

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

UNIVERSITE MOHAMED KHIDER – BISKRA-
Faculté des sciences et des Sciences de l'ingénieur
Département d'Hydraulique

Mémoire de Magister en hydraulique

Option : Sciences hydrauliques

Présenté par

Rezég Assia

Ingénieur d'état en hydraulique

THEME

**Elimination d'acides organiques hydroxylés et
carboxylés par coagulation-floculation au sulfate
d'aluminium**

Soutenu devant le jury composé de :

Président :	DJABRI Larbi	Professeur	Université d'Annaba
Examineur :	BOUTERFAIA Ahmed	Maître de conférences	Université de Biskra
Examineur :	DJAZI Fayçal	Maître de conférences	Université de Skikda
Rapporteur :	ACHOUR Samia	Maître de conférences	Université de Biskra

Remerciements

Les recherches qui ont fait l'objet de ce mémoire ont été effectuées au laboratoire de qualité et traitement des eaux du département d'Hydraulique (*LARYHSS*), à l'Université Mohamed Kheider de Biskra.

Ce travail a été réalisé sous la direction de M^{me} ACHOUR Samia, Maître de conférences à l'université de Biskra, qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité et pour sa méthode de travailler qui s'est avérée entièrement formatrice. Elle restera pour moi un modèle de rigueur scientifique et un exemple d'intégrité.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur DJABRI Larbi de l'Université d'Annaba pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de soutenance de ce mémoire.

Je remercie sincèrement Monsieur BOUTERFAIA Ahmed, Maître de conférences à l'Université de Biskra d'avoir accepté bien volontiers de juger ce mémoire et d'en être également examinateur.

Que Monsieur DJAZI Fayçal, Maître de conférences à l'Université de Skikda, veuille trouver ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être examinateur.

Je remercie également M^{me} KEBAIRI, M^{me} YUCEF, M^{elle} GUERGAZI et M^{elle} SEGHAIRI, chargées de cours au département d'Hydraulique et chercheurs au sein du laboratoire *LARHYSS*, pour leur précieuse aide au cours de la réalisation de ce travail.

Mes sincères remerciements vont également à mes amies et collègues OUANOUGHY Samira, BACHA Farida, KOUSSA Miloud et LAKHAL Moussa.

SOMMAIRE

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	01
<i>Première partie : Etude bibliographique</i>	
<i>Introduction à la première partie</i>	03
<i>Chapitre I : Principales classes de composés organiques des eaux de surface</i>	
I.1. <i>Introduction</i>	04
I.2. <i>Charges organiques globales des eaux de surface</i>	04
I.3. <i>Les substances humiques</i>	06
I.3.1. <i>Définition et caractéristiques</i>	06
I.3.2. <i>Propriétés chimiques et structure</i>	06
I.3.3. <i>Incidence des substances humiques sur la qualité des eaux</i>	09
I.4. <i>Les micropolluants organiques</i>	09
I.5. <i>Conclusion</i>	10
<i>Chapitre II : La coagulation-floculation et ses effets sur la matière organique</i>	
II.1. <i>Introduction</i>	11
II.2. <i>Généralité sur la coagulation-floculation</i>	11
II.2.1. <i>Rappels des phénomènes et des schémas classiques</i>	11
II.2.2. <i>Réactions d'hydrolyse du coagulant</i>	12
II.2.3. <i>Pratique de la coagulation-floculation</i>	14
II.3. <i>Effets de la coagulation-floculation sur les matières organiques</i>	17
II.3.1. <i>Etudes concernant les eaux de surface</i>	17
II.3.2. <i>Etudes sur les solutions synthétiques de substances humiques</i>	18
II.3.3. <i>Elimination de micropolluants organiques</i>	19
II.4. <i>Hypothèses sur les mécanismes d'élimination des composés organiques</i>	21
II.5. <i>Influence de sels minéraux des eaux sur la coagulation-floculation de la matière Organique</i>	22
II.6. <i>Conclusion</i>	24
<i>Conclusion à la première partie</i>	25

Deuxième partie : Etude expérimentale

<i>Introduction à la deuxième partie</i>	26
--	----

Chapitre I : Procédure expérimentale

I.1. <i>Introduction</i>	27
I.2. <i>Préparation des réactifs</i>	27
I.2.1. <i>Préparation des solutions de composés organiques</i>	27
I.2.1.1. <i>Choix des composés organiques</i>	27
I.2.1.2. <i>Milieux de dilution</i>	28
I.2.1.3. <i>Préparation du coagulant</i>	30
I.3. <i>Méthodes analytiques</i>	30
I.3.1. <i>Dosage des composés organiques</i>	30
I.3.1.1. <i>Spectrophotométrie</i>	30
I.3.1.2. <i>Etalonnage</i>	30
I.3.1.3. <i>Précision des mesures</i>	33
I.3.2. <i>Détermination des paramètres physico-chimiques des eaux</i>	33
I.4. <i>Description des essais de floculation</i>	34
I.5. <i>Conclusion</i>	37

Chapitre II : Essais de floculation des acides organiques en eau distillée

II.1. <i>Introduction</i>	38
II.2. <i>Influence de la dose de coagulant</i>	38
II.2.1. <i>Résultats</i>	38
II.2.2. <i>Discussion des résultats</i>	38
II.3. <i>Influence du pH de coagulation</i>	41
II.3.1. <i>Résultats</i>	41
II.3.2. <i>Discussion des résultats</i>	43
II.4. <i>Influence de la teneur initiale des acides organiques</i>	46
II.4.1. <i>Résultats</i>	46
II.4.2. <i>Discussion des résultats</i>	49
II.5. <i>Conclusion</i>	57

Chapitre III : Essais de floculation des acides organiques en milieux minéralisés

III.1. Introduction.....	59
III.2. Floculation des composés organiques en eaux souterraines.....	59
III.2.1. Résultats.....	59
III.2.2. Discussion des résultats.....	62
III.3. Floculation des composés organiques en eaux de surface.....	67
III.3.1 Essais de floculation sur les eaux de surface brutes.....	67
III.3.2. Essais de floculation sur les eaux de surface dopées en composés organiques.....	69
III.4. Conclusion.....	73
Conclusion à la deuxième partie.....	75
CONCLUSION GENERALE.....	77
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	81
ANNEXE.....	88

INTRODUCTION GENERALE

Etant vulnérables à la pollution, les eaux de surface auxquelles le monde a recours pour satisfaire son besoin incessant en eau potable exigent un traitement rigoureux pour être disponibles à la distribution urbaine. L'objectif d'un tel traitement est de clarifier ces eaux en les débarrassant des matières en suspension vraies ou colloïdales, de les rendre bactériologiquement pures et exemptes de micropolluants (*Mouchet, 1991*). Les filières de traitement doivent toutefois s'adapter aux qualités variables des eaux brutes avec un souci de produire une eau conforme en tout point à une réglementation de plus en plus sévère.

L'élimination des matières en suspension et la réduction de la matière organique sont des objectifs souvent assurés au cours du procédé conventionnel de la clarification. Ce procédé utilise les étapes successives de coagulation-floculation, décantation et filtration.

La coagulation-floculation conditionnera le reste du traitement et elle permet, par un processus physico-chimique comprenant l'ajout de sels métalliques dénommés coagulant, de transformer la suspension colloïdale en des particules plus importantes qui sont aptes à sédimenter. L'efficacité de cette étape de traitement est rattachée à la variable pH, type et dose du coagulant ainsi qu'à la nature des particules et des matrices minérales et organiques (*Desjardins, 1997*).

Les eaux de surface recèlent des polluants organiques issus de l'activité humaine et de la matière organique d'origine naturelle. Constituant la majeure partie de cette charge organique (soit 40 à 60%), les substances humiques (*Thurman et Malcom, 1983*) sont des macromolécules naturelles ayant la possibilité de dégrader la qualité organoleptique des eaux et d'engendrer d'autres problèmes liés essentiellement à la formation de composés organohalogénés potentiellement toxiques (*Le Curieux et al., 1996 ; Achour et Moussaoui, 1993*). Une diminution notable de ces substances a été observée au cours de divers travaux d'optimisation de la coagulation-floculation (*Guesbaya, 1998 ; Lefebvre, 1990*). Selon l'ensemble de ces études, le meilleur rendement est obtenu entre un pH 4 et 5 pour le fer et entre 5 et 6 pour l'aluminium. Une relation entre ces composés organiques et la dose optimale de coagulant est généralement établie. La valeur de cette « stœchiométrie » dépend du pH, du type de coagulant ainsi que de l'origine des substances humiques.

Par ailleurs et pour permettre une meilleure explication des mécanismes intervenant entre ces substances et les coagulants, divers travaux de recherche ont porté sur des molécules organiques simples dont la structure chimique se rapproche le plus de la structure de base des substances

humiques et ce selon les modèles structuraux proposés (*Christman et Ghassemi* , 1966 ; *Schnitzer et Khan*, 1972). En effet, les substances humiques sont définies comme des mélanges complexes de matières organiques naturelles incluant dans leurs structures des parties aromatiques et aliphatiques et leurs propriétés chimiques sont directement associées à leur forte teneur en groupements fonctionnels oxygénés, notamment les hydroxyles et les carboxyles.

Dans le présent travail, nous cherchons à préciser le rôle des fonctions acides de la matière organique sur son élimination par le sulfate d'aluminium. Nous avons entrepris ainsi d'évaluer l'efficacité de la coagulation-floculation sur des molécules organiques de types acides aromatiques hydroxylés et / ou carboxyliques.

Le choix des composés organiques s'est orienté vers des composés aromatiques susceptibles d'être des monomères des structures des substances humiques. Il s'agit des acides salicylique, pyroméllitique et gallique ainsi que du phloroglucinol et du pyrogallol.

Notre étude se présente en deux grandes parties :

- ☐ L'étude bibliographique qui sera présentée dans la première partie, permet d'effectuer un état de connaissances sur les principales catégories de matières organiques existant dans les eaux de surface et tout particulièrement les substances humiques. Les différents aspects théoriques et pratiques de la coagulation-floculation et ses effets sur l'élimination de la matière organique seront aussi exposés.

- ☐ La seconde partie de l'étude est axée sur l'expérimentation et elle sera présentée en trois chapitres. Nous décrivons dans le premier chapitre les différents protocoles expérimentaux mis en œuvre au cours de cette étude. Dans le chapitre suivant, nous présentons les résultats des essais de floculation de composés organiques dissous en eau distillée en nous intéressant à l'effet du pH, de la dose de coagulant ainsi que de la concentration initiale en molécules organiques. Sur le plan fondamental, des hypothèses sur les mécanismes d'élimination seront aussi proposées. Le dernier chapitre examine les résultats des essais de coagulation-floculation des composés organiques précités mais dissous dans des milieux naturellement minéralisés. Il s'agit de considérer des eaux souterraines (eaux de sources ou de forages) ainsi que des eaux de surface.

Procédure expérimentale

I.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents réactifs utilisés, de l'appareillage et de la méthodologie expérimentale adoptée.

En premier lieu, nous définissons le choix des composés organiques testés ainsi que les milieux de leur dilution. Les différentes techniques analytiques seront également présentées et devront permettre de juger de l'efficacité du procédé de traitement étudié. Nous décrivons ensuite la méthode de coagulation-floculation basée sur les essais de jar-test en précisant les différentes étapes suivies au cours de notre étude expérimentale.

I.2. Préparation des réactifs

I.2.1. Préparation des solutions de composés organiques

Pour chaque milieu de dilution, nous avons préparé une solution mère de 100 mg/l de chacun des composés organiques testés. Celle-ci a servi d'une part, dans la préparation des solutions étalons et d'autre part lors des essais en solutions synthétiques.

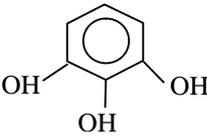
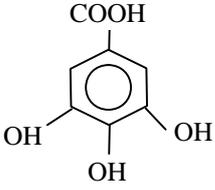
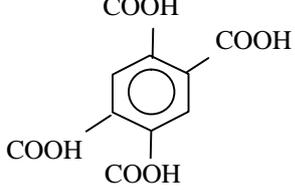
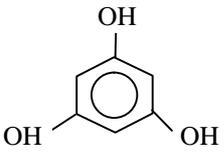
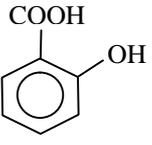
I.2.1.1. Choix des composés organiques

Le choix des composés organiques a été orienté sur des acides aromatiques susceptibles d'être des monomères des structures de substances humiques. Nous nous sommes également intéressés à la position et au nombre des fonctions acides faibles sur le noyau aromatique pour mieux définir le rôle de groupements fonctionnels sur l'élimination par coagulation-floculation.

Les composés organiques que nous avons utilisés pour les besoins de notre étude sont des produits commercialisés par Aldrich. Le tableau 10 précise la structure chimique et les masses molaires de ces composés.

Tableau 10

Symbolisation des composés organiques étudiés

 <p>Pyrogallol Masse molaire = 126.11</p>	 <p>Acide gallique Masse molaire = 172.12</p>	 <p>Acide pyroméllitique Masse molaire = 254.15</p>
 <p>Phloroglucinol Masse molaire = 162.14</p>	 <p>Acide salicylique Masse molaire = 138.12</p>	

I.2.1.2. Milieux de dilution

a) Eau distillée

Nos expériences ont été d'abord conduites en eau distillée. Durant la période de nos essais, nous avons utilisé de l'eau distillée qui possède une conductivité voisine de 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et un pH variant entre 6,12 et 6,7

b) Eaux minéralisées

Pour une meilleure appréciation de l'influence de la minéralisation totale sur l'élimination des composés organiques, nous avons testé au cours de nos manipulations des eaux minéralisées qui sont :

- Une eau de source moyennement minéralisée, c'est l'eau commercialisée **d'Ifri**.
- Une eau relativement minéralisée, provenant d'un puits de 76 m de profondeur. Ce puits est situé dans la daïra de **Djamorah** à 36 km de la ville de Biskra.
- Une eau fortement minéralisée, provenant d'un forage situé à proximité de l'université de **Biskra** (El Allia). Cette eau est destinée à l'alimentation en eau potable.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces eaux déterminées en laboratoire sont récapitulées dans le tableau 11.

Tableau 11

Caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution des composés organiques

Caractéristiques Eaux de dilution	pH	TAC (°F)	TH (°F)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	NO ₃ ²⁻ (mg/l)	Conductivité (ms/cm)
Eau d'Ifri	7.34	24	48	144	29	70	42	6.64	0.64
Eau de Djamorah	7.51	24	102	184	134	240	400	1.32	1.61
Eau de Biskra (El Allia)	7.98	22	208	400	259	730	890	19	4.75

c) Eaux de surface

Les expérimentations ont été conduites sur deux eaux brutes provenant de barrages :

- Foum- El- Gherza, situé au pied des massifs des Aurès, à 18 km à l'Est de Biskra.
- Fontaine des gazelles, situé à Outaya, à 29 km au Nord de Biskra.

Le tableau 12 regroupe les différentes caractéristiques de ces eaux

Tableau 12

Caractéristiques des eaux de surface étudiées

Caractéristiques Eaux étudiées	Eau Foum-El-Gherza	Eau Fontaine des gazelles
pH	7.30	7.62
TAC (°F)	7	9
TH (°F)	116	94
Ca ²⁺ (mg/l)	380	288
Mg ²⁺ (mg/l)	50	53
Cl ⁻ (mg/l)	100	110
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	515	465
NO ₃ ²⁻ (mg/l)	2.21	0
Conductivité (ms/cm)	1.2	1.14
Turbidité (N T U)	3.2	4.2
Absorbance (254 nm)	0.057	0.084
Absorbance (295nm)	0.029	0.058
Absorbance (270 nm)	0.049	0.068
Absorbance (220 nm)	0.277	0.443

I.2.1.3. Préparation du coagulant

Une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement par dissolution du sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau distillée. Cette solution permet un ajout de faibles quantités pour les doses voulues de coagulant.

I.3. Méthodes analytiques

I.3.1. Dosage des composés organiques

I.3.1.1. Spectrophotométrie

Le pourcentage d'abattement des composés organiques est évalué par la mesure de la densité optique (DO) ou de l'absorbance (A). Ces mesures sont réalisées sur un appareil UV-visible WPA LIGHT WAVE, le trajet optique étant de 1cm avec des cuves en quartz. Les longueurs d'onde utilisées sont présentées dans le tableau 13 et elles correspondent, pour chaque molécule, au maximum d'absorbance. Notons que pour 0.5 mg/l du pyrogallol, nous avons choisi à nos mesures, la valeur de 220 nm car aucune exploitation des données n'a pu être faite à 270nm.

Tableau 13

Longueurs d'onde à l'optimum d'absorbance d'acides organiques.

Composé organique	Longueur d'onde (nm)
Acide salicylique	295
Phloroglucinol	270
Acide gallique	254
Acide pyroméllitique	220
Pyrogallol	270

I.3.1.2. Etalonnage

Pour tracer les courbes d'étalonnage des composés organiques, nous avons déterminé les valeurs de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions étalons. Ces courbes sont établies dans chaque milieu de dilution et pour chaque type de molécules organiques. Les tableaux 1 et 2 en annexe et les figures 5 et 6 représentent l'étalonnage des composés organiques en eau distillée et en eaux minéralisées.

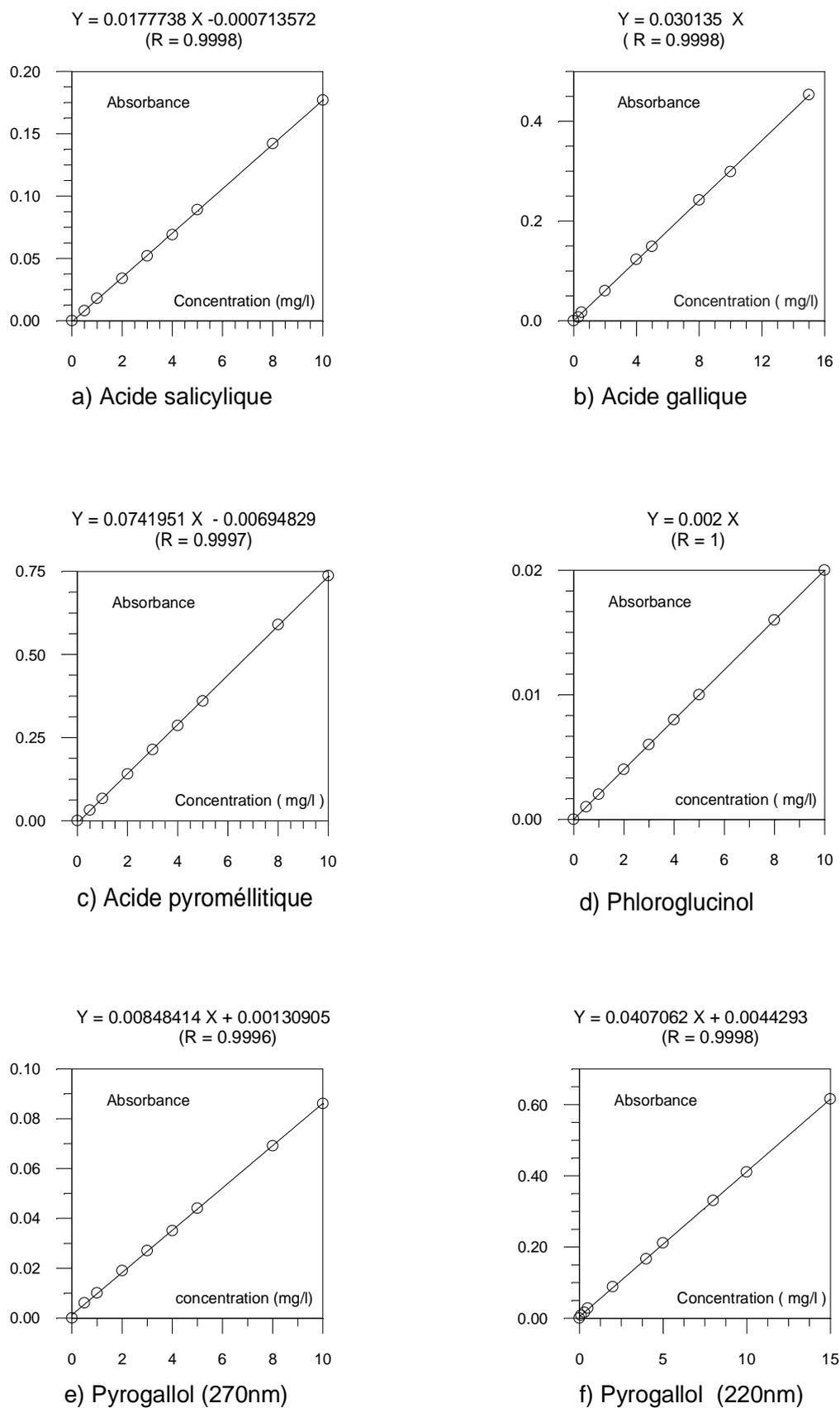
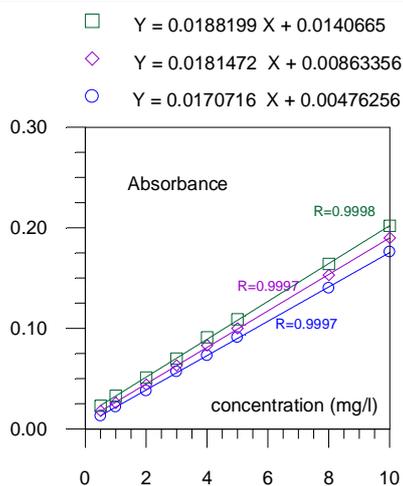
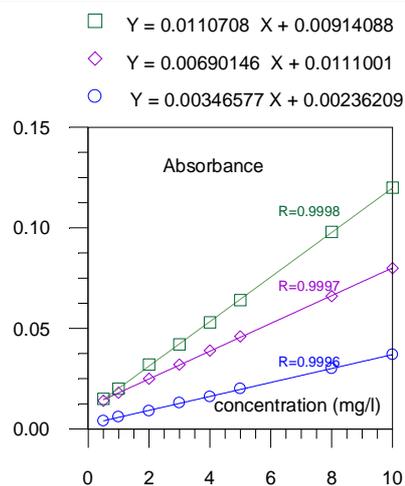


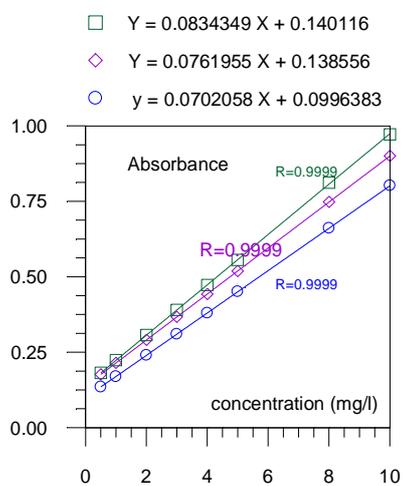
Figure 5 : Etalonnage des acides organiques en eau distillée



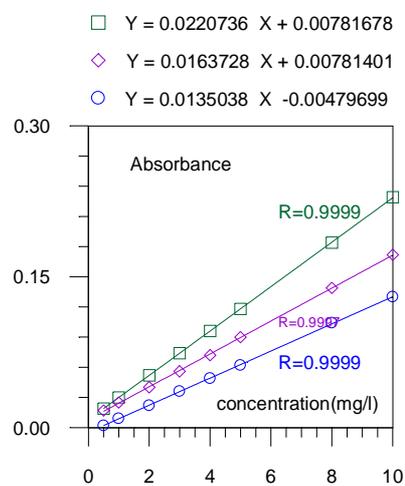
a) Acide salicylique



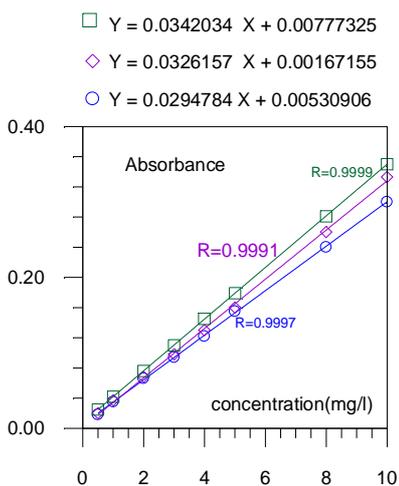
b) Phloroglucinol



c) Acide pyroméllitique



d) Pyrogallol



e) Acide gallique

Figure 6 : Etalonnage des acides organiques en eaux minéralisées

(\square) Eau Biskra ; (\diamond) Eau Djamorah ; (\circ) Eau Ifri

I.3.1.3. Précision des mesures

Nous avons recours au traitement statistique pour évaluer l'incertitude des mesures.

Rappelons d'abord les relations suivantes :

$$\bar{x} = \sum x_i / n ; \text{ (la moyenne)}$$

$$\sigma = [\sum (x - x_i)^2 / (n - 1)]^{1/2} ; \text{ (l'écart type)}$$

x_i : les valeurs mesurées

n : nombre de mesures

Pour estimer l'erreur sur une manipulation donnée, nous avons pratiqué le même traitement sur les six béchers en coagulant à 50 mg/l de sulfate d'aluminium selon la technique du jar-test des solutions contenant une concentration constante d'acide gallique (5 mg/l).

Tableau 14

Données brutes sur la reproductibilité pour une même manipulation

N° du Bêcher	1	2	3	4	5	6
Absorbance (254 nm)	0.044	0.045	0.047	0.044	0.045	0.047

Pour un nombre limité de mesures, les limites de confiance peuvent être fixées par :

$$\bar{x} - t \sigma < x_i < \bar{x} + t \sigma$$

La moyenne calculée (\bar{x}) et l'écart type (σ) sont respectivement de 0,045 et $2,68 \cdot 10^{-3}$.

Avec la probabilité de 95% et $N = n-1 = 5$, la table de Fischer donne : $t = 2,6$.

Les limites de confiance pour cette mesure sont :

$$0.045 - 0.0070 < x_i < 0.045 + 0.0070$$

I.3.2. Détermination des paramètres physico-chimiques des eaux

Les méthodes de dosage utilisées sont décrites par *Rodier* (1984) et *Tardat-Henry* (1984) ou par les catalogues de l'appareillage utilisé :

- ≡ Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH mètre digital (OP211/1). Avant chaque essai, nous procédions à l'étalonnage de cet appareil à l'aide des solutions tampons 4, 7 et 9.
- ≡ La conductivité est mesurée au moyen d'un conductimètre électrique de type « WTWD 812 WEILH » donnant des mesures en $\mu\text{s/cm}$ et en ms/cm .
- ≡ Le dosage de certains éléments minéraux (SO_4^{2-} , NO_3^-) a été effectué par un photomètre du type « PALINTEST PHOTOMETER 5000 ».

- ⇒ Le dosage des chlorures a été réalisé par la méthode de Mohr (*Rodier*, 1984).
- ⇒ Le dosage de l'aluminium résiduel a été effectué par photomètre du type « HANNA C 100 multiparameter ion specific meter ». La gamme de détection de cet appareil s'étend de 0 à 1 mg/l.
- ⇒ Le titre hydrotimétrique TH et le titre alcalimétrique complet TAC, sont déterminés respectivement par complexométrie à L'EDTA et par acidimétrie (*Rodier*, 1984 ; *Tarda-Henry*, 1984).

I.4. Description des essais de floculation

Les essais de jar-test ont été réalisés sur un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Fisher 1198) avec une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr/min. Cet appareil permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans une série de béciers remplis chacun de 500 ml d'eau.

Au cours de notre étude, les solutions enrichies en composés organiques et en coagulant sont soumises pendant 3 min à une agitation rapide de 200 tr/min. La vitesse est par la suite réduite à 60 tr/min pour une durée d'une demi-heure.

Après une décantation de 30 minutes, le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane OSMONICS INC de porosité 0.45 μm . Le filtrat est ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre.

Ces conditions expérimentales peuvent se justifier par les résultats d'études antérieures se rapportant à la coagulation-floculation de divers composés organiques :

Une durée très importante d'agitation rapide n'a pas d'effet significatif sur l'élimination de composés organiques (*Lefebvre*, 1990 ; *Rahni*, 1994 ; *Guesbaya*, 1998). Au cours de nos manipulations, 3 minutes d'agitation rapide ont été nécessaires du fait que l'ajustement du pH à l'aide de solution de soude et d'acide chlorhydrique a été effectué au cours de cette phase rapide. L'ajout du tampon phosphate ou autre a été volontairement évité pour ne pas provoquer de réactions secondaires avec l'aluminium. Pour la phase d'agitation lente, l'étude réalisée par *Guesbaya* (1998) sur la coagulation-floculation de substances humiques, a montré que le meilleur floc est obtenu à 60tr/min pendant 30 min.

Nous avons comparé en eau distillée l'abattement des composés organiques par mesures d'absorbance après 3 heures de décantation et après une demi-heure de décantation +filtration sur membrane (la technique adoptée), les résultats ont abouti aux mêmes rendements. La figure 7 montre à titre d'exemple, l'influence des deux techniques sur les rendements d'élimination de l'acide salicylique en eau distillée.

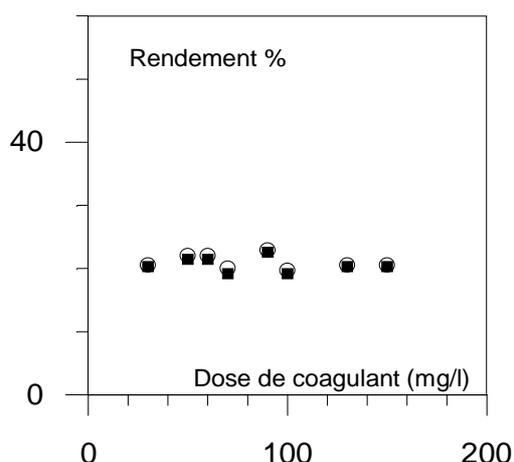


Figure 7 : Influence des conditions de décantation et de filtration sur l'élimination d'acide salicylique(5 mg/l)

(■) 3 heures de décantations ; (○) 30 minutes de décantation + filtration

En tenant compte de l'influence de la dose de coagulant et le paramètre pH sur les rendements d'élimination des composés organiques, nos essais ont été conduit dans un premier temps en eau distillée.

Chacun des composés organiques a été dissous à raison de 5mg/l d'eau distillée puis coagulés à différentes teneurs en sulfate d'aluminium.

Le pH est ensuite varié dans la gamme de 3.5 à 10.5, par ajout de solution de soude ou d'acide chlorhydrique (0.1N). Dans ce cas la dose de coagulant est maintenue fixe dans des solutions dopées par 5mg/l en chacun d'acides organiques. Les rendements d'élimination sont ensuite évalués.

Pour essayer d'établir des corrélations entre la teneur initiale en ces composés organiques et la dose de coagulant à appliquer, plusieurs essais ont été conduits à partir des concentrations croissantes d'acides organiques, coagulés avec des doses variables en sulfate d'aluminium.

Le tableau 15 montre les concentrations d'acides organiques étudiés et les doses de coagulant testé.

Tableau 15

Conditions expérimentales des essais de floculation en eau distillée.

Paramètres Composés organiques	Teneurs initiales (mg/l)	Dose de coagulant(mg/l)	pH des essais	
			pH non ajusté	pH ajusté
Acide pyroméllitique	0.5	3 à 70	-	5.5
	2	5 à 90	-	5.5
	5	10 à 150	5.51	5.5 ; 4 à 8
	8	30 à 200	-	5.5
	10	10 à 300	-	5.5
Acide gallique	0.5	5 à 100	5.82	-
	2	5 à 100	5.9	-
	5	10 à 150	5.15	4.5 à 10.5
	10	30 à 150	5.44	-
Pyrogallol	0.5	0.3 à 70	6.55	-
	2	0.3 à 70	6.40	-
	5	1 à 70	6.28	4 à 9
	10	1 à 70	5.78	-
Acide salicylique	5	30 à 150	5.38	4 à 9
Phloroglucinol	5	3 à 70	6.33	3.5 à 9

L'influence de la minéralisation a été étudiée, dans un second temps, dans des solutions synthétiques en chacun des composés organiques dissous à raison de 5mg/l en eaux minéralisées puis coagulés avec des doses croissantes de sulfate d'aluminium.

Des mesures du pH, de la dureté totale et de l'alcalinité, exprimées respectivement par le titre hydrotimétrique « TH » et le titre alcalimétrique complet « TAC » ont été réalisées en fin de réaction.

Le pourcentage d'abattement de composés organiques lors des essais en solutions synthétiques est évalué par le rendement qui est équivalent :

$$R\% = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100$$

C_o et C_f représentent respectivement les concentrations initiales et finales en composé organique exprimées en mg/l.

Les concentrations finales des composés organiques sont déduites à partir des courbes d'étalonnage qui ont été établies préalablement pour chaque composé dans les différents milieux de dilution.

Concernant la floculation des composés organiques dans les eaux de surface, la présence de la matière organique naturelle a compliqué l'étalonnage fiable des molécules organiques en ces milieux.

L'abattement des composés organiques est mesuré dans ce cas pour ces eaux, en terme UV_f / UV_i et pour l'évolution de la turbidité en terme de TUR_f / TUR_i .

La symbolisation utilisée représente :

UV_i : Absorbance UV initiale

UV_f : Absorbance UV finale

TUR_i : turbidité initiale

TUR_f : turbidité finale

1.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principales méthodes expérimentales et les étapes suivies au cours de l'étude en laboratoire.

Nous avons présenté ainsi la préparation des réactifs et les différents procédés analytiques.

Nous avons également défini les conditions expérimentales pour la technique de jar-test par laquelle nous avons réalisé, au cours des différentes étapes, nos manipulations de coagulation-floculation.

Essais de floculation des acides organiques en eau distillée

II.1. Introduction

Au cours de cette première étape de l'étude expérimentale, notre objectif est d'observer et d'interpréter les types d'interactions entre le sulfate d'aluminium et les composés organiques testés (pyrogallol, phloroglucinol, acides salicylique, gallique et pyroméllitique). Les essais sont tous réalisés en eau distillée et différents paramètres réactionnels sont pris en compte tels que la dose de coagulant, la concentration initiale du composé organique et le pH des solutions. Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles.

II.2. Influence de la dose de coagulant

II.2.1. Résultats

Les essais de coagulation-floculation sont conduits sur des solutions synthétiques de composés organiques cités précédemment et dissous à raison de 5 mg/l en eau distillée (pH non ajusté). Des doses croissantes de sulfate d'aluminium sont introduites dans les différentes solutions.

Notons que de nombreux essais préliminaires ont été nécessaires afin de pouvoir fixer la gamme des doses de coagulant adoptées pour chaque composé organique testé.

Le tableau 3 en annexe et la figure 8 présentent les résultats définitifs obtenus. Ils montrent que les rendements d'élimination des composés organiques évoluent différemment selon la structure chimique de ces composés. De plus, l'effet de la dose de coagulant introduite est variable d'un composé à l'autre.

II.2.2. Discussion des résultats

Au vu des résultats présentés, il semble possible de distinguer deux catégories de comportements des composés organiques vis à vis du coagulant. La première catégorie inclue les composés tels que le phloroglucinol, l'acide pyroméllitique et l'acide salicylique qui sont faiblement éliminés par coagulation-floculation, au pH de nos essais. Les rendements maxima obtenus sont de l'ordre de 6 à 22 %.

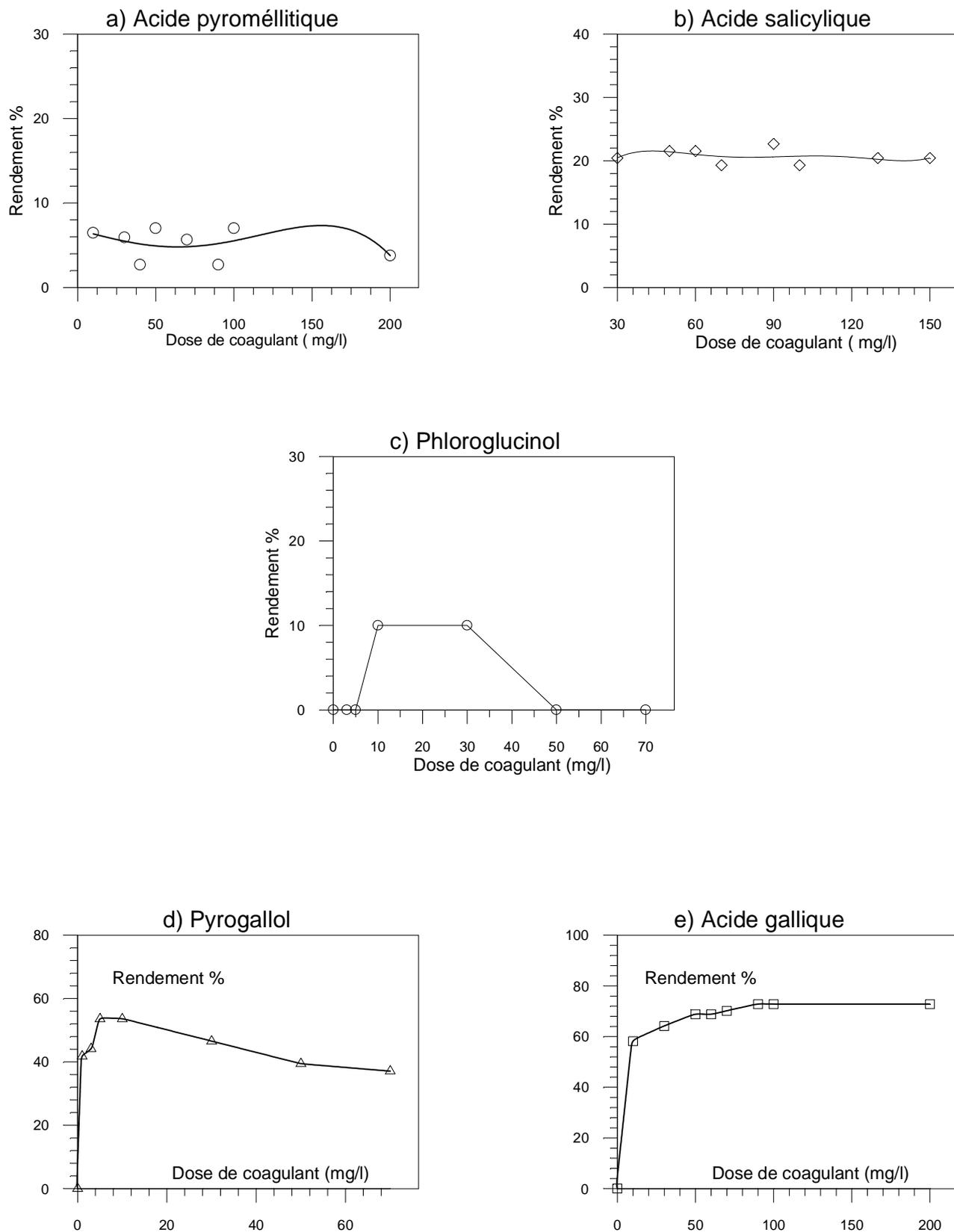


Figure 8 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination d'acides organiques (5mg/l)

La deuxième catégorie se rapporte aux composés du type acide gallique et pyrogallol et qui sont bien éliminés dans les conditions de nos essais. A l'optimum, l'élimination de l'acide gallique atteint 72,78% alors que celle du pyrogallol atteint 53,58%. Par ailleurs, nous pouvons constater que l'évolution des rendements d'élimination sont plus au moins affectés par le dosage du coagulant. Ainsi, les acides salicylique et pyroméllitique sont peu affectés par la variation de la dose de coagulant. Pour le phloroglucinol, un léger optimum est observé pour des doses de coagulant entre 10 et 30 mg/l.

Dans le cas des composés bien éliminés (acide gallique et pyrogallol), un optimum d'élimination est observé respectivement pour une dose de 90mg/l et 5 mg/l en sulfate d'aluminium. De plus, il faut remarquer que les rendements d'élimination de l'acide gallique se stabilisent au-delà de l'optimum.

D'après *Lefebvre* (1990), la présence de deux fois deux groupements acides (COOH ou OH) contigus sur ces composés semble leur conférer un comportement semblable aux substances humiques. Par contre et comme attendu (*Lefebvre et Legube*, 1993 ; *Rahni*, 1994 ; *Semmens et Ayers*, 1985), les composés aromatiques présentant une seule fonction acide ou deux ou trois fonctions non contiguës (fonction en position méta ou para) ne sont pas bien éliminés. Dans nos conditions expérimentales, c'est le cas du phloroglucinol. Des travaux antérieurs (*Achour*, 2001 ; *Guesbaya*, 1998) avaient pu également mettre en évidence que le phénol et le résorcinol étaient très peu éliminés quelle que soit la dose de coagulant. Dans le cas où les deux groupements acides sont en ortho mais sont différents (cas de l'acide salicylique), le rendement d'élimination est faible, indépendamment de la dose du coagulant. Ce résultat est confirmé par les travaux de *Semmens et Ayers* (1985) sur la floculation de l'acide salicylique dissous dans des eaux synthétiques et de rivière.

Il semblerait également que le pK de la seconde fonction acide puisse jouer un rôle dans l'élimination et ses mécanismes pour des composés du type de l'acide salicylique (*Julien et al*, 1994). Ainsi, selon le degré d'ionisation des groupements fonctionnels et donc du pH du milieu, l'ajout de sels de fer ou d'aluminium aux molécules organiques peut entraîner la formation d'un complexe organique/espèces hydrolysées métalliques (*Rakotonaviro et al*, 1989).

Signalons que cette première phase de l'étude a été réalisée sur des solutions aqueuses à pH non ajusté. Le suivi du pH final (tableau 3 en annexe) montre ainsi qu'il est de l'ordre de 4 à 6 selon le composé et selon le coagulant. De ce fait, les espèces hydrolysées prépondérantes de l'aluminium seraient des complexes solubles cationiques qui pourraient conditionner les

mécanismes de la coagulation-floculation. La formation des oxo-hydroxydes métalliques solides serait peu favorisée et la part prise par l'adsorption purement physique serait faible aux pH obtenus.

Le pH du milieu influe donc directement à la fois sur la dissociation des groupements fonctionnels acides des acides organiques et la nature des espèces hydrolysées prédominantes du métal. Ainsi, dans le cas de l'acide pyroméllitique, le pH très acide ($\text{pH} < 5$) a pu jouer un rôle déterminant et limiter sa réactivité avec le sulfate d'aluminium malgré sa structure chimique (deux fois deux groupements COOH contigus).

II.3. Influence du pH de coagulation-floculation

II.3.1. Résultats

Chacun des composés précédemment testés a été dissous à la même concentration, soit 5mg/l en eau distillée. L'ajustement du pH (globalement de 4 à 9) a été réalisé durant la phase rapide de l'agitation. Les résultats des essais sont regroupés dans le tableau 4 en annexe. Nous représentons sur les figures de 9 à 13, l'évolution des rendements d'élimination de chaque composé organique en fonction du pH initial des solutions. Signalons que les doses de sulfate d'aluminium introduites correspondent à l'optimum de leur élimination (cf. II.2).

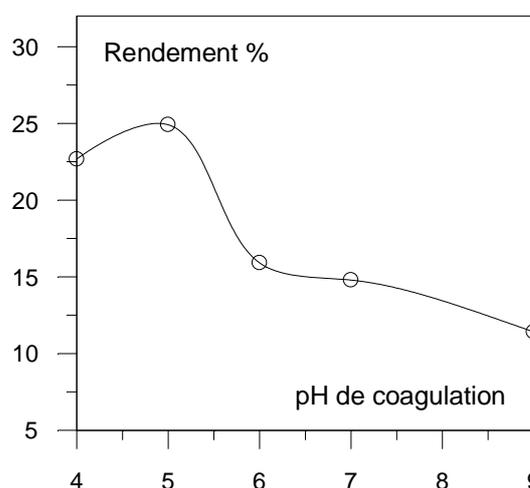


Figure 9: Effet du pH sur la coagulation de l'acide salicylique (5mg/l).

Dose de coagulant =90mg/l

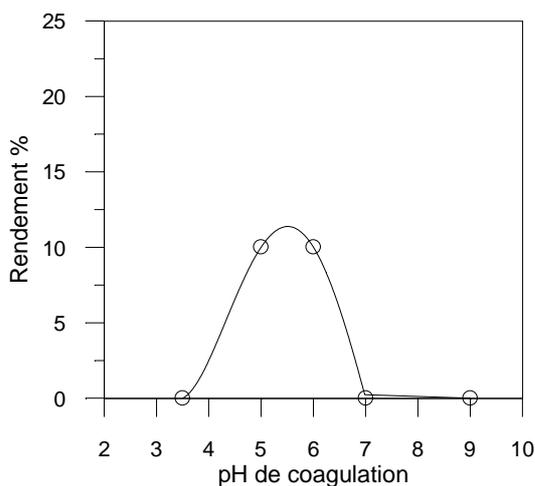


Figure 10 : Effet du pH sur la coagulation du phloroglucinol (5mg/l).

Dose de coagulant = 10mg/l

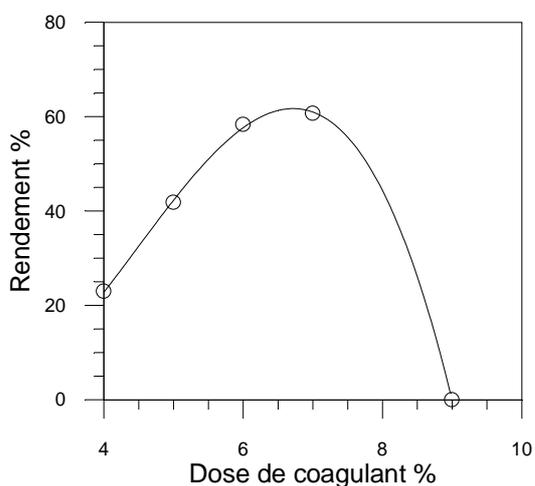


Figure 11 : Effet du pH sur la coagulation du pyrogallol (5mg/l).

Dose de coagulant = 5mg/l

D'une façon générale, les composés organiques testés semblent mieux éliminés dans une gamme de pH entre 5 et 7. A pH optimal, l'amélioration des rendements est appréciable, surtout pour l'acide gallique et l'acide pyroméllitique. Dans le cas de ce dernier composé, nous avons pu observer que les rendements d'élimination étaient très faibles au cours des essais de jar-test sans ajustement de pH. Par contre, lorsque le pH est compris entre 5 et 6 l'accroissement des rendements est spectaculaire(figure 13). En conséquence, nous adopterons pour les essais ultérieurs un ajustement systématique du pH à une valeur de 5,5 concernant l'acide pyroméllitique.

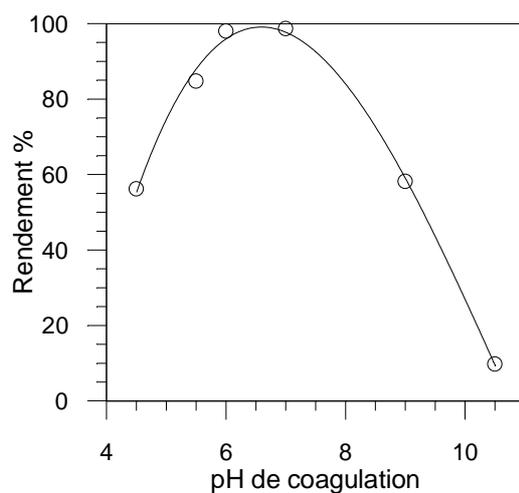


Figure 12 : Effet du pH sur la coagulation de l'acide gallique(5mg/l).

Dose de coagulant =90mg/l

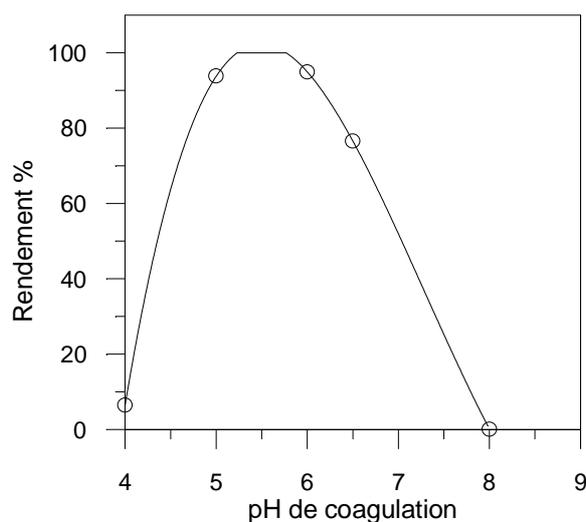


Figure 13 : Effet du pH sur la coagulation de l'acide pyroméllitique (5mg/l)

Dose de coagulant = 50mg/l.

II.3.2. Discussion des résultats

Les résultats obtenus confirment les données bibliographiques (*Semmens et Ayers*, 1985 ; *Jekel*, 1986 ; *Rahni*, 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).

Compte tenu de la présence simultanée de plusieurs espèces hydrolysées de l'aluminium (solubles ou insolubles) à ces pH, les réactions mises en jeu sont probablement nombreuses. Mais la part prise par chaque type d'interaction est souvent difficile à estimer. Comme signalé précédemment, le pH peut s'avérer un paramètre important dans la mesure où il conditionne la spéciation du coagulant et la dissociation des groupements fonctionnels dans la structure des composés organiques testés. Concernant les pK de certains composés tels que les acides pyroméllitique ou gallique, un manque de données est signalé par différents auteurs (*Lefebvre et Legube*, 1993 ; *Rahni*, 1994). Cependant, aux pH optima déterminés par les essais (pH entre 5 et 7), ces composés pourraient être partiellement dissociés, notamment ceux substitués par des groupements carboxyliques.

Rappelons également qu'à pH acide (5 à 6), les espèces cationiques de l'aluminium sont prépondérantes. Les réactions possibles seraient la formation de complexes solubles ou insolubles selon la structure du composé et la nature des fonctions acides présentes. Au cours de nos essais, cela pourrait s'appliquer plus particulièrement à la coagulation-floculation des acides pyroméllitiques, salicylique et du phloroglucinol.

Les auteurs s'accordent sur le fait que les complexes organo-aluminiques formés présentent une stabilité dépendant fortement du pH (*Rakotonaviro et al*, 1989 ; *Cathalifaud et al*, 1995). Les ions OH⁻ du milieu et qui fixent le pH peuvent aussi être considérés comme des ligands pouvant complexer l'aluminium (*Chow*, 1992). Nous avons pu ainsi observer qu'à des pH basiques supérieurs à 7, les rendements d'élimination des composés organiques décroissent. Ceci peut s'expliquer par une complexation compétitive des OH⁻ du milieu avec l'aluminium. Les réactions d'hydrolyse de l'aluminium vers les formes Al(OH)₃ pourraient aussi être favorisées aux dépens des réactions de complexation avec la matière organique (*Van Benschoten et Edzwald*, 1990).

De plus, au fur et à mesure de l'augmentation de l'alcalinité des solutions, il se produit une diminution des charges positives sur les précipités de Al(OH)₃; ce qui induit inévitablement une inhibition des mécanismes de surface (*Julien et al*, 1994). Ainsi, l'aluminium et le fer ferrique ont une forte tendance à se complexer à de nombreux ligands, comme des ions hydroxydes et aussi toutes substances possédant des groupements OH et COOH (*Stumm et Morgan*, 1962). Cependant, les constantes de complexation relatives à un composé tel que le phénol sont généralement faibles, 10⁷ à 10⁸ plus faibles que celles de l'acide salicylique (*Cathalifaud et al*, 1995). Ceci suggère que les groupements carboxyles pourraient jouer un rôle important dans la complexation de l'aluminium. Cette hypothèse pourrait être confortée par la

comparaison des résultats relatifs d'une part à l'acide pyroméllitique qui comporte seulement des fonctions COOH dans sa structure et au pyrogallol qui comporte trois fonctions OH.

Toutefois, la présence concomitante des fonctions COOH et OH peut induire des mécanismes compétitifs à la complexation aux formes solubles cationiques de l'aluminium. Ainsi, l'excellent rendement obtenu dans le cas de l'acide gallique (figure 12) sur une gamme plus étendue de pH à la fois acide et neutre, peut inciter à penser que d'autres interactions entre le composé et l'aluminium peuvent se produire simultanément

En particulier, l'optimum de l'élimination de ce composé, de même que le pyrogallol (figure 11) se situe à un pH de 6 à 7.

Les formes hydrolysées de l'aluminium peuvent être constituées par des floccs comportant un mélange de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe et d'espèces chargées positivement tels que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})^+$. Un mécanisme électrostatique de neutralisation de charges par les formes anioniques des composés organiques partiellement dissociés peut alors avoir lieu. Il conduit généralement à des variations significatives du potentiel Zêta mesuré sur les floccs d'hydroxyde d'aluminium (Julien *et al*, 1994). A ce pH un second mécanisme déjà évoqué par *Wais Mossa et Mazet* (1990) ou *Rahni* (1994) correspondrait à une réaction d'échange d'ions hydroxydes sur les floccs (adsorption spécifique).

Bien que minime, une adsorption physique de type Van Der Waals pourrait intervenir simultanément pour les composés non ionisés à ces pH.

Mais les données bibliographiques indiquent que ce mécanisme est loin d'être le mécanisme prépondérant au cours de la coagulation des acides organiques (*Lefebvre et Legube*, 1993 ; *Julien et al*, 1994).

Ajoutons également que, dans la gamme optimale de pH, les teneurs résiduelles en aluminium que nous avons mesurées sont très faibles, voire nulle. Par conséquent, cela est en faveur de la formation de produits organo-aluminiques insolubles par des mécanismes de complexation avec les formes cationiques du coagulant ou des réactions en surface avec les précipités amorphes d'hydroxyde d'aluminium.

Enfin, il est intéressant de noter que les résultats relatifs aux acides organiques testés présentent de grandes similitudes avec ceux rapportés par la bibliographie et concernant la coagulation-floculation des substances humiques (*Lefebvre*, 1990 ; *Croue*, 1987 ; *Achour*, 2001).

Les composés présentant le comportement le plus proche de celui des substances humiques sont surtout les acides pyroméllitique et gallique qui aboutissent à des rendements d'élimination très élevés à pH acide, voisin de 5 à 6.

II.4. Influence de la teneur initiale des acides organiques

Compte tenu de l'élimination importante observée pour le pyrogallol, l'acide gallique et l'acide pyroméllitique (pH=5,5), nous avons voulu mieux comprendre les mécanismes de leur réaction avec le sulfate d'aluminium.

Différents essais ont donc été conduits sur des solutions synthétiques de ces acides organiques dissous à différentes concentrations en eau distillée et coagulés par des doses croissantes de coagulant.

II.4.1. Résultats

a) Pyrogallol

Quatre concentrations du pyrogallol ont été testées (0.5, 2, 5, 10)mg/l. Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous sur la figure 14 et dans le tableau 5 en annexe.

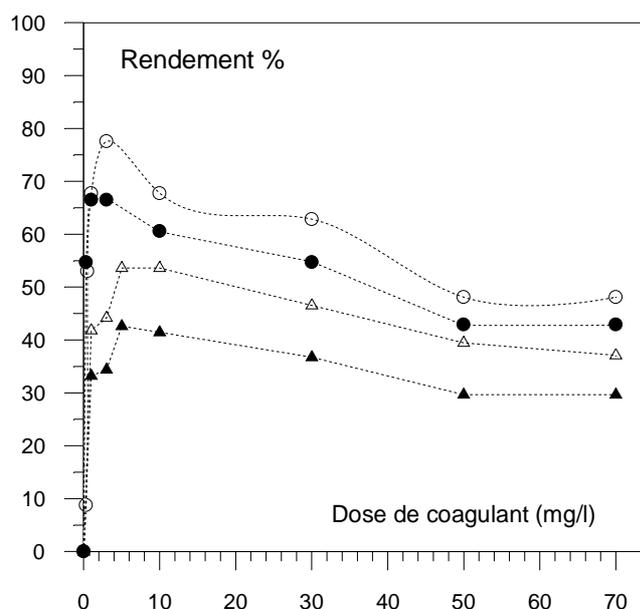


Figure 14 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination du pyrogallol à différentes concentrations

(○) 0.5mg/l ; (●) 2mg/l ; (△) 5mg/l ; (▲) 10mg/l

Nous pouvons constater que pour une même dose de coagulant, le pourcentage d'abattement du pyrogallol s'améliore lorsque sa teneur diminue. D'autre part, les doses optimales de coagulant aboutissant aux meilleurs rendements sont très voisines pour différentes concentrations initiales étudiées. (3 à 5mg/l de coagulant).

b) Acide gallique

Les résultats des différentes teneurs testées en acide gallique apparaissent sur la figure 15 et présentés dans le tableau 6 en annexe.

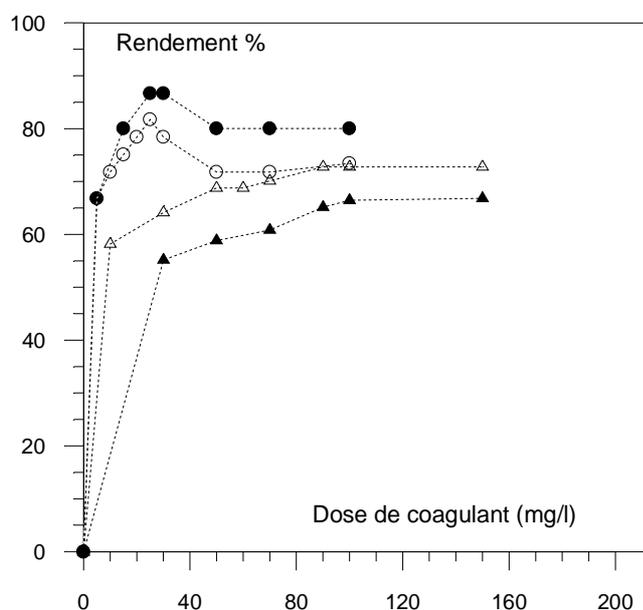


Figure 15 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination de l'acide gallique à différentes concentrations

(●) 0.5mg/l ; (○) 2mg/l ; (△) 5mg/l ; (▲) 10mg/l

Comme dans le cas du pyrogallol, le pourcentage d'élimination de l'acide gallique diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale. Cependant, la demande en coagulant à l'optimum du rendement semble s'accroître avec la teneur de ce composé.

c) Acide pyroméllitique

Les courbes illustrées sur les figures 16 (tableau 7, en annexe) représentent l'évolution des rendements en fonction de la dose du coagulant pour 0.5, 2, 5, 8, et 10mg/l d'acide pyroméllitique.

Contrairement à l'acide gallique et au pyrogallol, l'augmentation de la concentration initiale de l'acide pyroméllitique aboutit à une amélioration au niveau des rendements et une demande plus importante de coagulant.

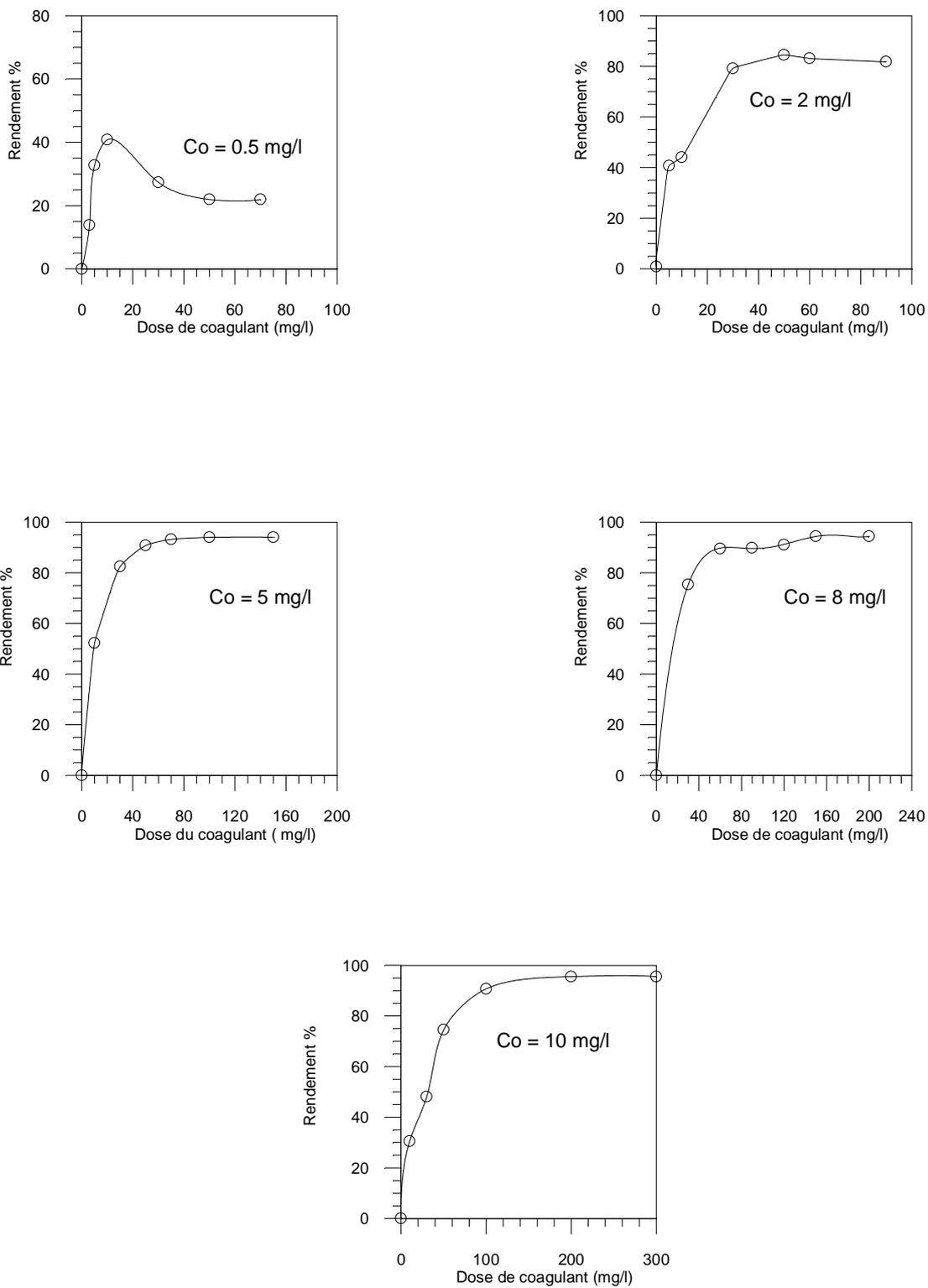


Figure 16 : Influence de la dose du coagulant sur l'élimination de l'acide pyroméllitique à différentes concentrations

Ainsi, nous avons constaté pour chaque concentration initiale testée en acide pyroméllitique qu'il existe une dose optimale en sulfate d'aluminium à partir de laquelle les rendements se rapprochent de la stabilité.

Il semble que plus la concentration initiale augmente et plus les rendements se stabilisent au-delà de l'optimum.

II.4.2. Discussion des résultats

En faisant varier les teneurs initiales des acides organiques considérés, nous pouvons distinguer selon les résultats obtenus deux types d'évolution des rendements d'élimination.

L'acide gallique et le pyrogallol sont de mieux en mieux éliminés au fur et à mesure que la concentration initiale diminue. Par contre, l'acide pyroméllitique, tout comme les acides fulviques ou humiques (*Croue*, 1987 ; *Achour*, 2001), présente une élimination croissante avec la teneur initiale de cet acide.

a) Pyrogallol et acide gallique

Quelle que soit la concentration initiale des acides organiques, l'acide gallique présente des rendements d'élimination supérieurs à ceux du pyrogallol, pour une dose donnée de coagulant. Ceci pourrait s'expliquer par la présence d'une fonction acide supplémentaire (COOH) sur le noyau aromatique de l'acide gallique, par rapport au pyrogallol. Il est possible, qu'aux pH des essais (de l'ordre de 5 à 6), l'élimination des composés organiques s'améliore avec un nombre de fonctions acides plus important. Leur degré d'ionisation peut également influencer sur les interactions aluminium/ composé organique.

Cette même hypothèse est formulée par *Julien et al* (1994) au cours de leurs essais de coagulation par le fer et l'aluminium de molécules organiques simples tels que le phénol, le naphthol, l'acide salicylique ou l'acide phtalique.

Concernant nos propres essais, le tableau 16 permet de récapituler les résultats optima de la coagulation-floculation de l'acide gallique et du pyrogallol.

Tableau 16

Rendements d'élimination à doses optima en sulfate d'aluminium pour les différentes concentrations étudiées de l'acide gallique et du pyrogallol

Composé organique Concentration (mg/l)	Pyrogallol		Acide gallique	
	Dose optimale (mg/l)	Rendement %	Dose optimale (mg/l)	Rendement %
0.5	3	77.542	25	86.690
2	3	66.461	25	81.739
5	5	53.817	90	72.785
10	5	42.609	100	66.482

Nous pouvons ainsi observer que les doses optimales de sulfate d'aluminium restent faibles dans le cas du pyrogallol et ne dépassent pas 5mg/l, aux concentrations initiales testées (0.5 à 10mg/l en pyrogallol). Aucune stœchiométrie n'apparaît entre la concentration initiale du composé organique et la dose optimale de coagulant. Seule une légère augmentation du dosage est observée pour les plus fortes concentrations du pyrogallol. Ceci pourrait s'expliquer par la variation du pH du milieu lorsque la teneur initiale du composé augmente. De bons rendements peuvent en effet être obtenus lorsque le pH s'éloigne du pH optimal mais à condition d'employer des dosages plus importants en coagulant. Ceci serait par ailleurs vrai également lors de la coagulation de substances humiques (*Van Benschoten et Edzwald*, 1990).

Les mêmes constatations peuvent être faites dans le cas de l'acide gallique. Toutefois, un semblant de stœchiométrie semble apparaître entre la concentration initiale du composé et la dose optimale de coagulant. Mais dans nos conditions expérimentales, aucune loi stœchiométrique n'a pu clairement être mise en évidence, contrairement à ce qui est habituellement observé pour des substances humiques de différentes origines (*Croue*, 1987 ; *Lefebvre*, 1990 ; *Guesbaya*, 1998).

L'élimination de l'acide gallique est importante dans une gamme de pH relativement étendue par rapport aux autres composés organiques testés (cf. tableau 4). De ce fait, les différents composés hydroxy-aluminiques formés après hydrolyse du coagulant peuvent être de plusieurs natures. Compte tenu de cet aspect, les mécanismes de coagulation de ce composé peuvent comprendre à la fois des réactions avec les composés métalliques solubles et des réactions avec les complexes solides de l'aluminium. La pseudo-stœchiométrie observée indiquerait

que l'intervention d'un mécanisme de complexation entre les formes solubles cationiques du coagulant et l'acide gallique, peut être favorisé par la présence d'un COOH sur le noyau aromatique.

Cependant, le mécanisme le plus vraisemblable et qui serait prédominant serait une réaction de l'acide gallique mais aussi du pyrogallol à la surface des oxo-hydroxydes métalliques solides. Compte tenu des pH suffisamment acides des essais, la fixation des molécules organiques partiellement chargées négativement pourrait se faire sur les floccs d'aluminium comportant une charge de surface positive.



R⁻ : matière organique

Me : Al ou Fe.

L'adsorption peut être ainsi de nature électrostatique mais également purement physique si les groupements fonctionnels acides ne sont pas dissociés (cas des OH du pyrogallol). Un autre mécanisme de surface consisterait en une complexation ou un échange de ligand avec les groupements hydroxyles à la surface du flocc (adsorption spécifique)



RH : matière organique acide

Me : Al ou Fe

Pour préciser la participation des réactions d'adsorption dans les mécanismes d'élimination de l'acide gallique et du pyrogallol, nous avons exploité nos résultats expérimentaux selon les lois d'adsorption de Freundlich et de Langmuir.

En nous basant sur les résultats précédents (cf tableaux 5, 6, 7 en annexe), nous avons pu tracer les isothermes relatives à ces lois et exprimant graphiquement la relation entre d'une part la quantité de composé organique adsorbée (pyrogallol et acide gallique) par unité de masse d'adsorbant (mg de composé organique par gramme d'Al³⁺) et d'autre part la concentration à l'équilibre C_e (concentration finale).

Les figures 17 et 18 présentent les isothermes de Freundlich et Langmuir pour chacun des deux composés organiques. Elles montrent que ces isothermes sont linéaires et que l'adsorption du pyrogallol et de l'acide gallique obéit donc à :

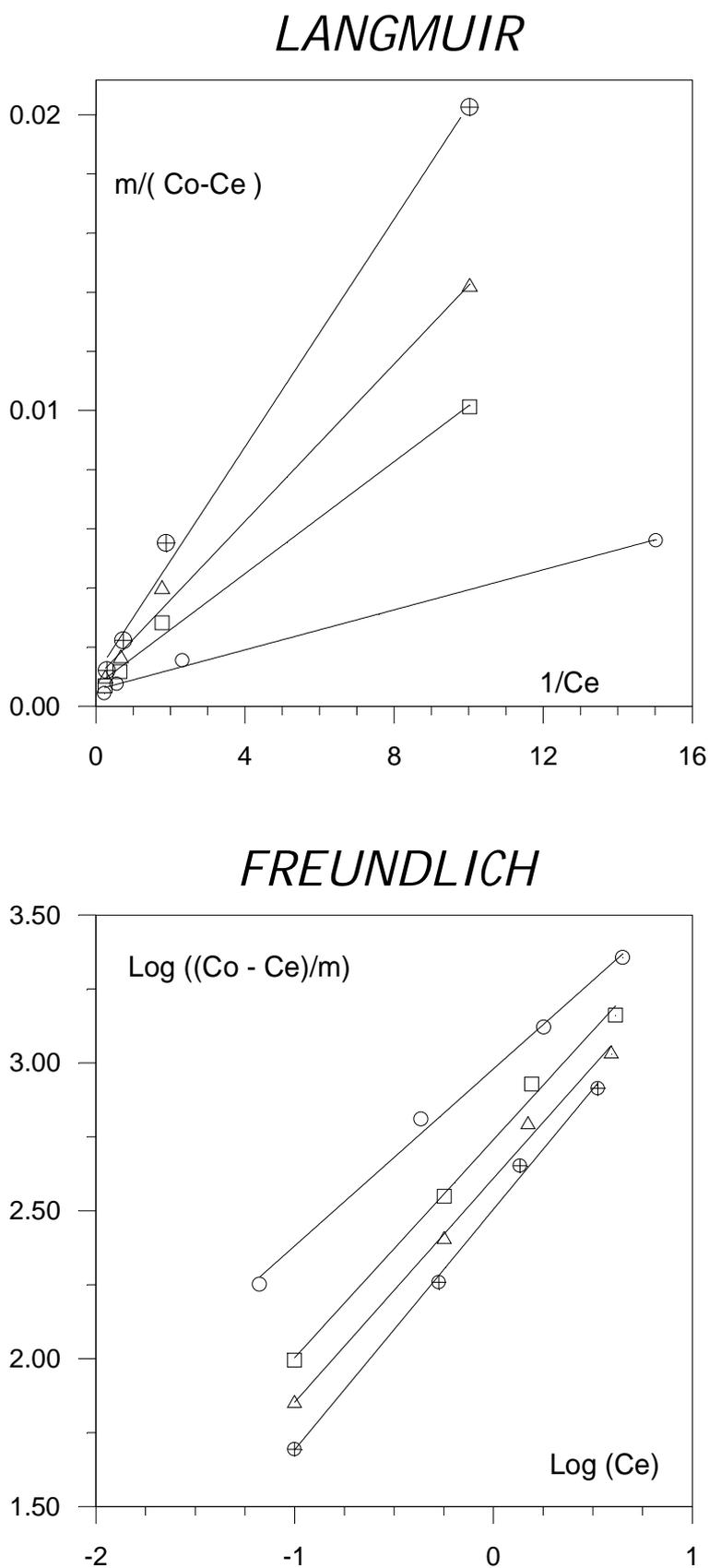


Figure 17 : Exploitation des résultats obtenus dans le cas de l'acide gallique selon les isothermes de Freundlich et de Langmuir

Concentration de coagulant (m): 30mg/l (○) ; 50mg/l (□) ; 70mg/l (Δ) ; 100mg/l (⊕)

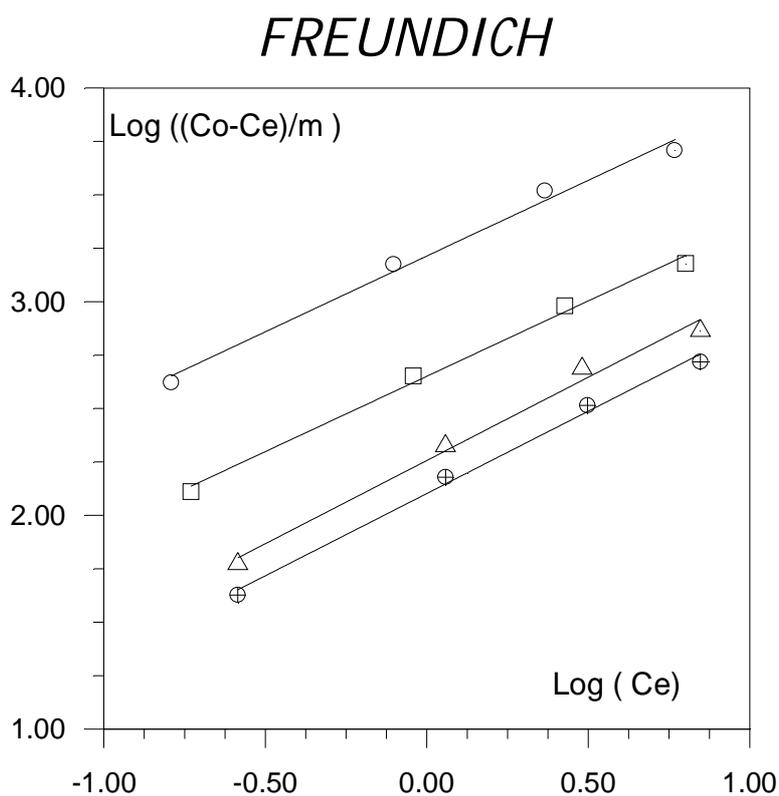
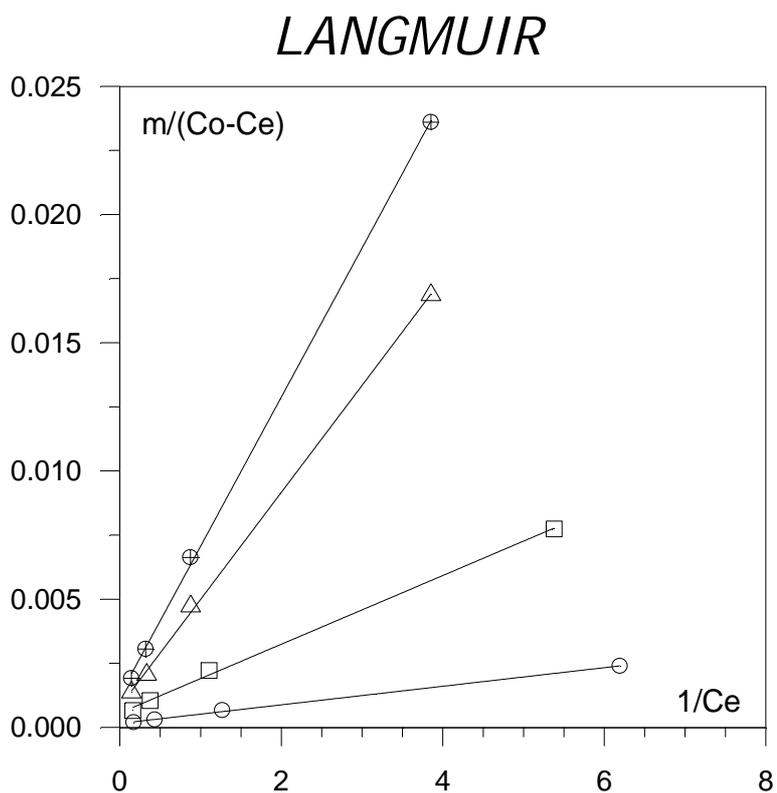


Figure 18 : Exploitation des résultats obtenus dans le cas du pyrogallol selon les isothermes de Freundlich et de Langmuir
 Concentration de coagulant (m): 10mg/l (○) ; 30mg/l (□) ; 50mg/l (△) ; 70mg/l (⊕)

≡ La loi de Freundlich :

$$\frac{x}{m} = k C_e^{1/n}$$

exploitée sous la forme logarithmique :

$$\text{Log} \left(\frac{x}{m} \right) = \text{Log} k + \frac{1}{n} \text{Log} C_e$$

≡ La loi de Langmuir :

$$q = \frac{x}{m} = \frac{q_m b C_e}{(1 + b C_e)}$$

exploitée sous la forme inverse linéarisée :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m b} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right)$$

q : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant

q_m : capacité maximale d'adsorption

C_e : concentration du soluté dans la solution après l'équilibre de l'adsorption

K, n, b sont des constantes relatives à l'équilibre de l'adsorption.

L'exploitation de ces lois apparaît à travers les résultats des tableaux 17 et 18 et montrent de très bons coefficients de corrélation (r) pour différents teneurs de coagulant et de composés organiques. Ils indiquent que les lois de Freundlich et de Langmuir sont bien suivies et que, pour nos conditions expérimentales l'élimination du pyrogallol et de l'acide gallique serait le résultat de la prédominance d'un mécanisme d'adsorption.

Tableau 17

Paramètres de Freundlich et Langmuir pour les isothermes du pyrogallol

Isothermes		Dose de coagulant (mg/l)			
		10	30	50	70
<i>Freundlich</i>	<i>k</i>	1634.55	447.30	180.55	126.47
	<i>n</i>	1.41	1.41	1.28	1.28
	<i>r</i> (corrélation)	0.998	0.998	0.999	0.999
<i>Langmuir</i>	<i>q_m</i> (mg/g)	5000	1666.66	1250	769.23
	<i>b</i> (l/mg)	0.5	0.461	0.190	0.260
	<i>r</i> (corrélation)	0.990	0.994	0.989	0.994

Tableau 18

Paramètres de Freundlich et de Langmuir pour les isothermes de l'acide gallique

Isothermes		Dose de coagulant (mg/l)			
		30	50	70	100
<i>Freundlich</i>	<i>k</i>	953.67	549.54	406.911	316.66
	<i>n</i>	1.67	1.35	1.32	1.23
	<i>r</i> (corrélation)	0.995	0.995	0.995	0.997
<i>Langmuir</i>	<i>q_m</i> (mg/g)	1666.66	1428.57	1111.11	909.09
	<i>b</i> (l/mg)	2	0.777	0.692	0578
	<i>r</i> (corrélation)	0.995	0.995	0.994	0.998

c) Acide pyroméllitique

Le tracé des isothermes de Freundlich et de Langmuir dans le cas de l'acide pyroméllitique nous a conduit à des coefficients de corrélation très faibles lors des ajustements linéaires. Ce qui indiquerait que l'adsorption est loin d'être le phénomène prédominant aux pH observés (5 à 6). En se référant aux données bibliographiques, l'élimination de l'acide pyroméllitique ne peut être apparemment expliquée que par le mécanisme qui prend en compte les réactions entre la matière organique et les formes solubles hydrolysées métalliques pour conduire à la formation d'un précipité.

Edzwald (1977 ; 1979) ainsi de *Lefebvre* (1990), en travaillant sur différentes substances humiques proposent ce type de mécanisme. Ils mentionnent que dans la zone des pH voisins de 4 à 6, il y a interaction chimique spécifique entre les polymères d'aluminium chargés

positivement et les acides humiques ou fulviques anioniques et qu'en conséquence, une stœchiométrie entre la dose de coagulant et la concentration en substances humiques peut exister.

Pour notre part, nous avons récapitulé les résultats concernant la coagulation-floculation de l'acide pyroméllitique dans le tableau 19.

Tableau 19

*Relation entre la dose optimale de sulfate d'aluminium
et la concentration initiale en acide pyroméllitique*

Concentration initiale d'acide Pyroméllitique (mg/l)	0.5	2	5	8	10
Dose optimale de coagulant (mg/l)	10	50	100	150	200
Rendement %	40.83	84.53	94.08	94.44	95.44

Afin de mettre en évidence une loi stœchiométrique entre la dose optimale de sulfate d'aluminium et la concentration initiale du composé, nous avons exploité les résultats de ce tableau. L'ajustement des couples de valeurs des deux paramètres précités par la méthode des moindres carrés linéaires permet d'aboutir à une relation stœchiométrique qui est représentée sur la figure 19. Elle indique une stœchiométrie de 20 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide pyroméllitique.

$$y = 20 X$$

$$R(\text{corrélation}) = 0.992$$

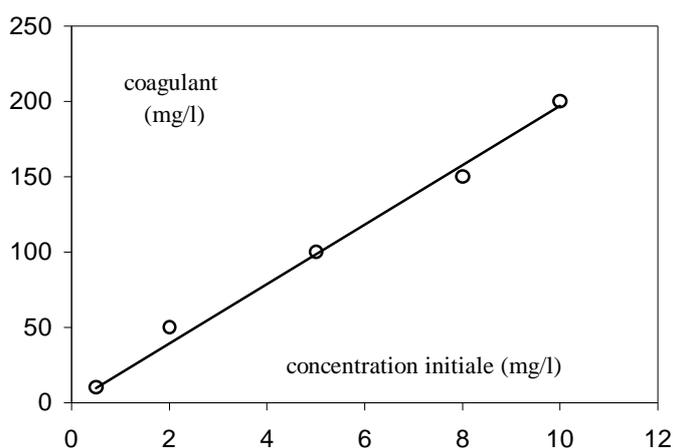


Figure 19 : Relation entre la dose optimale de sulfate d'aluminium et la concentration initiale en acide pyroméllitique

y : dose optimale en coagulant (mg/l)

x : concentration initiale de l'acide pyroméllitique (mg/l)

Hall et Packham (1965) notent également que pour des pH optima de 5 à 6, il existe une relation stœchiométrique entre la teneur en matière humique et la dose de coagulant.

Au cours de nos essais, l'acide pyroméllitique a présenté des propriétés très proches de celles des substances humiques vis à vis de la coagulation-floculation aussi bien par des sels ferriques ou d'aluminium. En effet, le pH optimal se situe entre 5 et 6, les réactions sont stœchiométriques entre la teneur du composé organique et le taux de coagulant et les rendements d'élimination augmentent en même temps que la concentration initiale du composé.

Compte tenu de ces aspects, l'élimination de l'acide pyroméllitique à pH= 5,5 par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium peut s'effectuer principalement par un mécanisme qui suppose la formation d'un sel insoluble entre les monomères ou les polymères métalliques solubles cationiques et la matière organique



R^{z-} : matière organique

Me : Al ou Fe

II.5. Conclusion

L'étude expérimentale que nous avons menée a été consacrée à l'élimination, par floculation au sulfate d'aluminium, de plusieurs acides organiques hydroxylés et/ou carboxyliques en eau distillée.

Les résultats obtenus ont indiqué que l'élimination d'une molécule organique dépend de la nature et du nombre de groupements fonctionnels ainsi que de leur position l'un par rapport à l'autre. Ainsi, conformément à la bibliographie, l'acide salicylique et le phloroglucinol ont été très peu éliminés, quelque soit la variation des paramètres réactionnels (dose de coagulant, pH) Par contre, le comportement des composés aromatiques éliminables semble être fonction du pH et de leur concentration initiale. Cependant, en eau distillée, l'élimination optimale est apparue pour des pH entre 5 et 7. L'acide pyroméllitique est particulièrement bien éliminé à pH= 5,5

grâce à la présence de deux fois deux groupements acides contigus sur ce composé qui lui confère un comportement semblable aux substances humiques.

Les mécanismes mis en jeu doivent être principalement de deux types. Le premier est soit une adsorption physique soit un échange de ligand ou une complexation à la surface des floes d'hydroxydes d'aluminium. Il concernerait essentiellement des composés du type du pyrogallol et de l'acide gallique pour lesquels aucune loi stœchiométrique n'est apparue de façon nette. Le second mécanisme correspond aux interactions entre les composés organiques et les espèces solubles cationiques de l'aluminium. Les teneurs résiduelles en aluminium en solution étant très faibles, ces mécanismes pourraient conduire à des précipités par complexation ou échange de ligand avec les monomères ou les polymères d'hydroxyde d'aluminium solubles. Ils impliquent une relation stœchiométrique entre la dose optimale de coagulant et la concentration initiale du composé, comme c'est le cas pour l'acide pyroméllitique. Toutefois, si l'on admet que le dosage stœchiométrique existe entre le coagulant et certains acides proches des substances humiques, il sera prévisible que les lois obtenues seront influencées par des paramètres tels que la nature précise de la molécule organique, le pH du milieu et la force ionique des solutions aqueuses.

Essais de floculation des acides organiques en milieux minéralisés

III.1. Introduction

Afin de mettre en évidence l'effet de la minéralisation des eaux sur l'élimination des acides organiques, nous nous proposons de poursuivre l'étude par des essais de coagulation-floculation en solutions minéralisées et dopées par les composés organiques précédemment testés en eau distillée. Les milieux aqueux de dilution sont d'une part des eaux souterraines naturellement minéralisées et d'autre part des eaux de surface prélevées de barrages de la région de Biskra.

III.2. Floculation des composés organiques en eaux souterraines

Les eaux souterraines utilisées consistent en une eau de source embouteillée (Eau Ifri) et en deux eaux de forage de la région de Biskra (Eaux de Djamorah et de Biskra-El Allia). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (cf. Tableau 11).

Les composés organiques ont été dissous à raison de 5 mg/l dans les différentes eaux considérées. Ainsi constituées, les solutions obtenues sont coagulées par introduction de doses croissantes de sulfate d'aluminium. Du fait que les eaux souterraines sont suffisamment tamponnées, aucun ajustement de pH n'a été réalisé sauf dans le cas de l'acide pyroméllitique (ajustement à pH=5.5)

III.2.1. Résultats

Les résultats des différents essais sont regroupés dans les tableaux 8 à 12 en annexe ainsi que sur les figures 20, 21 et 22.

Ces figures représentent l'évolution des rendements d'élimination, dans des eaux de minéralisation variable, des différents acides testés.

Comparés aux résultats en eau distillée (cf. chapitre II), nous pouvons constater que la minéralisation des milieux de dilution semble modifier l'élimination des composés organiques par coagulation-floculation.

Il y a lieu d'observer que l'effet des sels minéraux présents apparaît comme bénéfique au cours de l'élimination de composés tels que le phloroglucinol, le pyrogallol et l'acide gallique.

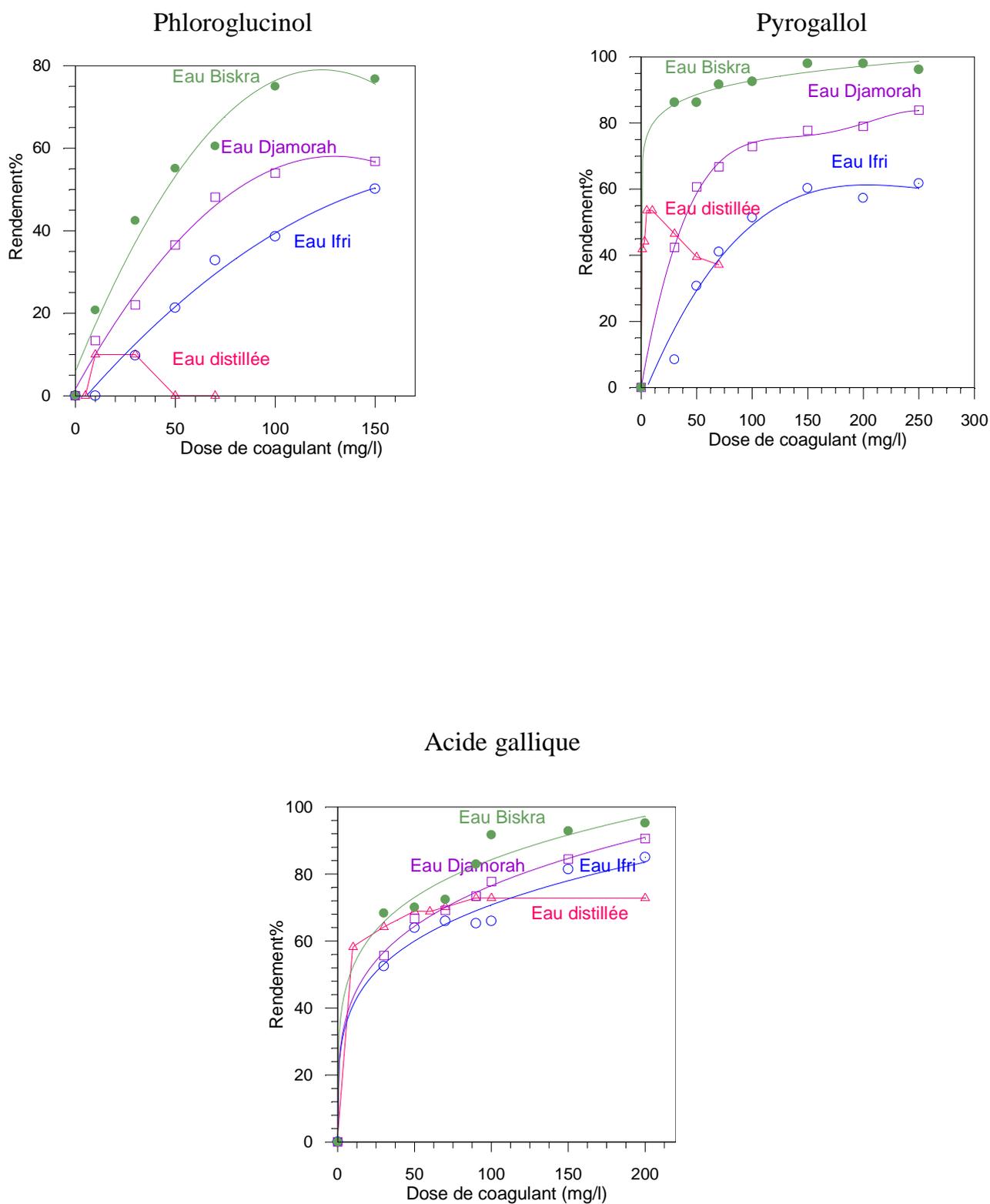


Figure 20 : Evolution du pourcentage d'élimination du phloroglucinol, du pyrogallol et de l'acide gallique (5mg/l) dans les eaux minéralisées et distillée.

Acide salicylique

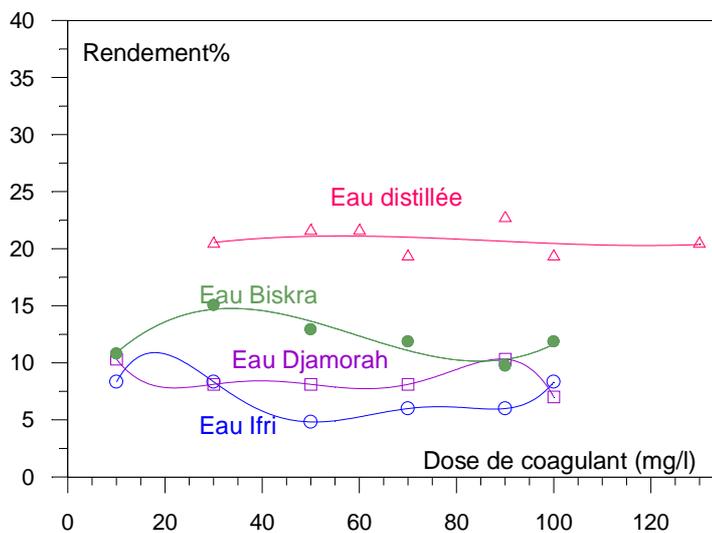
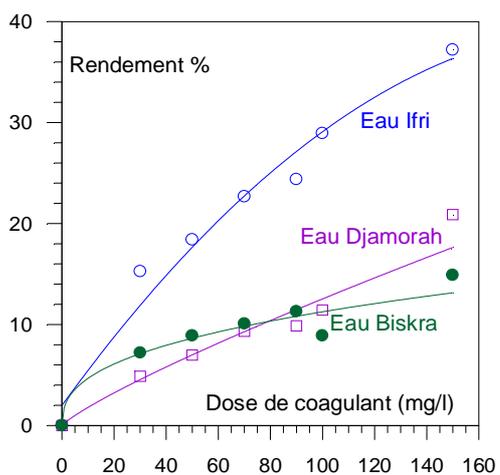


Figure 21 : Evolution du pourcentage d'élimination de l'acide salicylique (5mg/l) dans les eaux minéralisées et distillée.

Acide pyroméllitique (pH non ajusté)



Acide pyroméllitique (pH =5,5)

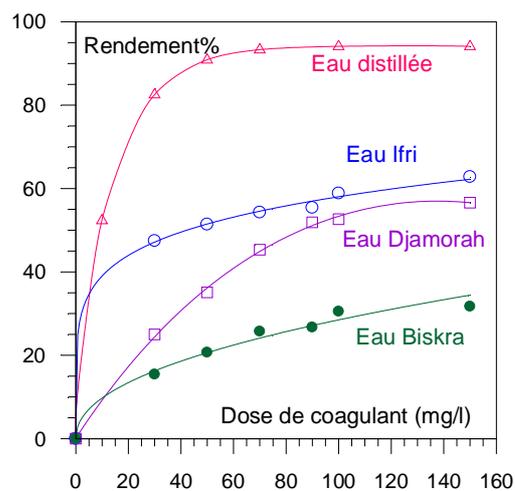


Figure 22 : Evolution du pourcentage d'élimination de l'acide pyroméllitique (5mg/l) dans les eaux minéralisées et distillée.

Par contre, dans le cas de l'acide salicylique, la minéralisation de l'eau semble plutôt réduire les rendements d'élimination de ce composé par floculation par rapport à l'eau distillée.

Dans le cas de l'acide pyroméllitique l'accroissement de la minéralisation de l'eau a un effet inhibiteur aussi bien à pH non ajusté qu'à pH = 5,5.

Nous pouvons aussi remarquer que les doses de coagulant nécessaires à l'obtention de l'optimum sont beaucoup plus importantes en eaux minéralisées qu'en eau distillée.

III.2.2. Discussion des résultats

Les tableaux 20 et 21 récapitulent les valeurs optimales des rendements d'élimination et des doses de coagulant à cet optimum et permettent d'apprécier l'effet d'une minéralisation croissante sur l'efficacité du procédé.

Tableau 20

Récapitulatif des valeurs optimales de coagulant et des rendements d'élimination pour le pyrogallol, le phloroglucinol et l'acide gallique (5mg/l)

Eaux testées	Eau distillée	Eau Ifri Cond.=0.64ms/cm PH=7.34	Eau Djamorah Cond.=1.61ms/cm pH=7.51	Eau Biskra Cond.=4.75ms/cm pH=7.98
Composés organiques				
<u>Pyrogallol</u>				
Rendement optimal %	53,58	61,79	83.39	98.02
Dose de coagulant (mg/l)	5	250	250	200
<u>Phloroglucinol</u>				
Rendement optimal %	10	50,15	58,82	76.76
Dose de coagulant (mg/l)	10	150	150	150
<u>Acide gallique</u>				
Rendement optimal %	72,78	87,43	90,60	95,18
Dose de coagulant (mg/l)	90	200	200	200

Tableau 21

Récapitulatif des valeurs optimales de coagulant et des rendements d'élimination pour les acides salicylique et pyroméllitique (5mg/l)

Eaux testées	Eau distillée	Eau Ifri Cond.=0.64ms/cm pH=7.34	Eau Djamorah Cond.=1.61ms/cm pH=7.51	Eau Biskra Cond.=4.75ms/cm pH=7.98
<u>Composés organiques</u>				
<u>Acide pyroméllitique</u>				
Rendement optimal %	94,08	65,71	51,06	31,71
Dose de coagulant (mg/l)	100	150	150	150
<u>Acide salicylique</u>				
Rendement optimal %	22,67	8,34	10,32	15,05
Dose de coagulant (mg/l)	90	10	10	30

A partir des résultats des figures 20, 21 et 22 ainsi que ceux résumés dans les tableaux 20 et 21, quelques aspects fondamentaux peuvent être déduits.

Le phloroglucinol, le pyrogallol et l'acide gallique voient leurs rendements d'élimination s'améliorer au fur et à mesure que la minéralisation de leur milieu de dilution s'accroît.

Les rendements optima d'élimination de ces acides organiques varient d'une eau à une autre eau selon l'ordre suivant : eau Biskra > Eau Djamorah > Eau Ifri > Eau distillée.

Cet aspect apparaît d'une manière évidente quelle que soit la dose de coagulant utilisée, notamment dans le cas du phloroglucinol et du pyrogallol dont les fonctions acides substituant le cycle aromatique ne comportent que des fonctions hydroxyles.

Dans le cas de l'acide gallique, nous pouvons cependant observer que l'influence bénéfique des sels minéraux n'apparaît nettement que pour les fortes doses de coagulant. Signalons que l'acide gallique possède un groupement supplémentaire COOH en plus des fonctions OH dans sa structure.

Les acides salicylique et pyroméllitique se comportent différemment des composés précités vis-à-vis de la minéralisation des eaux. Comparés aux essais réalisés en eau distillée, il y a lieu de noter que la présence de sels minéraux diminue les rendements d'élimination de ces deux composés (acides salicylique et pyroméllitique). Toutefois, l'acide salicylique semble assez peu influencé par la variation de cette minéralisation quelle que soit la dose de coagulant introduite.

Les résultats relatifs à l'acide pyroméllitique sont par contre plus significatifs et montrent une diminution nette des rendements d'élimination en passant de l'eau distillée à l'eau la plus minéralisée (eau Biskra). Notons que l'acide pyroméllitique comporte plusieurs fonctions carboxyles et aucune fonction hydroxyle dans sa structure.

Les mécanismes de coagulation-floculation des acides organiques en présence d'eaux minéralisées pourraient sensiblement différer de ceux observés en eau distillée. La présence de plusieurs mécanismes compétitifs entre les espèces hydrolysées de l'aluminium, en grande partie insoluble, et les composés organiques est mis en évidence par l'absence de restabilisation au-delà de l'optimum, même pour un excès de coagulant. Par ailleurs, nous avons vu que le pH de l'eau conditionnait les formes de l'aluminium et de ce fait le mécanisme de floculation prédominant. Ainsi, dans l'eau distillée dont le pH est acide et peut être inférieur à 5, il y'avait essentiellement un phénomène de complexation entre les formes solubles cationiques de l'aluminium et les composés organiques.

Par contre, dans les eaux minéralisées fortement tamponnées et dont les pH sont voisins de la neutralité, la formation en quantité notable d'hydroxyde d'aluminium peut avoir lieu. Il favoriserait alors un phénomène d'adsorption physique ou un échange de ligand avec les ions OH^- à la surface de cet hydroxyde.

La minéralisation du milieu a semblé également élargir la gamme optimale de pH, comparativement aux observations en eau distillée. Diverses études ont ainsi montré que le déplacement ou l'élargissement de la zone optimale du pH de coagulation sont principalement liés à l'affinité de l'anion minéral considéré envers les sels d'aluminium. Ces anions minéraux tels que les sulfates, les phosphates ou les chlorures peuvent être considérés comme des ligands concurrents des ions hydroxydes. Ils peuvent interférer sur la précipitation des hydroxydes d'aluminium en déplaçant les ions OH^- (*Clément*, 1983 ; *Guesbaya*, 1998). Cet effet est d'autant plus important que la concentration en sel augmente et peut expliquer les demandes en coagulant plus élevées en milieux minéralisés.

Quant aux ions bicarbonates HCO_3^- , en plus de leur pouvoir tampon, il favorisent la formation de l'hydroxyde d'aluminium (*Letterman et Vanderbrook* , 1983) selon la réaction :



Ceci est confirmé par la baisse du pH au cours des essais et celle du TAC (figure 23).

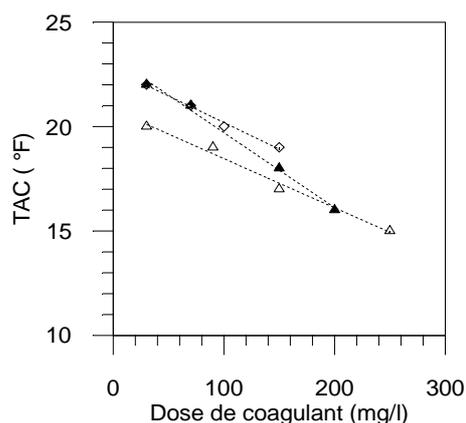


Figure 23 : Evolution du TAC (E. Djamorah)
 au cours de la floculation d'acides organiques(5mg/l)
 (Δ) Pyrogallol ; (◇) Phloroglucinol ; (▲) Acide gallique

La présence de quantités appréciables en calcium et en magnésium constitutifs de la dureté des eaux peut par ailleurs contribuer à l'amélioration de l'élimination de certains composés organiques.

Divers auteurs (*Achour, 2001 ; Guesbaya, 1998*) ont ainsi proposé qu'une coagulation naturelle entraînée par la présence des ions calcium et magnésium puisse coexister avec une coagulation au sulfate d'aluminium. Afin de confirmer cet aspect, nous avons réalisé des essais de floculation en absence de coagulant sur des échantillons d'eau de Djamorah dopés par 5 mg/l d'acides organiques (Tableau 22).

Tableau 22

*Élimination d'acides organiques (5mg/l) en eau minéralisée (E.Djamorah)
 en absence de coagulant*

Composés organiques	Rendement %	pH
Acide gallique	37.474	7.55
Pyrogallol	45.836	7.60
Phloroglucinol	7.556	7.7
Acide salicylique	8.12	7.59
Acide pyroméllitique	0	7.61

Les rendements enregistrés montrent qu'à l'état naturel le phénomène de floculation existe même en absence de sulfate d'aluminium.

Pour expliquer l'effet bénéfique du calcium et par extension celui du magnésium, diverses hypothèses sont avancées (*Jekel*, 1986 ; *Achour*, 2001).

Les ions calcium sont ainsi susceptibles d'inverser la charge négative des espèces hydrolysées de l'aluminium même à des pH basiques lorsque la force ionique du milieu est maintenue constante. De plus, la formation de complexes Ca-composé organique peut aboutir directement à la formation d'une forme insoluble pouvant précipiter. L'adsorption préalable d'ions Ca^{2+} sur les floccs d'hydroxyde d'aluminium peut également jouer un rôle de pontage entre les composés organiques dissociés (donc partiellement chargés négativement) et les floccs d'hydroxyde d'aluminium.

L'élimination des acides organiques testés semble fortement dépendre des interactions possibles entre la matrice minérale des eaux et les groupements acides hydroxylés et / ou carboxylés en présence.

La présence d'une minéralisation spécifique dans les eaux pourrait donc contribuer à l'amélioration de l'élimination de composés comportant une forte proportion de groupements hydroxylés (phloroglucinol, pyrogallol, acide gallique). Les mécanismes prédominants d'élimination de ces structures seraient une adsorption à la surface des $\text{Al}(\text{OH})_3$ formés. Par contre, la présence et l'augmentation du nombre de fonctions carboxyles dans la structure du composé organique pourraient avoir un effet inhibiteur de la coagulation-floculation en eaux minéralisées ; c'est le cas de l'acide salicylique et surtout celui de l'acide pyroméllitique dont le principal mécanisme d'élimination en eau distillée était une complexation entre les COOH et les formes solubles cationiques de l'aluminium.

En eaux minéralisées, les formes hydrolysées cationiques sont négligeables du fait du pH élevé de ces eaux. De plus, certains anions minéraux peuvent fortement entrer en compétition avec les carboxyles vis-à-vis de la complexation de l'ion aluminium.

Des études complémentaires devront être réalisées afin d'observer l'influence individuelle de chaque espèce minérale sur la floculation de ces acides organiques et notamment pour observer l'effet inhibiteur de la minéralisation des eaux sur l'élimination de l'acide pyroméllitique.

La comparaison des résultats de nos essais avec ceux obtenus par d'autres auteurs (*Achour*, 2001 ; *Guesbaya*, 1998 ; *Mohammedi*, 1999) sur les substances humiques met en exergue certains aspects des mécanismes possibles de coagulation-floculation de la matière organique dans les eaux naturelles. Ainsi, la présence de sels minéraux et leurs proportions relatives entre éléments promoteurs et inhibiteurs influence directement sur l'efficacité d'élimination de la matière

organique et la dose de coagulant requise. La structure chimique de la matière organique, notamment de type humique sera également déterminante dans l'optimisation de son élimination. La réactivité des substances humiques vis à vis du coagulant pourrait donc être dépendante non seulement de la structure chimique de ces substances, de l'importance des groupements acides OH et COOH dans cette structure mais aussi de la composition minérale de l'eau et donc des interactions des sels minéraux avec les groupements acides de ces substances humiques.

III.3. Floculation des composés organiques en eaux de surface

Cette dernière étape des essais expérimentaux a pour objectif d'observer le comportement des composés organiques précédemment étudiés dans un milieu aqueux de composition plus complexe, les acides organiques (phloroglucinol, pyrogallol, acides gallique, pyroméllitique et salicylique) sont donc dissous dans des eaux de surface contenant naturellement des substances minérales et organiques dans les phases aussi bien dissoute que dispersées. Les essais de jar-test sont réalisés dans un premier temps sur les eaux de surface brutes puis sur les mêmes eaux dopées en composés organiques.

III.3.1. Essais de floculation sur les eaux de surface brutes

En introduisant des doses croissantes de sulfate d'aluminium, nous avons réalisé les essais de jar-test sur les eaux brutes des barrages Fougues et Fontaines des gazelles. Rappelons que leurs principales caractéristiques physico-chimiques ont été présentées dans le tableau 12.

Les résultats concernant l'évolution des paramètres physico-chimiques sont présentés dans les tableaux 13 et 14 en annexe. Sur les figures 24 et 25, apparaît l'évolution de la turbidité et de l'absorbance en U.V. caractérisant la matière organique aromatique des eaux testées dont la majorité serait de type humique (*Achour et Guergazi, 2002*).

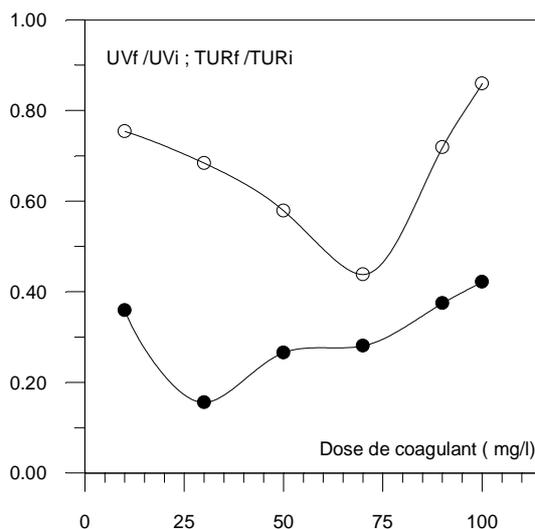


Figure 24: Essai de jar-test sur l'eau de barrage Foug-El-Gherza
(Sans ajout de composés organiques)
(○) UV_f/UV_i (●) TUR_f/TUR_i

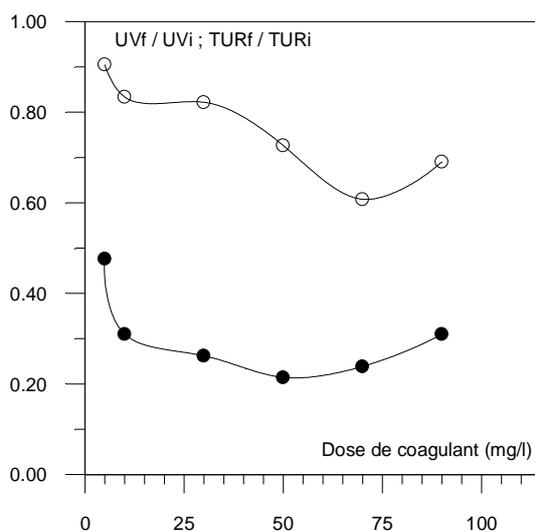


Figure 25 : Essai de jar-test sur l'eau de barrage Fontaine des gazelles
(Sans ajout de composés organiques)
(○) UV_f/UV_i (●)TUR_f/TUR_i

Au vu de ces résultats, il semble que les rendements d'élimination de la turbidité (de l'ordre de 80%) soient meilleurs que ceux de l'abattement de l'absorbance en U.V.(de l'ordre de 40 à 50%).

Par ailleurs, si l'on examine les résultats résumés dans le tableau 23, il y'a lieu de remarquer que les doses optimales de coagulant nécessaires à l'abattement de la turbidité et de la matière organique ne coïncident pas. Les doses de coagulant utilisées pour une élimination maximale en matière organique (70mg/l en sulfate d'aluminium) sont nettement plus élevées que celles relatives à l'élimination de la turbidité (30 et 50 mg/l en sulfate d'aluminium). Ce qui indiqueraient que la majorité de la matrice organique présente dans ces eaux est sous forme dissoute.

Tableau 23

Les doses optima en coagulant pour l'abattement de la matière organique et la turbidité

Paramètres \ Eaux de surface	Barrage Foum-El-gherza	Barrage Fontaine des gazelles
Dose optimale en coagulant (mg/l) Par mesure UV_f / UV_i ; pH	70 ; 7	70 ; 6.85
Dose optimale en coagulant (mg/l) Par mesure TUR_f / TUR_i ; pH	30 ; 7.24	50 ; 7.01
UV_f / UV_i (absorbance finale/ absorbance initiale)	0.438	0.607
TUR_f / TUR_i (turbidité finale/ turbidité initiale)	0.156	0.214

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 $Al(OH)_3$ formés.

III.3.2. Essais de floculation sur les eaux de surface dopées en composés organiques

L'étude s'est poursuivie en utilisant les mêmes eaux de barrage que précédemment mais en les dopant par 5mg/l en chacun des composés organiques (le phloroglucinol, le pyrogallol, acides gallique, pyroméllitique et salicylique).

Les tableaux 15 et 16 en annexe et les figures 26 et 27 présentent les résultats des essais de floculation des solutions ainsi préparées.

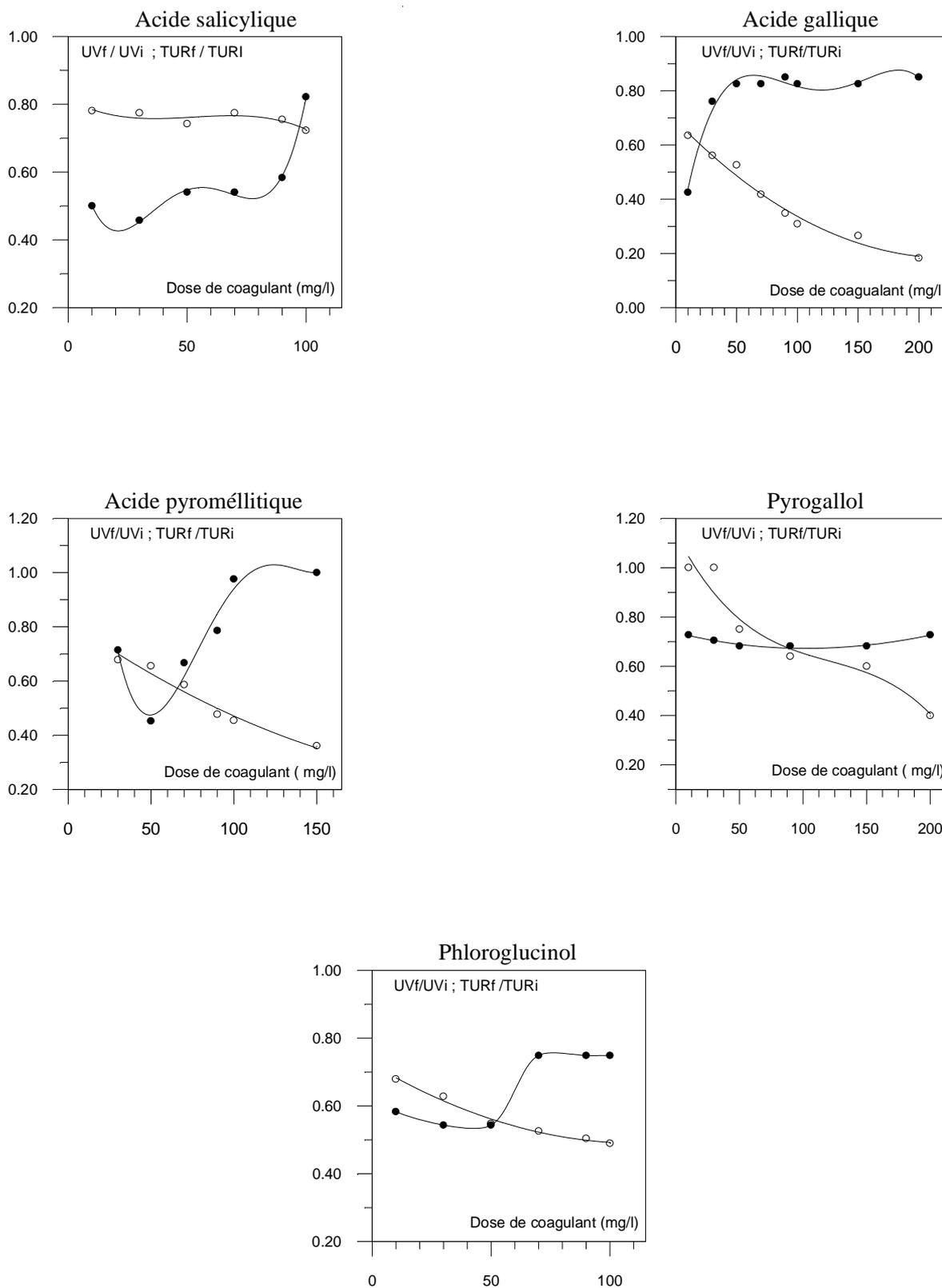


Figure 26 : Essai de jar-test de l'eau de barrage Foum-El-Gherza dopée en composés organiques
 (○) UV_f/UV_i (●)TUR_f/TUR_i

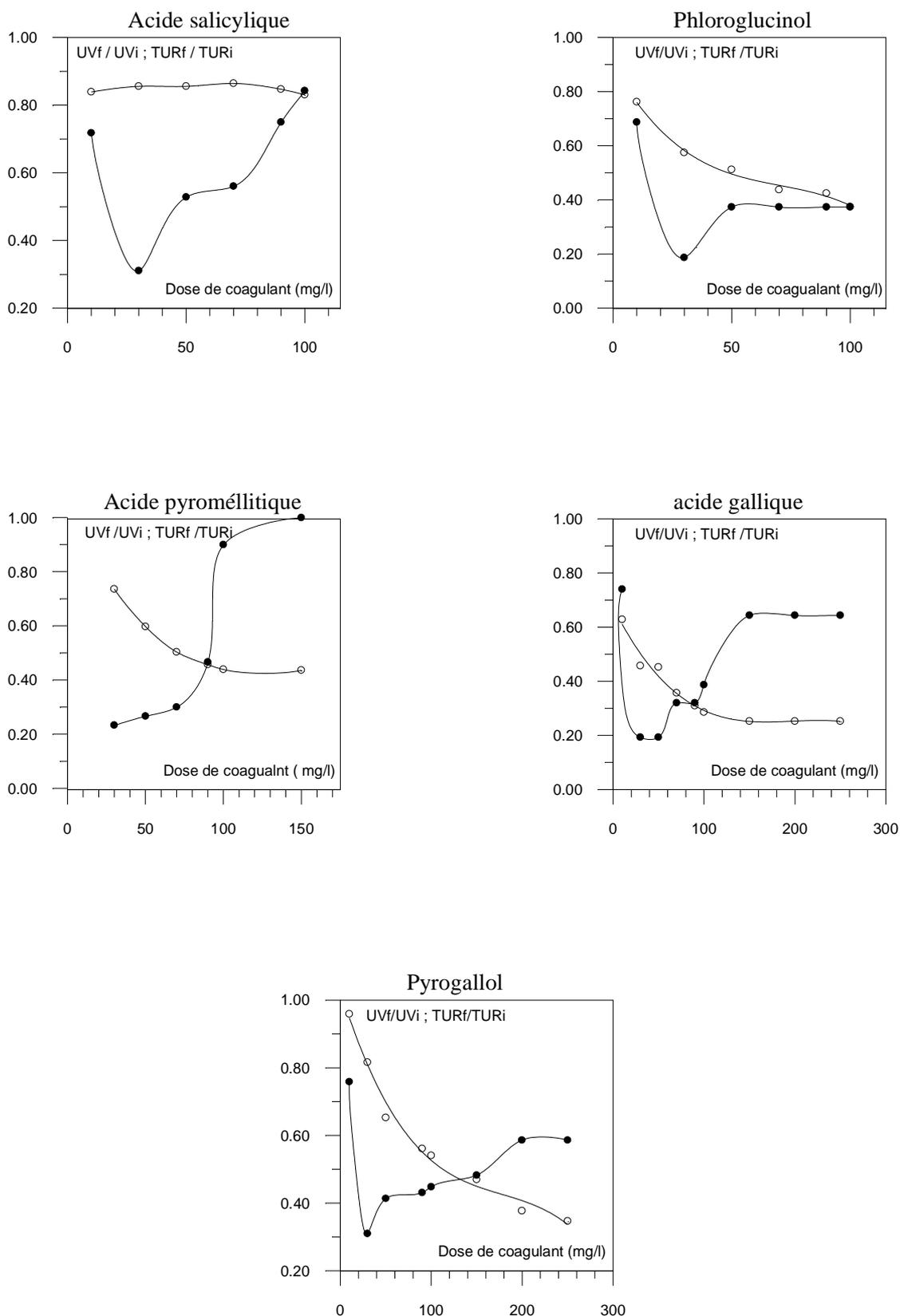


Figure 27 : Essai de jar-test de l'eau de barrage Fontaine des gazelles dopée en composés organiques

(○) UV_f / UV_i (●)TUR_f / TUR_i

Concernant l'incidence du rajout de ces composés organiques sur l'évolution de la turbidité, nous pouvons observer que les doses optimales relatives à ce paramètre sont variables selon le composé organique et selon l'eau de surface considérée (de 10 à 50mg/l en sulfate d'aluminium). Dans l'eau de barrage de Foun- El-Gherza, la dose optimale de coagulant pour la turbidité reste égale à 30 mg/l, tout comme en eau brute. Cependant, les rendements d'élimination de la turbidité sont plus faibles surtout après rajout de l'acide salicylique ou l'acide pyroméllitique. La même constatation peut être faite concernant l'évolution de la turbidité de l'eau de barrage Fontaine des gazelles qui semble influencée par la présence de chacun des composés organiques introduits.

La présence d'une matrice organique dissoute à teneur appréciable pourrait donc notablement perturber la coagulation-floculation de la phase dispersée (particules en suspension) des eaux considérées.

En ce qui concerne l'évolution de la matière organique évaluée par la mesure de l'absorbance en U.V., celle-ci accuse une diminution progressive au fur et à mesure de l'accroissement des doses de coagulant.

Aux doses utilisées, aucune restabilisation n'est observé, contrairement aux eaux de surface brutes. Le comportement de la charge organique des eaux de surface dopées serait celui de composés organiques globalement dissous. De bons rendements d'élimination de cette matière organique ne sont obtenus que pour des dosages importants en coagulant, dépassant 100mg/l en sulfate d'aluminium. Toutefois, le rajout des acides organiques aux eaux de surface semble améliorer les rendements d'élimination globale de la matière organique par rapport à ceux observés en eaux brutes, sauf dans le cas de l'addition de l'acide salicylique. De plus, il est intéressant de noter que le comportement des différents acides organiques testés reste comparable à celui observé au cours des essais en eaux souterraines minéralisées.

La composante minérale des eaux de surface étudiées pourrait donc favorablement influencer l'élimination de composés tels que le phloroglucinol, le pyrogallol et l'acide gallique. Le cas de l'acide pyroméllitique semble cependant particulier puisqu'il semble mieux éliminé en eaux de surface qu'en eaux souterraines. Malgré une minéralisation appréciable des eaux de surface, les résultats obtenus ont montré un bon abattement en U.V. aussi bien à pH non ajusté qu'à pH=5,5 (figure 28). La présence d'une matrice organique initiale dans les eaux de surface a pu aboutir à des interactions permettant une meilleure élimination de l'acide pyroméllitique, indépendamment de la valeur du pH de l'eau.

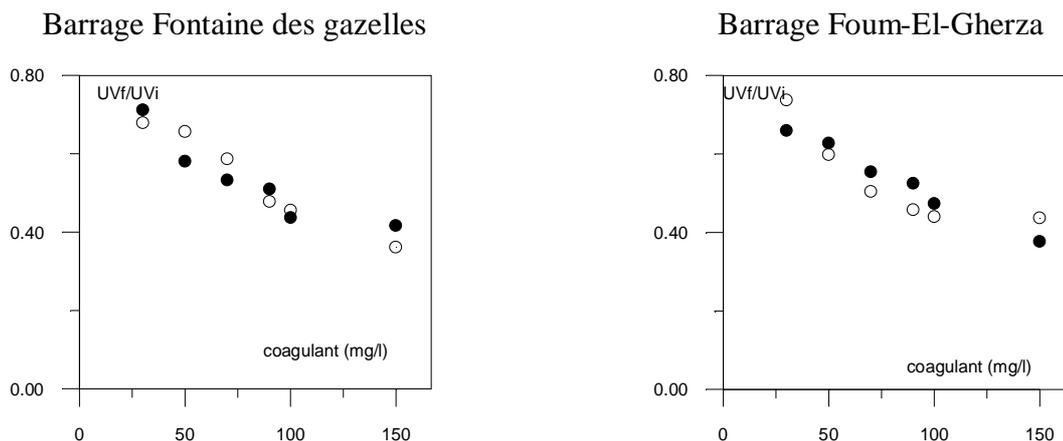


Figure 28 : Evolution de l'acide pyroméllitique en fonction de la dose de coagulant
 (●) pH =5.5 ; (○) pH non ajusté

III.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, l'objectif était d'apprécier l'influence de la minéralisation des eaux naturelles sur l'efficacité de l'élimination des acides organiques testés.

Dans un premier temps, les essais de coagulation-floculation de ces composés dissous dans plusieurs eaux souterraines, ont montré qu'une minéralisation croissante du milieu pouvait notablement influencer le procédé. Une première catégorie de composés (phloroglucinol, pyrogallol, acide gallique) voyait leurs rendements d'élimination augmenter lorsqu'on passe de l'eau distillée à l'eau la plus minéralisée (eau de Biskra). La deuxième catégorie de composés (acides salicylique et pyroméllitique) aboutissent en eaux minéralisées à des rendements moindres qu'en eau distillée.

La présence d'un nombre important de fonctions carboxyles dans la structure des composés organiques pourrait avoir un effet inhibiteur sur la coagulation-floculation de ces composés en eaux minéralisées. Certains anions minéraux tels que les sulfates, les phosphates ou les chlorures peuvent en effet être considérés comme des ligands pouvant entrer en compétition avec les COOH et complexer l'ion aluminium. Ils interfèreraient ainsi dans la formation de l'hydroxyde d'aluminium, principal produit d'hydrolyse impliqué dans le mécanisme de coagulation-floculation prédominant au pH des eaux testées. Toutefois, les éléments constitutifs de la dureté (calcium, magnésium) peuvent provoquer un effet promoteur de la floculation grâce à des phénomènes de pontage ou de complexation avec les composés organiques.

Lorsque dans un second temps, les acides organiques ont été dissous dans des eaux de surface, il est apparu que la présence de nombreux composés minéraux et organiques en phases dispersée et dissoute pouvait aboutir à des résultats variables selon le composé organique introduit. Le dosage en coagulant est important et une perturbation dans le processus d'élimination de la turbidité est observée.

Au vu des différents aspects considérés, il peut paraître que les mécanismes de coagulation-floculation de la matière organique, notamment de type humique seront fonction de la structure et de la composition des matrices organique et minérale des eaux ainsi que des interactions possibles entre les différents constituants de ces eaux.

Conclusion à la deuxième partie

Cette seconde partie du mémoire a eu pour objectif de présenter le déroulement de nos essais expérimentaux, les résultats obtenus et leur discussion en nous référant à la synthèse bibliographique constituant la première partie de notre travail.

Après avoir décrit la préparation et la composition des solutions synthétiques de composés acides organiques ainsi que les différentes méthodes analytiques, nous avons présenté les résultats obtenus d'une part en eau distillée et d'autre part dans des eaux naturelles souterraines et superficielles.

De l'étude de la coagulation-floculation des acides organiques hydroxylés et carboxylés testés en eau distillée, il ressort les conclusions suivantes :

- ⊖ L'acide salicylique et le phloroglucinol ont été faiblement éliminés quelle que soit la variation du dosage du coagulant et du pH.
- ⊖ L'élimination des composés tels que l'acide gallique, pyroméllitique et le pyrogallol est fonction de la concentration initiale de ces composés et du pH du milieu.
- ⊖ L'élimination optimale est apparue pour des pH entre 5 et 7 comme le signale la bibliographie pour de nombreux autres composés organiques aromatiques simples.
- ⊖ Pour les composés les mieux éliminés, les mécanismes mis en jeu sont soit une adsorption physique ou spécifique sur les floes $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans le cas de l'acide gallique et du pyrogallol, soit une complexation entre les formes solubles cationiques de l'aluminium et le composé organique (acide pyroméllitique). Une loi stœchiométrique liant la dose optimale de sulfate d'aluminium à la concentration initiale de l'acide pyroméllitique a pu être mise en évidence.

Les essais de coagulation-floculation réalisés sur des eaux naturelles dopées par les mêmes acides organiques que précédemment ont permis de déduire que :

- ⊖ La composition minérale des eaux de dilution a une influence évidente sur l'efficacité de l'élimination des composés organiques et sur les mécanismes de coagulation-floculation.
- ⊖ Certains anions minéraux pourraient entrer en compétition avec les COOH des composés organiques vis à vis de la complexation de l'aluminium.
- ⊖ Une minéralisation croissante des eaux aboutit à un effet promoteur de la coagulation-floculation de composés hydroxylés (phloroglucinol, pyrogallol et acide gallique). Les sels de calcium et de magnésium pourraient mener à une floculation naturelle des composés organiques, en absence de tout coagulant.

- ⇒ L'élimination de la phase dispersée minérale ou organique des eaux de surface dopées en acides organiques peut être influencée par la présence d'une charge organique dissoute à teneurs importantes.
- ⇒ Les demandes en coagulant sont beaucoup plus conséquentes en eaux minéralisées.
- ⇒ Compte tenu des valeurs du pH des eaux naturelles fortement tamponnées, le mécanisme prédominant de coagulation-floculation serait une adsorption physique ou un échange de ligand à la surface des floes d'hydroxyde d'aluminium.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail a été d'apprécier le rôle que peut jouer la présence de groupements fonctionnels acides (COOH et OH) au cours de l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

Pour ce faire, nous avons entamé une étude comparative sur cinq molécules organiques aromatiques hydroxylées et/ou carboxylées (Acides salicylique, gallique, pyroméllitique, pyrogallol et phloroglucinol). Ces 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.

Afin de cerner au mieux la problématique du thème choisi, l'élaboration d'une synthèse bibliographique a été nécessaire. La première partie du mémoire a donc consisté en un état des connaissances sur les différentes catégories de substances organiques dans les eaux de surface ainsi que sur les aspects théoriques et pratiques de la coagulation-floculation. Les travaux les plus connus relatifs à l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation, ont été également exposés.

La seconde partie de notre travail 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 plusieurs 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 de minéralisation variable (eau distillée et eaux naturelles minéralisées).

La première étape a consisté à effectuer des essais de coagulation-floculation des acides organiques testés en eau distillée. L'influence de plusieurs paramètres réactionnels a été prise en compte (dose de coagulant, pH, teneur initiale du composé organique). 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 acides 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.

Parmi les composés testés, le phloroglucinol et l'acide salicylique sont apparus comme des structures peu réactives vis à vis du sulfate d'aluminium, quel que soit le pH et la dose de coagulant introduit. Ces rendements d'élimination ne dépassent guère 10 à 22% et sont donc

négligeables. Ces résultats sont confirmés par des travaux antérieurs relatifs à l'action du chlorure ferrique et qui signalent également que la plupart des composés aromatiques présentant une à trois fonctions acides en position méta ou para sont peu éliminés. Il en est de même pour les composés, tel l'acide salicylique, possédant deux fonctions acides différentes, bien qu'elles soient en ortho.

Concernant les composés organiques présentant de bons rendements d'élimination, leur réactivité a paru être influencée par la variation du pH.

En eau distillée, l'élimination optimale de l'acide gallique, du pyrogallol et de l'acide pyroméllitique a été obtenue dans une gamme de pH de 5 à 7.

Dans le cas de l'acide gallique et du pyrogallol, aucune stœchiométrie n'a pas pu être mise en évidence entre la concentration initiale de chacun des composés organiques et la dose du coagulant. Aux pH suffisamment acides de nos essais, le mécanisme prédominant serait malgré tout une réaction de ces composés à la surface des hydroxydes métalliques solides. Les espèces hydrolysées de l'aluminium peuvent en effet être constituées par des floccs comportant un mélange de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe et des formes cationiques $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. L'adsorption peut être ainsi de nature électrostatique mais également purement physique si les groupements acides ne sont pas dissociés (cas des OH du pyrogallol). Un autre mécanisme de surface peut être représenté par une complexation ou un échange de ligand avec les groupements hydroxyles à la surface du flocc.

L'exploitation de nos résultats expérimentaux par les lois empiriques de Freundlich et de Langmuir a indiqué que l'adsorption pouvait effectivement être le mécanisme prédominant au cours de la coagulation-floculation de l'acide gallique et du pyrogallol.

L'acide pyroméllitique a été particulièrement bien éliminé à $\text{pH} = 5,5$, notamment pour des concentrations croissantes en ce composé. Les rendements d'élimination peuvent alors dépasser 90%. Contrairement au pyrogallol et à l'acide gallique, une loi stœchiométrique a pu être mise en évidence entre la concentration initiale de l'acide pyroméllitique et la dose de sulfate d'aluminium (20mg d'acide pyroméllitique par mg de sulfate d'aluminium). Tout comme pour les substances humiques, cette élimination peut s'expliquer par l'existence d'interactions chimiques entre l'acide pyroméllitique et les espèces solubles cationiques de l'aluminium.

Le comportement de l'acide pyroméllitique en eau distillée semble donc très proche de celui des substances humiques et conforte l'hypothèse que les groupements COOH joueraient un rôle important dans les mécanismes de complexation de l'aluminium par les substances humiques.

La seconde phase de notre étude expérimentale a porté sur l'étude de l'influence de la composition minérale d'eaux naturelles (eaux souterraines et de surface) sur la floculation des composés organiques testés.

Lorsque ces composés organiques ont été dissous dans des eaux souterraines exemptes initialement de toute matière organique, les résultats obtenus ont montré que la minéralisation de ces eaux pouvait notablement influencer sur le processus de coagulation-floculation de ces composés. Comparé aux résultats des essais en eau distillée, ils ont montré que la minéralisation de l'eau pouvait avoir un effet promoteur ou inhibiteur selon la structure du composé organique testé.

Ainsi, les composés hydroxylés (phloroglucinol, pyrogallol et l'acide gallique) ont vu leurs rendements d'élimination augmenter en passant de l'eau Ifri (Conductivité=0.64ms/cm ; TH=48°F) à l'eau de Biskra la plus minéralisée (Conductivité =4.75ms/cm ; TH= 208 °F). De plus, ces eaux étant fortement tamponnées et caractérisées par un pH voisin de la neutralité, la forme hydrolysée prédominante de l'aluminium serait l'hydroxyde d'aluminium. En eaux minéralisées, le mécanisme d'adsorption sur les floccs d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ pourra donc également expliquer l'élimination de l'acide gallique, du pyrogallol et du phloroglucinol.

La minéralisation croissante a semblé inhiber l'élimination de l'acide salicylique et surtout celle de l'acide pyroméllitique bien que la présence de sels de calcium ou de magnésium puissent, par des effets de pontage ou de complexation avec le composé organique, faciliter les interactions avec l'aluminium, la présence en quantités importantes d'anions minéraux peut notablement diminuer l'efficacité de la coagulation-floculation.

Des ions tels que les sulfates, les phosphates ou les chlorures peuvent en effet entrer en compétition avec les COOH des composés organiques et complexer l'aluminium. Ils gêneraient donc considérablement la réaction de formation de l'hydroxyde d'aluminium qui devrait être le principal produit de l'hydrolyse du coagulant aux pH des eaux naturelles testées.

L'extrapolation de ces résultats à l'interprétation des mécanismes de coagulation-floculation des substances humiques est tentante. Il semblerait donc que la réactivité des substances humiques puisse dépendre non seulement de leur structure chimique, de l'importance des groupements acides OH et COOH mais également des interactions possibles entre les ions minéraux présents dans les eaux et les groupements acides de ces substances humiques. Les lois stœchiométriques en eaux minéralisées lorsqu'elles existent, peuvent sensiblement différer de celles en eau distillée du fait que les demandes en coagulant sont plus importantes en milieux minéralisés.

Enfin, lorsque les essais ont concerné les eaux de surface minéralisées et dopées en composés organiques, les résultats ont varié selon la structure du composé.

La présence d'une matière organique dissoute en quantité appréciable peut perturber la coagulation-floculation de la fraction colloïdale mesurée par le paramètre de turbidité. Le comportement des différents acides organiques considérés reste globalement comparable à celui observé en eaux souterraines minéralisées. Dans le cas de l'acide pyroméllitique, la présence d'une composante organique de type essentiellement humique dans les eaux a semblé favoriser sa réactivité au cours de la coagulation-floculation.

Au cours de tous ces résultats, il est possible de conclure que 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 et 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. Il y'a lieu donc d'en tenir compte dans l'optimisation du traitement et en particulier des dosages de coagulant dérivant souvent de lois stœchiométriques coagulant/substances humiques.

Introduction à la première partie

La matière organique dans les eaux de surface découle d'origines diverses et en toutes circonstances, elle est une source de nombreuses complications relativement à la qualité de l'eau. Malgré cela, aucune opération classique de traitement des eaux potables n'a été conçue pour éliminer spécifiquement ces substances.

Cependant, il est établi que, dans les usines de traitement, la coagulation-floculation suivie d'une décantation peuvent être efficaces, non seulement vis à vis de l'abattement de la turbidité mais également des matières organiques dissoutes (*Christian et al.*, 2000). C'est ainsi que l'optimisation de la clarification, principalement la coagulation-floculation est l'une des méthodes préconisées pour réduire au maximum cette charge organique (*Judd et Hills*, 2000 ; *Franceschi et al.*, 2002).

Notre étude étant une contribution expérimentale qui cherche à définir l'incidence de la coagulation-floculation sur l'élimination d'acides organiques hydroxylés et carboxyliques, il nous a paru nécessaire de consacrer préalablement une partie aux données bibliographiques qui nous aidera au moment de la discussion de nos résultats expérimentaux.

■ Dans le premier chapitre, nous présentons un état de connaissances sur l'ensemble des composés organiques présents dans les eaux de surface et tout particulièrement les substances humiques. La composition en micropolluants organiques sera également précisée en citant les composés susceptibles d'être des constituants de base dans certaines structures de polymères organiques.

■ Nous abordons dans le second chapitre des rappels sur le procédé de coagulation-floculation, sur les réactions d'hydrolyse du fer et de l'aluminium ainsi que la situation et l'usage de ce procédé à travers le monde. Au cours de ce même chapitre, nous passons en revue les principales études réalisées traitant de l'effet de la coagulation-floculation sur l'élimination de la matière organique et ceci à partir d'eaux brutes, sur des solutions synthétiques de substances humiques ainsi que de certains composés organiques simples. Les mécanismes y intervenant seront aussi résumés en tenant compte des différents paramètres réactionnels.

Principales classes de composés organiques des eaux de surface

I.1. Introduction

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.

Au cours de ce chapitre, nous présentons un état des connaissances sur la matière organique existante dans les eaux naturelles et tout particulièrement les substances humiques.

I.2. Charges organiques globales des eaux de surface

Les notions de carbone organique total (COT), de carbone organique dissous (COD) et d'indice permanganate constituent les principaux paramètres analytiques retenus pour apprécier l'évolution de la matière organique des eaux naturelles (*Martin-Mousset et al., 1997*). Les valeurs généralement rencontrées dans les eaux superficielles, vont de 2 à 10 mg/l de COT (*Crathorne et al., 1984*) avec quelques teneurs plus élevées dans les eaux de retenue. Le tableau 1 présente quelques exemples de charges organiques dans les eaux de surface.

Tableau 1

Charges organiques de quelques eaux de surface à travers le monde

Eaux de surface	COT (mgC/l)	Ox. KMnO ₄ (mgO ₂ /l)	Références
Barrage Ain-Zada (Algérie)	-	7.88	<i>Afoufou, 2002</i>
Barrage de Kaddara (Algérie)	5 à 5.1	5.2 à 6.40	<i>Achour et Moussaoui, 1993</i>
Barrage de Zerdez (Algerie)	-	40.4	<i>ANRH, 2001</i>
Rivière de Sebaou (Algérie)	18.2	7.60 à 8.40	<i>Achour et Moussaoui, 1993</i>
Rivière Vistula (Pologne)	2.2 à 7.8	-	<i>Kostyal, 1994</i>
Fleuve Mississipi (USA)	5 à 10	-	<i>Semmens, 1986</i>

Le COD représente environ 90% du COT. Il caractérise un milieu complexe comprenant une grande diversité de composés (*Martin-Mousset et al.*,1997) et est essentiellement issu de la dégradation des végétaux et des détritux d'animaux

Seule une faible fraction de COD des eaux naturelles, environ 20%, est représentée par les composés simples, sucres, acides aminés, acides carboxyliques, hydrocarbures et de quelques autres composés organiques simples à l'état de traces (Tableau 2). L'identification de ces composés s'effectue généralement par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrographie de masse (*Le Cloirec et al.*,1983)

Tableau 2

Contribution de différents composés organiques simples au carbone organique dissous des eaux naturelles (Thurman, 1985)

Composés	%COD
Acides carboxyliques	5 à 8 %
• Aliphatiques	
-acides gras volatils	2 %
-acides gras non volatils	4 %
-acides hydroxycarboxyliques et carboxyliques	1 à 2 %
• Acides aromatiques	1 %
Acides aminés	2 à 3 %
-acides aminés libres	0,5 %
-acides aminés combinés	2 à 3 %
Hydrates de carbone	5 à 10 %
-monosaccharides	1 %
-oligosaccharides	7 %
-polysaccharides	1 %
-saccharides combinés	1 %
Hydrocarbures	< 1 %
Composés à l'état de traces	< 1 %
-aldéydes	
-stérois	
-bases organiques	
-composés organiques soufrés	
-alcools, cétones, éthers	
-chlorophylles et autres pigments	

I.3. Les substances humiques

Les composés naturels qu'on identifie par les substances humiques représentent la partie remarquable de la charge organique des eaux naturelles, soit 40 à 60% parfois 90%, dans certaines eaux très colorées (*Thurman et Malcolm*, 1983 ; *Thurman*, 1985 ; *Legube et al.*, 1990). Les teneurs en ces substances ont été évaluées, d'après une étude portant sur plusieurs eaux de surface algériennes, entre 6.3 et 12.3 mg/l et elles représentent 60 à 90 % du COT de ces eaux (*Achour et Moussaoui*, 1993)

I.3.1. Définition et caractéristiques

Suivant une technique recommandée par l' "international humic society", *Thurman et Malcolm* (1981) définissaient les substances humiques comme la fraction organique dissoute retenue sur résine XAD8 à pH acide. Ces substances ont la particularité de résister à la décomposition bactérienne. Elles peuvent persister dans les eaux des centaines d'années ; leur formation est essentiellement basée sur un processus d'oxydation chimique et biologique de polysaccharides, de protéines et dérivés des tanins lignines. Ces mêmes molécules sont élaborées à leur tour par les microorganismes à partir des produits végétaux et animaux (*Schnitzer et Khan*, 1972 ; *Thurman*, 1985 ; *Malcolm*, 1985).

Le dosage global des substances humiques peut s'effectuer par colorimétrie (*Rodier*, 1984). De plus, elles peuvent être divisées par voie chimique, sur la base de leur solubilité, en deux sous-ensembles : les acides humiques (fraction précipitant à pH=1) et fulvique (fraction soluble à ce pH) (*Thurman*, 1985)

Les acides fulviques plus solubles que les acides humiques représentent toujours la fraction la plus importante (*Legube et al.*, 1990).

I.3.2. Propriétés chimiques et structure

Les substances humiques sont des macromolécules chargées négativement dans les conditions du pH des eaux naturelles (*Kim et al.*, 2001). Ces substances se caractérisent par des dimensions et poids moléculaires élevés ; les plus hautes masses moléculaires sont attribuées à la fraction des acides humiques (*Thurman et Malcolm*, 1983 ; *Malcolm*, 1985 ; *Thurman*, 1985).

La composition moyenne élémentaire des substances humiques est résumée sur le tableau 3. Cette composition est en réalité dépendante du milieu aquatique (*Christman et Ghassemi*, 1966 ; *Thurman*, 1985) et d'autre part elle est influencée par les saisons

(Liao et al.,1982) . En période estivale les substances humiques s'appauvrissent en oxygène et s'enrichissent en carbone.

Tableau 3

Analyse élémentaire des substances humiques (Croue, 1987)

Eléments chimiques	C	H	O	N	S	P
% en masse	40 à 60	4 à 6	30 à 50	0.5 à 2	< 1	< 1

Les propriétés chimiques des substances humiques sont directement associées à leur forte teneur en groupements fonctionnels oxygénés, notamment les carboxyles et les hydroxyles. La présence de ces fonctions a été mise en évidence par les analyses spectrales (RMN-C¹³, RMN-infrarouge) et titrimétrique. Le tableau 4 présente quelques données issues de la bibliographie.

Tableau 4

Concentration en groupements fonctionnels oxygénés des substances humiques

Fonctions	Méthodes de Dosage	Concentration en méq/g SH		Références
		Ac.fulviques	Ac.humiques	
Carboxyles	Titration	6.4	4.7	Malcolm, 1985
	RMN-C ¹³ sol	6.8	6.8	Malcolm, 1985
	Titration	5.0 à 6.2	4.0 à 4.5	Thurman, 1985
	Titration	3.8 à 6.3	4.7 et 5	Oliver et Thurman, 1983
	Titration	6.0		Thurman et Malcolm, 1983
	RMN-C ¹³ sol	6.2		Thurman et Malcolm, 1983
	Titration	5.2 à 6.9		Legube et al., 1990
Hydroxyles des composés phénoliques	Titration	6.5	5.2	Achour, 2001
	Titration	0.8 à 2.1	2 et 2.5	Thurman, 1985
	RMN-C ¹³ sol	1 à 1.8	2 et 2.2	Thurman, 1985
	Titration	0.7 à 3.8	1.1 et 1.8	Oliver et Thurman, 1983
	Titration	1.6	1.9	Malcolm, 1985
	RMN-C ¹³ sol	2.1	3.9	Malcolm, 1985
	Titration	1.2 à 1.8		Croue, 1987
Titration	1.8	1.9	Achour, 2001	

Les résultats obtenus par résonance magnétique nucléaire (RMN- C^{13}) montrent que les substances humiques incluent dans leur structure des parties aliphatiques et aromatiques. Les sites aromatiques peuvent représenter jusqu'à 30% du carbone organique et sont reconnus comme étant la cause de la forte réactivité des substances humiques (*Norwood et Christman, 1987*).

Les modèles représentés sur les figures 1 et 2 sont les plus mentionnés en bibliographie. Elles schématisent la partie aromatique des substances humiques.

Figure 1 : Modèle de structure d'acides humiques d'après
Christman et Ghassemi (1966)

Figure 2 : Modèle de structure d'acides fulviques d'après
Schnitzer et Khan (1972)

I.3.3. 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, de 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 (*L'Hopitault et Pommery, 1982*) ou les métaux lourds (*McKnight et al, 1983 ; L'Hopitault et al., 1981*) et d'en assurer ainsi leur transport. D'autre part, elles constituent les principaux précurseurs de composés organohalogénés indésirables lors de la chloration des eaux : trihalométanes, chloropicrine, acides dichloroacétique (*Bellar et Lichtenberg, 1974 ; Kopfler et al, 1984 ; Galapate et al., 1999*)

I.4. Les micropolluants organiques

La micropollution organique représente une part relativement faible dans la charge organique totale des eaux de surface. Elle caractérise par ailleurs, un grand nombre de composés organiques appartenant à des familles chimiques très variées.

Notons également que la micropollution d'une rivière située en zone agricole n'est pas celle d'une rivière à l'aval d'industrie de type raffinerie ou faisant appel à des procédés pyrolytiques desquels pourraient dériver des hydrocarbures de type aromatique ou des phénols (*Thébault, 1978*). Ces micropolluants issus de l'activité humaine ont un caractère toxique bien qu'ils y soient souvent présents à des concentrations réduites.

Les produits antiparasitaires à usage agricole (fongicides, insecticides, herbicides) ont été identifiés et mesurés à des teneurs variant entre 1 et 20 μ g/l dans les eaux de la Nouvelle Orléans (*Brun et Mac.Donald, 1980*), entre 10 et 20 μ g/l dans les eaux de lacs et de rivières de l'Europe centrale et orientale (*Kruithof et al., 1994*).

Les composés introduits dans l'environnement par les effluents industriels comme les amines aromatiques (aniline et chloroanilines) et les dérivés phénolés sont présents dans les eaux françaises à des teneurs se situant entre 10 et 100ng/l (*Malleval et al., 1982 ; le Cloirec et al., 1983*).

D'autres composés organiques aliphatiques ou aromatiques (phénols, acides benzoïque, salicylique, acides aminés, cétones, acides oxalique,...) de faible poids moléculaire, peuvent se retrouver à l'état libre ou imbriqués dans des structures de polymères organiques. Parmi ces composés, certains présentent des structures similaires aux composants structuraux des substances humiques.

La présence de ces petites molécules dans les eaux de surface serait le résultat de la décomposition des tannins lignines et également des substances humiques (*Morris,1975*). Ainsi, des teneurs significatives en acides aliphatiques et aromatiques carboxyliques ont été détectées dans les eaux de la rivière Mississippi (*Hullet et Eisenreich,1979 ; Hullet,1979*).

Les substituants d'acides aromatiques carboxyliques et les composés phénoliques doivent être considérés comme des précurseurs potentiels d'autres composés de faibles masses molaires de type haloforme (*Morris,1975*).

Ces haloformes apparaissent le plus souvent au cours du traitement sous l'effet de l'action du chlore sur certaines fonctions des matières organiques (*Rook,1974 ; Norwood et Thomson,1985*). Ces composés sont suspectés d'être mutagènes et/ou cancérigènes. Les plus douteux sont les trihalométhanes : Chloroforme, Dichlorobromométane, Chlorodibrométane , Bromoforme.

I.5. Conclusion

La nature de la matière organique dans les eaux de surface est très diversifiée. On peut y rencontrer des composés simples à l'état de traces et des composés plus complexes à masses moléculaires élevées. Mais la majorité de cette charge organique est constituée par les substances humiques qui sont des composés naturels incluant dans leurs structures des parties aliphatiques et aromatiques portant des substituants oxygénés (COOH, OH). Ces composés sont responsables de la coloration intense des eaux, de la formation après oxydation des composés organohalogénés et de la complexation de plusieurs substances toxiques.

Des petites molécules organiques (phénol, acide benzoïque, acide salicylique,) de faibles poids moléculaires peuvent se retrouver dans les eaux à différentes concentrations. Ces composés seraient initialement imbriqués dans les structures de base de certains polymères de haut poids moléculaire.

L'activité humaine est une autre source dangereuse de pollution organique du fait qu'elle est à l'origine de composés toxiques, même s'ils y sont à l'état de traces.

La coagulation-floculation et ses effets sur la matière organique

II.1. Introduction

L'élimination des matières en suspension communiquant à l'eau une turbidité indésirable est le principal objectif de la coagulation-floculation. Cette opération consiste en la déstabilisation des particules colloïdales pour favoriser leur agglomération et permettre par la suite une clarification efficace de l'eau.

En plus de l'élimination de la pollution particulaire, cette étape de traitement permet la réduction de la concentration de la matière organique dissoute. L'efficacité de ce procédé dépend du pH, du type et dose du coagulant, de l'origine et de la nature de la matière organique.

II.2. Généralités sur la coagulation - floculation

II.2.1. Rappels des phénomènes et des schémas classiques

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. Comme il leur est difficile, sous l'action du mouvement brownien qui les anime, de s'agglomérer pour former des floes et ensuite précipiter (*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.

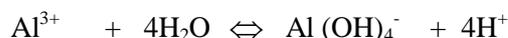
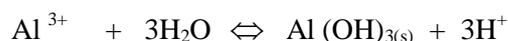
Cette dernière facilite l'agglomération des particules et est réalisée par l'intermédiaire du mouvement Brownien (floculation péricinétique) puis de l'agitation mécanique extérieure (floculation orthocinétique) (*Dégrémont*, 1989).

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.

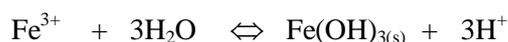
II.2.2. Réactions d'hydrolyse du coagulant

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 (*Stumm et Lee*, 1960 ; *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 introduit 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 ; *O'melia*, 1972 ; *Van Benschoten et Edzwald.*, 1990).

Les figures 3 et 4 limitent respectivement le domaine d'existence des différentes formes d'aluminium et de fer (représentation symbolique des espèces hydratées réellement rencontrées).

Figure 3 : Diagramme de solubilité des formes hydrolysées de l'aluminium(*Dentel*, 1991)

Figure 4 : Diagramme de solubilité des formes hydrolysées du fer (*O'mélia*, 1972)

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 (pH_{P-i-e}). En conséquence, lorsqu'un polymère est formé dans une zone inférieure au pH_{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 libère des ions H^+ (*Rahni*, 1994).

II.2.3. *Pratique de la coagulation*

L'emploi des coagulants hydrolysés est connu de puis longtemps. En 1843, Simpson expérimenta, en Angleterre, l'aluminium avant la filtration mais la technique ne fut appliquée à l'échelle industrielle qu'en 1885 par la compagnie des eaux de Somerville et Raritan dans le New Jersey. Les sels métalliques hydrolysables, aluminium ou fer, et /ou des polymères organiques sont actuellement les coagulants les plus utilisés. L'action de ces derniers est complexe. Matson en 1928 (*cité par Bazer-Bachi*, 1990) a été le premier à noter que les sels d'aluminium à certains pH pouvaient provoquer une inversion de la charge électrique des suspensions coagulées. Il suggère alors que les produits d'hydrolyse sont les responsables de ce phénomène. De nombreux chercheurs se sont depuis intéressés aux différentes étapes de cette hydrolyse (*Bazer-Bachi*, 1990).

Actuellement, les traiteurs d'eau s'orientent de plus en plus vers l'optimisation de ce procédé qui est fonction des conditions qui peuvent être rattachées à la phase liquide (pH, force ionique, nature des ions, température...) ou à la phase solide (nature, taille, charge de surface) et peut être accomplie en jouant sur la nature physico-chimique du coagulant (*Bottero et Lartiges*, 1992).

Les coagulants minéraux les plus employés à travers le monde sont le chlorure ferrique $FeCl_3$ mais davantage le sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$). Or, ce coagulant peut laisser des résiduels élevés en aluminium, pouvant dépasser les normes exigées qui préconisent une teneur maximale de $200\mu g/l$ et pour des raisons sanitaires un niveau guide de $50\mu g/l$ (*Nilson*, 1992). Un excès d'aluminium dans l'eau de boisson serait associé à un risque accru de démence, et en particulier la maladie d'Alzheimer (*Kvech et Edwards*, 2002).

De nombreux produits coagulants pouvant limiter la dissolution de l'aluminium dans l'eau sont apparus ces dernières décennies. Ce sont les sels préhydrolysés d'aluminium (chlorure ou

chloro sulfates) et de fer. D'autre part, les polymères organiques présentent l'intérêt d'être insensibles aux variations de pH de l'eau (*Dentel*, 1991). Chacun de ces produits a fait l'objet de nombreuses études tant à l'échelle du laboratoire, pilote ou en grandeur réelle.

Les tests sur le polychlorure d'aluminium (WAC) qui est un coagulant disponible sur le marché, montrent que ce dernier, conduit à un meilleur abattement de la matière organique sans nécessité d'adjuvant de floculation. Il a été appliqué en 1975 à Mery-sur-Oise et en 1976 à Neuilly-sur-Marne et Choisy-le-Roi en France (*Phillipot*, 1992).

Des études comparatives entre le polychlorure d'aluminium (WAC) et le polychlorure d'aluminium à haute basicité (WAC HB) ont été menées dans diverses stations de traitement des eaux allemandes et françaises (*Pouillot*, 1992). Les tableaux 5 et 6 résumant les résultats de ces études, montrent que le polychlorure d'aluminium à haute basicité (WAC HB) mène toujours à un meilleur rendement avec une concentration minimale de l'aluminium résiduel dans l'eau traitée.

Tableau 5

Caractéristiques des eaux de la rivière Marne et rivière Seine traitées par le WAC et le WAC HB (Pouillot, 1992)

Eaux testées Caractéristiques	Rivière de la Seine (Dose de Traitement=4mg/l)			Rivière Marne (Dose de traitement =3 mg/l)		
	Brute	WAC	WAC HB	Brute	WAC	WAC HB
- Turbidité (NTU)	4.2	1.47	1.46	6.0	1.4	1.5
-Ox.KmnO ₄ (mgO ₂ /l)	6.96	2.59	2.54	6.68	2.6	2.49
- pH	7.97	7.76	7.85	8.02	7.77	7.86
-Aluminium résiduel (µg/l)	–	140	90	–	220	150

Tableau 6

*Caractéristiques des eaux allemands traitées par WAC et WAC HB
(Pouillot, 1992)*

Coagulant utilisé Caractéristiques	Eau brute		WAC (0.68mg/l)		WAC HB (0.68mg/l)	
	Mars	Mai	Mars	Mai	Mars	Mai
- Turbidité (NTU)	0,36	0,37	0,1	0,07	0,1	0,06
-Ox.KmnO ₄ (mgO ₂ /l)	2,40	3,00	1,6	2,20	1,6	1,8
-Aluminium résiduel (μg/l)			84	104	51	52.0

En Algérie, la coagulation -floculation est rarement optimisée dans les stations car le dosage des réactifs ne correspond pas toujours aux doses optimales que l'on pourrait déterminer lors des essais de jar-test en laboratoire. Les doses appliquées en station sont souvent majorées et aboutissent à une amélioration médiocre de la qualité globale de l'eau (Achour, 1997). Le tableau 7 présente les données concernant la clarification de l'eau de Souk-El-Djemaa

Tableau 7

*Evolution de la qualité de l'eau de la station de Souk- El- Djemaa
au cours de la clarification (Achour, 1997)*

	Les eaux analysées	Février	Mars	Avril	Juillet
pH	Eau brute	7,9	7,5	7,8	8,0
	Eau décantée	7,6	7,6	8,1	7,8
Turbidité (NTU)	Eau brute	16	8,0	5,2	4,7
	Eau décantée	7,0	8,6	10,8	3,4
Ox.KmnO ₄ (mgO ₂ /l)	Eau brute	7,8	4,0	2.4	1.9
	Eau décantée	2,0	2,0	1.6	0.9

II.3. Effets de la coagulation - floculation sur les matières organiques

Les travaux disponibles sont réalisés, soit à partir des eaux brutes, soit à partir des eaux reconstituées avec les substances humiques ou d'autres composés organiques simples. Le pH et la dose en coagulant sont les paramètres qui ont été envisagés pour optimiser les rendements.

II.3.1. Etudes concernant les eaux de surface

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 8).

Tableau 8

Valeurs du pH optimal dans le cas de la coagulation-floculation des eaux de surface

Caractéristiques	Paramètre	pH optimal	Coagulant	Référence
Eaux étudiées				
Rivière Mississippi (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 (Quebec)	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>
Eaux de lacs (Norvège)	COT	5,5	Sels d'aluminium	<i>Vik et al., 1985</i>

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 les pH optima pour la réduction du COT, s'étend de 4 à 5 pour le fer et de 5 à 6 pour l'aluminium.

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 Lowland (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 ; *Chadik et Amy*, 1983 ; *Paillard et al.*, 1988 ; *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 mgAl/mg COT_i et 2mgFe/mg COT_i (*Paillard et al.*, 1988 ; *Aguilar*, 1989 ; *Lefebvre*, 1990).

II.3.2. 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 malgré 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 9). 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 (1975 ; 1977) ont pu mettre en évidence que les substances humiques de type « Aldrich » coagulées avec un polyélectrolyte cationique réagissent chimiquement avec le floculant 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 9

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	2.86mgAl/mg SH	<i>Edzwald et al.</i> , 1977
SH Aquatiques	Sulfate d'aluminium	6	0.4mgAl/mg SH	<i>Kim et al.</i> , 1989
SH commerciales	Sulfate d'aluminium	–	0.67mgAl/mg SH	<i>Angbo et al.</i> , 1989
Acides fulviques	Fer ferrique	5.5	1mgFer/mg AF	<i>Lefebvre</i> , 1990
Acides fulviques	Aluminium et polychlorure	5 à 7	0.5et1mgAl/mg SH	<i>Van benchoten et Edzwald.</i> , 1990
SH commerciales	Sulfate d'aluminium	–	2mg de $Al_2(SO_4)_3$, 18 H_2O /mg SH	<i>Guesbaya</i> , 1998

II.3.3. *Elimination de micropolluants organiques*

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.

Carollo (1945) a étudié l'élimination du DDT au niveau du traitement de clarification et a obtenu un bon rendement d'élimination allant de 80 à 95% pour des concentrations respectives en DDT de 0.1mg/l et 10 mg/l. Alors que *Nicholson* (1962) a suivi les traces de pesticides retrouvés dans une zone agricole soumise à des épandages (toxaphène, DDT. , lindane) et il a constaté que la concentration ne diminuait pas de façon notable à la sortie d'une usine de traitement d'eau.

Au cours de ces différentes études, les pesticides sont généralement faiblement éliminés par la coagulation-floculation : moins de 10 % vis à vis de l'aldrine, la dialdrine, le lindane (*Semmens*, 1979), entre 50% à 30% pour les herbicides de type phénylamide et ne dépassant pas les 30% pour les pesticides biodégradables de type malathion (*Whitehouse*, 1967).

Thébault (1978) a testé l'élimination par coagulation, en utilisant différents coagulants (sulfate d'aluminium, chlorure ferrique, WAC et PCBA) de composés de type phtalate. Ses résultats ont abouti à des rendements qui ne dépassaient pas les 30%. Alors qu'en coagulant par le sulfate d'aluminium le même type de composés (dibutylphtale et di-2-éthylhexyl-phtalates) *Morita* (1974) observe une élimination qui peut être parfois importante (30% à 80%) sur des eaux qu'il avait artificiellement polluées.

Dans le but de mettre en évidence l'influence des groupements fonctionnels sur les mécanismes d'élimination de la matière organique par coagulation-floculation, les auteurs travaillent le plus souvent sur des molécules organiques simples (cycles aromatiques, fonctions carboxyles et acides aliphatiques) :

Lefebvre et Légube (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-phénolique) 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.

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

L'évolution des composés organohalogénés et des trihalométhanes au cours de la clarification des eaux de surface de Keddara et de Souk-EL-Djemaa a été suivie par *Achour et Moussaoui* (1993) et leurs observations montrent que l'étape de clarification semble n'avoir que peu d'effet sur les teneurs en ces composés.

Pour assurer une élimination aussi complète que possible des trihalométhanes, il importe que le point d'introduction du chlore soit situé en aval des bassins de coagulation/décantation, de façon à éliminer le maximum de composés précurseurs avant la chloration. Dans certaines stations de traitement, on a pu noter une réduction de 75 % de la production de trihalométhanes après avoir déplacé le point d'introduction du chlore en aval des bacs de coagulation/décantation. (*OMS*, 1994).

II.4. Hypothèses sur les mécanismes d'élimination des composés 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-flocculation) 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 d'interaction entre les matières organiques et les oxo-hydroxydes de fer ferrique et de l'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 (*Greenland*, 1971) Alors que les réactions

développées par une adsorption spécifique sont traduites par un échange de ligands (Angbo,1989 ; Rakotonaviro et al., 1989) ou complexation avec les groupements hydroxyles à la surface de $\text{Me}(\text{OH})_{3(s)}$. Le second type de réactions se déroule pendant les phases d'hydrolyse, de dimérisation ou polymérisation de la 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 (Hong-xiao et Stumm,1987a,b) 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 McBride, 1989).

II.5. Influence de sels minéraux des eaux sur la coagulation- floculation de la matière organique

Selon la concentration en métal 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 ; Letterman et al., 1979,1983) 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. Depuis, plusieurs chercheurs ont travaillé sur ce sujet. 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 présents.

On peut également noter que l'ajout des matières minérales permet d'améliorer le rendement d'élimination des substances organiques (Edward et Amirtharajah,1985). 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 organique éliminée et donc sur les mécanismes de réactions (Jeckel, 1986 ; Mazet et Wais mossa, 1991), ainsi :

⇒ L'effet promoteur du Ca^{2+} et du Mg^{2+} peut s'expliquer par le phénomène de pontage qui se produit lorsque ces ions fonctionnent comme des porteurs de charges positives et forment

un lien entre les surfaces des particules chargées négativement et les molécules de polymères négatives. L'amélioration du rendement lors d'une augmentation du Ca^{2+} s'explique autrement par l'adsorption préalable de cet ion sur les floccs d'hydroxyde avant qu'il ait adsorption de la matière organique d'où la création de nouveaux sites.

⇒ La présence de l'ion bicarbonate augmente le pH vers des valeurs basiques ce qui favorise la formation des espèces anioniques du métal. Ce qui traduit l'effet inhibiteur de l'ion bicarbonate sur l'efficacité de la coagulation vis à vis de l'élimination de la matière organique

⇒ L'adsorption d'autres anions tels que les phosphates et les sulfates sur les hydroxydes métalliques abaisse la charge de surface ou à la limite change son signe d'où l'effet inhibiteur de ces ions.

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.

Achour et al (2002) 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 flocc d'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$. 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.

Guesbaya et Achour (2001) ont montré également que la composante minérale des différentes eaux (eaux de Doucen, Drouh, M'chouneche et Ifri) dopées en SH semble influencer sur la dose de coagulant ainsi que sur le pourcentage d'élimination.

L'étude de *Mohammedi* (1999) a mis en évidence la possibilité d'élimination des substances humiques en eau distillée et en eaux minéralisées par des essais de coagulation au sulfate d'aluminium. Pour toutes les concentrations testées, les résultats prouvent que le pourcentage d'abattement est important que ce soit en eau distillée ou en eaux minéralisées bien que le pH optimal des eaux minéralisées (7.65 à 8.3) ne corresponde pas au pH optimal d'élimination des substances humiques (4 à 5). En fait, la composition chimique pourrait compenser la diminution du rendement en présence d'un pH supérieur au pH optimal.

II.6. Conclusion

L'introduction de sels métalliques dans la coagulation- floculation s'accompagne de réactions d'hydrolyse qui aboutissent à des espèces métalliques solubles ou à une forme solide insoluble. Comme pour les ions minéraux, les composés organiques peuvent réagir avec les métaux hydrolysés. Les mécanismes intervenant dans ce processus seront très diversifiés, voire même complexes.

L'évolution de la matière organique lors de la coagulation-floculation par les sels hydrolysables a été testée au cours de nombreux travaux. L'ensemble des résultats montre qu'un meilleur abattement est obtenu pour un pH acide. Les substances humiques sont mieux éliminées à des valeurs situées entre 4 et 5 avec le fer, et entre 5 et 6 avec l'aluminium. Une relation stœchiométrique est généralement établie entre la concentration initiale de ces substances et la dose optimale de coagulant. La distribution des masses moléculaires est l'une des raisons pour lesquelles les rendements d'élimination sont variables, Les fractions de hautes masses moléculaires sont les mieux éliminées. Le nombre et la position des fonctions acides (carboxyliques et OH-phénoliques) semblent jouer également un rôle important sur le rendement d'élimination. La minéralisation des eaux marque son effet promoteur par addition des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et inhibiteur par les bicarbonates, sulfates et phosphates.

Conclusion à la première partie

A travers ces deux chapitres, nous avons tenté de récapituler les données bibliographiques relatives aux principales classes de composés organiques présents dans les eaux de surface et les possibilités de leur élimination par le procédé de coagulation- floculation.

Les substances humiques sont des mélanges complexes de matières organiques naturelles. Elles constituent la principale partie de la charge organique des eaux de surface. Ces macromolécules dégradent la qualité des eaux et peuvent produire au moment de la chloration des composés organohalogénés toxiques. Les composés organiques simples présents dans les eaux de surface ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs par le fait qu'ils sont susceptibles de constituer des monomères dans la structure de base des substances humiques.

Ces différents composés organiques, sous forme de colloïdes ou à l'état dissous peuvent être réduits de façon notable par optimisation de la coagulation- floculation des eaux naturelles.

L'ensemble des travaux confirme qu'un meilleur abattement de la matière organique est atteint pour un pH acide, plus acide pour les sels de fer que pour les sels d'aluminium. La coagulation sur solutions synthétiques de substances humiques(acide fulvique, acide humique) a révélé que les fractions de haute masse moléculaire sont les plus impliquées par ce processus. Le rôle important des fonctions acides (COOH, OH) a été mis en évidence à partir de la coagulation de composés organiques simples. Les éléments minéraux en présence peuvent contribuer également au processus de coagulation par le biais d'éléments promoteurs ou inhibiteurs.