augmentation du pH. Il en résulte ainsi une série de complexes hydroxy-alumineux et il en est de même pour les produits d'hydrolyse du fer (*Dentel, 1991 ; Van Benschoten et Edzwald., 1990*).

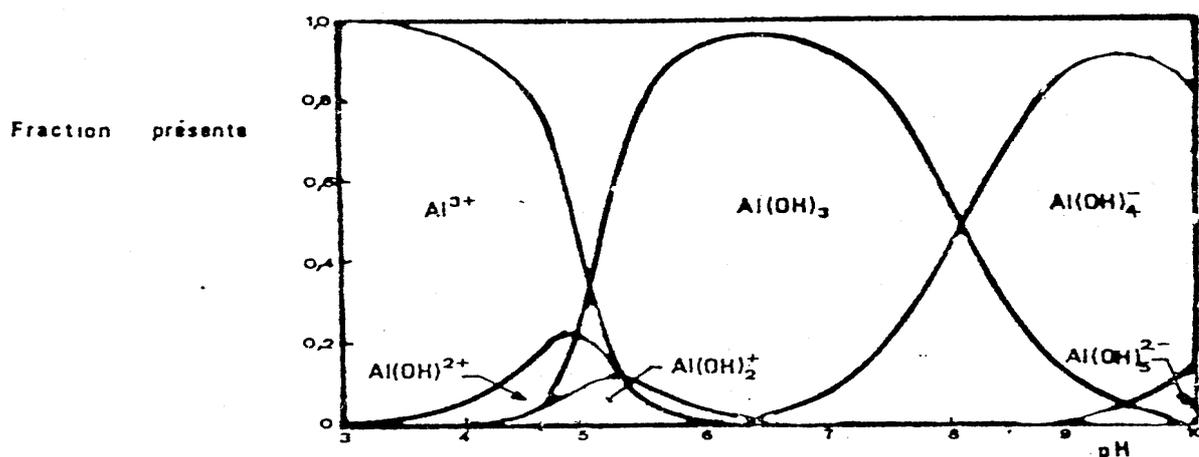


Figure 3 : Diagramme de solubilité des formes hydrolysées de l'aluminium (*Degrémont, 2005*)

Pour chaque sel, la forme insoluble prédomine à un pH déterminé pour lequel aucune charge ne peut être mesurée sur le composé obtenu. Ce pH correspond au point de charge nulle ou encore appelé pH de point isoélectrique ($\text{pH}_{\text{P-i-e}}$). En conséquence, lorsqu'un polymère est formé dans une zone inférieure au $\text{pH}_{\text{P-i-e}}$ c'est la prédominance des polymères

cationiques tandis que les polymères anioniques se forment dans une zone de pH supérieur au pH_{P-i-e} (Stumm *et Morgan*, 1981).

Il faut également signaler que la coagulation entraîne une acidification du milieu puisque la réaction d'hydrolyse libre des ions H^+ (Rahni, 1994).

II.2.4 Travaux sur la coagulation –floculation de la matière organique

Les travaux disponibles sont réalisés, soit à partir des eaux naturelles (tableau 9), soit à partir des eaux reconstituées avec les substances humiques ou d'autres avec des substances non humiques et en utilisant l'essai de Jar- TEST. Le pH et la dose en coagulant sont les paramètres qui ont été envisagés pour optimiser les rendements.

II.2.4.1 Effet sur les eaux naturelles :

Dans le phénomène de coagulation, il existe, pour chaque eau, une plage déterminée attribuée à la variable pH pour laquelle se déroule plus rapidement la clarification (Desjardins, 1997).

Une meilleure élimination de la matière organique est souvent atteinte pour un pH acide, plus acide pour le fer que pour l'aluminium (tableau 10). La coagulation par le sulfate de fer de plusieurs eaux américaines a prouvé que le pH optimal qui se situe entre 3.45 et 3.8 est fonction de la couleur de l'eau brute (Black *et al*, 1963). A travers la coagulation sur des eaux du Canal Contra Costa (USA), Kavanaugh (1978) a montré que le pH optimal pour la réduction du COT, s'étend de 4 à 5 pour le fer et de 5 à 6 pour l'aluminium.

Tableau 9: Evolution de la qualité physico-chimique de l'eau brute(EB), de l'eau décantée (ED) et de l'eau traitée (ET) de la station de Hammadi- Krouma à Skikda (*Meghzili, 2003*)

Paramètres		Température (C°)	pH	Turbidité (NTU)	TAC (°F)	Matière organique (mg O ₂ /l)
Mois						
Novembre	EB	18.5	7.43	14.76	21	-
	ED	18.2	7.33	7.33	19.2	
	ET	18.1	7.30	4.12	16.3	
	% d'élimination (ET)			72 %		
Décembre	EB	14.5	7.16	18.89	23.5	-
	ED	14	7.08	10.13	22.4	
	ET	13.9	7.02	7.12	18.08	
	% d'élimination (ET)			62 %		
6 Janvier	EB	14.3	7.49	15.35	20	12.5
	ED	15.4	7.46	11.76	18	-
	ET	14.5	7.38	7.22	22	8.72
	% d'élimination (ET)			52 %		
19 Janvier	EB	13.8	7.59	13.05	18.5	9.1
	ED	13.5	7.38	6.15	14	-
	ET	12.5	7.29	5.12	14	8.72
	% d'élimination (ET)			60 %		
Février	EB	10.4	7.37	53	24	25.77
	ET	10.4	6.99	9.8	22.3	7.58
	% d'élimination (ET)			80 %		
13 Mars	EB	15	7.92	5.2	22	15
	ET	14.9	7.82	3.15	23	7.6
	% d'élimination (ET)			39 %		
16 Mars	EB	15.6	7.86	8.16	22.75	13.4
	ET	16.3	7.8	4.5	20.70	11.25
	% d'élimination (ET)			44.8 %		
Avril	EB	20	7.92	7.28	15.5	15.16
	ET	20	7.68	4.20	14.3	5.39
	% d'élimination (ET)			42 %		

Tableau 10 : Valeurs du pH optimal dans le cas de la coagulation- floculation des eaux de Surface

Caractéristiques Eaux étudiées	Paramètre	pH optimal	Coagulant	Référence
Rivière Mississipi (USA)	COT	5	Sels d'aluminium	<i>Semmens et Field, 1980</i>
Eaux de lacs (Norvège)	COT	5.5	Sels d'aluminium	<i>Vik et al, 1985</i>
Eaux de rivières Yamaska et l'Assomption (Québec)	COT	5.0 à 6.5 4.0 à 5.5	Sels d'aluminium Sels de fer	<i>Desjardins et al, 1996</i>
Rivière Appamottox (USA)	COT	6.2 5.7	Sels d'aluminium Sels de fer	<i>Christian et al, 2000</i>
Rivière Hillsborough (USA)	COT	6.4 6.4	Sels d'aluminium Sels de fer	<i>Christian et al, 2000</i>

Notons également que le pH opérationnel devra être choisi en fonction des avantages comparés d'élimination de la turbidité ou de la matière organique du fait que les colloïdes organiques sont généralement mieux éliminés pour un pH plus faible que celui nécessaire aux colloïdes minéraux (*Semmens et Field, 1980 ; Bazer- Bachi, 1990*).

Packham et Ratnayaka (1992) précisent que le pH optimum de coagulation par le sulfate d'aluminium est habituellement de 6.5 à 7.5 pour les eaux de la région du Lowlands (Grande Bretagne) alors qu'une gamme de pH de 5.3 à 6.5 est nécessaire pour traiter les eaux plus colorées de Moorland.

Concernant l'influence de la dose du coagulant, quelques auteurs ont réussi à établir des corrélations entre la teneur initiale en matière organique (ou le pourcentage éliminé) et la dose de coagulant à appliquer au meilleur pH de coagulation (*Black et al, 1963; Lefebvre, 1990*). Ces relations stœchiométriques ont été observées par ces auteurs au cours

d'expériences conduites à pH constant. Dans le cas de l'aluminium et de fer ferrique, la stœchiométrie observée est d'environ 1 mg Al/mg COTi et 2 mg Fe/mg COTi (Aguiar, 1989 ; Lefebvre, 1990).

II.2.4.2 Etudes sur les solutions synthétiques de substances humiques :

Il est possible de mettre en exergue les principaux paramètres qui ont suscité l'intérêt des chercheurs travaillant sur les solutions synthétiques de substances humiques bien que la nature diverse de ces dernières soit l'une des raisons pour lesquelles il est difficile de faire une comparaison dans une synthèse bibliographique :

La meilleure réduction des teneurs en substances humiques est obtenue pour un pH de 4 à 5 avec le fer tandis qu'avec l'aluminium, elle se situe pour un pH de 5 à 6 (Van Breemen et al, 1979) . Comparés aux acides humiques, les acides fulviques, sont plus difficilement éliminés du fait de la différence entre les masses molaires (Babcock et Singer, 1979). Par ailleurs, il y a souvent une relation entre la concentration initiale en substances humiques et la dose optimale de coagulant, la valeur de cette stœchiométrie dépend du pH, du type de coagulant et de l'origine des substances humiques (tableau 11).

D'autre part, les fonctions acides carboxyliques et OH- phénoliques des substances humiques semblent jouer un rôle dans le processus de coagulation (Hall et Packham, 1965 ; Parfitt et al, 1977 ; Lefebvre et Legube, 1993).

Narkis et Rebhun (1977) ont pu mettre en évidence que les substances humiques de type « Aldrich » coagulées avec un polyélectrolyte cationique réagissent chimiquement avec le flocculant à pH 8 par leurs groupements COOH et OH et en utilisant un acide fulvique extrait de tourbe et acide fulvique commerciale « Aldrich », ils sont arrivés à obtenir deux relations pour la dose de polymère cationique (polyéthylène imine) à mettre en œuvre à pH 8.

Pour Van Breemen et al (1979), la coagulation a semblé éliminer préférentiellement la fraction d'acide fulvique comportant de nombreux groupements carboxyliques.

Tableau 11: Données bibliographiques sur la Stœchiométrie lors de l'élimination des substances humiques (SH) par coagulation- floculation

Caractéristiques Nature des SH	Coagulant	pH	Relation	Références
SH extraites de tourbe	Sulfate d'aluminium	4 à 6	2.86 mgAl/mg SH	<i>Edzwald et al, 1977</i>
SH Aquatiques	Sulfate d'aluminium	6	0.4 mgAl/mg SH	<i>Kim et al, 1989</i>
SH Commerciales	Sulfate d'aluminium	-	0.67 mgAl/mg SH	<i>Angbo, 1989</i>
Acides fulviques	Fer ferrique	5.5	1 mgFer/mg AF	<i>Lefebvre, 1990</i>
Acides fulviques	Aluminium et polychlorure	5 à 7	0.5 et 1 mgAl/mg SH	<i>Van Benschoten et Edzwald, 1990</i>
SH Commerciales	Sulfate d'aluminium	-	2mg deAl ₂ (SO ₄) ₃ , 18H ₂ O/mg SH	<i>Guesbaya, 1998</i>

II.2.4.3 Etudes sur des substances non humiques :

Certains micropolluants organiques peuvent être, par des effets toxiques à long terme, très nocifs pour la santé. Le problème de leur élimination a fait l'objet de nombreuses études. Mais compte tenu de la disparité des conditions expérimentales adoptées par les chercheurs, les données bibliographiques sont parfois contradictoires et ceci pour un même composé. Dans le but de mettre en évidence l'influence des groupements fonctionnels sur les composés organiques, les auteurs travaillent le plus souvent sur des molécules organiques simples (cycles aromatiques et fonctions hydroxyles et carboxyles) :

Les études conduites par *Semmens et Ayers (1985)*, sur l'élimination de quatre produits de basses masses moléculaires (Acide octanoïque, phénol, acide benzoïque, acide salicylique) par coagulation aux sels de fer ou d'aluminium à pH 5, montrent qu'ils sont en général faiblement abattus. Le taux d'élimination peut être accru pour le phénol et l'acide salicylique respectivement à pH égal à 7 et 6.

Lefebvre et Legube (1993) ont étudié le comportement des composés organiques simples vis-à-vis de la coagulation à partir de 17 composés aromatiques (acides et/ ou phénols) et 6 diacides aliphatiques. Ces molécules modèles ont été choisies en vue de découvrir le rôle des fonctions acides (COOH, OH phénoliques) des substances humiques sur leur élimination par coagulation- floculation. Pour les molécules aromatiques, une élimination par le fer à pH=5.5 n'est obtenue que si celles-ci ont au moins deux fonctions acides en position ortho. Dans le cas des diacides aliphatiques, l'élimination est d'autant moins bonne que la chaîne carbonée entre les deux fonctions acides est grande.

Julien et al (1994) ont comparé l'élimination de quelques molécules organiques (caféine, acide benzoïque, phénol, naphtol, acide salicylique,...) par coagulation- floculation et par adsorption sur floccs préformés. Les résultats montrent que les molécules qui n'ont pas de groupement fonctionnel ou un seul groupement fonctionnel faiblement ionisé au pH des essais (5.4 pour le fer et 6.8 pour l'aluminium) ne sont pas éliminées par coagulation- floculation ni par adsorption sur floccs préformés d'hydroxyde métallique. Les molécules qui possèdent au moins deux groupements fonctionnels principalement en ortho sont plus ou moins éliminés par les deux techniques.

Cathalifaud et al (1995) ont étudié les réactions de formation de complexes entre l'aluminium, sous la forme Al^{3+} (pH \leq 4.6) et certains composés organiques simples. Ils ont réalisé que le phénol ne se complexe pas à l'aluminium et que les acides benzoïques, phtaliques et tanniques, réagissent avec l'aluminium mais la complexité des molécules obtenues ne permet pas la mise en évidence des stœchiométries.

Rahni (1994) montre que l'élimination des composés organiques par coagulation - floculation dépend en plus de l'effet du pH et du rapport molaire, de la structure et de la stabilité des complexes formés. En effet, les composés susceptibles de former des complexes bidentates, sont mieux éliminés. C'est le cas des composés aromatiques possédant deux fonctions en ortho. En plus de la complexité des mécanismes de complexation et d'élimination avec le fer, des réactions d'oxydation peuvent se produire pour certains composés. C'est le cas du catéchol, de l'hydroquinone, et de l'acide glyoxalique.

Guesbaya (1998) et Achour (2001) ont expérimenté l'élimination du phénol et du résorcinol par coagulation- floculation au sulfate d'aluminium. Les composés organiques simples testés sont apparus comme faiblement éliminés quelle que soit la dose de coagulant et la concentration initiale du composé. Une meilleure élimination a été observée entre un pH 5 et 7 lorsque les composés ne sont pas dissociés, favorisant un phénomène d'absorption sur les floccs d'hydroxyde

d'aluminium. Les fonctions OH et leur position en méta expliqueraient les faibles rendements d'élimination.

L'étude de *Rezeg et Achour (2005)* a été consacrée à l'élimination, par floculation au sulfate d'aluminium, de plusieurs acides organiques en eau distillée. Les résultats obtenus ont indiqué que l'élimination d'une molécule organique dépend de la nature et du nombre ainsi que la position des groupements acides l'un par rapport à l'autre. Le comportement des composés aromatiques éliminables semble être fonction du pH et de leur concentration initiale.

L'étude de *Hecini et Achour (2008)* a porté sur l'efficacité de la coagulation –floculation par la sulfate d'aluminium sur l'élimination de composés organiques à fonctions phénoliques (phénol et catéchol). Les essais de jar –test ont été réalisés sur des composé phénoliques dans l'eau distillée et différents en paramètres réactionnels ont été variés (pH, dose de coagulant, teneur initiale en composés organiques). L'élimination optimale est apparue à un pH= 7 pour le phénol et pour le catéchol. La gamme est plus large (pH= 5à10) et un complexe pourrait se former après l'introduction du sulfate d'aluminium dans les situations de catéchol à pH basique.

Les résultats obtenus indiquent que l'efficacité du procédé dépend du nombre et de la position des groupements phénoliques sur les molécules. Les principaux mécanismes seraient soit une adsorption physique, soit un échange de ligand ou une complexation à la surface des floes d'hydroxydes d'aluminium.

II.2.4.4. Hypothèses sur les mécanismes d'élimination des matières organiques

Les premières théories expliquent les mécanismes d'action du coagulant par précipitation des hydroxydes métalliques sur lesquels se piègent les particules. C'est la coagulation par balayage (sweep -floculation) qui se réalise tout près du pH du point isoélectrique. Par contre, la zone de coagulation par neutralisation de charge, suite à l'adsorption des espèces hydrolysées des métaux, s'effectue à pH plus bas (*Kim et al, 2001*).

Les théories de la nature des interactions entre les matières organiques et les oxo –hydroxydes de fer ferrique et d'aluminium ont maintenant évolué. Cette évolution tend vers des mécanismes de complexation entre les formes hydrolysées solubles de métaux et les matières organiques colloïdales et dissoutes. Ces mécanismes n'excluent pas les concepts initiaux.

Parmi ceux qui sont connus, nous pouvons distinguer deux grands types de réactions (*Lefebvre, 1990 ; Lefebvre et Legube, 1993*).

- 1- les réactions entre la matière organique et la surface des précipités amorphes de métal (Me)
- 2- Les réactions avec les oxo-hydroxydes du métal soluble et la matière organique pour conduire directement ou après hydrolyse et polymérisation à la formation d'un précipité.

Le premier type des réactions peut être envisagé par une adsorption physique ou spécifique. L'adsorption physique met en jeu des forces dipôle - dipôle (type Van Der Waals, liaison hydrogène...) ou des forces électrostatiques. Alors que les réactions développées par une adsorption spécifique sont traduites par un échange de ligands (Angbo, 1989;) ou complexation avec les groupements hydroxyles à la surface de $\text{Me}(\text{OH})_{3(s)}$. Le second type de réaction se déroule pendant les phases d'hydrolyse, de dimérisation ou polymérisation de formation de $\text{Me}(\text{OH})_{3(s)}$. Il envisage la formation d'un sel insoluble entre les monomères, les dimères ou les polymères métalliques solubles cationiques et la matière organique, comme il considère le mécanisme de complexation ou échange de ligand entre les monomères, les dimères ou les polymères métalliques solubles cationiques et la matière organique (Sikora et Mc Bride, 1989).

II.2.4.5 Effet de sels minéraux sur la coagulation-floculation de composés organiques des eaux

L'influence de la minéralisation totale ou de la teneur en certains cations ou anions a été rarement abordée par les auteurs. De leurs études, il ressort que le déplacement ou l'élargissement de la zone optimale du pH de coagulation est principalement lié à l'affinité de l'anion considéré envers les sels d'aluminium. En effet, Miller en 1925 (cité par Bazer – Bachi, 1990) anticipa déjà quant il suggère que ce sont les sels constituant le milieu aqueux et particulièrement les anions qui sont responsables du décalage des zones optimales du pH de coagulation.

Selon la concentration et le pH du milieu réactionnel, l'action du coagulant peut s'effectuer soit par balayage (sweep-flocculation) vers les pH basiques soit par adsorption –déstabilisation à pH plus bas. Or, des déplacements de frontières entre ces différentes zones peuvent être observés (De Hek et al, 1978).

On peut également noter que l'ajout des matières minérales permet d'améliorer le rendement d'élimination des substances organiques. Cette élimination est favorisée plus particulièrement par l'augmentation de l'ion calcium lequel occupait la plupart des travaux portant sur l'influence des sels minéraux (Hundt et O'mellia, 1988)

L'effet de la minéralisation, étudié dans les eaux reconstituées a permis de mettre en évidence l'influence des espèces minérales sur la quantité de la matière organiques éliminée et donc sur les mécanismes de réaction (*Mazet et Wais mossa, 1991*).

Pour mettre en évidence l'influence du paramètre « minéralisation » sur le processus de coagulation-floculation, divers travaux ont été menés au niveau du laboratoire LARHYSS à l'université de Biskra.

Guesbaya (1998) et Achour (2001) ont ainsi montré que lorsque l'eau de dilution des SH est minéralisée, plusieurs mécanismes d'élimination peuvent survenir englobant aussi bien des phénomènes de complexation avec les formes solubles qu'avec les formes insolubles de l'aluminium, ainsi qu'une adsorption sur floc d'hydroxyde $Al(OH)_3$. Les rendements d'élimination semblent fortement dépendre de la composition minérale des eaux et notamment de la proportion relative de la dureté par rapport à la minéralisation totale.

L'étude de *Achour et Guesbaya (2006)* a mis en évidence la possibilité d'élimination des substances humiques en eaux minéralisées par des essais de coagulation au sulfate d'aluminium. Des lois stœchiométriques entre la concentration de SH et la dose de coagulant ont été également établies. Les résultats prouvent que la détermination de ces lois par des relations plus générales sont possibles, en tenant compte non seulement de la teneur et la nature de la charge organique de ces eaux mais aussi de sa composante minérale et de ses effets vis-à-vis du coagulant ou de la matière organique. Il a été par ailleurs noté que les rendements d'élimination restent importants quel que soit le milieu de dilution bien que le pH optimal des eaux minéralisées (proche de la neutralité) ne corresponde pas au pH optimal d'élimination des substances humiques en eau distillée (de l'ordre de 5). En fait, la composition chimique minérale pourrait compenser la diminution du rendement en présence d'un pH supérieur au pH optimal.

II.3. Utilisation du charbon actif au cours du traitement d'une eau naturelle

II.3.1. Adsorption et adsorbants

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules organiques ou minérales. Ce phénomène se traduit par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (*Robert, 1989*). Nous examinerons les phénomènes se rapportant à l'interface liquide/solide, le solide constituant l'adsorbant. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide vers la surface du solide à laquelle le composé a tendance à se lier avec des énergies de liaison (*Degrémont, 2005*). La fixation d'un élément dissous dans l'eau sur la surface d'une particule solide met en jeu des mécanismes et des énergies bien différentes : liaisons

covalentes, interactions électrostatiques, forces de Van Der Waals (*Robert, 1989 ; Chitour, 1992*).

Les premiers adsorbants utilisés il y'a plusieurs siècles furent les argiles et les terres décolorantes pour le dégraissage de la laine et des draps. Ils se présentent soit sous forme de produits en poudre pour traiter l'eau dans les flocculateurs ou dans les décanteurs, soit sous forme de granulés en lits filtrants en phase d'affinage (*Legube, 1996*). Les charbons actifs apparurent vers le 19^{ème} siècle après la première guerre mondiale.

II.3.2. Généralités sur le charbon actif :

II.3.2.1. Fabrication du charbon actif :

Le charbon actif peut être préparé à partir de divers matériaux comme la tourbe, la lignite, la houille bitumeuse, le bois, pâte de bois ou de résidus pétroliers et la coque de noix de coco, les déchets agroalimentaires (carapaces de mollusques, pulpe de canne,...). (*Masschelein, 1996*).

L'activation consiste à augmenter son pouvoir adsorbant notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores. L'activation physique, effectuée par de la vapeur d'eau entre 900 et 1000 °C donne un charbon à pores étroits .L'activation chimique, par de l'acide phosphorique entre 400 et 500 °C donne des pores plus larges.

II.3.2.2. Structure et propriétés du charbon actif :

- **La surface spécifique du matériau** (m^2/g) : est le rapport surface / masse qui dépend de la porosité. La surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif a une surface spécifique comprise entre 400 et 2500 m^2 . Il est hydrophobe .L'adsorption des gaz utilise les pores de 1 à 2nm, alors que l'adsorption des liquides utilise les pores de 2 à 10nm.
- **La structure du charbon actif** : se rapproche de celle du graphite (*Dubin et Stoeckli, 1980*). Chaque microcristal comprend lui-même un empilement de feuillets parallèles liés par des forces de Van Der Walls. La surface des feuillets ne porte pas de charges alors que le bord des feuillets porte des groupes fonctionnels qui peuvent créer des phénomènes de fixation chimique ou électrostatique (*Lemarchand, 1981*).
- **La porosité** : la plupart des adsorbants d'importance pratique sont des solides poreux. On détermine la fraction due aux macropores, aux mésopores et aux micropores (*Chitour, 1992*). Le diamètre des pores dépend également de la matière première utilisée .Les

coques de noix de coco donnent des micropores (<2 nm), le bois des mésopores (entre 2 et 50nm) et des macropores (>50nm)

- **La polarité** : les adsorbants peu polaires ou non polaires adsorbent de préférence des substances non polaires (cas du charbon actif).

II.3.2.3. *Mise en œuvre en station* :

Le charbon actif utilisé au cours de certains protocoles du traitement de l'eau peut se présenter sous deux formes, en grains ou poudre.

Le charbon actif en grains (CAG) possède des propriétés adsorbantes pour les micro polluants et il constitue un bon support pour le développement bactérien (*Le Cloirec, 1985*). Par contre, le charbon actif en poudre (CAP) est utilisé en filière de potabilisation avec les réactifs de coagulation et de floculation. Il s'agit d'une technique couramment employée afin d'améliorer la qualité des eaux. La capacité d'adsorption du charbon actif diminue au fur et à mesure de son utilisation et son coût va obliger ses utilisateurs à le régénérer après usage.

Trois techniques sont employées, à cet effet afin de nettoyer les pores des charbons : (*Le Cloirec, 1985 ; Degremont, 2005*).

- ❖ La régénération thermique qui perturbe la porosité initiale.
- ❖ La régénération chimique à l'eau, ou par des acides ou des bases, par oxydoréduction ou par des solvants organiques.
- ❖ La régénération biologique qui permet surtout de prolonger la durée de vie du matériau.

II.3.3. **Elimination des polluants organiques par le charbon actif** :

Du fait de sa structure poreuse, le charbon actif va être capable de séquestrer un grand nombre de molécules organiques. La charge organique globale d'une eau, mesurée par l'oxydabilité au permanganate ou le COT est diminuée par le charbon actif en poudre (CAP) d'environ 10% dès l'étape de décantation. Cette adsorption élimine indifféremment la matière organique biodégradable et non biodégradable (*Pujol et al., 1994*). L'utilisation de filtres rapides de charbon actif en grains (CAG) semble plus efficace et permet d'éliminer jusqu'à 40% du COT. L'adsorption serait favorisée par une préozonation (*Legube, 1996*).

Parmi les composés organiques simples, les composés aromatiques s'adsorbent bien comme le montrent divers travaux (*Le Cloirec, 1985 ; Lemarchand, 1981 ; Julien et al., 1994*). Le

phénol s'adsorbe très rapidement sur les charbons quelque soit leur texture avec un abattement de 50% en une demi-heure.

La présence de substances humiques dissous gêne l'élimination de certains pesticides comme l'atrazine et le lindane sur charbon actif en poudre (*Fabre*, 1990).

La présence de la matière organique diminue la capacité d'adsorption du charbon vis-à-vis du chloroforme, de chlorobenzène et de dibromochloropropane (*Sorial et al.*, 1994).

Diverses études sur les molécules aliphatiques ont prouvé que celles-ci ne s'adsorbent que peu. L'éthanol et l'alanine, qui sont des molécules aliphatiques, s'adsorbent très peu sur deux types de charbon actifs (Le picactif et le Norit). On aboutit à une rétention de soluté sur le support de l'ordre de 0.5 à 1 mg/l au bout d'une dizaine d'heures. (*Le Cloirec*, 1985).

Mc Creary et Snoeyink (1980) ont constaté que l'adsorption de l'acide humique sur le charbon actif granulé (CAG) est plus importante que celle de l'acide fulvique.

L'adsorption de la matière organique naturelle sur le charbon actif est promue par l'augmentation de la force ionique et la présence de cations bivalents particulièrement Ca^{+2} (*Randtke et Jespen*, 1982).

Au cours de l'étude de *Bouchemal et Achour* (2008), des essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain ont montré que, pour une masse constante du charbon actif, les cinétiques ont abouti à de bons rendements d'élimination de la tyrosine. Le charbon actif en grains ainsi que le charbon actif en poudre aboutissent à des rendements importants, surtout lorsque le milieu est tamponné. Une élimination optimale est observée pour des pH acides ne dépassant pas 6. Selon la gamme considérée, un accroissement des rendements est aussi observé lorsque les masses d'adsorbants augmentent.

II-4. Travaux sur la combinaison coagulation – floculation /adsorption sur le charbon actif :

Lors de la production d'eau de consommation, les composés organiques peuvent être éliminés notamment par coagulation –floculation ou /et par adsorption sur charbon actif .La combinaison de ces deux procédés peut permettre d'atteindre des rendements d'élimination de la matière organique supérieurs à ceux observés par l'un ou l'autre des procédés utilisé seul.

Dans le but de mettre en évidence le rôle de la combinaison de ces deux procédés cités, l'intérêt des chercheurs s'est porté sur l'élimination de la matière organique, bien que la nature diverse de ces dernières soit l'une des raisons pour lesquelles il est difficile de faire une comparaison dans une synthèse bibliographique.

Les études conduites par *Cathalifaud et al (1995)*, ont montré à quelle étape de la coagulation –floculation par des sels d'aluminium, le charbon actif en poudre doit être ajouté. Pour cela, il convient de tester l'ordre d'introduction des différents composés (charbon actif, molécule organiques, sels d'aluminium). Les résultats montrent que l'ordre d'introduction des différents composés influent fortement sur les rendements d'élimination de la matière organique et que la forme moléculaire complexée avec les ions aluminium augmente l'adsorption de la molécule organique.

L'étude de *Treguer ronan et al. (2005)* a eu pour objectif d'améliorer l'élimination des matières organiques dissoutes (MOD) au cours de l'étape de coagulation –floculation .Pour y parvenir, les essais ont été menés en Jar –Test en faisant varier la dose de coagulant inorganique (chlorure ferrique), le pH du milieu et le type et la dose de réactifs complémentaires (polymères cationiques à forte densité de charge et /ou matières particulières tels que le charbon actif, bentonites, l'aluminium, silices...).Des mesures de COD (carbone organique dissous) et d'absorbance UV à 254 nm, ainsi qu'une caractérisation par chromatographie d'exclusion de taille ont été effectuées afin de déterminer l'efficacité du procédé dans les différentes conditions d'expérimentation .

Les résultats obtenus ensuite sur une eau brute avec des mélanges de chlorure ferrique et de polymères cationiques (polyamines et polydadmac) ont mis en évidence l'influence du poids moléculaire et du taux de réticulation des polymères sur l'efficacité du traitement. Des abattements allant jusqu'à 41 % pour le COD et 51% pour l'absorbance UV 254 nm ont pu être atteints (contre 34 et 41% pour le chlorure ferrique seul). Enfin, l'ajout des matières particulières aux réactifs précédents a significativement amélioré les abattements obtenus (jusqu'à 56% pour le COD et 68 % pour l'absorbance UV). Le charbon actif est apparu comme le plus intéressant pour l'élimination du carbone organique dissous.

II-5. Conclusion :

La coagulation- floculation par des sels d'aluminium ou de fer permet l'élimination de nombreux composés minéraux et organiques, à l'état dissous ou dispersé.

De nombreuses recherches ont été entreprises en vue d'éliminer cette charge organique au cours des opérations de traitement. Parmi ces travaux, certains ont trait à la recherche de l'optimisation de la coagulation- floculation de la matière organique. Cette optimisation est basée sur l'étude de l'influence de paramètres réactionnels tels que le pH, la dose et le type de coagulant. Quant à la nature de la matière organique, le nombre et la position des fonctions acides (carboxyles et OH- phénoliques) jouent un rôle important dans l'élimination, et donc dans les mécanismes d'interaction entre le coagulant et la matière organique. Il se produit une élimination préférentielle des fractions de hautes masses moléculaires. Il est également observé l'influence des espèces minérales dissoutes sur la quantité de matière organique éliminée. Il y'a généralement une relation entre la concentration initiale en substances humiques et la dose optimale de coagulant .Un des mécanismes cités est la formation de complexes insolubles entre les monomères ou les polymères métalliques cationiques et / ou anionique et la matière organique dissoute. Un autre mécanisme est l'adsorption des composés organiques à la surface des précipités amorphes d'hydroxyde métallique.

Par ailleurs, l'intérêt des chercheurs s'oriente de plus en plus vers l'étude d'autres paramètres tels que les sels minéraux, la température et aussi le mode d'action des coagulants. De même, divers travaux mettent en évidence que l'utilisation de matériaux adsorbants tels que le charbon actif permet l'optimisation de l'étape de clarification. Utilisé en combinaison avec le coagulant, il permet d'aboutir à des abattements appréciables de la matière organique des eaux.

Nos essais, effectuées en laboratoire, et concernant la combinaison coagulation- floculation / adsorption sur charbon actif pour l'élimination de divers composés organiques en solutions synthétiques en eau distillée et pour les eaux de surfaces seront présentés et pourront illustrer cet aspect.

Élimination de la matière organique naturelle des eaux par combinaison Sulfate d'aluminium /charbon actif

III.1. Introduction

Comme nous l'avons déjà signalé, la charge organique d'une eau de surface est composée majoritairement par les substances humiques, dont la présence se manifeste par un certain nombre de problèmes (couleur, goût, sous produits indésirables,...).

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de différents paramètres pouvant intervenir lors de la coagulation –floculation des substances humiques en solutions synthétiques d'eau distillée, puis dissoutes dans une eau de surface de barrage de la région de Biskra. Il s'agit ensuite de mettre en évidence les effets combinés du sulfate d'aluminium et du charbon actif en poudre et en grains.

III.2.Élimination de SH en solutions synthétiques d'eau distillée

III.2.1.Essais de coagulation –floculation avec sulfate d'aluminium seul

Au cours de cette première phase de l'étude, nous avons repris les mêmes étapes suivies lors de la coagulation –floculation de l'acide pyroméllitique et du phloroglucinol.

III.2.1.1.Variation de la dose de coagulant

a) Résultats

Des solutions contenant une concentration constante de substances humiques (5 mg/l) sont coagulées à partir de différentes doses de sulfate d'aluminium comprises entre 0 et 20 mg/l à pH = 7. La figure 17 englobe les résultats obtenus et qui sont exprimés en termes de pourcentages éliminés (rendements d'élimination des substances humiques) en fonction de la dose de coagulant.

Nous pouvons constater que le rendement d'élimination des substances humiques s'améliore avec l'augmentation de la dose de coagulant jusqu'à 10mg/l de sulfate d'aluminium introduit. Le pourcentage d'élimination de 5 mg/l de substances humiques atteint alors une valeur de 78,02 %. Au delà de cette dose optimale de coagulant, le rendement reste constant. Le tableau 23 présente les différents résultats expérimentaux.

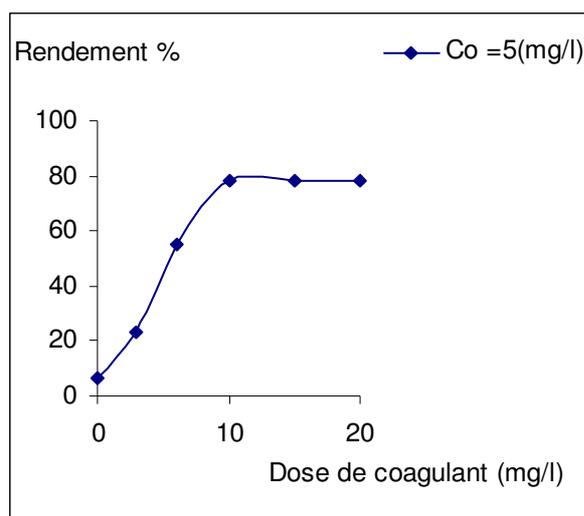


Figure 17: Effet de la dose de coagulant sur l'élimination des SH (5 mg/l), pH=7

Tableau 23 : Résultats optima de coagulation des SH en eau distillée

Paramètres	Substance humique SH
Concentration (mg/l)	5
pH	7
Dose optimale (mg/l)	10
Rendement %	78,02

b) Discussion des résultats

L'observation des différents résultats obtenus montre que l'élimination des substances humiques par coagulation- floculation seul est appréciable. Par ailleurs, les travaux antérieurs (*Achour et Guesbaya, 2006*) ont montré que le pourcentage d'abattement augmente avec l'accroissement de la concentration initiale des substances humiques. Etant donné que les substances humiques se présentent en partie sous une forme colloïdale et que l'élimination des colloïdes est le domaine privilégié de la coagulation –floculation, les bons rendements observés pourraient être liés en partie à l'état sous lequel se présente les substances humiques. Notons également qu'à pH 7, l'hydrolyse du sulfate d'aluminium aboutit essentiellement à la formation d'un précipité d'hydroxyde d'aluminium et donc principalement à un mécanisme de piégeage des

SH. De plus, les substances humiques portent de nombreux groupements fonctionnels carboxyliques et phénoliques. Il est probable que les groupements COOH sont plus affectés dans le processus de coagulation que les groupements OH. Cette hypothèse pourrait être argumentée par l'étude de *Lefebvre et Legube (1993)* qui ont montré que dans les mêmes conditions expérimentales, la coagulation de l'acide phtalique (deux groupement carboxyles, position ortho) est meilleure que celle du catéchol (deux groupements hydroxyles, position ortho) (*Rezeg, 2004 ; Hecini et Achour, 2008*)

III.2.1.2. Variation du pH

a) Résultats

Nous avons coagulé 5mg/l de substances humiques avec une dose constante de sulfate d'aluminium, valeur optimale obtenue de l'essai précédent (10 mg/l), et ce dans une gamme de pH entre 3 et 9. La figure 18 indique clairement que l'élimination des substances humiques est meilleure à pH acide qu'à pH neutre et basique. Le pH optimal est égal à 5,5 et correspond à un rendement égal à 80,22%.

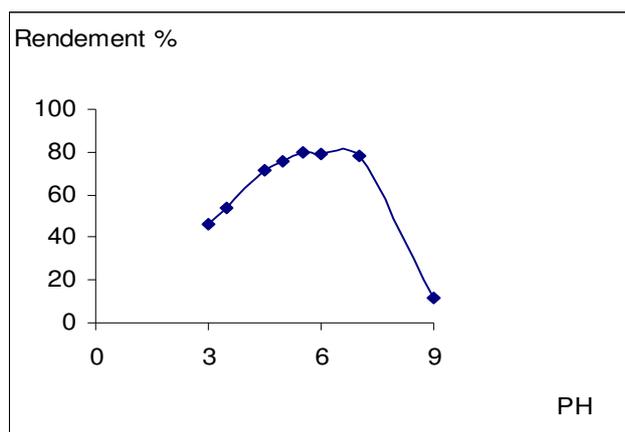


Figure 18 : Effet du pH sur la coagulation des SH = (5mg/l)
Dose de coagulant = 10mg/l

b) Discussion des résultats

Le pH optimal de coagulation est égale à 5,5, résultat conforme à ceux indiqués dans la littérature (*Jekel, 1986 ; Lefebvre, 1990 ; Achour et Guesbaya, 2006*) et qui indiquent que le rendement optimal d'élimination des substances humiques par coagulation est obtenu dans des conditions de pH acides ; les valeurs les plus citées sont autour de 5 pour l'aluminium et de 4,5 pour le fer .

Par ailleurs, notons que les pKa des groupements fonctionnels carboxyles et hydroxyles portés par les substances humiques sont respectivement de l'ordre de 4,23 et 8,7. En conséquence, au pH optimal de notre étude, les groupements COOH seraient dissociés.

Du fait que le pH conditionne aussi les formes chimiques de l'aluminium, il est évident que les mécanismes intervenant lors de l'élimination des substances humiques peuvent être très divers.

Dans la gamme de pH entre 5 et 7, l'élimination des SH est appréciable et les réactions mises en jeu sont probablement nombreuses. Ceci, compte tenu de la présence simultanée de plusieurs espèces hydrolysées d'aluminium solubles cationiques et la forme insoluble d'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui favorise un effet d'adsorption et de piégeage des particules organiques.

Au delà du $\text{pH}=7$, les rendements d'élimination des SH diminuent et peuvent s'expliquer d'une part par une grande dissociation des SH et surtout par la prédominance des formes hydrolysées anioniques de l'aluminium (par exemple, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$).

Nos résultats confirment les données bibliographiques de *Jeckel(1986)*, *Lefebvre(1990)* concernant la coagulation des composés organiques pour des pH se situant entre 5 et 7 selon la nature du coagulant.

III.2.2 Combinaison sulfate d'aluminium / charbon actif

Nous avons testé au cours de notre étude deux types de charbon actif (en poudre et en grains) afin d'observer le rôle que peut accomplir chacun d'eux en combinaison avec le coagulant sulfate d'aluminium. Nous avons pu constater précédemment (Cf Chapitre 2 de la partie expérimentale) que l'ajout de charbon actif et plus particulièrement le charbon actif en poudre pouvait être bénéfique vis-à-vis de l'élimination de composés organiques simples tels que le phloroglucinol et l'acide pyroméllitique.

Au cours de cette étape, nous avons voulu tester l'efficacité de la combinaison charbon actif/sulfate d'aluminium sur l'élimination de SH dissoutes dans de l'eau distillée.

III.2.2.1 Effet de la dose de charbon actif en poudre et en grains

En eau distillée, les substances humiques ont été dissoutes à raison de 5 mg/l dans les différents cas des essais. Ainsi constituées, les solutions obtenues sont coagulées par introduction d'une dose de sulfate d'aluminium de 10mg/l (dose optimale) et une dose de 5mg/l (dose inférieure à l'optimale). Les doses de charbon actif sont variables et les essais sont réalisés par ajustement à $\text{pH}=7$. Les résultats obtenus apparaissent sur les figures 19 et 20.

a) Dose de coagulant = dose optimale

La courbe illustrée sur la figure 19 représente l'évolution des rendements en fonction du charbon actif en poudre et en grains et le tableau 24 permet une brève récapitulation des résultats des rendements maxima pour différentes doses de charbon actif testées. Les résultats obtenus montrent que les rendements d'élimination sont très importants dans le cas de dose de coagulant égale à l'optimale 10mg/l, avec une augmentation dès les doses les plus faibles en charbon actif.

Nous observons un rendement d'élimination maximal de 97,80% pour la dose optimale de charbon actif en poudre de 100 mg/l. Le rendement optimal est moins élevé (86,81 %) pour une dose optimale de charbon actif en grain de 200mg/l. Au-delà de cet optimum, les rendements restent stables pour les deux types de charbon. Cette amélioration des rendements peut être justifiée par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la dose de charbon.

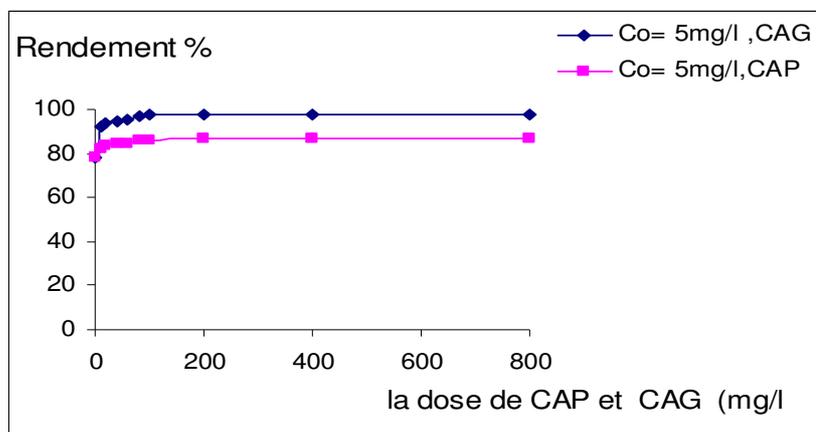


Figure 19 : Effet de la dose de CAP et CAG sur l'élimination des SH (5mg/l)
Dose de coagulant = 10 mg/l = dose optimale ; pH=7.

b) Dose de coagulant < dose optimale

A travers les résultats de la figure 20, nous pouvons observer que les rendements d'élimination de substances humiques subissent des variations significatives au fur et à mesure que les doses de charbon actif augmentent, quel que soit le type de charbon.

En effet, le taux d'élimination passe de 23,36 à 78,83% et la dose optimale de charbon actif en poudre est de 1000 mg/l. Pour le charbon actif en grain, les taux d'élimination passent de 23,36 à 62,04 % pour une dose optimale de charbon actif en grains de 2000 mg/l. Rappelons que la valeur de 23,36% correspond au coagulant seul (5mg/l de sulfate d'aluminium) sans charbon actif en poudre ou en grains. Pour le charbon actif en poudre, les rendements d'élimination sont élevés par rapport à ceux du charbon actif en grains quelle que soit la dose de charbon actif. Au de la de l'optimal, il y a une stabilisation des rendements et ce phénomène de stabilité existe pour les deux charbons. Comparés aux essais précédents, ces essais avec une dose de coagulant inférieure à l'optimal et ajoutée au charbon actif étudié représentent des économies de produit d'aluminium de 50% en comparaison avec l'emploi du coagulant seul.

Le tableau 24 récapitule les résultats optima des différents essais réalisés.

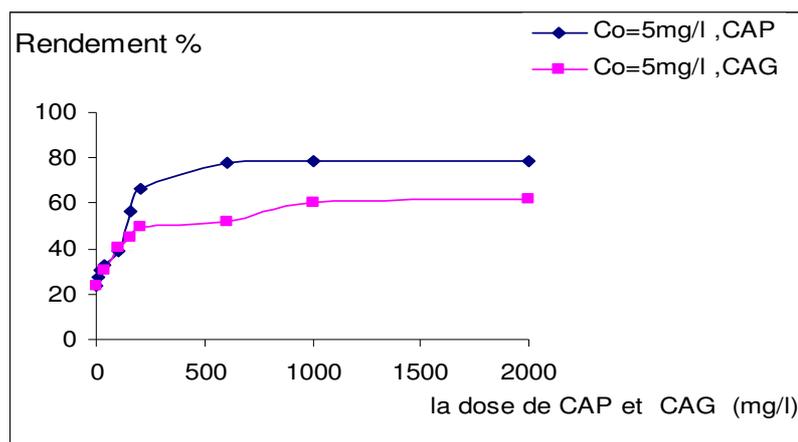


Figure 20 : Effet de la dose de CAP et CAG sur l'élimination des SH (5mg/l)
Dose de coagulant = 5mg/l < dose optimale ; pH=7.

Tableau 24 : Récapitulatif des résultats pour la combinaison sulfate d'aluminium /charbon actif

	Coagulant seul	Combinaison (coagulant+charbon actif)
Composés organiques	Substances humiques (SH) (5mg/l)	
pH	7	
Dose optimale de coagulant (mg/l)	10	10
Rendement %	78,02	-
Dose optimale charbon Actif (mg/l)		
CAP	-	100
CAG		200
Rendement optimal %		
CAP	-	97,80
CAG		86,81
Dose coagulant < Dose optimale (mg/l) En présence de CAP et CAG	-	5
Dose optimale charbon Actif (Dose de coagulant < Dose optimale)		
CAP	-	1000
CAG		2000
Rendement optimal (%) (Dose de coagulant < Dose optimale)		
CAP	-	78,83
CAG		62,04

Au vu des résultats présentés précédemment, il semble possible d'affirmer que les substances humiques sont parfaitement éliminées par la combinaison coagulant /charbon actif au pH de nos

essais dans le cas de la dose optimale de coagulant, mais aussi pour une dose de coagulant inférieure de moitié à l'optimale. Ceci est particulièrement vrai dans le cas du CAP.

III.2.2.2 Effet du pH

Cette phase de l'étude a pour but d'apprécier l'influence du pH sur l'élimination des substances humiques et ce, par la combinaison de sulfate d'aluminium et du charbon actif en poudre à des doses optimales. Nous avons effectué des essais sur des solutions de substances humiques (5mg/l) en eau distillée et avec une dose optimale constante de charbon actif en poudre (100 mg/l). La dose introduite de sulfate d'aluminium correspond à la dose optimale de 10mg/l déterminée au préalable lors de la coagulation-floculation de ces composés en eau distillée sans ajout de charbon. L'ajustement du pH (globalement de 2,52 à 9) a été réalisé durant la phase rapide de l'agitation. Les résultats des essais sont regroupés dans le tableau 25 et représentés sur la figure 21.

Le pH optimal correspondant à la combinaison de coagulant et le charbon actif en poudre est un pH optimal acide (pH = 5).

D'après nos essais, nous observons que le rendement d'élimination de substances humiques sur le charbon actif en poudre augmente au fur et à mesure que le pH augmente jusqu'à pH = 5 pour lequel le rendement est maximal (98,48%). Pour la gamme de pH de 2,52 à 7, la variation des rendements est assez faible et ils restent élevés. Au-delà du pH =7 où le rendement est égal à 97,73%, une diminution de l'efficacité de l'élimination est remarquée pour les rendements.

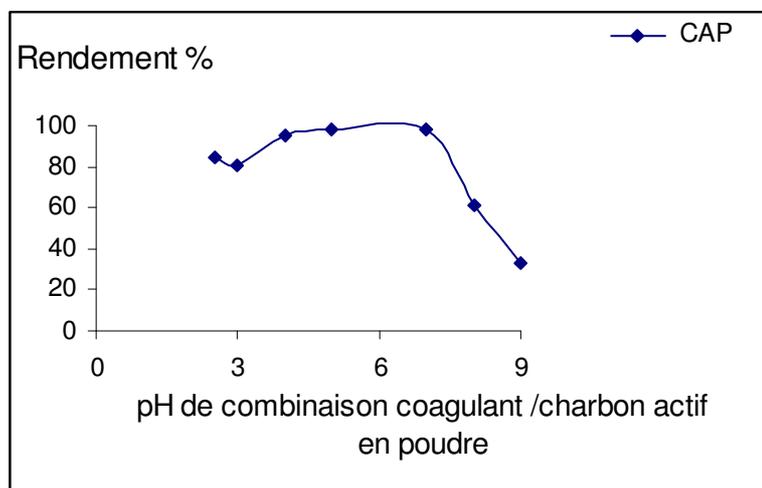


Figure 21 : Effet du pH sur la combinaison de coagulant et du charbon actif en poudre
Dose de coagulant =10 mg/l , Co (SH)=5 mg/l, dose de CAP = 100 mg/l.

Tableau 25 : Effet du pH et comparaison des résultats optima pour le coagulant seul et en présence de CAP

Composé organique Paramètres	Substances humiques (5mg/l)		
	coagulation seule	Combinaison	
pH optimal	5,5	5	7
Rendement %	80,22	98,48	97,73
Dose coagulant optimale (mg/l)	10	10	10
Dose optimale CAP (mg/l)	-	100	100

Nous pouvons constater que le pH optimal reste voisin de 5 aussi bien pour le coagulant seul que pour la combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif. Mais les rendements sont améliorés en présence de charbon actif en poudre. A pH =7, les résultats sont appréciables mais moindres qu'à pH = 5. Le charbon actif semble donc plus efficace à pH acide.

Ceci peut s'expliquer par une certaine neutralisation de la surface du charbon actif lorsque le pH diminue et donc une diminution des répulsions électrostatiques au profit des interactions de Van Der Waals.

Il apparaît que l'élimination par combinaison est influencée par la valeur du pH qui modifie la charge ionique de la surface de l'adsorbant, ainsi que le degré d'ionisation de l'adsorbat.

Pour des pH élevés, dépassent le point de charge nulle du matériau, la densité de charge à la surface est globalement négative. Si le composé organique est aussi chargé négativement, l'adsorption est défavorisée du fait de la présence de forces électrostatiques de répulsion.

Des travaux effectués au laboratoire LARHYSS (*Seghairi et al, 2003 ; Bouchemal et Achour, 2008*) ont montré que le pH peut représenter un paramètre fondamental dans le déroulement de la réaction de fixation des composés organiques sur les différents adsorbants.

Le pH conditionne l'état de protonation des composés ainsi que celui des groupements hydroxyles à la surface des matériaux. Les travaux de *Seghairi et al.* (2003) ont déterminé que les substances humiques étaient mieux adsorbées pour des pH voisins de 4 à 5. Pour des valeurs de pH plus élevées, une nette diminution de l'efficacité de l'adsorption est remarquée.

Par ailleurs, les résultats de la coagulation confirment les données bibliographiques (*Semmens et Ayers, 1985 ; Jekel, 1986 ; Rafni, 1994 ; Achour, 2001*) concernant l'élimination de molécules organiques pour des pH se situant globalement entre 5 et 7 selon la structure du composé ainsi que la nature du coagulant (sulfate ferrique ou d'aluminium, chlorure ferrique).

III.3. Elimination de la matière organique aromatique d'une eau de surface

Au cours de cette dernière phase de l'étude, nous avons testé l'effet du coagulant seul et l'effet de la combinaison du coagulant avec le charbon actif en poudre sur l'élimination des micropolluants organiques et la turbidité par le procédé de coagulation –floculation sur une eau de surface.

Afin d'observer le comportement des substances humiques précédemment étudiées dans un milieu aqueux de composition plus complexe, celles-ci sont donc dissoutes dans une eau de surface contenant naturellement des substances minérales et organiques. Les essais de jar-test sont réalisés dans un premier temps sur l'eau de surface brute puis sur la même eau dopée en SH.

III.3.1. Essais de coagulation - floculation sur eau de surface

III.3.1.1. Eau brute (barrage Foum El Gherza)

En introduisant des doses croissantes de sulfate d'aluminium, nous avons réalisé les essais de jar-test sur l'eau brute de barrage Foum El Gherza. Rappelons que ses principales caractéristiques physico-chimiques ont été présentées dans le tableau 16 (cf. chapitre I, 2^{ème} Partie).

Les résultats concernant l'évolution de la turbidité et de l'absorbance en U.V ($\lambda = 254 \text{ nm}$) apparaissent sur la figure 22.

Au vu de ces résultats, il semble que les rendements d'élimination de la turbidité sont meilleurs que ceux de l'abattement de l'absorbance en U.V. Les rendements optima sont respectivement de 81,71% pour la turbidité et 59,05% pour l'aromaticité (absorbance en UV).

Par ailleurs, il y'a lieu de remarquer essentiellement que les doses optimales de coagulant nécessaires à l'élimination de la turbidité sont inférieures à celles nécessaires à l'abattement de la charge organique.

Les doses de coagulant utilisées sont de 80 mg/l en sulfate d'aluminium pour une élimination maximale en matière organique aromatique pour l'eau brute de barrage Foum-El gherza et de 50 mg/l pour l'élimination de la turbidité.

Ceci impliquerait qu'une partie importante de la matrice organique présente dans l'eau brute de barrage Foum-El gherza est sous forme dissoute et n'a pu être convenablement touchée par les conditions de traitement.

Le rendement d'élimination obtenu peut aussi s'expliquer d'une part par la faible teneur en SH (le rendement devrait augmenter pour des plus fortes teneurs en SH) et d'autre part par la composante minérale de l'eau de barrage.

De plus, nous pouvons constater que le pH de cette eau est assez alcalin, ce qui favoriserait plutôt la formation d'hydroxyde d'aluminium et donc un phénomène d'adsorption ou de piégeage de SH. La présence d'une dureté élevée devrait favoriser cette rétention en créant des sites positifs

sur l'hydroxyde, mais les teneurs importantes de chlorures et de sulfates pourraient inhiber cette adsorption en augmentation la charge négative de l'hydroxyde.

Le suivi des valeurs du pH montre qu'il reste voisin de la neutralité. Les formes hydrolysées de l'aluminium prédominantes seraient donc insolubles. Le mécanisme de coagulation- floculation le plus probable serait une adsorption des particules sur les floes $\text{Al}(\text{OH})_3$ formés.

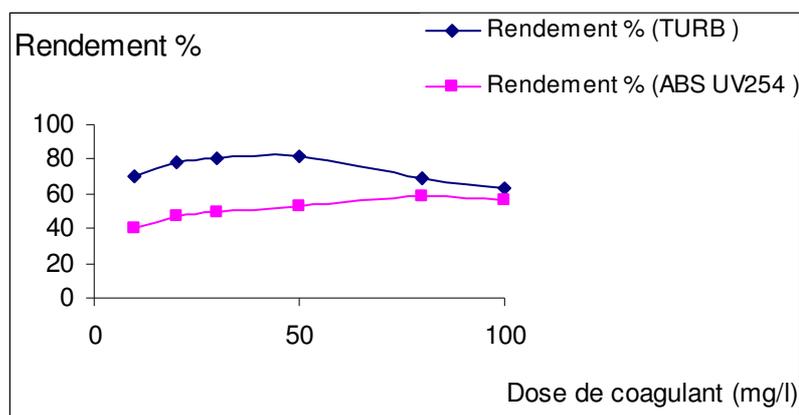


Figure 22 : Essai de jar-test sur l'eau de barrage Foum-El-Gherza (Sans ajout de SH)

II.3.1.2 Eau de barrage dopée par 5mg/l de SH.

L'étude s'est poursuivie en utilisant la même eau de barrage que précédemment mais enrichie par une teneur supplémentaire en SH, soit 5mg/l de SH ajoutées.

Nous pouvons observer que les doses optimales et les rendements d'élimination de la matière organique augmentent lorsque la teneur en SH s'accroît. Ce qui rejoint les conclusions portant sur la coagulation de SH à concentrations variables (*Achour et Guesbaya, 2006 ; Croué, 1987*). De plus, nous pouvons constater une faible restabilisation de la fraction colloïdale humique, contrairement à l'eau de barrage brute. Ceci provient du fait que les substances humiques sont en majorité à l'état dissous car solubles et contribuent peu ou pas du tout à la turbidité de l'eau.

Notons par ailleurs que la dose optimale de coagulant nécessaire à l'abattement de la turbidité est décalée par rapport à la dose nécessaire à l'élimination des UV. La figure 23 présente l'évolution de la turbidité et de l'absorbance UV en fonction de la dose de coagulant.

Ce qui incite à croire qu'en présence d'une charge humique importante, surtout si elle est majoritairement dissoute, il sera nécessaire d'augmenter les doses de coagulant.

En pratique et en l'absence d'une turbidité importante, la dose de coagulant introduite pour floculer une eau de surface devra tenir compte :

- de la teneur initiale en matière organique et surtout humique.
- De la fraction colloïdale ou dissoute des particules organiques.
- Du pH de l'eau.
- De la minéralisation totale de cette eau et les proportions en ions inhibiteurs ou promoteurs de la réaction de floculation des SH.

Les rendements seront dépendants non seulement de ces divers paramètres mais aussi de leurs effets synergiques qui pourront soit améliorer le procédé, soit le détériorer selon la nature, la quantité de ces constituants et de leurs interactions.

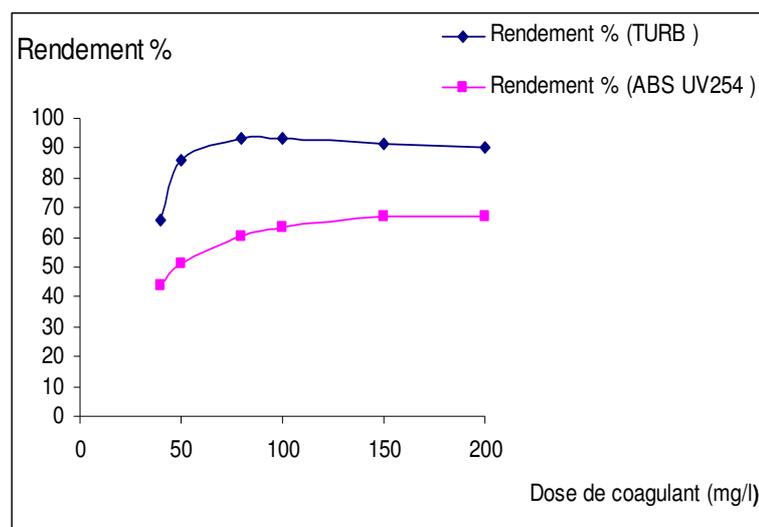


Figure 23 : Essai de jar-test sur l'eau de barrage Foum -El-Gherza (Dopée en SH)

III.3.2 Essais de combinaison sulfate d'aluminium + charbon actif en poudre

Compte tenu des résultats précédents, nous avons choisi de combiner l'ajout simultané du charbon actif en poudre avec le coagulant mais avec une dose constante de coagulant inférieure à la dose optimale pour l'abattement de l'aromaticité de l'eau (Dose de coagulant < dose optimale de coagulant).

III.3.2.1 Eau brute non dopée

Les résultats sont présentés sur la figure 24. Nous avons procédé à l'ajout simultané d'une dose constante de coagulant (40mg/l) et de doses variables de charbon actif en poudre (40 à 2600mg/l) dans l'eau de barrage brute.

D'une façon générale, nous pouvons observer une différence dans l'évolution de la turbidité et celle de l'aromaticité (absorbance UV) par rapport à des doses variables de charbon actif en poudre. Concernant la matière organique, il y a une augmentation de son élimination qui suit l'accroissement des doses de charbon actif jusqu'à atteindre un rendement optimal de 87,62 %,

correspondant à une dose optimale 600 mg/l. Quant à l'élimination de la turbidité, elle est importante dès l'ajout des doses les plus faibles en charbon actif en poudre, avec des rendements d'élimination très élevés, à l'optimale un rendement de 90,00 % pour une dose de CAP de 1200mg/l. D'autre part, si on considère les résultats synthétisés dans le tableau 26, il y'a lieu de constater principalement que les doses optimales de charbon actif en poudre nécessaires à l'élimination de la matière organique, qui correspond majoritairement aux SH, sont moins importantes que celles pour l'abattement de la turbidité.

Cependant, il faut également constater qu'une teneur optimale en CAP en présence d'une dose de coagulant inférieure améliore les rendements d'élimination de la matière organique et peut même aboutir à une augmentation du rendement par rapport à celui obtenu en coagulation-floculation seule pour l'eau de surface.

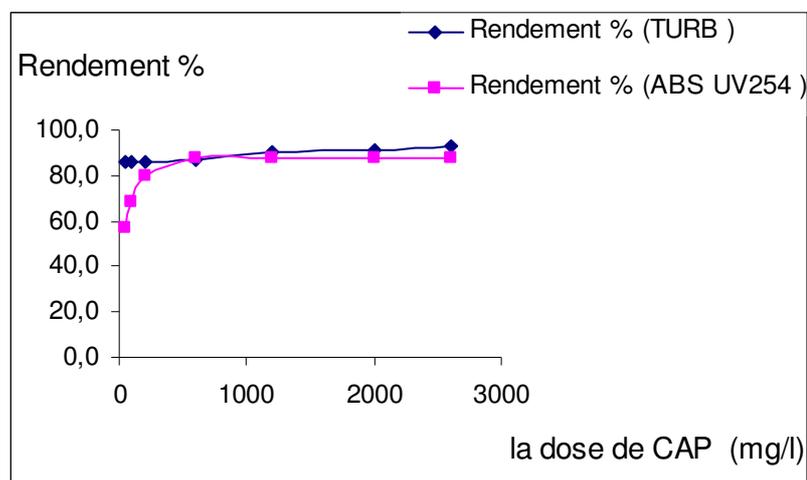


Figure 24 : Effet de la dose de CAP sur l'eau de barrage Foum-El-Gherza
Dose de coagulant < Dose optimale (Sans ajout de SH)

III. 3.2.2 Eau de barrage dopée par 5mg/l SH

Nous étudions l'effet de la combinaison coagulant /charbon actif en poudre sur l'eau de barrage de Foum El Gherza mais en la dopant par 5mg/l en substances humiques. Nous utilisons des doses croissantes en charbon actif en poudre de (40 à 2600 mg/l) et une dose constante de coagulant inférieure à la dose optimale (essai concernant l'eau dopée en substances humiques) soit 80mg/l. Le tableau 26 et la figure 25 présentent les résultats des essais de combinaisons des solutions ainsi préparées.

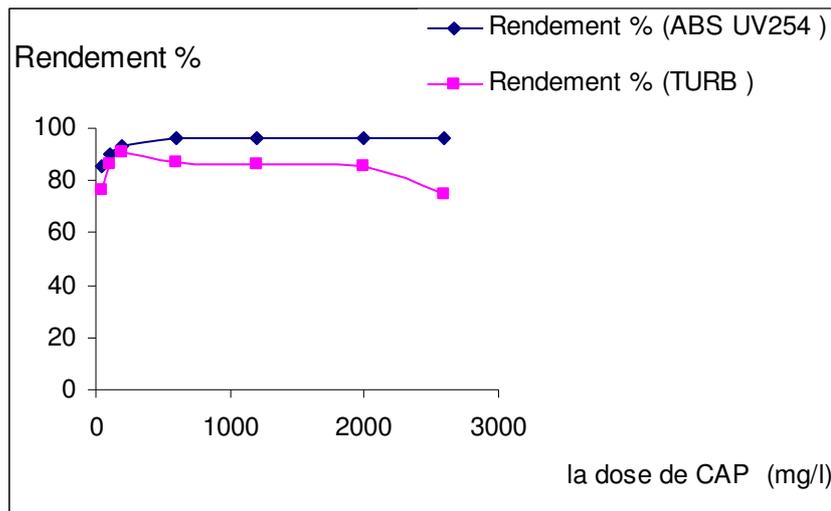


Figure 25 : Effet de la dose de CAP sur l'eau de barrage Foum El Gherza

Dose de coagulant < dose optimale (dopée en SH)

Concernant l'incidence du rajout de ce composé organique SH sur l'évolution de la turbidité, nous pouvons observer que la dose optimale relative à ce paramètre est 200 mg/l en charbon actif en poudre avec un rendement d'élimination élevé 90,75 %, avec une légère diminution par rapport à l'eau brute.

La présence d'une matrice organique dissoute à teneur appréciable pourrait donc créer une légère perturbation à l'élimination de la phase dispersée (particules en suspension) des eaux considérées au cours de la coagulation par le sulfate d'aluminium en présence de charbon actif.

En ce qui concerne l'évolution de la matière organique évaluée par la mesure de l'absorbance en U.V, le comportement de la charge organique de cette eau de surface dopée serait globalement celui du composé organique dissous. Aux doses utilisées de charbon actif et avec une dose de coagulant inférieure à l'optimale, de bons rendements d'élimination de cette matière organique sont observés et la dose optimale de CAP est de 600 mg/l pour un rendement optimal de 96,36%. Au-delà de l'optimum, il y a une stabilité du rendement. Le rajout de charbon actif en poudre à cette eau de surface dopée par des SH semble améliorer les rendements d'élimination globale de la matière organique par rapport à ceux observés en eau brute. De plus, il est intéressant de noter que le comportement d'élimination de la matière organique testée (SH) vis-à-vis de la présence de charbon actif en poudre et avec une dose de coagulant inférieure à l'optimale reste assez similaire à celui observé au cours des essais en eau brute et en eau distillée, notamment en ce qui concerne la stabilité des rendements après l'optimum d'élimination. Il y'a lieu également d'observer que, dans les conditions de nos essais, l'abattement de la matière organique (suivie par l'absorbance UV) est supérieur à celui de l'abattement de la turbidité.

Tableau 26 : Récapitulatif des résultats optima de l'absorbance UV₂₅₄ et la turbidité

Paramètres \ Eaux de surface	Barrage Foum-El-Gherza (Sans ajout de SH)	Barrage Foum El Gherza (dopée en SH)
<u>(AbsUV₂₅₄), coagulant seul</u>		
Rendement optimal %	59,05	67,27
Dose de coagulant (mg/l)	80	150
pH (final)	6,83	6,26
<u>Turbidité (NTU), coagulant seul</u>		
Rendement optimal %	81,71	93,50
Dose de coagulant (mg/l)	50	100
pH	7,32	6,79
<u>(AbsUV₂₅₄), combinaison CAP + coagulant</u>		
Rendement optimal %	87,62	96,36
Dose de CAP (mg/l)	600	600
Dose de coagulant (mg/l) <à la dose optimale de l'essai de (AbsUV ₂₅₄), coagulant seul	Constante = 40	Constante = 80
pH	7,28	7,26
<u>Turbidité (NTU), combinaison CAP + coagulant</u>		
Rendement optimal %	90,00	90,75
Dose de CAP (mg/l)	1200	200
Dose de coagulant (mg/l) < à la dose optimale de l'essai de (AbsUV ₂₅₄), coagulant seul	Constante = 40	Constante = 80
pH	7,25	7,18

II.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, l'objectif était de montrer l'efficacité de l'élimination de SH en solution synthétique d'eau distillée et en eau de surface par le procédé de clarification utilisant la coagulation-floculation avec le sulfate d'aluminium seul puis combiné avec le charbon actif en poudre ou en grain.

Dans un premier temps, les essais de coagulation-floculation des substances humiques, dissoutes dans l'eau distillée, et à un pH = 7, ont montré que le pourcentage d'élimination des SH était important, conformément aux travaux antérieurs.

En faisant varier le pH des solutions, l'optimum de coagulation a été obtenu pour un pH égal à 5,5, résultat conforme à ceux de la littérature et qui indiquent que le rendement optimal d'élimination des substances humiques par coagulation est obtenu dans des conditions de pH acides.

En ce qui concerne la combinaison sulfate d'aluminium /charbon actif, l'élimination de SH en eau distillée dans les conditions où la dose de coagulant est égale à l'optimum, nous avons obtenu un rendement d'élimination important (97,80%) pour une dose optimale de charbon actif en poudre de 100 mg/l. Ce rendement est moins élevé, soit 86,81 % pour une dose optimale de charbon actif en grain de 200mg/l. L'abattement des substances humiques est dès le départ élevé, proche des rendements optimaux et une stabilité des rendements au-delà de l'optimum pour les deux types de charbon.

Dans le cas où la dose de coagulant est inférieure à l'optimale (5mg/l de sulfate d'aluminium), la combinaison sulfate d'aluminium /charbon actif, pour l'élimination de SH en eau distillée aboutit à un rendement d'élimination appréciable (78,83%) pour une dose optimale de charbon actif en poudre de 1000 mg/l un rendement de 62,04 % pour une dose optimale de charbon actif en grain de 2000mg/l. Les rendements restent donc intéressants avec une dose de coagulant inférieure à l'optimale et ajoutée au charbon actif étudié. Ce qui pourrait économiser sur le réactif coagulant.

Il semble donc que la combinaison du charbon actif et du sulfate d'aluminium (A une dose optimale ou inférieure) est capable d'éliminer efficacement les SH à pH égal à 7. Toutefois, la variation du pH a permis de mettre en évidence qu'une meilleure élimination des SH était possible à des pH acides, voisins de 5 que ce soit en présence ou en absence de charbon actif.

Dans le cas de la coagulation par le sulfate d'aluminium seul, d'une eau de surface (eau du barrage Foug El Gherza), il semble que les rendements d'élimination de la turbidité soient meilleurs que ceux de l'abattement de l'absorbance en U.V

Cependant, l'ajout d'une teneur optimale en CAP conjointement avec une dose inférieure à l'optimale de coagulant améliore les rendements d'élimination de la matière organique et peut même aboutir à une augmentation de rendements par rapport à celui obtenu en coagulation-floculation seule pour l'eau de surface.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de notre travail était de montrer que la floculation ne se limitait pas à la seule élimination de la turbidité mais peut éliminer, si elle est optimisée, un pourcentage important de la matière organique dissoute et rivaliser avec des traitements plus coûteux et de mise en œuvre plus complexe (adsorption, ozonation,...).

Pour ce faire, nous avons entamé une étude comparative sur trois molécules organiques aromatiques hydroxylées et/ou carboxylées (Phloroglucinol, acide pyroméllitique et substances humiques). Les deux premières molécules sont susceptibles d'être des monomères dans la structure des substances humiques lesquelles constituent la principale partie de la charge organique naturelle des eaux de surface. L'optimisation du processus de la coagulation-floculation a consisté à utiliser d'une part le sulfate d'aluminium seul puis en combinaison avec le charbon actif en poudre ou en grains et à observer leur impact sur l'élimination de la matière organique.

Deux grandes parties ont été nécessaires pour présenter notre travail, une partie bibliographique et une autre expérimentale.

La synthèse bibliographique a ainsi permis dans un premier temps d'établir un état des connaissances sur les différentes catégories de composés organiques présents dans les eaux naturelles (les substances humiques mais aussi les substances non humiques). Dans un second temps, les principaux travaux relatifs à l'élimination de la matière organique au cours des procédés de clarification ont été compilés, notamment ceux relatifs à la coagulation-floculation et l'adsorption.

La seconde partie du mémoire a été consacrée à la présentation et à l'exploitation des résultats d'essais expérimentaux que nous avons réalisés dans le cadre de cette étude. Structurée en trois chapitres, cette étude expérimentale a permis la description détaillée des réactifs utilisés ainsi que des protocoles expérimentaux suivis au cours des essais. Ces essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques des composés organiques précédemment cités et dissous dans des milieux variables (eau distillée et eau de surface barrage Foug-El-Gherza).

La première étape a consisté à effectuer des essais de coagulation-floculation avec le coagulant seul puis la combinaison coagulant /adsorbant pour des composés organiques simples (phloroglucinol et l'acide pyroméllitique) en eau distillée. L'influence de plusieurs paramètres réactionnels a été prise en compte (dose de coagulant, dose de charbon actif, pH et teneur initiale des composés organiques simples). Les résultats obtenus ont mis en évidence la complexité des

mécanismes mis en jeu et leur étroite dépendance de la nature et du nombre de groupements fonctionnels substituant le cycle aromatique. La position des substituants l'un par rapport à l'autre a semblé contribuer également à expliquer les différences de rendements d'élimination observés.

Ainsi, rejoignant les résultats de travaux antérieurs, le phloroglucinol est apparu comme une structure très peu réactive vis-à-vis de sulfate d'aluminium seul et lorsque le pH des solutions est égal à 7. Concernant, l'acide pyromellitique, son élimination est meilleure à pH =5,5 qu'à pH=7 en présence de coagulant seul.

Dans le cas de la combinaison sulfate d'aluminium /charbon actif, l'élimination optimale du phloroglucinol en eau distillée est apparue pour des pH entre 4 à 7 dans le cas du CAP et 6 à 7 pour le CAG. Pour l'acide pyroméllitique, la gamme optimale est de pH = 5 à 8 pour les deux types de charbon actif. Le pH optimal est inférieur au pKa des deux composés testés.

Concernant l'efficacité de la coagulation- floculation par la combinaison d'une dose optimale de coagulant et de charbon actif à pH = 7, les rendements sont classés dans l'ordre suivant : $R\%_{\text{coag} + \text{CAP}} > R\%_{\text{coag} + \text{CAG}} > R\%_{\text{coag seule}}$. L'amélioration des rendements peut avoisiner les 40 à 50% selon le composé organique et les conditions expérimentales. En utilisant des doses de coagulant inférieures à l'optimale, les résultats d'élimination des composés organiques restent tout à fait acceptables et peuvent suggérer une économie sur le réactif coagulant et une incidence moins prononcée des effets néfastes du sulfate d'aluminium (pH, aluminium résiduel).

Il est donc possible de conclure que l'utilisation du charbon actif en tant qu'adjuvant de floculation et notamment le CAP, peut permettre de mieux éliminer les composés organiques à faible poids moléculaire au cours des traitements de clarification des eaux de surface. Les principaux mécanismes d'élimination seraient alors, et compte tenu du pH, des réactions de surface entre le composé organique à l'état dissous et la surface aussi bien des formes hydrolysées de l'aluminium que celle du charbon actif.

La deuxième étape de notre étude expérimentale a porté sur l'élimination des substances humiques d'une part par coagulation- floculation au sulfate d'aluminium seul et d'autre part combiné avec le charbon actif.

Dans un premier temps, les essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques en eau distillée, et dans un second temps avec une eau de surface brute puis dopée en substances humiques.

Les essais de coagulation -floculation des substances humiques, dissoutes dans une eau distillée, ont montré que le pourcentage d'élimination des SH est important à pH =7. D'après nos résultats à pH = 7, les rendements maxima sont voisins de 79%. Toutefois, l'élimination maximale est obtenue dans des conditions acides, à pH = 5,5.

Aux pH de nos essais, le mécanisme prédominant serait une réaction de ces composés à la surface des hydroxydes métalliques solides. L'adsorption peut être ainsi de nature électrostatique mais également purement physique si les groupements acides ne sont pas dissociés. Un autre mécanisme de surface peut être représenté par une complexation ou un échange de ligand avec les groupements hydroxyles à la surface du floc. Un mécanisme de complexation avec les formes solubles cationiques ou anioniques de l'aluminium peut également se produire selon que le pH soit acide ou basique.

Pour ce qui concerne la combinaison sulfate d'aluminium /charbon actif au cours de l'élimination de SH en eau distillée avec une condition de dose coagulant égale à l'optimale, d'excellents rendements d'élimination des SH (97,80% pour le CAP et 86,81% pour le CAG) sont obtenus pour des doses relativement faibles de charbon actif (100 mg/l CAP et 200mg/l CAG). A pH = 7, et en présence de charbon actif en poudre, l'élimination des SH reste importante même pour une dose de coagulant inférieure à l'optimale.

Au cours de la dernière étape de notre étude, une application sur une eau de surface brute (eau de barrage Foug El Gherza) puis dopée de SH a été réalisée. En appliquant le procédé de coagulation- floculation avec le coagulant seul puis combiné avec le charbon actif, les résultats obtenus et leur discussion a permis de faire ressortir les conclusions suivantes :

- La présence de substances colloïdales mesurées par le paramètre de turbidité peut interférer sur l'élimination de la matière organique dissoute au cours de la coagulation- floculation. Ainsi, dans le cas de la coagulation par le sulfate d'aluminium seul, de l'eau du barrage Foug El Gherza, les rendements d'élimination de la turbidité se sont révélés meilleurs que ceux de l'abattement de l'absorbance en U.V représentant la charge organique aromatique.
- Cependant, l'ajout d'une teneur optimale en CAP conjointement avec une dose même inférieure à l'optimale de coagulant améliore les rendements d'élimination de la matière organique et peut même aboutir à une augmentation de rendements par rapport à celui obtenu en coagulation- floculation seule pour l'eau de surface.

- La coagulation- floculation des substances humiques en eau de surface peut mener à des schémas réactionnels complexes du fait de la présence dans leur structure de nombreuses fonctions acides OH ou COOH. Ces dernières peuvent en effet faire l'objet de nombreuses interactions avec des substances minérales ou organiques aussi bien sous forme dissoute que sous forme de suspension.

Résumé

L'objectif de l'étude est d'améliorer l'élimination de composés organiques dissous dans l'eau par le procédé de coagulation-floculation en présence de coagulant seul puis en combinaison avec un matériau adsorbant. L'optimisation a consisté à utiliser le sulfate d'aluminium en combinaison avec le charbon actif, en vue d'une élimination maximale des composés organiques dissous à faible et à fort poids moléculaire .

Les essais de Jar-Test ont été réalisés en laboratoire sur des composés organiques dissous (phloroglucinol, acide pyromellitique, substances humiques) dans l'eau distillée puis dans une eau naturelle (eau de barrage Foum-El-Gherza). Différents paramètres réactionnels ont été variés tels que la dose de coagulant, le pH du milieu et la dose de charbon actif en poudre et en grains. Les interactions des composés organiques en présence du coagulant seul ou combiné avec le charbon actif ont mis en évidence plusieurs mécanismes.

Les principaux mécanismes seraient soit une adsorption physique, soit un échange de ligand ou une complexation à la surface des floes d'hydroxyde d'aluminium.

Les résultats obtenus indiquent que l'efficacité du procédé de coagulation- floculation pour l'élimination des composés organiques est plus fiable en présence du charbon actif qu'avec le sulfate d'aluminium seul. En particulier, le charbon actif en poudre a un impact important sur l'amélioration des rendements d'élimination ainsi que sur l'aspect économique du procédé.

Abstract

The aim of the study is to improve removal of organic compounds dissolved in water by the process of coagulation-flocculation with coagulant alone and in combination with a material adsorbent. Optimization was to use the aluminum sulfate in combination with activated carbon, for a maximum removal of organic compounds characterized by low and high molecular weight.

Jar Test trials were conducted in laboratory on dissolved organic compounds (phloroglucinol, pyromellitic acid, humic substances) in distilled water and then in natural water (water dam Foum -El- Gherza). Many reaction parameters were as varied as the dose of coagulant, the pH of aqueous middle and the dose of powdered and granular activated carbon . Interactions of organic compounds in the presence of coagulant alone or combined with activated carbon revealed several mechanisms.

The main mechanisms would be either a physical adsorption, an exchange of ligand or complexation on the surface floc of aluminium hydroxide.

The results indicate that the efficiency of the process of coagulation-flocculation for the removal of organic compounds is more reliable with the presence of activated carbon than with aluminum sulfate alone. Especially that powdered activated carbon has an impact significant improvement in yields of disposal and the economic aspect of the process.

ملخص

الهدف من الدراسة هو تحسين إزالة المركبات العضوية المنحلة في الماء عن طريق عملية التخثر – التكتل في وجود كبريتات الألمنيوم وحده ، ثم إلى جانب دمجها بوجود جاذب للمادة ، الأمثل هو استخدام كبريتات الألمنيوم مع الكربون المنشط (الجاذب) ، لأجل الإزالة القصوى للمركبات العضوية المنحلة إما بوزن جزئي منخفض أو مرتفع للمركبات.

عدة تجارب أجريت في المخبر بشأن المركبات العضوية المنحلة (الفلوروغليسيلون، اسيد بيروميليتيك ،المواد الهيميكية) في الماء المقطر ثم في المياه الطبيعية (مياه سد فم الغرزة) . غيرنا عدة عوامل مؤثرة مختلفة التفاوت مثل كمية المخثر ،درجة الحموضة للوسط وكمية جاذب (الفحم المنشط إما مسحوق أو حبوب). تفاعلات المركبات العضوية في وجود المخثر وحده أو مقترن مع الكربون المنشط أوضحت لنا العديد من الآليات.

الآليات الأساسية المادية التي ستكون إما الأدمصاص الفيزيائي ، تبادل أو التصاق الشوائب على سطح هيدروكسيد الألمنيوم.

وتشير النتائج إلى أن كفاءة عملية التخثر – التكتل لإزالة المركبات العضوية أكثر فعالية عند وجود الكربون المنشط على وجود مخثر كبريتات الألمنيوم وحده ، بوجه خاص مسحوق الكربون المنشط له تأثير مهم في رفع كفاءة إزالة المركبات وكذلك فضلا عن الجانب الاقتصادي للعملية .