

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de Master en : Génie des Procédés
Option : Génie de l'environnement

***ELIMINATION DU PHENOL PAR COAGULATION-FLOCCULATION
AU SULFATE D'ALUMINIUM***

Présentée par :
Femmam yassmina

Devant le jury composé de :

Président : M^{me} YUCEF LEILA
Encadreur : M^{me} SEGHAIRI NORA
Examineur : M^{me} BENNEDJAI NASSIMA

Promotion Juin 2015

Remerciement

Avant tous, je remercie **LE BON DIEU** le tout puissant de m'avoir donné le courage et la volonté de mener à terme ce présent travail.

La première personne que nous tenons à remercier est notre encadreur

M^{me} Seghairi Nora,

Pour l'orientation, la confiance, la patience qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.

*Nous remercions les honorables membres du jury **M^{me} Yousef Leila, M^{me} Bennedjai Nassima** qui nous ont fait l'honneur de juger notre travail*

*Je remercier **M^{elle} Ghecham Fatima** qui ma donnée les conseils pour mon projet.*

*Par la même occasion, je remercie l'ensemble de laboratoire de chimie industrielle : **M^{elle} Narimane, Zaki et Ilyase** et chef de labo : «**M^{me} Naili Radia**» pour leur disponibilité son aide, leur gentillesse.*

*Toutes mes chères amies de laboratoire: **Basma, Soad, Amina, Nasim, Boukhari, Chittir, Samiha.***

A tous la promotion de Master 2 Génie de l'environnement

Enfin je adresser mes remerciements aux toutes personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci à tout

Merci pour tout

Dédicace

Je dédie ce modeste travail qui est complète par l'aide de DIEU

A mes chers parents

Mon PÈRE (mesoud) et ma MÈRE (mesouda)

Je tiens aussi à dédier ce travail

Mon très cher frère : (Samir)

A mes chères sœurs : (Nadia, Soraya)

A mes très chères : Hiba, Hadiya

A mes amis :

A tous mes collègues de 2^{ème} année master génie d'environnement

A tous ceux que j'aime.

LISTES DES FIGURES

Figure 1	Structure chimique de la molécule de phénol (C ₆ H ₅ OH)	9
Figure 2	Les différents types de phénol	10
Figure 3	La forme cristalline de phénol	12
Figure 4	L'oxydation du phénol	14
Figure 5	Réaction chimique phénol /Sodium	14
Figure 6	Les formes mésomères de phénol	14
Figure 7	Ionisation de 2, 4,6- Trinitrophénol	15
Figure 8	Essai de coagulation dans une usine de traitement des eaux	18
Figure 9	Les étapes de l'adsorption	19
Figure 10	Particule colloïdale et potentiel	23
Figure 11	Représentation schématique des interactions se développant entre deux particules	24
Figure 12	Diagramme de solubilité des formes hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH	28
Figure 13	Diagramme de solubilité du fer en fonction du pH	28
Figure 14	Spectrophotomètre utilisé (per Kin ELMER)	45
Figure 15	Courbe d'étalonnage du phénol en eau distillée ($\lambda=270$ nm)	46
Figure 16	pH mètre de type HANNA	48
Figure 17	Conductimètre	49
Figure 18	Dispositif représentant le JAR-TEST	49
Figure 19	Influence de la dose du sulfate d'aluminium sur l'élimination du phénol	51
Figure 20	Influence de la dose de coagulant sur l'élimination du phénol.	53
Figure 21	Influence du pH sur l'élimination de phénol en eau distillée	54
Figure 22	Influence de l'ajout de la bentonite sur le pourcentage D'élimination du phénol	57
Figure 23	Influence de l'ajout de la chaux sur le pourcentage D'élimination du phénol	58

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Les principales caractéristiques de phénol	12
Tableau 2	Les constantes physiques du phénol	13
Tableau 3	pKa des couples phénol/phénolate	14
Tableau 4	Propriétés chimiques et propriétés physiques	16
Tableau 5	Les étapes de l'agrégation	26
Tableau 6	Réactions hydrolyse de l'aluminium et du fer	27
Tableau 7	Données bibliographiques sur la valeur du pH optimal dans le cas de la coagulation-floculation d'eaux brutes.	31
Tableau 8	Valeurs du pH optimal d'élimination des matières organiques d'eaux de surface	32
Tableau 9	Dose optimale et efficacité des coagulants pour l'élimination des matières organiques naturelles	33
Tableau 10	Données bibliographiques sur la valeur du pH optimal.	34
Tableau 11	Données bibliographiques sur la stoechiométrie lors de l'élimination des substances humiques.	35
Tableau 12	Effet de la préoxydation sur la coagulation –floculation	38
Tableau 13	Effet des sels minéraux sur l'efficacité de la coagulation-floculation	39
Tableau 14	Valeurs citées dans la littérature concernant l'élimination des micropolluants organiques.	41
Tableau 15	Caractéristiques physico-chimique du phénol	44
Tableau 16	Etalonnage du phénol en eau distillée	45
Tableau 17	Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Mostaganem. minéralogiques	46
Tableau 18	Caractéristiques minéralogiques de la bentonite de Mostaganem.	47
Tableau 19	Influence de la dose de coagulant et l'effet de la concentration initiale sur les rendements d'élimination du phénol.	52
Tableau 20	Influence du pH sur l'élimination du phénol en eau distillée ; [Co=5mg/l]	54
Tableau 21	Variation du pH et conductivités en fonction de la dose du coagulant	55
Tableau 22	Influence de l'ajout de la bentonite sur le pourcentage d'élimination du phénol	56
Tableau 23	Influence de l'ajout de la chaux sur le pourcentage d'élimination du phénol	58

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Principales catégories des matières organiques dans les eaux naturelles

I.1. Introduction.....	4
I.2. Les caractéristiques des eaux de surface.....	4
I.2.1. Les substances d'origine naturelle.....	4
I.2.1.1. Les substances humiques.....	5
a. Généralités.....	5
b. Origine	5
c. Classification des substances humiques.....	6
d. Structure.....	6
e. Propriétés et caractéristiques chimiques.....	7
I.2.2.les substance d'origine artificielle.....	8
I.2.2.1. Les pesticides.....	8
I.2.2.2. Les acides aminés.....	8
I.2.2.3. Les hydrocarbures.....	9
I.3. Les phénols.....	9
I.3.1. Définition du phénol.....	9
I.3.2. Origines.....	10
I.3.2.1. Sources naturelles	11
I.3.2.2. Sources anthropiques	11
I.3.3. Propriétés physico-chimiques.....	11
I.3.3.1 propriétés physique des phénols.....	11
a. Structure de la molécule du phénol.....	13
b. Constantes physiques	13
I.3.3.2 propriétés chimiques des phénols	13
a. L'oxydation	13
b. L'acidité	14
c. Basicité	15

I.3.4.Utilisations.....	16
I.4.effet des procédés de traitement sur l'élimination de la matière organique.....	17
I.4.1. procédé de coagulation-floculation.....	17
I.4.1.1.pour l'élimination des substances humiques.....	18
I.4.1.2.pour l'élimination des substances non humiques	18
I.4.2.oxydation et désinfection.....	19
I.4.3.l'adsorption.....	19
I.5.conclusion.....	20

Chapitre II : Généralités sur le procédé de coagulation –floculation

II.1.Introduction	21
II.2.Solution Colloïdales.....	21
II.2.1.Définition.....	21
II.2.2.Propriétés.....	22
II.2.3.Structure des colloïdes.....	22
II.2.4.Déstabilisation des colloïdes.....	24
II.3.Le procédé coagulation –floculation.....	25
II.3.1.Définitions.....	25
II.3.2. Réactions d'hydrolyse de l'aluminium et du fer.....	26
II.3.3.Mécanismes mis en jeu	29
II.3.3.1.Compression de la double couche.....	29
II.3.3.2.Adsorption et neutralisation des charges.....	29
II.3.3.3.Emprisonnement des particules dans un précipité.....	29
II.3.3.4. Adsorption et pontage interparticulaire.....	30
II.4.Effet de la coagulation-floculation sur l'élimination de la matière organique.....	30
II.4.1 Les travaux effectués sur les eaux brutes.....	30
II.4.1.1.pH.....	30
II.4.1.2.Dose du coagulant.....	32
II.4.2 Les travaux effectués sur solutions synthétiques.....	33
II.4.2.1.Elimination des substances humiques.....	33
II.4.2.1.1.Effet du pH.....	33
II.4.2.1.2.Effet de la dose de coagulant.....	34
II.4.2.1.3.Effet de la structure chimique des substances humiques.....	35
II.4.2.1.4 Effet de la préoxydation.....	36

II.4.2.1.5.Effet des sels minéraux.....	37
II.4.2.2.Elimination des substances non humiques.....	40
II.5.Hypothèses sur les mécanismes d'élimination des matières organiques.....	42
II.6.Conclusion.....	42

DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre I : Procédure expérimentale

I.1.Introduction.....	44
I.2.Préparation des Solutions.....	44
I.2.1. Solution de composés organiques modèles.....	44
I.2.2. Solutions de coagulant.....	44
I.3.Méthodes de dosage.....	45
I.3.1.Dosage du phénol.....	45
I.3.2.Etablissement de la courbe d'étalonnage	45
I.4. Les adjuvants (Floculants).....	46
I.4.1. la bentonite.....	46
I.4.2. La chaux.....	47
I.4.3 Protocole Expérimental	47
I.5.Détermination des Paramètres physico-chimiques des eaux.....	48
I.5.1. pH.....	48
I.5.2. Conductivité électrique.....	48
I.6.Description des essais de floculation.....	49
I.7.Conclusion.....	50

Chapitre II : Résultats des essais de coagulation-floculation du phénol en eau distillée

II.1.Introduction.....	51
II.2.Influence de la dose de coagulant et l'effet de la concentration initiale sur les rendements d'élimination du phénol en solutions synthétiques.....	51
II.2.1 .Influence de la dose de coagulant.....	51
II.2.2. Influence de la concentration initiale du phénol.....	52
II.3.Influence de pH sur l'élimination du phénol en eau distillée.....	54

II.3.1 Résultats et Discussion.....	54
II.4.Variation des paramètres physico-chimique après coagulation -floculation	55
II.4.1. Variation du pH et de conductivité.....	55
II.5.Influence des adjuvants.....	56
II.5.1. Utilisation de la bentonite	56
II.5.2. Utilisation de la chaux	57
II.6.Conclusion.....	59
CONCLUSION GENERALE.....	60
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	62

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

L'eau fait toujours l'objet de la préoccupation majeure de l'humanité qui cherche à en tirer le plus grand profit et s'en sert comme liquide de référence. Sous la pression des besoins considérables de la civilisation moderne, l'homme est passé de l'emploi des eaux de sources et de nappes à une utilisation de plus grande surtout une eau de surface. (**ACHORE S, 2001 ; DEGREMONT, 1989**).

Les eaux de surface contiennent, à des concentrations très différentes, de nombreux composés organiques et minéraux dissous et en suspension. La charge organique des eaux de surface est constituée en majorité par des macromolécules naturelles et des composés simples et identifiables comme les sucres, les acides gras et les acides aminés. Certains polluants qui proviennent de l'activité agricole et des rejets urbains et industriels y sont également présents, mais à des concentrations faibles de l'ordre du nanogramme par litre (**THURMAN E.H, 1985 ; CROUE J.P, 1989 ; LEGUBE B, 1983**).

Les produits organiques posent actuellement un problème aux stations de traitement des eaux ; en effet les principaux problèmes engendrés sont globalement de trois ordres :

- Détérioration de la qualité organoleptique.
- Développement bactérien dans les conduites du réseau de distribution et par suite aggravation de la corrosion.
- Consommation importante du chlore lors de la désinfection, ce qui aboutit à la formation de composés organohalogénés très nuisibles pour la santé humaine.

(**CROUE J.P, 1989 ; DE LAAT J et al, 1982 ; ACHOR S, 1992**)

Face à tous ces problèmes, de nombreux travaux ont été consacrés ces dernières années à l'élimination des matières organiques par oxydation (**LEGUBE B, 1983 ; DE LAAT J et al, 1982 ; ACHOR S, 1992**), par adsorption (**LEMARCHAND D, 1981 ; THEBAULT P, 1978**) ou encore par coagulation-floculation (**LEFEBVRE E, 1990 ; RAHNI M, 1994 ; SEMMENS M.J et AYERS K, 1988**).

Il est connu traditionnellement, que la coagulation-floculation est un procédé physico-chimique très fréquemment utilisé dans les stations de traitement des eaux. Il peut être séparé d'une manière formelle en deux étapes : la déstabilisation des particules (pour permettre l'attachement quand le contact a lieu) et le transport des particules dans la phase aqueuse (pour aboutir au contact). Les coagulants les plus couramment employés sont les sels

d'aluminium et de fer .Leur utilisation fait partie des procédés de purification des eaux depuis quelques décennies.

Il est intéressant de signaler que le processus de coagulation-floculation est le traitement de clarification le plus efficace mais beaucoup n'y voient qu'un simple traitement visant la seule élimination de la turbidité, négligeant ainsi l'élimination de la matière organique, notamment sous sa forme dissoute. Etant donnée la position (en tête de traitement) qu'occupe la coagulation –floculation dans une filière, il est évident que l'amélioration de son rendement soulage les traitements en aval et constitue donc un grand pas vers l'optimisation de la filière.

C'est dans cette optique qu'il nous a paru intéressant d'examiner les capacités de la coagulation –floculation pour retenir les composés organiques, dans les conditions optimales de fonctionnement d'une filière classique.

En effet, l'efficacité du procédé dépend de nombreux paramètres réactionnels qui conditionnent les mécanismes mis en jeu .Les plus cités dans la littérature sont le pH et la dose coagulant (**LEFEBVRE E ,1990 ; SEMMENS M.J et AYERS K ,1988 ; VANBREEMEN A.N et al ,1979**) .En fait, il faut savoir que jusqu'à ces dernières années, le mode d'action des coagulants sur les matières colloïdales était plus ou moins expliqué par la compression de la double couche, l'emprisonnement dans un précipité, l'adsorption et la neutralisation de charges.

Ces premières théories ont maintenant évolué et tendent vers des mécanismes de complexation entre les formes hydrolysées solubles des métaux (actuellement mieux connues) et les matières organiques et minérales, colloïdales et dissoutes (**RAHNI M ,1994 ; JEKEL M.R ,1986 ; MAZET M et al ,1990**), mécanismes qui n'excluent pas les concepts initiaux.

Ainsi, l'objectif général de ce travail est l'optimisation des différents paramètres pouvant influencer sur le rendement de l'élimination du phénol par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium dans l'eau distillée.

La première partie de ce travail est relative à étude bibliographique qui permet d'effectuer un état de connaissances sur les principales caractéristiques des eaux du surface, est qui traitera d'abord d'une manière générale les différents procédés de traitement des eaux, et d'une manière particulière le procédé de coagulation –floculation et sa pratique dans le monde, ensuite les dernier chapitre, sans doute le plus important, sera particulièrement réservé à la

présentation des publiées sur l'élimination par coagulation –floculation des matières organiques en solutions synthétiques ou en eaux brutes.

La seconde partie de l'étude est axée sur l'expérimentation et elle sera présentée en deux 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 du composé organique choisis (phénol) en eau distillée. Nous testerons d'abord l'influence des paramètres : pH, dose de coagulant et la concentration initiale du polluant. Dans un dernier temps, l'influence des traitements parallèles à la coagulation-floculation sera testée : l'utilisation d'adjuvants tels que la bentonite et la chaux.

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE I :

Principales catégories des matières organiques dans les eaux naturelles

I.1. INTRODUCTION

Une eau de surface est un milieu très dilué et complexe, contenant des matières minérales et organiques diverses en suspension ou en solution. Les matières dissoutes et colloïdales Constituent à elles seules 60 à 80% de la charge organique d'une eau. (**HAMA et HANDAN, 1983**). La charge organique d'eau de surface peut représenter quelques mg/l à plus d'une dizaine de mg/l de carbone organique dissous (**THURMAN, 1985**). Les matières organiques contenues dans les eaux proviennent soit de processus biologiques dégradant des matières organiques naturelles (produits de dégradation des végétaux, métabolismes d'algues ou des micro-organismes), soit de l'activité humaine (solvants chlorés, phénols, hydrocarbures poly aromatiques, pesticides...) (**LE MARCHAND, 1981 ; THURMAN, 1985**).

Cette composition de l'eau que nous venons de décrire brièvement n'est pas stable mais varie qualitativement et quantitativement dans l'espace et dans le temps. En fonction de ces caractéristiques, on monte une combinaison de plusieurs procédés de dépollution pour arriver à l'objectif final, rendre l'eau conforme aux normes de potabilité. Au cours de ce chapitre, nous allons présenter successivement les caractéristiques globales des eaux de surface, les principales catégories de matières organiques en insistant sur la description des propriétés de phénol, ainsi que l'effet de quelques procédés de traitement sur leur élimination.

I.2. LES CARACTERISTIQUES DES EAUX DE SURFACE

I.2.1. LES SUBSTANCES D'ORIGINE NATURELLE

Les constituants naturels des eaux superficielles sont présentés par :

- Des gaz dissous provenant de l'atmosphère (oxygène et gaz carbonique).
- Des matières dissoutes, sous forme d'ions, provenant de roches traversées ou lessivées. Pour les cations essentiellement calcium, magnésium, sodium, potassium. Pour les anions essentiellement sulfates, chlorures et les bicarbonates.
- Des particules sableuses en suspension et de fines particules d'argile .elles donnent à l'eau sa turbidité.
- Des bactéries non pathogènes qui n'ont pas un effet sur la santé de l'être humain, leur présence grand nombre assure la capacité d'autoépuration du cours d'eau.

- Les matières organiques provenant du cycle de décomposition des végétaux et animaux parmi ces matières organiques, les substances humiques jouent un rôle important (**BEAUDRY J.P ,1984 ; BONTOUX J, 1982**).

I.2.1.1. Les substances humiques

a. Généralités

Les eaux naturelles et en particulier les eaux de surface contiennent à des concentrations variées des composés organiques de structures chimiques diverses. Les substances humiques sont des composés organiques naturels de type macromoléculaire. Elles représentent la fraction la plus importante des eaux naturelles, soit 40 à 60% de carbone organique dissous (COD) et parfois 90% dans certaines eaux très colorées (**THURMAN, 1985**), elles jouent un rôle non négligeable dans les filières de production d'eau potable à cause de :

- Leur participation à la coloration des eaux (jaune brun) et à l'acidification des eaux faiblement minéralisées.
- Leur propriété d'accumulation et de transport des micropolluants organiques (pesticides, hydrocarbures etc....) et minéraux (métaux lourds) (**ASTRUC, 1986 ; THIBAUD, 1987**).
- Leur consommation en réactifs chimiques au cours des étapes de la potabilisation des eaux (clarification, oxydation, désinfection) (**LEFEBVRE, 1990; LEMARCHAND, 1981**).

Les principales problèmes dus à la présence des substances humiques dans les eaux à traiter sont globalement de trois ordres :

- Teneur en matières organiques élevées.
- Une consommation importante de réactifs chimiques principalement le chlore qui conduit à la formation de composés organohalogénés indésirables et très nocifs pour la santé humaine.
- Ont un fort pouvoir complexant vis-à-vis de métaux lourds comme le mercure, et avec les matières organiques toxiques comme les pesticides (**DE LAAT. J et al ,1982**).

b. Origine

Les substances humiques proviennent vraisemblablement de la polymérisation de molécules organiques issues elles-mêmes de lyses et d'exsudats cellulaires et des résidus organiques

frais d'origine animale et végétale déposés à la surface du sol ou enfouis (**LEMARCHAND, 1981 ; THURMAN, 1985**).

Les substances humiques, suivant leur solubilité, peuvent être divisées en deux principales entités :

- Les acides humiques qui précipitent en milieu acide (pH=1).
- Les acides fulviques solubles à pH acide.

Les acides fulviques, plus solubles que les acides humiques, représente la fraction la plus importante du matériel humique des eaux naturelles, soit environ 80% à 85% (**LEFEBVRE et al, 1988**).

c. Classification des substances humiques

La classification des substances humiques proposée par **ODEN (1909)** repose sur la différence de la solubilité des composés constituant la matière organique par rapport à certains solvants.

Suivant leur solubilité, elles peuvent être divisées en deux principales fractions :

- Les acides humiques : sont des substances extraites du sol en milieu alcalin et reprécipitées par acidification à pH inférieur à 2. En général, leur extractibilité augmente avec le pH de réactif (**PARSONS, 1988**), mais certaines catégories d'acides humiques sont solubles en milieu neutre ou modérément acide (**AIKEN, 1985**).
- Les acides fulviques : correspondent aux substances non précipitées par acidification des extraits alcalins de sol. Solubles à tous pH, ils représentent la fraction la plus importante, soit 80% à 85% des substances humiques (**LEFEBVRE et al, 1988**). Ils peuvent être des produits de dégradation chimiques (**DOMMERCUES et MANGENOT, 1970 ; WILSON ET AL, 1989**).
- Les substances humiques se présentent ainsi sous forme de complexes amorphes donnant aux eaux une coloration jaune – brun, hydrophiles acides mais différent par leur âge et leur degré de polymérisation (**BROWN, 1975 ; THURMANE et al, 1982 ; THURMAN, 1985**).

d. Structure

La structure des substances humiques est encore mal définie, l'analyse spectrale (Rmnc13) a permis de conclure que celles-ci sont constituées par des parties aliphatiques et aromatiques,

les sites aromatiques représentent en moyenne 20 à 40% du carbone organique (**LEGUBE, 1983 ; LEFEBVRE, 1990**). Plusieurs auteurs se sont intéressés à identifier la structure très complexe des substances humiques.

e. Propriétés et caractéristiques chimiques

La composition élémentaire moyenne des substances humiques est la suivante :

C=40 à 60% O= 30 à 50% H=4 à 6% N=0,50 à 2% S<1% P<1% Résidu=0 à 10%. Cette composition élémentaire dépend du milieu aquatique et des saisons et est fonction aussi de la méthode d'isolation (**CROUE, 1987 ; LEMARCHAND, 1981**). Les masses moléculaires des diverses substances humiques sont très variables à cause de l'évolution permanente de ces substances que ce soit dans le sol ou dans l'eau, de la diversité des techniques employées (ultrafiltration, perméation sur gel, etc...) et de nombreux paramètres (pH, force ionique, présence des groupements fonctionnels des substances humiques) (**ASTRUC, 1986 ; MALCLOM, 1985**).

Les substances humiques, suivant leur solubilité peuvent être divisées en deux principales catégories (**LEMARCHAND, 1981**) :

- Les acides humiques qui précipitent en milieu acide (pH=1).
- Les acides fulviques solubles dans les mêmes conditions.

Les masses moléculaires apparentes des acides fulviques aquatiques (500 – 2000 daltons) sont plus faibles que celles des acides humiques (> 2000 daltons) (**THURMAN et MALCOM, 1983 ; MALCOM, 1985 ; THURMAN, 1985**)

Les substances humiques sont des composés qui absorbent à la fois dans le visible et l'ultraviolet sans présenter une bande caractéristique d'absorption. Elles présentent également un spectre de fluorescence (**CHRISTMAN R.E et GHASSINI M, 1966 ; THURMAN, 1985**). Pour des substances humiques de même origine et à concentrations identiques, les acides humiques présentent une absorbance supérieure à celle des acides fulviques (**SCHNITZER et KHAN, 1972 ; THURMAN, 1985 ; MALCOLM, 1985**)

Les propriétés chimiques des matières humiques sont directement associées à leur forte teneur en groupements fonctionnels carboxyles (4 à 6,8 meq/g SH) et hydroxyles phénoliques (0,7 à 3,8 meq/g SH) (**JADAS-HECART et al, 1992**).

I.2.2.LES SUBSTANCE D'ORIGINE ARTIFICIELLE

Les constituants dus à l'activité humaine proviennent de rejets domestiques, industriels ou de l'activité agricole on y trouve :

- Des germes pathogènes (bactéries, virus, parasites) qui proviennent de rejets d'eaux usées urbaines.
- Les polluants minéraux sont essentiellement les métaux lourds dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants de règne animale et végétal.
- Les matières organiques précisément les substances non humiques, regroupent tous les micropolluants présents dans l'eau à de faibles concentrations, de l'ordre du µg/l avoir du ng/l et qui proviennent essentiellement des rejets agricoles, industriels et urbains (pesticides, acides aminés, hydrocarbures) (**THEBAULT. P, 1978**).

I.2.2.1. Les pesticides

On désigne par pesticide toute espèce chimique, qui utilisée à faible dose, détruit la vie animale et végétale. Ils sont présents dans l'eau à des concentrations comprises entre 1 ng/l et 1µg. Leur association avec les substances humiques peut cependant modifier leur activité entraînant notamment une augmentation de leurs solubilité et donc de la pollution des eaux (**RODIER, 1996**).

Bien que l'usage des pesticides rend de grands services à l'homme en contrecarrant des maladies telles que le paludisme et la malaria, leur utilisation intensive peut devenir néfaste (**DEGREMONT, 1989**).

I.2.2.2. Les acides aminés

Ce sont des molécules relativement simples et où le plus souvent le groupement α -amino est une fonction carboxylique. Ils participent à la formation des peptides, des protéines ou sont associés aux substances humiques des eaux de surface (**TARDAT HENRY et BEAUDRY, 1984 ; BENOUFELLA, 1989**).

Dans les eaux de surface, les acides aminés proviennent de la dégradation des plantes, d'algues ainsi que des rejets des stations d'épuration d'eaux usées urbaines ou industrielles. L'ordre de grandeur des teneurs des acides aminés dans les eaux de surface se situe entre 10 et

100 µg/l (MALLEVIALE et al, 1982). Les acides aminés ont la caractéristique d'être à la fois facilement biodégradables et fortement consommateurs de chlore.

I.2.2.3. Les hydrocarbures

Ils proviennent des rejets de produits pétroliers, d'effluents de différentes industries ou d'usines à gaz, des fumées de cheminées. Les plus dangereux sont les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) qui sont des molécules constituées par l'association de plusieurs noyaux benzéniques, substitués parfois par des dérivés alkyl.

Le plus étudié est le benzo[3,4] pyrène qui est particulièrement nocif et indésirable, son caractère cancérigène se manifeste même à très faible dose ; Il a été identifié dans les poumons de grands fumeurs atteints de cancer. Parmi cette classe de composés non humiques on trouve aussi l'aniline (C₆H₆NH₂), la Sinazine (C₇H₁₂CLN₅) et les dérivés du benzène tel que le nitrobenzène (C₆H₅NO₃) et le phénol (DEGREMONT, 1989 ; RAUZY S, 1980).

I.3. LES PHENOLS

I.3.1. DEFINITION DU PHENOL

Le phénol est un polluant organique de l'eau, sa structure est simple, mais il comporte un cycle aromatique et une fonction alcool (OH-) (figure 1). A température ordinaire, Il se présente comme un solide blanc cristallisé. Le phénol est un composé utilisé dans l'industrie chimique (médecine et pharmaceutique). Il est très irritant pour les yeux et la peau et très toxique, d'où les précautions à prendre en le manipulant. Une dose de 1mg/L est suffisante pour anéantir la plupart des espèces aquatiques. La teneur en phénol dans les eaux potable doit être inférieure à 0.1µg/l (PERRIN ET SCHARFF, 1993).

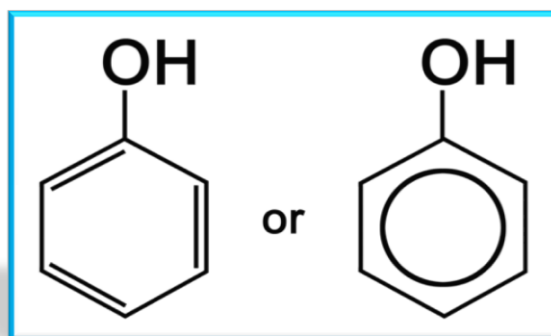


Figure 1: Structure chimique de la molécule de phénol (C₆H₅OH)

On utilise le préfixe (hydroxyle) ou le suffixe (ol) avec le nom de l'hydrocarbure correspondant, mais généralement les phénols ont des noms usuels (ENVIRONNEMENT CANADA, 1998). On site sur la (figure 2) les différents types de phénol.

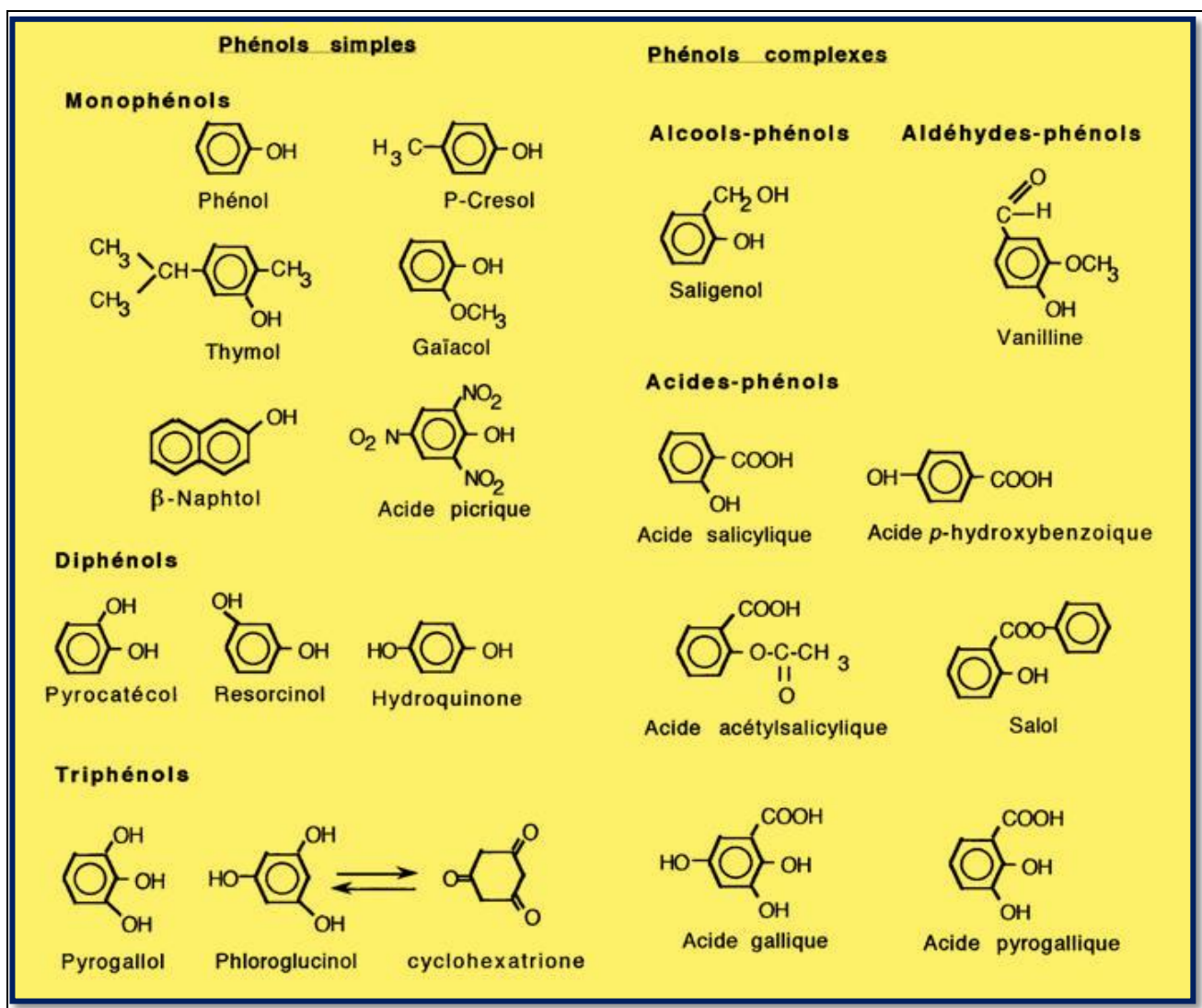


Figure 2 : Les différents types de phénol

I.3.2. ORIGINES

Le phénol est largement utilisé comme désinfectant, pour la synthèse de résines organiques ou de composés organiques. c'est également un réactif courant dans les analyses chimiques. Dans les eaux résiduaires, il provient de la distillation du bois, des centrales thermiques à gaz ou à charbon, des industries chimiques, il est utilisé comme antiparasitaire pour les moutons et on le trouve dans les déchets de l'activité humaine (MCKEE et al, 1971).

En 1650 Johann Rudolf Glauber un scientifique allemand découvre le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrit comme "une huile vive et rouge de sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". Environ deux siècles plus tard son concitoyen Friedrich Ferdinand Runge parvient à isoler pour la première fois le phénol. Le phénol à cette époque est connu sous le nom d'acide phénique, d'hydroxybenzène ou d'acide carbolique, il est de la famille des alcools aromatiques (**MOAMER EHTASH, 2011**).

I.3.2.1. Sources naturelles

Le phénol peut être naturellement présent dans l'eau et le sol en tant que produit de la décomposition des végétaux ainsi que des déchets végétaux et animaux (**DOBBINS et al, 1987**).

Les phénols monovalents forment dans la nature de nombreuses substances odorantes (par exemple vanille, thymol dans le thym, carvacrol, zingivérone dans le gingembre, aldéhyde salicylique). Il est libéré dans l'environnement par ces sources naturelles, la plupart du temps en traces de substances phénoliques (**CCREM, 1987**). Les incendies de forêt peuvent en augmenter les concentrations naturelles.

I.3.2.2. Sources anthropiques

Le phénol est obtenu par distillation du goudron de houille, cependant, la méthode de synthèse qui prévaut à l'heure actuelle est la dissociation de l'hydroperoxyde de cumène, avec comme sous-produit l'acétone. Le phénol est aussi parfois produit à partir du benzène en passant par l'acide sulfonique de benzène ou par le chlorobenzène. Des émissions sont produites par la combustion incomplète d'essence et de goudron de houille, dans les effluents des cokeries ainsi que sous la forme de métabolites dans la photolyse du benzène et du chlorobenzène (**BOUGDAH NABIL, 2007**).

I.3.3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

I.3.3.1 Propriétés physique des phénols

Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores comme il est montré dans la figure 3. Hygroscopique et d'odeur caractéristique à la fois acre et douceâtre (limite olfactive 0.05 ppm).

En présence d'impuretés, d'eau ou de lumière, le phénol se teinte en rose ou rouge, à 25 °C, Le phénol est modérément soluble dans l'eau (environ 80 g/l) ; il est en toute proportion à partir de 65°C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels tels l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle (figure 3) (INRS.2008).



Figure 3 : La forme cristalline de phénol

Ses principales caractéristiques physiques A 25°C et 101 KPa ,1ppm =3.91 mg/m³ sont les suivantes (Tableau 1) (INRS.2008).

Tableau 1 : Les principales caractéristiques de phénol

Masse molaire	94.11
Point de fusion	40.9°C
Point d'ébullition	181.8 °C
Densité (D ²⁰ ₄)	1.07
Viscosité dynamique	3.44 mPa.s
Densité de vapeur (air =1)	3.24
Pressions de vapeur	0.2 hPa à 20 °C 3.5 hPa à 50 °C
Coefficient de partage : log Pow	1.47
Point d'éclair en coupelle fermée	79 °C
Température d'auto-inflammation	715°C
Limites d'explosivité dans l'air (%en volume) : Limite supérieure	1.7% 8.6%

a. Structure de la molécule du phénol

L'énergie de résonance évaluée grâce à la réaction d'hydrogénation vaut 167 kJ/mol. Elle est donc plus élevée que pour le benzène (150 KJ/mol). On interprète ce résultat par la participation d'un doublet non liant de l'atome d'oxygène à la résonance. Les mesures aux rayons X montrent que la molécule est plane ce qui autorise une délocalisation maximale. Cette participation à la délocalisation électronique se traduit aussi par le raccourcissement de la longueur de la liaison C-O et par l'augmentation de l'énergie de cette liaison par rapport à celle d'un alcool comme le cyclohexane (WILLIAM A ,2003).

b. Constantes physiques

Les températures de changement d'état des phénols sont plus élevées que celle des hydrocarbures de même masse molaire. On l'interprète par le fait que ces composés sont associés par liaison hydrogène intermoléculaire (Tableau 2). Le phénol lui-même est un solide à la température ordinaire et la miscibilité avec l'eau dépend beaucoup de la température. Elle est totale si $T > 63^{\circ}\text{C}$ (ARRIS SIHEM EPOUSE CHEBIRA, 2008).

Tableau 2 : Les constantes physiques du phénol

TF °C	TE (°C)	$s_{\text{H}_2\text{O}}$	m (D)
41	181	93	1.59 (pH vers OH)

I.3.3.2 Propriétés chimiques des phénols

Le phénol peut réagir vivement avec les oxydants puissants. La réaction entre le phénol et de nombreuses substances (formaldéhyde, chlorure d'aluminium, nitrobenzène, nitrate de sodium, 1.3-butadiène ...) peut être violente. A chaud, le phénol liquide attaque certains métaux (plomb, zinc, aluminium ...) ainsi que certains plastiques, notamment le polyéthylène. Le (tableau 3) récapitule toutes les propriétés chimiques des phénols (ARRIS SIHEM EPOUSE CHEBIRA ,2008).

a. L'oxydation

L'oxydation du phénol peut avoir lieu sous l'action de très nombreux oxydants : Fe^{3+} , O_2 , etc. Symbolisés par [O] (figure 4). Elle conduit à la formation de radicaux phénoxyles relativement stables, qui évoluent pour donner par couplage des produits complexes souvent colorés, dont la structure est mal définie. C'est la raison pour laquelle les récipients contenant

du phénol doivent être soigneusement conservés à l'abri de l'air (figure 4) (HAROLD .HART ET JEAN. MARIE ,2002).

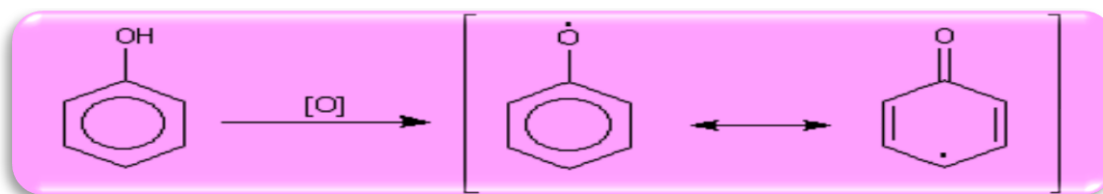


Figure 4 : L'oxydation du phénol

b. L'acidité

Comparons les pK_a des couples phénol/phénolate et cyclohexanol /cyclohexanolate dans le (tableau 3) :

Tableau 3 : pK_a des couples Phénol/Phénolate.

Couple	pH OH / pHO ⁻	CyOH / CyO ⁻
pK_a	9.9	18

Le phénol est donc environ cent millions de fois plus acide que le cyclohexanol. Il est déprotoné de façon quantitative par la soude ($pK_{OH^-/H_2O}=14$) pour donner une solution de phénolate de sodium (ARRIS SIHEM EPOUSE CHEBIRA, 2008) (figure 5).

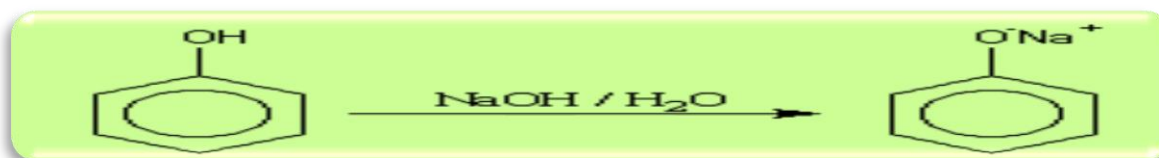


Figure 5 : Réaction chimique phénol /Sodium

D'une façon générale, les phénols sont beaucoup plus acides que les alcools. La charge négative dispersée dans le cycle, est mieux supportée par la structure et la stabilisation qui en résulte est à l'origine de la diminution de la basicité. On peut rendre compte de cette propriété en écrivant les formes mésomères présentées dans la (figure 6).

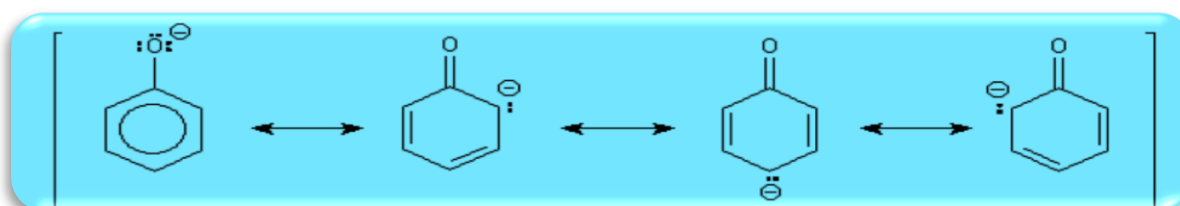


Figure 6 : Les formes mésomères de phénol

Les charges négatives apparaissent sur les atomes de carbone en position arthro et para. L'acidité est accrue par la présence de groupes attracteurs sur le cycle. Le 2, 4,6-trinitrophénol est un acide quasiment fort pour lequel le pK_a du couple vaut 0,8. Son nom d'acide picrique témoigne de cette propriété (ARRIS SIHEM EPOUSE CHEBIRA, 2008) (figure 7).

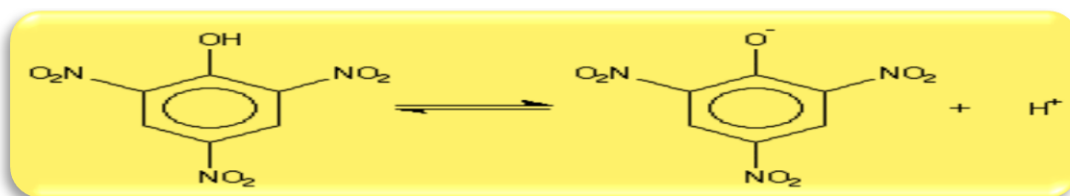


Figure 7 : Ionisation de 2, 4,6- Trinitrophénol

Classiquement, on interprète l'accroissement de stabilité de la base conjuguée par la résonance du doublet non liant de l'oxygène avec le cycle aromatique substitué par les groupes nitro attracteurs inductifs et mésomères. Puisqu'il s'agit d'acidité relative à un solvant donné en l'occurrence l'eau et non d'acidité en phase gazeuse, il faut faire attention que la solvation joue ici un rôle très important et il faut tenir compte de la solvation différente de l'acide et de sa base conjuguée (ARRIS SIHEM EPOUSE CHEBIRA, 2008).

c. Basicité

Les phénols sont des bases beaucoup plus faibles que les alcools :

$$pK_a (pHO + H_2 / pH OH) = -7$$

On peut l'interpréter par une protonation de l'oxygène beaucoup plus difficile que chez les alcools du fait de la délocalisation du doublet (ARRIS SIHEM EPOUSE CHEBIRA, 2008).

Tableau 4: Propriétés chimiques et propriétés physiques (MOUSSAOUI S, 2012)

Propriétés chimiques	
Formule brute	C_6H_6O
Masse molaire	$94.1112 \pm 0.0055 \text{ g mol}^{-1}$
	C:76.57%. H:6.43%. O:17%
Pka	10
Moment dipolaire	$1.22 \pm 0.008 \text{ D}$
Diamètre moléculaire	0.55 nm
Propriétés physiques	
T° fusion	43 °C
T° ébullition	182 °C
Solubilité à 20 °C	97. g l ⁻¹
Masse volumique	1.073 g cm ⁻³
T° d'auto-inflammation	715 °C
Point d'éclair	79 °C
Limites d'explosivité dans l'air	1.36-10% vol
Pression de vapeur saturante à 20 °C	47 Pa
Point critique	61.3 bar. 421.05 °C
Temps de demi-vie dans l'air	env. 20 h
Temps de demi-vie dans l'eau	env. 55 h

I.3.4.UTILISATIONS

La matière organique des eaux de surface constitue un milieu très hétérogène, comprenant des molécules à structures très complexes de masse moléculaire élevée mais aussi des composés organiques simples (phénols, acides aminés, sucres...) (LEFEBVRE E et CROUE J.P, 1995). Les eaux usées contiennent aussi des composés organiques qui peuvent être formés d'hydrates de carbone, de protéines, de matières grasses, de pesticides, et de phénols, etc....(ENVIRONNEMENT CANADA ,2002).

Le phénol est utilisé dans des domaines très variés, tels que la fabrication de médicaments, de produits chimiques, de caoutchouc, d'engrais, de coke, de décapants pour peinture, de parfums, de désinfectants, de bactéricides, de fongicides et le raffinage d'huiles. C'est donc un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels (HUANG J et al, 2007; GOMEZ J. L et al, 2008; MOUSSAVI.G et al, 2009). Les composés phénoliques sont solubles dans l'eau et très mobiles et sont susceptibles d'atteindre les sources d'eau potable en

aval des rejets, où, même à faibles concentrations, ils peuvent causer des odeurs et un goût désagréables et présentent des risques pour les populations (**HUANG J et al, 2007; ADAK A et PAL A, 2006**). De plus, le phénol présent dans l'eau ou dans des aliments entre rapidement dans l'organisme par le tube digestif. Il est ensuite rapidement distribué dans tous les tissus et exerce une action corrosive. Les organes cibles sont le cerveau et les reins (**BATCH and FIXED BED STUDIES**). Les études sur le phénol et ses dérivés révèlent qu'ils sont toxiques et très dangereux pour la vie aquatique (**MOUSSAVI G et al, 2009**). L'organisation mondiale de la Santé a donc limité la concentration du phénol dans l'eau potable à 0,001 mg/l (**BATCH AND FIXED BED STUDIES**).

Le phénol est classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie III. Comme le phénol et ses dérivés sont des produits toxiques et qu'ils ne sont pas biodégradables, ils présentent un réel problème pour les eaux polluées (**HUANG J et al, 2007**). Pour protéger la santé humaine et les écosystèmes de la haute toxicité de ces produits, un traitement efficace des eaux chargées en phénol doit être réalisé.

I.4.EFFET DES PROCEDES DE TRAITEMENT SUR L'ELIMINATION DE LA MATIERE ORGANIQUE

L'élimination de la matière organique devient de plus en plus une étape importante du traitement des eaux de surface. En effet, la réduction des teneurs en composés organiques conduit au respect des normes de qualité (couleurs, gout, oxydabilité ...), ainsi qu'aux autres objectifs de qualité d'eaux comme la toxicité de l'eau, sa stabilité dans le réseau de distribution, et sa teneur en trihalométhanes (**LEGUBE, 1996**).

A l'heure actuelle, on considère que l'élimination de la turbidité par coagulation floculation, l'inactivation des bactéries par oxydation chimique et la fraction dissoute ou polaire par affinage tel que l'adsorption, sont des opérations de traitement bien maîtrisées.

I.4.1.LE PROCEDE DE COAGULATION-FLOCULATION

En règle générale, on admet que 60 à 90% des SH sont éliminées par la coagulation à condition de se placer à un taux optimal de coagulant (**SEMMENS et al, 1986**). Le procédé de coagulation floculation consiste à ajouter à l'eau un électrolyte permettant de transformer la suspension colloïdale en des particules plus importantes et aptes à sédimenter cette transformation est le résultat de deux actions distinctes :

- La déstabilisation des particules par neutralisation de leurs charges électriques, connues sous le nom de coagulation.

- La formation de flocons dépendante du transport et de la mise en contact des particules déstabilisées constitue la floculation (**DEGREMONT, 1989 ; FIESSINGER, 1980**).

De ce fait, plusieurs travaux (**LEGUBE, 1996 ; GUESBAYA, 1998**) ont montré que la matière organique naturelle des eaux de surface peut être efficacement éliminée en utilisant des coagulants à base de sels de fer ou d'aluminium.

Les substances humiques peuvent être éliminées avec des rendements très importants à condition d'optimiser le pH et la dose du coagulant. Par ailleurs, dans le cas des SH dissoutes, les hauts poids molaires sont mieux éliminés que les bas poids molaires (**MALLEVIALLE et al, 1982**)

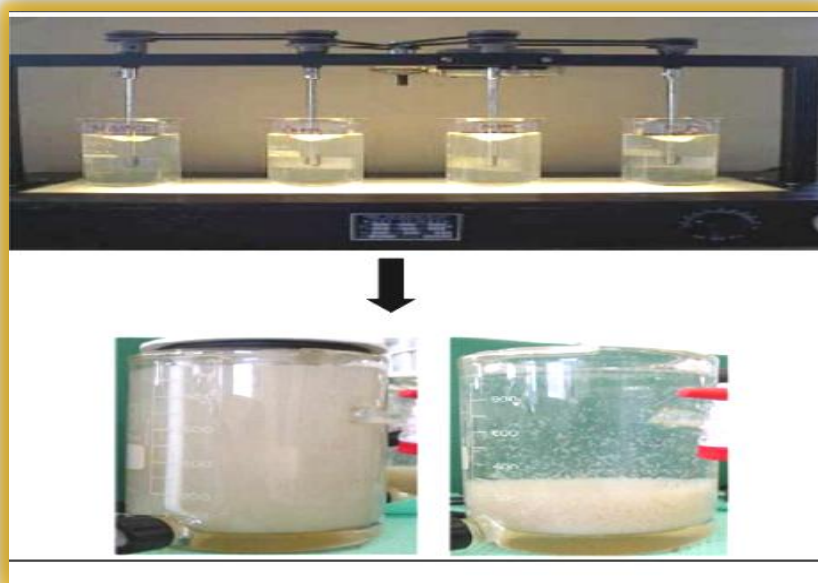


Figure 8 : Essai de coagulation dans une usine de traitement des eaux.

Plusieurs chercheurs ont étudié l'élimination de la matière organique lors de l'étape de coagulation floculation, ils ont conclu que :

I.4.1.1. Pour l'élimination des substances humiques

En règle générale, on admet que 60% à 90% des substances humiques sont éliminées par la coagulation floculation à condition de se placer à un taux optimal de coagulant (**SEMMENS et al, 1986**). L'efficacité de coagulation dépend du nombre de fractions acides (fonction carboxyles et hydroxyles) des substances humiques. Le rendement optimal d'élimination des substances humiques par coagulation est obtenu dans des conditions de pH acide (pH = 5, eau distillée) (**GUESBAYA N, 1998**).

I.4.1.2. Pour l'élimination des substances non humiques

Ces composés sont généralement peu éliminés lors de l'étape de coagulation – floculation, Ceci s'expliquerait probablement par la nature de ces composés l'état dissous, faibles dimension. Les travaux de (**LE FEBVRE et LEGUBE, 1993**) ont permis de conclure que :

- L'élimination de résorcinol par le sulfate ferrique 60 à 100 mg/l atteignait seulement 8%.
- Les produits de basses masses moléculaires (acide octanoïque, phénol, acide benzoïque, acide salicylique) sont en général faiblement abattus.
- Le taux d'élimination peut être accru pour le phénol et l'acide salicylique respectivement à pH=7 et à pH=6.

I.4.2. OXYDATION ET DESINFECTION

La préoxydation par le chlore ou ses dérivés conduit à la formation de composés organohalogénés et notamment de trihalométhanes (NORWOOD et CHRISTMAN, 1987 ; ACHOUR et MOUSSAOUI, 1993). L'oxydation de nombreuses structures organiques pour les rendre plus biodégradables se fait par l'ozone dans des conditions bien déterminées, comme les composés phénoliques ou les pesticides et les acides aminés (LEGUBE, 1996).

I.4.3. L'ADSORPTION

L'élimination de la matière organique est souvent réalisée en utilisant l'adsorption sur du charbon actif en poudre ou en grains. Le phénomène d'adsorption se déroule en quatre étapes:

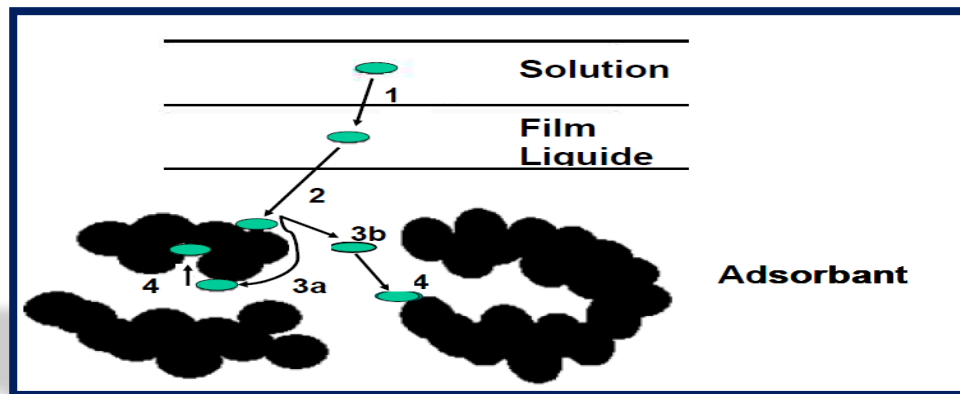


Figure 9: Les étapes de l'adsorption (SPOSITO G, 1989).

- **1ère étape :** Transfert de l'adsorbant de la phase liquide vers la couche limite du film Liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.
- **2ème étape :** Transfert de l'adsorbant à travers le film liquide vers la surface externe de L'adsorbant. Etape rapide.
- **3ème étape :** Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous L'influence du gradient de concentration. Etape lente.
3a : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.
3b : A l'état libre, par diffusion de pore.
- **4ème étape :** Adsorption dans un micropore. Etape très rapide.

Diverses études ont montré que l'adsorption est le procédé le plus efficace pour l'élimination de micropolluants organiques, c'est un traitement de choix pour l'élimination des molécules dissoutes à faibles masses moléculaire (**DEGREMONT, 1989 ; LE CLOIREC, 1985**)

L'élimination des substances humiques par la filtration sur charbon et à sa porosité dans la chaîne de traitement (**LEMARCHAND, 1981 ; LE CLOIREC, 1985**). L'élimination des petites molécules (méthionine, phénol) nécessite des charbons microporeux. L'efficacité augmente si le nombre de fonctions de surface est important.

I.5.CONCLUSION

Au cours de premier ce chapitre, il nous a été possible de passer en revue les principales caractéristiques et en particulier celles eaux naturelles contiennent à des concentrations très différentes des composés organiques, ont une quantité non négligeable en substances humiques. D'autres composés organiques naturels ou dus aux rejets agricoles, industriels et urbains peuvent se présenter dans ces eaux mais de faibles concentrations.

Les composés phénoliques dans l'environnement et dans l'eau résultent de la dégradation de substances naturelle ainsi que des activités industrielles et pratiques agricole. La plupart de ces composés sont toxiques. Dans les filières classiques de traitement d'eaux potable, la coagulation-floculation peut réduire d'une façon notable ces substances organiques malgré leur état dissous.

CHAPITRE II :

Généralités sur le procédé de coagulation –floculation

II.1.INTRODUCTION

En tant que processus unitaire du traitement de l'eau, la coagulation résulte de l'addition de réactifs chimiques dans des dispersions aqueuses, afin d'assembler en agrégats plus gros, les fines particules dispersées. Ces nouveaux agrégats peuvent être éliminés, après floculation, par des procédés tels la décantation ou la filtration. La floculation est considérée ici comme processus distinct qui a lieu en fin de coagulation. Elle consiste à favoriser la croissance de floes macroscopiques, avec ou sans utilisation d'additifs tels les adjuvants de floculation. Bien que la floculation soit la conséquence naturelle de la coagulation, les deux procédés correspondent à des technologies spécifiques qui doivent être mises en oeuvre selon des règles spécifiques de conception ; ceci signifie que la floculation doit être envisagée comme un processus à part entière.

La coagulation floculation est un traitement de clarification très efficace dont l'objectif primordial est l'élimination de la portion non décantable des matières en suspension. Cette catégorie de substances est représentée essentiellement par les colloïdes, caractérisés par leur grande stabilité.

La coagulation est certes une opération simple à réaliser mais les mécanismes mis en jeu sont très complexes et ne cessent d'occuper une large place dans les recherches récentes. **(BARRER R.M, 1978 ; MAZET M, 1990 ; RAHNI M, 1994)**. La compréhension de ce Phénomène nécessite une connaissance approfondie de l'état colloïdal, de la structure chimique des coagulants utilisés ainsi que leur mode d'action.

Nous attacher donc, au cours de ce chapitre à détailler dans un premier temps toutes ces notions et dans un second temps à principaux travaux réalisés en solutions synthétiques sur l'élimination des composés organiques simples par coagulation-floculation.

II.2.SOLUTION COLLOÏDALES

II.2.1.DEFINITION

Les systèmes colloïdaux sont définis comme étant des dispersions dont les particules possèdent des dimensions moyennes comprises entre 0.001 et 1 μm **(VIGOURET J, 1985 ; DEGREMONT ,1990)** et des vitesses de sédimentation si faibles que leur chute est rendue impossible par l'agitation thermique du milieu **(DEGREMONT ,1990)** .les colloïdes sont constitués de **(TARDAT-HENRY et BEAUDRY ,1984)** :

- Micelles ou agrégats de molécules, liés par des forces d'attraction électrostatiques (Vander Waals, ponts hydrogène).

- Ou molécules géantes, formées par polymérisation de petites molécules (c'est le cas d'une fraction des substances humiques) et qui sont liées par de véritables liaisons chimiques expliquant leur grande stabilité.

II.2.2.PROPRIETES

En contact avec l'eau, toute matière solide acquiert une densité de charge électrique qui peut provenir de (**DEGREMONT ,1990 ; TARDAT-HENRY et BEAUDRY ,1984**).

- La dissociation de groupements superficiels (hydroxyles, carboxyles) qui fournissent des charges positives ou négatives suivant que le pH du milieu est basique ou acide, (c'est le cas des protéines).
- L'adsorption d'ions étrangers contenus dans la solution, ainsi les colloïdes deviennent chargés positivement ou négativement suivant que le type d'ion adsorbé est cation ou anion.

La densité de charge électrique est d'autant plus importante que le colloïde est petit et sa surface spécifique plus grande (la surface spécifique varie inversement au carré des diamètres des particules) (**VIGOURET J ,1985 ; DEGREMONT ,1990**).

Suivent leur comportement vis-à-vis du milieu aqueux, on peut classer les colloïdes en deux catégories (**KETTAB A, 1992 ; KEMMER F.N ,1984**).

- Les hydrophiles présentant une grande affinité pour les molécules d'eau aux quelles ils s'unissent par liaison hydrogène.
- Les hydrophobes, qui en revanche ont peu d'affinité pour l'eau et nécessitent moins de coagulant pour leur suppression.

Cependant, peu de particules sont exclusivement hydrophobes ou hydrophiles ; on retrouve plutôt des particules hydratées à différents degrés (cas des substances humiques).

II.2.3.STRUCTURE DES COLLOÏDES

Pour expliquer la grande stabilité des colloïdes, on fera appel à la théorie de La double couche électrique émise en 1879 par HOLMOLTZ et développée ensuite par plusieurs chercheurs dont HUCKEL, STERN et GOUY (**RODIER J ,1984 ; ACHOURS et MOUSSAOUI K, 1993 ; REHI et GAID, 1987**). Elle se résume ainsi :

Les particules chargées électriquement et plus particulièrement les colloïdes, induisent dans le milieu environnant un certain déséquilibre par attraction mutuelle entre les charges positives et négatives entraînant ainsi la formation autour de la particule (figure 10).

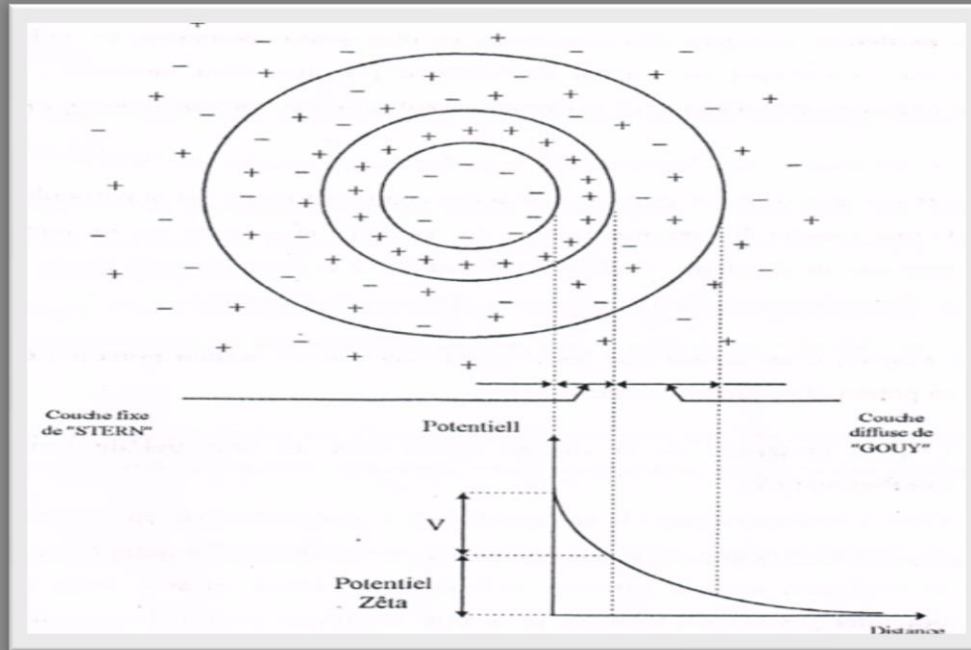


Figure 10 : Particule colloïdale et potentiel

- D'une couche fixe, adhérente à la surface, dite couche de "STERN". Elle est formée par des ions de signe opposé à celui des charges portées par la particule.
- D'une couche diffuse dite couche de "GOUY" constituée par un mélange de charges positives et négatives. Celle-ci n'adhère pas à la particule mais forme un nuage autour d'elle et devient nulle à une certaine distance de la particule.

Par ailleurs, il est connu que les charges exercent un certain potentiel et concernant les colloïdes, ce potentiel se divise en deux (**TARDAT-HENRY et BENRY, 1984**) :

- Celui à l'intérieur de la couche de STERN dit potentiel de Nernst et qui varie linéairement (V).
- Celui à l'interface entre la couche diffuse et la couche fixe, appelé "potentiel Zêta" (Z) ou électrocinétique car c'est à ce niveau que se fait la séparation entre les molécules qui se déplacent avec la particule et celles qui restent au sein de la solution (**FIESSINGER F, 1976**). Ce potentiel permet de mesurer la charge électrique superficielle et détermine donc la grandeur des forces répulsives interparticulaires (**DEGREMONT, 1990**), il est défini par l'expression :

$$Z=4\Pi e q /D$$

e = épaisseur effective de la couche diffuse.

q =charge de l'entité mobile, par unité de surface

D = constante diélectrique du milieu.

En théorie, le dosage optimum de la coagulation est celui qui annule le potentiel Zeta (**FIESSINGER, 1976**). Dans les eaux naturelles, où les colloïdes développent une charge négative, ce potentiel est de l'ordre de (-14 à-30) millivolts (**KEMMER, 1984**).

II.2.4.DESTABILISATION DES COLLOÏDES

Si l'on représente les forces qui se développent entre deux particules similaires, on observe (figure 11) (**KETTAB, 1992 ; DESJARDINS, 1991 ; FIESSINGER, 1976**).

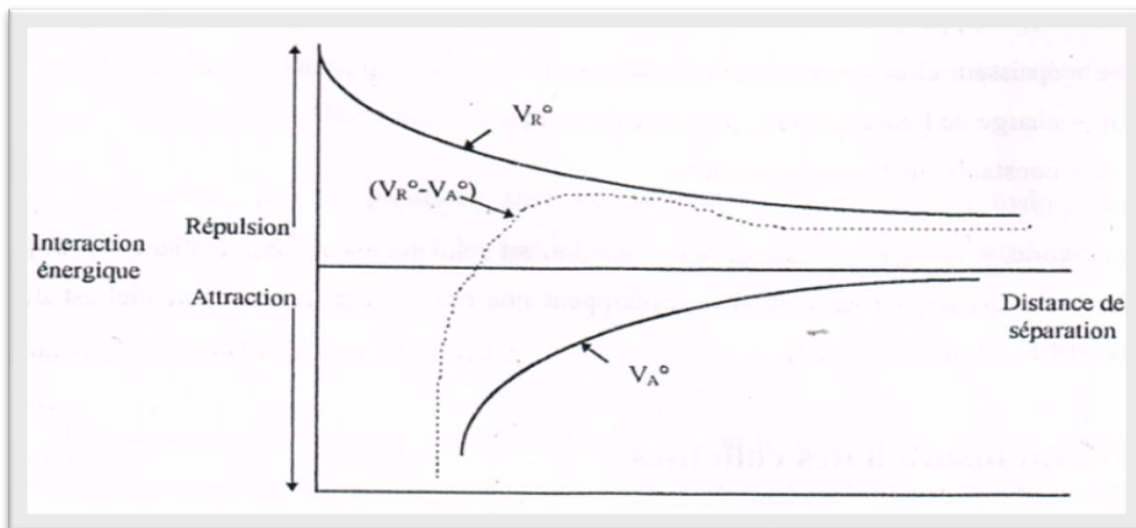


Figure 11 : Représentation schématique des interactions se développent entre deux particules.

- Des forces de répulsion (de Coulomb) qui créent une énergie potentielle V_R^0 ; celle –ci croît avec la diminution de la distance séparant les deux particules.
- Des forces d'attraction du type Van der Waals qui deviennent prépondérantes pour les très petites distances, elles développent une énergie potentielle V_A^0 .

La différence entre ces deux types de forces crée donc une sorte de barrière d'énergie qu'il faut franchir pour réaliser la déstabilisation .Ceci est traduit, en fait par la réduction du potentiel zêta, qui peut découler (**EDELIN M.F, 1992 ; BOTTERO J, 1984**).

- D'une compression de la couche diffuse.

- D'un accroissement de la couche fixe qui, à la limite peut annuler la charge primitive de la particule.

Une telle déstabilisation peut être obtenue par l'addition d'un électrolyte à la suspension colloïdale, d'où le principe de la coagulation – floculation.

II.3.LE PROCEDE COAGULATION –FLOCCULATION

II.3.1.DEFINITIONS

Le mot coagulation vient du latin *coagulare* qui signifie « agglomérer » (**RUTHVEN, 1984**). La couleur et la turbidité d'une eau de surface sont dues à la présence de Particules de très faible diamètre : Les colloïdes. Leur élimination ne peut se baser sur la simple décantation. En effet, leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible.

La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent l'élimination des colloïdes (Tableau 5). La coagulation consiste à les déstabiliser, Il s'agit de neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre par addition d'un réactif chimique, le coagulant, la floculation est l'agglomération de ces particules déchargées en micro- flocc, puis en flocons volumineux et décantables. Cette floculation peut être améliorée par l'ajout d'un autre réactif : le flocculant ou adjuvant de floculation.

Deux phénomènes de transport régissent la floculation (**LIND C, 1994 ; BAZER-BACHI A, 1990**) :

- La floculation péricinétique liée à la diffusion brownienne (agitation Thermique)
- La floculation orthocinétique est liée à l'énergie dissipée. L'efficacité de cette floculation qui permet d'obtenir le flocc volumineux séparable est donné dans la pratique par le gradient de vitesse G correspondant au régime turbulent.

Tableau 5: Les étapes de l'agrégation (THEBAULT ,1978)

STADE	PHENOMENES	TERMINOLOGIE
Ajout du coagulant	Réaction avec l'eau : ionisation, hydrolyse, polymérisation.	Hydrolyse
Déstabilisation	Compression de la double couche électrique	Coagulation
	Adsorption spécifique d'ions du coagulant à la surface de la particule	
	Inclusion du colloïde dans un précipité d'hydroxyde	
	Liaison interparticulaire par des espèces polymériques du coagulant	
Transport de la particule (contact entre les particules)	Mouvement brownien	Floculation péricinétique
	Energie dissipée (gradient de vitesse)	Floculation Orthocinétique

II.3.2. REACTIONS D'HYDROLYSE DE L'ALUMINIUM ET DU FER

Les sels de fer et d'aluminium sont les coagulants souvent employés ; il convient de signaler que leur action n'est pas seulement apportée par les simples ions métalliques hydratés , mais aussi par leur produits d'hydrolyse qui sont des complexes polymérisés hautement chargés et dont la masse moléculaire peut être très élevée (tableau 6) (POUILLOT et SUTY ,1992 ;DENTEL et GOSSET , 1988 ; FRANSOLET et al, 1992).

Tableau 6 : Réactions hydrolyse de l'aluminium et du fer

(POUILLOT et SUTY ,1992 ; DENTEL et GOSSET, 1988 ; FRANSOLETT et al, 1992).

Espèces	Réactions
Al^{3+}	$Al(OH)_{3(s)} + 3H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 3H_2O$
$Al(OH)^{2+}$	$Al^{3+} + 1H_2O \leftrightarrow Al(OH)^{2+} + 1H^+$
$Al(OH)_2^{4+}$	$Al^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Al(OH)_2^{4+} + 2H^+$
$Al(OH)_3$	$Al^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$
$Al(OH)_4^-$	$Al^{3+} + 4H_2O \leftrightarrow Al(OH)_4^- + 4H^+$
Fe^{3+}	$Fe(OH)_{3(s)} + 3H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 2H_2O$
$Fe(OH)^{2+}$	$Fe^{3+} + 1H_2O \leftrightarrow Fe(OH)^{2+} + 1H^+$
$Fe(OH)_2^{4+}$	$Fe^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^{4+} + 2H^+$
$Fe(OH)_3$	$Fe^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$
$Fe(OH)_4^-$	$Fe^{3+} + 4H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_4^- + 4H^+$
$Fe(OH)_2^{4+}$	$Fe^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^{4+} + 2H^+$

Remarque : Bien qu'universellement utilisées, les représentations symboliques précédentes ne traduisent qu'imparfaitement la nature des espèces réellement rencontrées, car les diverses formes obtenues sont plus ou moins hydratées. C'est ainsi que Al^{3+} et $Al(OH)^{2+}$ représentent des structures telles que : $Al(H_2O)_6^{+3}$ et $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$.

Il résulte de ces réactions que :

- L'hydrolyse libère des ions H^+ , donc la coagulation entraîne une acidification du milieu.
- La concentration des divers ions produits par l'hydrolyse dépend étroitement du pH comme le montre les (figures 12 et 13) (DEGREMONT, 1990).

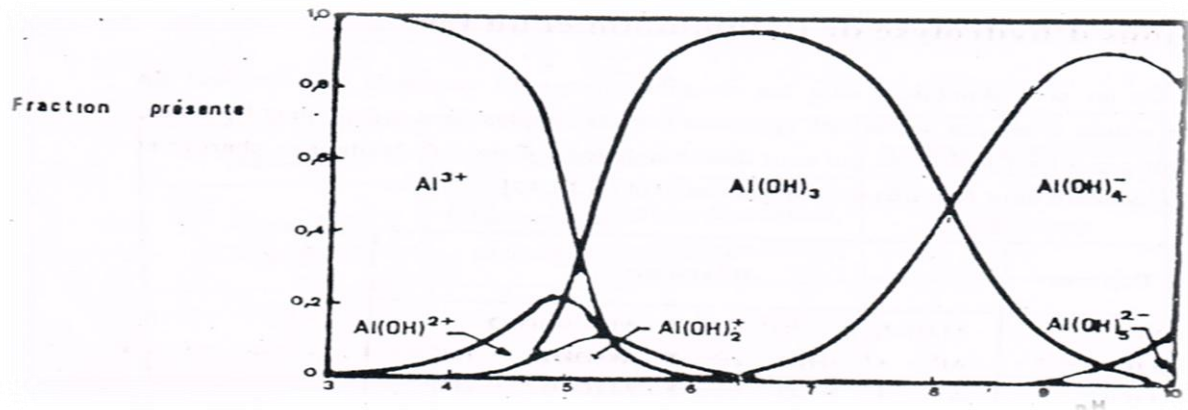


Figure 12 : Diagramme de solubilité des formes hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH (DEGREMONT, 1990).

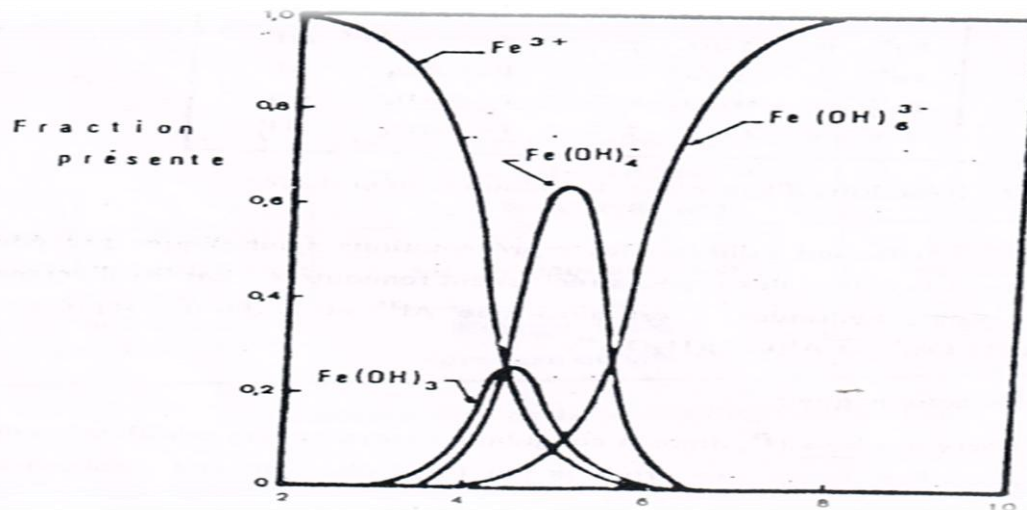


Figure 13 : Diagramme de solubilité du fer en fonction du pH. (DEGREMONT, 1990).

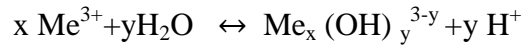
La figure 12, fait apparaître clairement que :

- A pH < 4,5, L'ion Al^{3+} prédomine et il devient la seule forme d'aluminium existante à pH plus bas (pH < 3)
- Des formes monomériques cationiques solubles $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})^+_{2}$ apparaissent dans le milieu pour pH compris respectivement entre 3 à 6 et 4 à 6,5.
- Dans l'intervalle de pH 4,5 à 8, c'est la forme insoluble $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui prédomine.
- Le radical anionique soluble $\text{Al}(\text{OH})^-_4$ prédomine à un pH de 8 à 10.

D'une façon générale, il est à signaler que plus le pH augmente, plus le degré d'hydrolyse devient important ; il en résulte ainsi une série de complexes hydroxy-alumineux $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})^+_{2}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})^-_4$(CHOW, 1992).

De la même façon, on peut déceler d'après la figure 13 la prédominance des différents produits d'hydrolyse du fer.

Les formules des polymères d'hydroxydes métalliques formés lors de la précipitation peuvent être généralisées par l'expression (RAHNI ,1994).



II.3.3.MECANISMES MIS EN JEU

Selon le pH du milieu et donc des formes ionique citées ci –dessus, divers mécanismes présentés déjà dans le tableau 5 peuvent intervenir lors de la coagulation – floculation (EDELIN ,1992 ; DESJARDINS ,1991 ; BOTTERO et LARTIGES, 1992).

- Compression de la double couche.
- Adsorption et neutralisation des charges.
- Emprisonnement des particules dans un précipité.
- Adsorption et pontage interparticulaire.

II.3.3.1.Compression de la double couche

Afin de favoriser l'agglomération des particules, on peut soit augmenter l'énergie cinétique, soit réduire le potentiel de répulsion et ce en augmentant la forces ionique de la solution.

Dans ce cas, on comprime la couche diffuse vers la particule, les forces de van der Waals sont alors assez importantes pour neutraliser les forces de répulsion .Ce mécanisme est connu aussi sous le nom de coagulation **non spécifique** ou **électrostatique**.

II.3.3.2.Adsorption et neutralisation des charges

L'ajout d'un excès de coagulant peut conduire à une restabilisation des particules colloïdales. Ce phénomène s'explique par l'hypothèse que des charges issues d'un surplus de coagulant sont adsorbées à la surface des particules ; ces produits adsorbés sont soit les ions eux mêmes, soit leur produits de réaction avec l'eau. La partie non absorbée du réactif contribue aussi à la floculation par effet électrostatique.

II.3.3.3.Emprisonnement des particules dans un précipité

La déstabilisation peut être en outre réalisée par piégeage des colloïdes dans une particule de floc. La présence de certaine anions et de particules colloïdales accélère la formation du précipité, c'est pourquoi on renforce artificiellement la suspension à floculer par

l'introduction d'adjuvants et par suite entrainer une diminution de la quantité de coagulant nécessaire. Ce mécanisme est aussi appelé **sweep-coagulation**.

II.3.3.4. Adsorption et pontage interparticulaire

Dans ce cas, les coagulants sont des polyélectrolytes, molécules très longues portant de nombreux groupes chimiques chargés. On peut distinguer les polyanions, les polycations et les non ioniques. Le polylélectrolyte peut adsorber une particule colloïdale à une de ses extrémités, alors que d'autres sites sont libres pour adsorber d'autres particules, on dit alors que les grosses molécules forment des " **Ponts**" entre les colloïdes.

Dans le cas où les particules colloïdales chargées négativement sont déstabilisées par un polyanion, la fixation en surface nécessite donc la médiation des ions calcium ou magnésium (ANGBO ,1989 ; MAZET et WAIS MOSSA ,1991).

II.4.EFFET DE LA COAGULATION-FLOCCULATION SUR L'ELIMINATION DE LA MATIERE ORGANIQUE

II.4.1 LES TRAVAUX EFFECTUENT SUR LES EAUX BRUTES

Des résultats obtenus récemment (LEFEBVRE, 1990 ; RAHNI, 1994) ont permis de mettre en évidence que la coagulation-floculation permet en plus de l'élimination de la turbidité, la réduction de la concentration des matières organiques dissoutes. Signalons cependant, que l'optimisation de cette étape n'a touché que deux paramètres : le pH et dose de coagulant.

II.4.1.1.pH

Certains chercheurs se sont penchés sur la détermination de la valeur optimale du pH de coagulation d'eaux brutes. Le tableau 7 regroupe quelques données bibliographiques.

Tableau 7: Données bibliographiques sur la valeur du pH optimal dans le cas de la coagulation-floculation d'eaux brutes.

Eaux étudiées	Coagulants	pH Optimal	Paramètre à éliminer	Références
Rivière Columbus(ASA) Rivière Olentangy(USA)	$Al_2(SO_4)_3$ $Al_2(SO_4)_3$	6-7 5-6	Turbidité couleur	KAWAMURA , (1976)
Canal Contra Costa (USA)	$Al_2(SO_4)_3$ $FeCl_3$	5-6 4-5	COT COT	KAVANAUGH , (1987)
Rivière Mississippi (USA)	$Al_2(SO_4)_3$	5.0	COT	SEMMENS et FIELD,(1980)
Rivière Scheldt (Belgique)	$FeCl_3$	6.0	Turbidité	ALAERTS et VAN HAUTE, (1981)
Rivière Mississippi (USA)	$Al_2(SO_4)_3$ $FeCl_3$	5.0 4-5	Turbidité Turbidité	SEMMENS et AYERS,(1988)
Eaux de lacs (Norvège)	$Al_2(SO_4)_3$	5.5	COT	VIK et al, (1985)

Notons que le pH d'élimination de la matière organique ou de la couleur ne correspond pas toujours au meilleur abattement de la turbidité. Par ailleurs, l'étude réalisée par **CLEMENT et al (1983)** sur la coagulation-floculation d'une eau brute dans la gamme de pH 5 à 9 a permis de conclure que la turbidité est peu affectée par les variations de pH tandis que la couleur résiduelle de l'eau décantée croît régulièrement avec ce dernier .

D'autres études ont montré que le pH d'élimination de la matière organique présente dans les eaux de surface ne coïncide pas toujours avec celui déterminé par rapport à la plus faible concentration résiduelle du coagulant (Tableau 8) (**LEGUBE B et CROUE J.P, 1994**).

Tableau 8 : Valeurs du pH optimal d'élimination des matières organiques d'eaux de surface
(LEGUBE B et CROUE J.P, 1994).

Coagulant	Eau de surface	Technique	pH optimal par rapport à l'élimination max.de MO(COT)	pH optimal par rapport à la concentration résiduellemin.de coagulant
WAC	La Mayenne-St Fraimbault	a	6.3	-
Sulfate d'aluminium	La Vienne-Chauvigny	b	6.1	6.1-6.3
Chlorure ferrique	Retenue de Moulin-Papon	b	4	6
Chlorure ferrique	Retenue de Noyalo-Vannes	a	5	6
Chlorure ferrique	Etang de forges-Port Brillet	a	6	6.3

a : Test de coagulation –floculation suivi d'une décantation

b : Test de coagulation-floculation suivi d'une décantation et d'une filtration sur sable

II.4.1.2.Dose du coagulant

La détermination de la concentration du coagulant est un paramètre essentiel pour la déstabilisation des colloïdes .En terme d'élimination de la matière organique, certains travaux ont été consacrés à l'étude des corrélations existant entre la teneur initiale des eaux brutes en matières organiques et la dose de coagulant à mettre en œuvre.

Le tableau 9 regroupe des données bibliographiques sur la dose optimale et l'efficacité des coagulants vis-à-vis de l'élimination de la matière organique naturelle (LEGUBE B et CROUE J.P, 1994).

Tableau 9 : Dose optimale et efficacité des coagulants pour l'élimination des matières organiques naturelles (LEGUBE B et CROUE J.P, 1994).

Eau de surface	Concentration en MO mg C/l	Coagulant et pH	Technique d'essai	Dose Optimal mg Al/mg C Mg Fe/mg C	Pourcentage d'élimination de la M.O
La Vienne-Châtellerault	4.7 et 5.6	SA, pH=6.4 CF, pH=5.5	a	1 à 1.5 1.9	47 et 53% 55 et 60%
La Vienne-Chauvigny	6.4 et 8.2	CF, pH=5.5	b	2 et 2.4	61 et 73%
Retenue de cebron	11.5	CF, pH=5.5	b	2.1	63%
La Gartempe-Bellac	5.7	CF, pH=5.5	b	1.8	61%
Retenue de Villejean-Rennes	6.5	CF, pH=5.5	b	2.3	67%
Retenue de Ribou-Cholet	9.6 à 10.6	SA, pH=6 CF, pH=5.5	a	1 2	63% 72%

SA : sulfate d'aluminium.

CF : Chlorure ferrique.

a : Test de coagulation-floculation suivi d'une décantation.

b : Test de coagulation-floculation suivi d'une décantation et d'une filtration sur sable.

II.4.2 LES TRAVAUX EFFECTUEES SUR SOLUTIONS SYNTHETIQUES

II.4.2.1. Elimination des substances humiques

Les recherches réalisées ont été conduites sur solutions synthétiques utilisant des substances humiques commerciales ou naturelles.

Nous ne pouvons faire une vraie comparaison entre les différents résultats compte tenu de la diversité des conditions expérimentale. Néanmoins, nous pouvons mettre en évidence les paramètres qui ont fait l'objet de la plupart des études établies.

II.4.2.1.1. Effet du pH

Le tableau 10, présente quelques données bibliographiques concernant la valeur optimale du pH de coagulation –floculation.

Tableau 10: Données bibliographiques sur la valeur du pH optimal.

Substances humiques	coagulant	pH	Références
Acide fulvique et acide humique	FeCl ₃	3.5-4.5	HALL et PACKHAM (1965)
	Al ₂ (SO ₄) ₃	5-6	
Substances humiques extraites de tourbe	Fe(SO ₄) ₃	4.6	VANBREEMEN et al, (1979)
	Al ₂ (SO ₄) ₃	5.7	
	Polychlorure d'aluminium	5.8	
Substances humiques extraites de tourbe	Polychlorure d'aluminium	4-6	EDZWALD et al, (1977)
Acide fulvique aquatiques	FeCl ₃	4.5	LEFEBVRE, (1990)

Remarquons à partir de cette synthèse bibliographique que le pH optimal d'élimination des substances humiques est acide, plus acide pour le fer que pour l'aluminium.

II.4.2.1.2.Effet de la dose de coagulant

Concernant ce paramètre, notant qu'il y a souvent une relation entre la concentration initiale en substances humiques est la dose optimale de coagulant ; la valeur de cette stœchiométrie dépend du pH, du type de coagulant et de l'origine de la matière organique. Le tableau 11 regroupe des résultats apparus dans la bibliographie.

Tableau 11: Données bibliographiques sur la stœchiométrie lors de l'élimination des substances humiques.

Nature des substances humiques	coagulant	pH de relation	Relation	Référence bibliographique
Substances humiques extraites de tourbe	Sulfate d'aluminium	4-6	2.86 mg Al/mg SH	EDZWALD et al, (1977)
Substances humiques aquatiques	Sulfate d'aluminium	6	0.4 mg Al/mg SH	KIM et al, (1989)
Substances humiques commerciales	Sulfate d'aluminium	Variable suivant la teneur en SA	0.67 mg Al/mg SH	ANGBO, (1989)
Acides fulviques	Fer ferrique	5.5 7.5	1mg Fer/mg AF	LEFEBVRE, (1990)
Acides fulviques	Aluminium et polychlorure d'aluminium	5-7	0.5et1 mg Al/mg C	VAN BENSCHOTEN et EDZWALD , (1990)

II.4.2.1.3.Effet de la structure chimique des substances humiques

Les recherches ci-dessous précisent que la structure chimique des substances humiques joue un rôle important dans la coagulation-floculation :

- **HALL et PACKHAM, (1965)** ont étudié la coagulation par FeCl_3 et $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ de substances humiques en présence ou de kaolinite. Ils ont réalisé que ces substances réagissent par leur groupements carboxyliques avec les espèces hydrolysées d'aluminium chargées positivement pour former des complexes d'humates ou de fulvates d'aluminium insolubles.
- **NARKIS et REBHUN (1975)** ont mis en évidence que des substances humiques de type Aldrich coagulées à $\text{pH}=8$ par un polyélectrolyte cationique réagissent par leur groupements carboxyles et hydroxyles.

- **PARFITT et al (1977)** ont établi à partir d'essais d'adsorption d'acides fulviques sur goethite et gibbsite que le mécanisme intervenant est un échange de ligand faisant les groupements carboxyliques.
- **VAN BREEMEN et al (1979)** ont observé que la coagulation d'acides fulviques élimine préférentiellement ceux ayant beaucoup de groupements carboxyliques (dans leur essais ,60% des acides fulviques en contiennent 95%).ces groupements interviennent la encore dans le mécanisme de coagulation ; ils conduisent à la formation de complexes tels que :

$$\text{AF-COO-Fe (OH)}_n^{(2-n)+}$$
- **BABCOK et SINGER (1979)** soulignent que la coagulation des acides fulviques est moins efficace que celle des acides humiques.
- **RANDTKE et JEPSEN (1981)** travaillant sur différentes substances humiques avec deux coagulants $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ et $\text{AL}_2(\text{SO}_4)_3$ à pH=6, ont conclu que les acides humiques requièrent moins de coagulant que les acides fulviques.
- **JECKEL (1985)** affirma que les fractions de haute masse moléculaire sont mieux éliminées que les petites.
- **KIM et al (1989)** aboutissent aussi au même résultat parce qu'ils ont réalisé que l'abattement de l'acide fulvique nécessite plus de coagulant que l'acide humique.
- **LEFEBVRE (1990)** étudiant l'élimination de plusieurs substances humiques extraites d'eaux de surface par coagulation par Fe (III) à une température constante de 20°C et en solution faiblement minéralisée , ont établi que le rendement d'élimination augmente avec l'augmentation de la masse molaire apparente des substances humiques et semble varier dans le même sens que la teneur en fonctions carboxyles dans la structure de la matière organique. Deux conclusions sont déduites de cette étude :
 - ✚ Elimination préférentielle des fractions de haute masse moléculaire (acides humiques).
 - ✚ L'efficacité de la coagulation dépend du nombre des fonctions acides (fonctions carboxyles et hydroxyles) des substances humiques.

II.4.2.1.4 Effet de la préoxydation

L'étape de la préoxydation est souvent mise en œuvre lors de la production d'eau potable. Celle-ci peut être réalisée par l'ozone, le chlore ou le bioxyde de chlore.

Le tableau 12 synthétise certaines études mettant en évidence l'influence d'un prétraitement sur le processus de coagulation-floculation. Au vu de ce tableau, il s'avère que la préoxydation entraîne une diminution du rendement de la coagulation des substances humiques.

D'après les chercheurs précités, ceci est du à :

- Une augmentation des fractions de faibles masses moléculaires aux dépens de celles de hautes masses.
- Une augmentation des fonctions carboxyles et OH-phénoliques.
- Une formation accrue de complexes solubles aluminium-humates.

II.4.2.1.5.Effet des sels minéraux

Dernièrement, des recherches ont été entreprises pour étudier l'impact de la minéralisation sur l'efficacité de la coagulation. Ces études restent cependant limitées, et ont concerné jusqu'à présent la présence des ions : calcium, sulfates et bicarbonates (**LEFEBVRE, 1990 ; JEKEL, 1986 ; ANGBO, 1989 ; MAZET et WAIS MOSSA, 1991**).

Les résultats du (tableau 13) font remarquer que les travaux réalisés sont axés essentiellement sur l'effet du calcium et seules quelques études ont porté sur l'influence des ions bicarbonates, sulfates,... Au stade actuel des travaux les interprétations sont peu approfondies et se limitent à de simples observations.

De même, les effets synergiques des éléments minéraux n'ont pas été mis en évidence, en utilisant par exemple des milieux de minéralisation totale importante.

Tableau 12 : Effet de la préoxydation sur la coagulation –floculation

Conditions expérimentales	Préoxydant utilisé	Résultats obtenus	Référence
Acid fulvique (31 mg/l COT) 22.3mg/l Fe III	Ozone (40 mg/l) Chlore (30 mg/l)	-Détérioration complète de la coagulation. -Diminution de l'élimination du COT et de la turbidité.	VANBREEMEN et al, (1979)
Acide fulvique aquatique aluminium	Ozone	-Diminution de l'efficacité de la coagulation-floculation.	RECKHOW et SINGER, (1984)
Substances humiques extraites d'eaux naturelles sulfate d'aluminium pH=6	Ozone	-Augmentation de la dose de coagulant suite à une augmentation du nombre de groupements carboxyles.	GRAHAM et KOSTANI, (1988)
Substances humiques	Bioxyde de Chlore	-Baisse des concentrations en masses moléculaires et donc réduction de l'efficacité de coagulation.	SINSABAUGH et al, (1986)
Eau reconstituée avec des acides fulviques et de la kaolinite	Chlore (1et5 mg/l)	-Augmentation du carbone organique non volatil (COTNV) de 16 et 25% après coagulation, ce qui implique que les substances humiques sont plus faciles à éliminer que les organochlorés.	COLLINS et al, (1987)
Plusieurs acides fulviques chlorure ferrique pH=5.5 T=20°C	Ozone Chlore Bioxyde de Chlore	-La préozonation à faible dose induit une légère dégradation des rendements de coagulation. -Un taux de Préoxydant fort (0.5 mg/mg COT) implique de mettre une dose de coagulant plus élevé (échantillons non préozonés→Fe/COT _i =2, échantillons préozonés→Fe/COT _i =3). Cette augmentation est moins marquée dans le cas de la préchloration.	LEFEBVRE et LEGUBE, (1991)

Tableau 13 : Effet des sels minéraux sur l'efficacité de la coagulation-floculation

Ion étudié	Résultats obtenus	Référence bibliographique
Calcium (Ca^{2+})	<ul style="list-style-type: none"> • Le calcium chargé positivement peut former un lien entre les surfaces des particules chargées négativement et les molécules de polymères négatives ; la demande en coagulant diminue. • A partir de la valeur 1.5 méq/l, le calcium améliore légèrement le rendement de l'élimination de la matière organique quelque soit le pH, et conduit à de plus faibles teneurs en fer résiduel. • Entraîne une augmentation de la capacité de l'adsorption des substances humiques sur les floes d'hydroxydes ferriques préformés pH=5.4. 	<p>JEKEL, (1986) ANGBO, (1989)</p> <p>LEFEBVRE, (1990)</p> <p>MAZET et WAIS MOSSA, (1991)</p>
Sulfates (SO_4^{2-})	<ul style="list-style-type: none"> • Son effet dépend du pH : -à pH=5.5→dégradation du rendement de la coagulation. -à pH=7.5→amélioration du rendement • Effet inhibiteur de l'adsorption des substances humiques. 	<p>LEFEBVRE, (1990)</p> <p>MAZET et WAIS MOSSA, (1991)</p>
Bicarbonates (HCO_3^-)	<ul style="list-style-type: none"> • Dès 1.6 méq/l, les bicarbonates inhibent significativement l'efficacité de la coagulation. 	<p>LEFEBVRE, (1990)</p>
Chlorures Hydrogénophosphates (Cl^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-})	<ul style="list-style-type: none"> • Effet inhibiteur qui est d'autant plus important que la concentration en sel augmente 	<p>MAZET et WAIS MOSSA, (1991)</p>

II.4.2.2.Élimination des substances non humiques

Bien que les micropolluants du type phtalates, pesticides, hydrocarbures, ect.ne représentent qu'une part relativement faible de la charge organique des eaux de surface, de nombreux chercheurs ont pensé à les éliminer. Toutefois, les études établies sont moins nombreuses et moins approfondies que celles portant sur la coagulation des substances humiques.

Le (tableau 14) est une énumération chronologique de certains travaux. Au vu de ce tableau, nous constatons que mis à part les phtalates, le phénol (rejets industriels) et le DDT (pratiques agricoles), les micropolluants sont peu éliminés.

Par ailleurs, les études conduites par (SEMMENS et AYERS ,1988) sur l'élimination de quatre produit de basses masses moléculaires (acide octanoïque ,phénol ,acide benzoïque, acide salicylique) par coagulation aux sels de fer ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ou d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) à pH=5, montrent qu'ils sont en général faiblement abattus. Le taux d'élimination peut être accru pour le phénol et l'acide salicylique respectivement à pH=7 et à pH=6.

En CATHALIFAUD, (1994) a étudié les réactions de formation de complexes entre l'aluminium, sous la forme Al^{3+} (pH=4.6) et certains composés organiques simples. Elle a réalisé que le phénol ne se complexe pas à l'aluminium, que les acides benzoïques, phtaliques, et tanniques réagissent avec l'aluminium, mais la complexité des molécules obtenues ne permet pas la mise en évidence des stœchiométries.

Signalons qu'une étude établie par (LEFEBVRE et LEGUBE, 1993) a permis de conclure que la structure chimique des composés organiques joue un rôle très important dans la coagulation, en effet :

- Les composés aromatiques présentant une seule fonction acide (COOH ou OH) ou encore deux à trois fonctions acides en position méta ou Pra, ne sont pas éliminés (résorcinol, phénol, acide benzoïque, hydroquinone).
- Les composés aromatiques présentant au moins deux fonctions acides en position ortho son éliminés (acide salicylique, catéchol, acide phtalique).

Tableau 14: valeurs citées dans la littérature concernant l'élimination des micropolluants organiques.

Polluants	Réactifs	% éliminé	Source Bibliographique
HCH Dieldrin DDT Endrin Parathion 2-4-5 Testes	Sulfate d'aluminium	10 55 90 35 20 63	ROBECK et al ,(1965)
Tensioactifs anioniques	Sulfate d'aluminium	15-20	KOGANOWSKI et al, (1966)
Malathion	Différents types de coagulants	10-30	WHITEHOUSE ,(1967)
Phénol Acide citrique Glycine	Chlorure ferrique (0.005 à 0.025 M) pH=6.0-10.5	60-90 20-70 20-25	SRIDHARAN et LEE, (1972)
Dibutylphtalate Diethylhexylphtalate Dioctylphtalate	Sulfate d'aluminium	30 80 80	MORTIT et al, (1974) NIMON,(1974)
Résorcinol Acide dihydroxybenzoïque	Chlorure ferrique (60-100) mg Fe/l	8 35	SEMMENS et OCANAS, (1976)
Phénol Glycine Acide aspartique DDT (0.1-10)mg/l Phénylalanine (dans l'eau de mer)	Chlorure ferrique	60-90 20-25 20-70 84-95 53	COMMITTEE REPORT, (1979)
Lindane (30-500) mg/l Benzopyréne (5-400) mg/l Diethylphtalate (0.01-3)mg/l Dibutylphtalate (0.01-3) mg/l	Chlorure ferrique	15 62 15 25	THEBAULT, (1978)
Acide glutamique (0.1-1) mg/l Acide aspartique (0.1-1) mg/l Acide succinique (0.1-1) mg/l lysine (0.1-1) mg/l	FeCl ₃ /NaOH	90 77 60 73	SNOEYING et CHEN, (1985)
Dodine (250µg/l)	Polychlorure d'aluminium	98	KOURAS et al, (1995)

- Tous les diacides aliphatiques étudiés sont éliminés quelque soit la structure de la chaîne aliphatique entre les deux fonctions carboxyles.

Remarquons que les résultats bibliographiques sont parfois contradictoires (cas du phénol) ; ceci serait dû aux conditions expérimentales concernant chaque étude.

II.5. HYPOTHESES SUR LES MECANISMES D'ELIMINATION DES MATIERES ORGANIQUES

En exploitant les données bibliographiques, deux grands types de mécanismes peuvent être distingués :

- Le premier (type A) correspond aux réactions entre la matière organique et la surface des précipités amorphes du métal. Deux possibilités sont envisagées :

A₁ : adsorption physique mettant en jeu soit des forces dipôle-dipôle (type Van der Waals, liaison hydrogène...) soit des forces électrostatiques.

A₂ : échange de ligands ou complexation avec les groupements hydroxyles à la surface de $\text{Me}(\text{OH})_{3(s)}$:



Le type **A₂** encore appelé **adsorption spécifique** est dans la littérature plus dominante que

Le type **A₁** (**adsorption non spécifique**) (JEKELM, 1986 ; MAZET et al, 1990 ; ANGBO, 1989 ; PARFITT et al, 1977 ; GREENLAND, 1971).

- Le second (type B) prend en compte les réactions avec les oxo-hydroxydes métalliques solubles et la matière organique pour conduire directement ou après hydrolyse et polymérisation à la formation d'un précipité (STUMM et MORGAN, 1962). ont proposé ce mécanisme dans le cas de l'aluminium et de l'acide salicylique.

Plus récemment, les études font référence de plus en plus à la complexation du fer ou de l'aluminium par les substances humiques ou par les composés simples (LEFEBVRE, 1990; VAN BENSCHOTEN et EDZWALD, 1990; WAIS MOSSA et MAZET, 1991; MOLIS et al, 1996).

II.6. CONCLUSION

La coagulation-floculation est une étape de clarification très importante qui permet d'éliminer les matières colloïdales présentes sous forme minérale ou organique, et qui sont caractérisées par leur grande stabilité et leur faible taille. Le processus de coagulation-floculation, malgré son apparence

simplicité, fait intervenir divers mécanismes souvent complexes et suivant les conditions du pH. Ce paramètre influe en effet largement sur la forme chimique du coagulant utilisé et on peut obtenir, en plus des ions métalliques simples des produits d'hydrolyse hautement chargés et de masse moléculaire très élevée. Cependant, il s'avère nécessaire de s'intéresser également aux étapes de traitement en amont et en aval de la coagulation- floculation car celles-ci peuvent conditionner l'efficacité de la clarification et donc l'optimisation du traitement d'une eau de surface.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE I :

Procédure expérimentale

I.1.INTRODUCTION

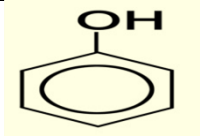
Ce chapitre est consacré à la présentation des différents réactifs utilisés, de l'appareillage et de la méthodologie expérimentale adoptée. En premier lieu, nous définissons les réactifs de coagulants/ floculants utilisés et devront permettre de juger de l'efficacité du procédé de traitement étudié. Nous décrivons ensuite la méthode de coagulation-floculation basée sur les essais de jar-test et étudier les caractéristiques physico-chimiques des eaux réalisées sur des solutions synthétiques de composés organiques aromatiques simples c'est le cas du phénol, dissous dans l'eau distillée.

I.2.PREPARATION DES SOLUTIONS

I.2.1. Solution de composé organique modèle

Le composé organique testé est représenté par le phénol et contient dans sa structure chimique une fonction hydroxylée et qui sont caractérisé par son faible poids moléculaire. Les principales caractéristiques de ce produit sont récapitulées dans le tableau 15 :

Tableau 15 : Caractéristiques physico- chimique du phénol

Composé organique	Structure chimique	Formule chimique	Masse molaire (g)	pKa (20°C)
Phénol		C_6H_5OH	94	9.89

La solution mère est préparée à partir d'une quantité précise de 100 mg/l que l'on dissout dans un volume correspondant d'eau distillée, afin d'obtenir la concentration désirée. Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, nous avons préparé les dilutions désirées pour l'établissement de la courbe d'étalonnage.

I.2.2. Solutions de coagulant

Le réactif coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium en poudre de formule chimique ($[Al_2(SO_4)_3] \cdot 18H_2O$) et de masse molaire égale à 666.6g/mol. Des solutions mères à 10g/l ont été périodiquement préparées.

I.3.METHODES DE DOSAGE

I.3.1.Dosage du phénol

La concentration résiduelle du phénol dans les échantillons d'eau est déterminée à partir de l'absorbance en UV (A), à une longueur d'onde λ de 270 nm, sur un spectrophotomètre UV, model (Per Kin ELMER UV/VIS spectromètre l'anda 25) (figure 14). Le choix de λ est justifié par l'existence d'un pic caractéristique de la bande benzénoïde à cette valeur de longueur d'onde.



Figure14 : Spectrophotomètre utilisé (Per Kin ELMER)

I.3.2.Etablissement de la courbe d'étalonnage

La concentration est déduite de la mesure de la densité optique ou absorbance grâce à une droite d'étalonnage effectuée pour le composé organique testé. L'étalonnage est répété avant chaque série d'essais. Nous présentons sur le (tableau 1 et la figure 15), un exemple d'étalonnage.

Tableau16: Etalonnage du phénol en eau distillée

C (mg/l)	1	2	5	8	10	15	20	30	50
Absorbance	0.095	0.107	0.169	0.225	0.267	0.363	0.467	0.651	1.037

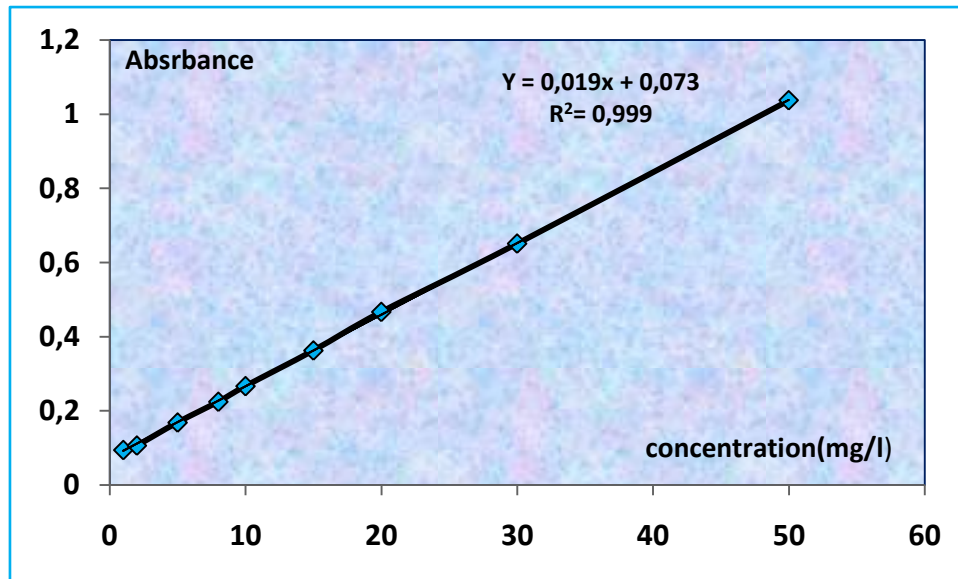


Figure 15 : Courbe d'étalonnage du phénol en eau distillée ($\lambda=270$ nm)

I.4. LES ADJUVANTS (FLOCULANTS)

I.4.1. La bentonite

Nous avons travaillé au cours de cette étude avec la bentonite de Mostaganem du gisement de M'zila (nord-ouest de l'Algérie). Les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques de cette argile sont présentées sur les (tableaux 17 et 18). Notre choix s'est fixé sur ce minerai de fait de ses propriétés particulières à fixer de nombreuses substances et sa disponibilité en Algérie.

Tableau 17 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Mostaganem (Seghairi ,1998)

Surface spécifique	pH	Cations échangeables mg/100g				Na/Ca
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	
65	9,0	43,6	4,8	25,2	6	0,58

Ces caractéristiques font apparaître que la montmorillonite est la principale composante de la bentonite. Le cation majoritaire dans cette argile est le calcium, elle est donc calcique.

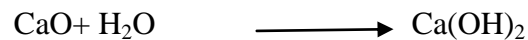
Tableau 18: Caractéristiques minéralogiques de la bentonite de Mostaganem (Seghairi, 1998)

Identification des minéraux			
Montmorillonite	Quartz	Feldspaths	Biotites
45 à 60%	15 à 20%	3 à 5%	8 à 10%

I.4.2. La chaux

La **chaux** est une matière généralement poudreuse et de couleur blanche, obtenue par calcination du calcaire, industriellement dans un four à chaux. Chimiquement, c'est un oxyde de calcium avec plus ou moins d'oxyde de magnésium mais la désignation usuelle de chaux peut englober différents états chimiques de ce produit. On les distingue notamment dans le langage courant par rapport à leurs utilisations dans la construction.

La chaux est appelée chaux éteinte, car elle ne réagit plus vivement à l'eau. De manière scientifique elle est appelée l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). La réaction chimique est la suivante :



Celle-ci est utilisée pour faire le mortier, des enduits, mais aussi le chaulage. Cette chaux devait être conservée à l'abri de l'humidité et de l'air.

I.4.3 Protocole Expérimental

La coagulation – floculation a été effectuée selon le protocole du Jar-Test à une dose Constante de coagulant et à doses variables d'adjuvant. Les doses de sulfate d'aluminium utilisées sont les doses optimales qui ont été déterminées au préalable c'est-à-dire 50 mg/l.

Les doses utilisées sont les suivantes :

- Bentonite : (50, 100,150, 200,250) mg .
- Chaux :(10, 30, 50, 80,100) mg.

Concernant le temps d'introduction de chaque adjuvant, nous avons procédé à l'ajout d'adjuvant dans l'étape de floculation.

I.5.DETERMINATION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX

I.5.1. pH

Le pH est en relation avec la concentration en ions hydrogène H^+ présents dans une eau, sa mesure peut être réalisée par différentes méthodes. La méthode utilisée ici est celle par un pH-mètre de type HANNA.

L'ajustement du pH des solutions est effectué grâce à des solutions de HCl et de NaOH à 0,1N (figure 16).



Figure 16: pH mètre de type HANNA

I.5.2. Conductivité électrique

La conductivité est la propriété que possède une eau de favoriser le passage d'un courant électrique. Elle est due à la présence dans le milieu d'ions qui sont dans un champ électrique. Elle dépend de la nature de ces ions dissous et de leurs concentrations. La température et la viscosité influent également sur la conductivité car la mobilité des ions augmente avec l'augmentation de la température et diminue avec celle de la viscosité.

La conductivité s'exprime en siemens par mètre. On détermine la conductivité directement, en mesurant, à l'aide d'un instrument approprié, le courant conduit par les ions présent dans l'eau.

Le conductimètre utilisé est de type DDJJ -308A (figure 17).



Figure17 : Conductimètre

I.6.DESCRPTION DES ESSAIS DE FLOCULATION

Tous les essais de coagulation-floculation ont été conduits selon le protocole de « Jar- Test » sur un flocculateur à 6 agitateurs (WiseStir Jar tester) 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 béchers remplis chacun de 500 ml d'eau.



Figure 18 : Dispositif représentant le JAR-TEST

Un essai de floculation comporte 3 phases (Hecini, 2008 ; Rezeg, 2010) :

1- Phase d'agitation rapide de 200 tr / min pendant 3 minutes durant laquelle on introduit le Coagulant.

2 - Phase d'agitation lente de 60 tr / min pendant 30 minutes.

3 - Phase de décantation pendant 30 minutes après laquelle 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.

En tenant compte de l'influence de la dose de coagulant et le paramètre pH sur les rendements d'élimination de composé organique, nos essais ont été conduits dans un premier temps en eau distillée. Pour essayer d'établir des corrélations entre la teneur initiale en ce composé organique et la dose de coagulant à appliquer, le composé organique a été dissous à raison de (5, 10 et 15) mg / l d'eau distillée puis coagulés par des doses croissantes en sulfate d'aluminium.

Le pH est ensuite ajusté aux valeurs (4, 6, 7, 8,10 et 11), par ajout de solution de soude ou d'acide chlorhydrique (0,1 N). Les rendements d'élimination sont ensuite évalués. Le pourcentage d'abattement de composés organiques lors des essais en solutions synthétiques est évalué par le rendement qui est exprimé par :

$$R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

C_0 et C_f représentent respectivement les concentrations initiales et finales en composé organique exprimées en mg/l.

I.7.CONCLUSION

Ce chapitre, nous a permis de donner un aperçu sur la méthodologie expérimentale et les étapes suivies au cours de l'étude en laboratoire. Nous avons décrit ainsi la préparation des réactifs et les différents procédés analytiques nécessaires à nos essais. Nous avons présenté la description des méthodes de dosages utilisées et les essais de « Jar- Test » dans des solutions synthétiques.

CHAPITRE II :

**Résultats des essais de coagulation –
floculation du phénol en eau distillée**

II.1.INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats des rendements d'élimination du phénol par le procédé de coagulation – floculation par le sulfate d'aluminium en eau distillée.

Ainsi, dans ce chapitre, il nous a paru impératif, avant de présenter les résultats les différents paramètres réactionnels sont pris en compte tels que la dose de coagulant, la concentration initiale du composé organique, le pH des solutions, et à l'influence des adjuvants "produits ajoutés volontairement pour améliorer la coagulation-floculation" seront particulièrement discutés au cours de ce chapitre.

II.2.INFLUENCE DE LA DOSE DE COAGULANT ET L'EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE SUR LES RENDEMENTS D'ELIMINATION DU PHENOL EN SOLUTIONS SYNTHETIQUES

II.2.1 .Influence de la dose de coagulant

Au cours de cette étape, nous avons coagulé selon la technique de Jar-Test des solutions d'eau distillée contenant une concentration constante du phénol (10 mg/l) avec des doses croissantes de coagulant et ce pour mettre en évidence l'effet du taux de traitement sur le pourcentage d'élimination. La figure 19 présente les résultats obtenus.

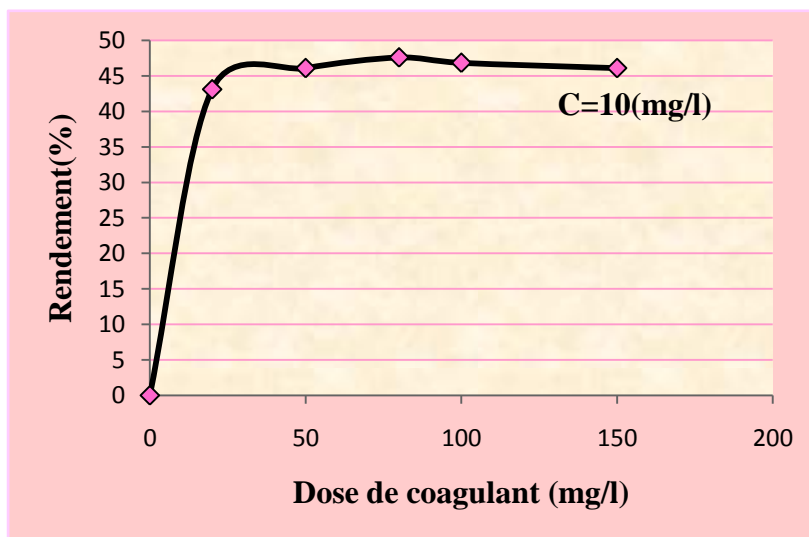


Figure 19 : Influence de la dose du sulfate d'aluminium sur l'élimination du phénol

Nous pouvons constater que pour la concentration étudiée, le rendement d'élimination du phénol est de 47.56 % qui correspond à une dose optimale de coagulant de l'ordre de 80mg/l.

II.2.2. Influence de la concentration initiale du phénol

Pour apprécier l'effet d'une variation de la concentration initiale du phénol, nous avons enrichi l'eau distillée par des doses croissantes de phénol. Trois concentrations du phénol ont été étudiées (5, 10 et 15) mg/l, nous présenterons les résultats obtenus sur le tableau 19 et la figure 20.

Tableau 19: Influence de la dose de coagulant et l'effet de la concentration initiale sur les rendements d'élimination du phénol.

C0=5 mg/l						
dose de coagulant (mg/l)	0	20	50	80	100	150
A ₂₇₀	0.169	0.142	0.135	0.137	0.139	0.140
Concentration (résiduelle) du phénol (mg/l)	5.05	3.63	3.26	3.36	3.47	3.52
Rendement d'élimination du phénol (%)	0	15.97	20.11	18.93	17.75	17.15
pH	5.94	4.93	4.53	4.36	4.20	4.15
C0=10 mg/l						
Dose de coagulant (mg/l)	0	20	50	80	100	150
Absorbance	0.267	0.152	0.144	0.140	0.142	0.144
Concentration (résiduelle) du phénol (mg/l)	10.21	4.15	3.73	3.52	3.63	3.73
Rendement d'élimination du phénol (%)	0	43.07	46.06	47.56	46.81	46.06
pH	6.15	5.88	5.7	5.5	5.2	4.32
Co=15mg/l						
Dose de coagulant (mg/l)	0	20	50	80	100	150
Absorbance	0.363	0.250	0.240	0.238	0.239	0.245
Concentration (résiduelle) du phénol (mg/l)	15.26	9.31	8.78	8.68	8.73	9.05
Rendement d'élimination du phénol (%)	0	31.12	33.88	34.43	34.15	32.50
pH	5.25	5.15	4.90	4.53	4.40	4.12

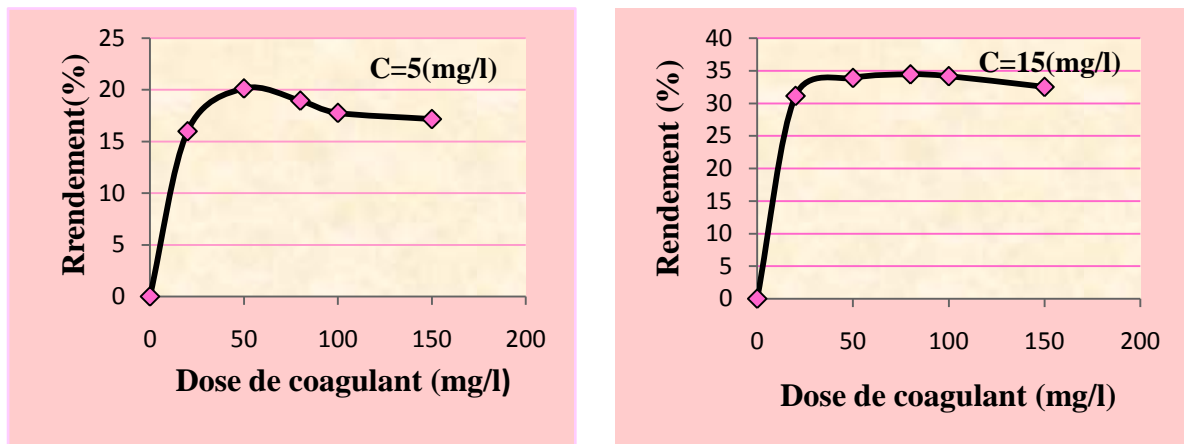


Figure 20: Influence de la dose de coagulant sur l'élimination du phénol.

A partir des résultats de coagulation- floculation de toutes les concentrations testées en phénol, nous pouvons faire les observations suivantes :

- La même allure des courbes d'évolution du rendement est obtenue pour chaque concentration en phénol. Toutefois les doses optimales de coagulant augmentent avec la concentration initiale des composés choisis et les rendements optima sont variables en fonction des concentrations initiales.
- Le rendement ainsi que la demande en coagulant augmentent avec l'accroissement de la concentration initiale en phénol.
- Il y'a lieu de remarquer que pour toutes les concentrations initiales testées, il existe une dose optimale de coagulant au-delà de laquelle les rendements se stabilisent.

Il en ressort que, quelque soit la concentration initiale du phénol et la dose de coagulant, l'élimination de ce composé est moyennement faible et les rendements d'élimination varient entre 18%, 34% et 47% pour une même dose de coagulant qui est de 80 mg/l.

Les résultats se rapportant à la floculation du phénol confirment les données bibliographiques (Semmens et Ayers, 1985 ; Guesbaya N, 1998) et s'expliquent probablement par la nature du phénol, à savoir son état dissous ainsi que sa faible masse moléculaire. Dans notre cas, la présence de la fonction hydroxyle et les faibles taux d'élimination des composés hydroxylés peuvent nous inciter à penser que les structures phénoliques sont peu affectées par la coagulation-floculation, tout au moins dans nos conditions expérimentales (sans ajustement du pH).

II.3.INFLUENCE DE PH SUR L'ELIMINATION DU PHENOL EN EAU DISTILLEE

II.3.1 Résultats et Discussion

Le pH est un paramètre très important à tester du fait qu'il conditionne d'une part les formes chimiques du coagulant et d'autre part la dissociation des groupements fonctionnels existant à la surface du phénol. Ainsi pour visualiser l'effet du pH sur l'élimination du phénol, nous avons effectué des manipulations sur les solutions dopées par 5mg/l du phénol, avec une dose constante de sulfate d'aluminium égale à 50 mg/l. La gamme de pH testée varie entre 4 et 11 l'ajustement du pH se fait à l'aide l'acide chlorhydrique ou de soude.

Les résultats obtenus (tableau 20) et la figure21, indiquent clairement que l'élimination du phénol est meilleure à pH acide qu'à pH neutre et basique. Nous pouvons observer que l'optimum de l'élimination de ce composé correspond à des pH 6 entre 7

Tableau 20 : Influence du pH sur l'élimination du phénol en eau distillée ; [Co=5mg/l].

Dose de coagulant (mg/l)	50	50	50	50	50	50
pH initial	4	6	7	8	10	11
A ₂₇₀	0.135	0.132	0.131	0.142	0.149	0.153
Concentration (résiduelle) du phénol (mg/l)	3.26	3.10	3.05	3.63	4	4.21
Rendement d'élimination du phénol (%)	20.11	21.89	22.48	15.97	11.83	9.46

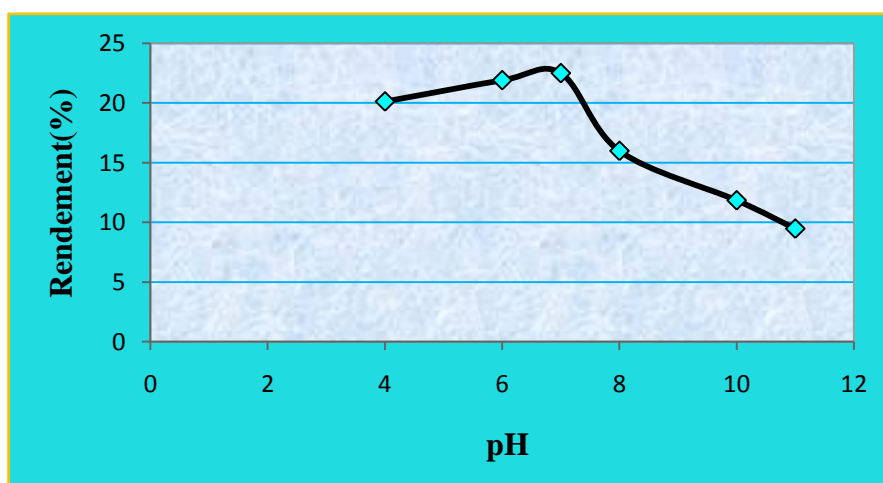


Figure 21 : Influence du pH sur l'élimination de phénol en eau distillée.

Pour discuter l'influence du paramètre pH, il s'avère importante du fait qu'il conditionne d'une part la dissociation des groupements fonctionnels existant dans la structure des composés organiques en fonction de leur pKa et d'autre part la spéciation du coagulant (forme solubles ou insolubles, chargées ou neutres). Les résultats obtenus confirment les données bibliographiques (JEKEL, 1986; RAHNI, 1994; ACHOUR, 2001; REZEG 2004) 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.

Au cours de nos essais, cela pourrait s'appliquer plus particulièrement à la coagulation-floculation du phénol. Une complexation de ce composé à l'aluminium est donc peu probable et certains auteurs (JEKEL, 1986; SEMMENS ET AYERS, 1985; ACHOUR ET GUESBAYA, 2005) suggèrent qu'ils pourraient être essentiellement éliminés par un phénomène d'adsorption physique. Ceci peut être argumenté par ailleurs par la forme neutre non dissociée du phénol ($pK_a = 9,89$) lorsque l'élimination est optimale. De même, nous avons pu observer que le pH optimal est inférieur aux pKa du phénol qui est égal à 9.89. 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.

II.4.VARIATION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUE APRES COAGULATION -FLOCCULATION

II.4.1. Variation du pH et de conductivité

A partir des résultats présentés sur la tableau 21, on remarque que le pH diminue avec l'augmentation de la dose de sulfate d'alumine par contre la conductivité augmente en fonction de la concentration initiale du phénol.

Tableau 21 : variation du pH et conductivités en fonction de la dose du coagulant

C0=5 mg/l						
dose de coagulant (mg/l)	0	20	50	80	100	150
pH f	5.94	4.93	4.53	4.36	4.20	4.15
Conductivité f ($\mu\text{s/cm}$)	741	801	851	886	944	1025

C0=10 mg/l						
dose de coagulant (mg/l)	0	20	50	80	100	150
pH f	6.15	5.88	5.7	5.5	5.2	4.32
Conductivité f (µs/cm)	35.8	100	250	368	442	572
C0=15 mg/l						
dose de coagulant (mg/l)	0	20	50	80	100	150
pH	5.25	5.15	4.9	4.53	4.40	4.12
Conductivité (µs/cm)	34.9	121.4	249	357	417	559

II.5.INFLUENCE DES ADJUVANTS

Nous avons testé au cours de notre étude deux types d'adjuvants selon le rôle que peut jouer chacun d'eux, Il s'agit de la chaux et la bentonite.

II.5.1. Utilisation de la bentonite

Les résultats récapitulés sur la figure 22 et sur le tableau 22, nous permettent d'apprécier la variation du pourcentage d'élimination du phénol en fonction de la dose de bentonite introduite à l'étape de floculation.

Tableau 22 : Influence de l'ajout de la bentonite sur le pourcentage d'élimination du phénol

Béchers	1	2	3	4	5	6
Coagulant (mg/l)	50	50	50	50	50	50
Bentonite (mg/l)	0	50	100	150	200	250
pH	4.53	4.54	4.56	5.01	5.14	6.08
A(%)	0.135	0.133	0.126	0.124	0.127	0.127
C (résiduelle) du phénol (mg/l)	3.26	3.15	2.78	2.68	2.85	2.84
Rendement d'élimination du phénol (%)	20.11	21.30	25.44	26.62	24.85	24.85

Nous constatons que l'utilisation de la bentonite améliore nettement le rendement d'élimination du phénol. Les meilleurs rendements sont obtenus à une dose de 150 mg/l pour l'abattement du phénol. Ceci s'explique par le fait que la présence de la bentonite augmente

la concentration en matières en suspension dans l'eau et favorise donc les chocs entre les particules en dispersion dans l'eau.

Tout fois, il faut remarquer que la présence de la bentonite ne sera intéressante que si les particules auront été déstabilisées au préalable par coagulation au sulfate d'alumine seul, d'où la nécessité d'introduire la bentonite après l'agitation rapide (Guesbaya N, 1998), ce qui confirme nos résultats.

Ce qui s'explique par le fait que la présence de la bentonite augmente la concentration en matières en suspension dans l'eau et favorise donc les chocs entre les particules en dispersion dans l'eau.

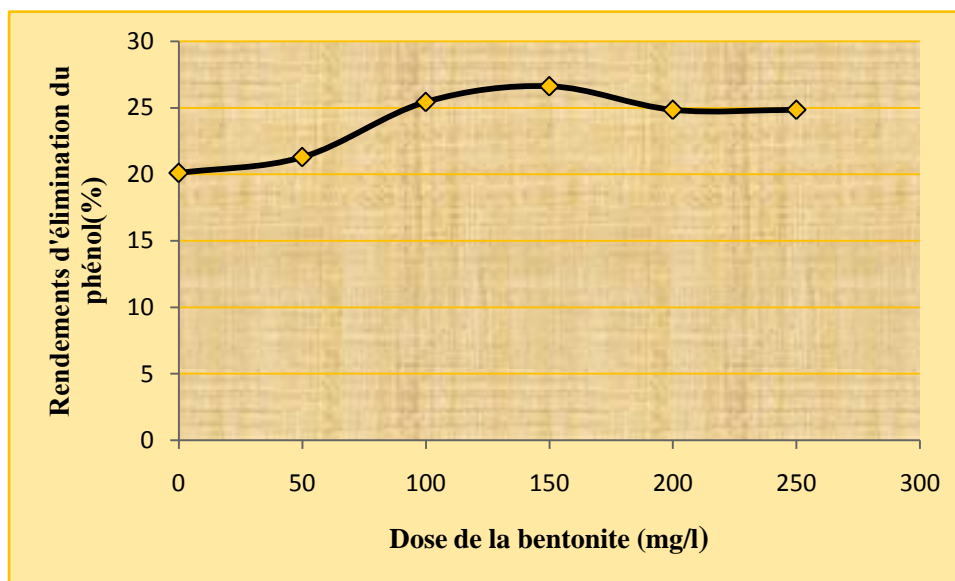


Figure 22 : Influence de l'ajout de la bentonite sur le pourcentage
D'élimination du phénol

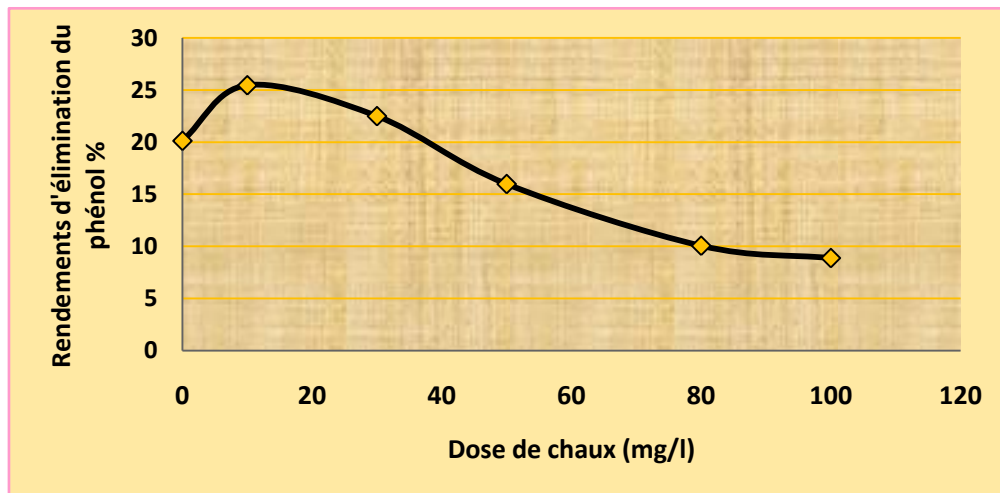
Le pH augmente avec l'augmentation de la dose de la bentonite, ceci est probablement dû à la nature des fonctions chimiques qui existent dans la structure de la bentonite.

II.5.2. Utilisation de la chaux

Les résultats obtenus sont regroupés sur le tableau 23 et présentés sur la figure 23

Tableau 23 : Influence de la dose de la chaux sur le pourcentage d'élimination du phénol

Béchers	1	2	3	4	5	6
Coagulant (mg/l)	50	50	50	50	50	50
La chaux (mg)	0	10	30	50	80	100
pH	4.53	4.63	4.67	4.90	5.00	5.80
A	0.135	0.126	0.131	0.142	0.152	0.154
C_(résiduelle) du phénol (mg/l)	3.26	2.78	3.05	3.63	4.15	4.26
Rendement d'élimination du phénol(%)	20.11	25.44	22.48	15.97	10.05	8.87

**Figure 23** : Influence de l'ajout de la chaux sur le pourcentage

D'élimination du phénol

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que les rendements d'élimination augmentent avec un rendement de 25.44% pour une dose de chaux de 10 mg/l ensuite le rendement baisse avec l'augmentation de la dose de chaux. Nous avons constaté le même comportement avec la chaux pour l'évolution du pH.

II.6.CONCLUSION

Les résultats obtenus ont indiqué que l'élimination du phénol dépend de la nature et du nombre de groupements fonctionnels ainsi que de leur position. Ainsi, conformément à la bibliographie, le phénol a été très peu éliminé, quelle que soit la dose de coagulant, les rendements d'élimination du phénol étaient appréciables et notamment pour les fortes concentrations en phénol. Les pH optima de coagulation des composés organiques sont proches des pKa des composés testés (dominance du mécanisme de complexation). L'élimination optimale du phénol est apparue à un pH = 6 à 7.

Nous avons pu constater que l'utilisation des adjuvants conduit à une amélioration nette du rendement de la coagulation-floculation. Nous avons aussi remarqué que le pH final après le procédé de coagulation – floculation diminue avec l'augmentation de la dose de sulfate d'alumine par contre la conductivité augmente en fonction de la concentration initiale du phénol. La coagulation du phénol peut être décrite comme le produit des interactions entre les formes hydrolysées de l'aluminium et la matière organique, dans son ensemble, dissoute.

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Les composés phénoliques dans l'environnement et dans l'eau résultent de la dégradation de substances naturelle ainsi que des activités industrielles et pratiques agricole. La plupart de ces composés sont toxiques. Dans les filières classiques de traitement d'eaux potable, la coagulation-floculation peut réduire d'une façon notable ces substances organiques malgré leur état dissous.

Le processus de coagulation-floculation, malgré son apparente simplicité, fait intervenir divers mécanismes souvent complexes et suivant les conditions du pH. Ce paramètre influe en effet largement sur la forme chimique du coagulant utilisé et on peut obtenir, en plus des ions métalliques simples des produits d'hydrolyse hautement chargés et de masse moléculaire très élevée.

Cependant, il s'avère nécessaire de s'intéresser également aux étapes de traitement en amont et en aval de la coagulation- floculation car celles-ci peuvent conditionner l'efficacité de la clarification et donc l'optimisation du traitement d'une eau de surface.

L'objectif de notre étude était de montrer que la floculation ne se limite pas à la seule élimination de la turbidité mais peut éliminer , si elle est optimisée , un pourcentage important de la matière organique dissoute et rivaliser ainsi avec des traitements plus coûteux et de mise en œuvre plus complexe (adsorption , ozonation,...) . Il s'agit donc de rechercher les conditions d'optimisation du procédé, en vue de l'élimination du phénol.

A partir des résultats et discussion présentés, nous avons pu conclure que :

Pour la concentration étudiée 10 mg/l, le rendement d'élimination du phénol est de 47.56 % qui correspond à une dose optimale de coagulant de l'ordre de 80mg/l. Il en ressort que, quelque soit la concentration initiale du phénol et la dose de coagulant, l'élimination de ce composé est moyennement faible et les rendements d'élimination varient entre 18%, 34% et 47% pour une même dose de coagulant qui est de 80 mg/l.

Les résultats se rapportant à la floculation du phénol confirment les données bibliographiques et s'expliquent probablement par la nature du phénol, à savoir son état dissous ainsi que sa faible masse moléculaire.

Les résultats obtenus indiquent clairement que l'élimination du phénol est meilleure à un pH acide qu'à un pH basique. Nous pouvons observer que l'optimum de l'élimination de ce composé correspond à des pH 6 entre 7.

Le pH final des solutions coagulées diminue avec l'augmentation de la dose du sulfate d'alumine par contre la conductivité augmente.

Nous avons pu constater que l'utilisation des adjuvants conduit à une amélioration nette du rendement de la coagulation-floculation. La coagulation du phénol peut être décrite comme le produit des interactions entre les formes hydrolysées de l'aluminium et la matière organique, dans son ensemble, dissoute.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- ✓ **Achour S, Moussaoui K. (1993)**, La chloration des eaux de surface algériennes et son incidence sur la formation de composés organohalogénés, *Environmental technology*, vol.14, 885-890.
- ✓ **Achoure S. (2000-2001)**, cours de traitement 4^{ème} année .Option hydraulique urbaine.
- ✓ **Achour S et Guesbaya N. (2005)**, Coagulation floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques, *Larhyss journal*, 4, 153-168.
- ✓ **Adak A, Pal A. (2006)**, "Removal of phenol from aquatic environment by SDS-modified alumina.
- ✓ **Aiken G .R. (1985)**, Humiques substances in soils, sédiment and water. Aiken G.R., Mchnight D.M., Weershaw R.L., et Mac Carthy P. John Wiley & Sons Pub.N EW York ,363-385.
- ✓ **Alaerts G, Van Haute A. (1981)**, Flocculation of brackish water from a tidal river, *Wat.Res.*15, 5,517-523.
- ✓ **Angbo L. (1989)**, Etude de l'adsorption des acides humiques sur floccs préformés d'hydroxyde d'aluminium, Thèse de Doctorat, Université de limoges, 41.
- ✓ **Arris Sihem Epouse Chebira. (2008)**, Étude expérimentale de l'élimination des polluants Organiques et inorganiques par adsorption sur des sous – produits céréales. Université de Biskra faculté des sciences de l'ingénieur département de chimie industrielle.
- ✓ **Astruc M. (1986)**, Propriétés chélatantes des substances humiques des eaux Continentales, Séminaire sur les substances humiques, G.R.U.T.T.E.E., Rennes.
- ✓ **Babcok D.B, Singer P.C. (1979)**, Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids, *Journal AWWA*, 71, 3,149-152.
- ✓ **Barrer R.M. (1978)**, Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular Sieves.Academic Press.
- ✓ **Batch and fixed bed studies,**" *Separation and Purification Technology* 50(2): 256-262
- ✓ **Bazer-Bachi A. (1990)**, Modélisation mathématique du taux de coagulant dans une station de traitement d'eau, *Revue des sciences de l'eau*, 3, 4,377-397.
- ✓ **Beaudry J.P. (1984)**, Traitement des eaux, Ed .Le GRIFFON d'Argile INC, Canada.
- ✓ **Beaudry J.P. (1984)**, Traitement des eaux, Ed. LEGRIFON d'Argile, Quebec.

- ✓ **Benoufella F. (1989)**, Chloration de quelques acides aminés présents dans les Eaux à potabiliser. Thèse de Magister en Chimie, U.S.T.H.B. Alger.
- ✓ **Bontoux J. (1982)**, Introduction à l'étude des eaux douces, Lavoisier, Paris.
- ✓ **Bottero J .Y, Lartiges B. (1992)**, Séparation liquide-solide par coagulation-floculation : Les coagulants, floculants, mécanismes d'agrégation, structure et densité des floes, Mines et carrières-Industrie minérale-Les techniques ,10.
- ✓ **Bougdah Nabil. (2007)**, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Université 20 Aout 55, Skikda, faculté des Sciences et Sciences de l'ingénieur, Département des Sciences fondamentales, Spécialité Chimie, Option pollution chimique et environnement.
- ✓ **Brown M. (1975)**, high molecular weight material in Baltic seawater, Marine chem, 3.3253-258.
- ✓ **Cathalifaud G. (1994)**, Elimination de micropolluants organiques lors de la coagulation-floculation par Al(III) en présence de charbon actif, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers.
- ✓ **Ccmre. (1987)**, (Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement). Recommandations pour la qualité des eaux. Groupe de travail sur les recommandations pour la qualité des eaux.
- ✓ **Chow M. (1992)**, Behaviour of aluminium and its ecological significance in natural water, Supply, vol.10 ;N°4,1-10.
- ✓ **Christman R.E, Ghassini M. (1966)**, Chemicals nature of organic color in Water – J.Am.Water WKS.ASS. , 58, 6,723-741.
- ✓ **Clement M, Seux R, Moussa B .(1983)**, Etude des facteurs déterminant la fuite en aluminium dans les eaux clarifiées par des sels de ce métal , Tribune de Cebedeau ,36,480,469-481.
- ✓ **Collins M.R ,Amy G.L ,Bryant C.W.(1987)**, Evaluation of factors affecting performance of direct filtration, Journal Environ .Engineering, 113,2, April, 330-344.
- ✓ **Committee Report. (1979)**, Organics removal by coagulation: A review and research needs, Journal AWWA, 71, 588-603.
- ✓ **Croue J.P. (1987)**, Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface, Thèse de Docteur d'Université, Poitiers, France.
- ✓ **Degrémont. (1989)**, Mémento technique de l'eau, 9ème Ed. Lavoisier, Paris. Tome 1, 131-145.

- ✓ **Degremont. (1990)**, Mémento technique de l'eau, 9^{ème} édition, Ed. DEGREMONT, Paris.
- ✓ **Delaat J, Merlet N, Dore M. (1982)**.Chloration de composés organiques : Demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation de trihalométhanes, Wat .Res ., 16,1437-1450.
- ✓ **Dentel K. Gosset J .M. (1988)**, Mechanisms of coagulation with aluminium salts, Journal AWWA, 187-198.
- ✓ **Desjardins R. (1991)**, Le traitement des eaux, 2ème édition, E d. De l'école polytechnique de Montréal.
- ✓ **Dommergues Y, Mangenot F. (1970)**, Ecologie microbienne des sols, Masson et Cie. Ed., p796.Paris. France.
- ✓ **Dobbins D.C, Thornton-Manning J, Jones D, Federle T.W. (1987)**, « Minéralisation potential for phenol in subsurface soils. »J.Environ. Qual .16:54-58.
- ✓ **Edeline M .F. (1992)**, Epuration physico- chimique des eaux, 2^{ème} édition, Ed. CEBEDOC.
- ✓ **Edzwald J.K., Haft J.D, Boak J.W. (1977)**, Polymer coagulation of humic acids waters, Journal Environ .Engineering, Div –ACSE, 103,989-1000.
- ✓ **Environnement Canada. (1998)**, Canadian environmental Protection Act _ Priority Substance List – Supporting document for the environmental Assessment of phenol. Direction de l'évaluation des produits chimiques commerciaux, Hull (Québec) [Inédit].
- ✓ **Environnement Canada. (2002)**, Les eaux usées municipales, Sources et caractéristiques. 4p.
- ✓ **Environnement Health Critria 161 : Phénol.** Organisation mondiale de la santé, Genève.151p.
- ✓ **Fiessinger F. (1976)**, La coagulation : Errements anciens et nouveaux, T.S.M, 1976, 4,147-162.
- ✓ **Fiessinger F. (1980)**, Utilisation industrielle du charbon actif pour le traitement des eaux potables, Journées Informations. Eaux, Tome1, Poitiers. France.
- ✓ **Fransolet G, And Al .(1992)**, Fifteen year's pratical experience at the tailfer plant in the field of coagulation floc with aluminium sulphate as coagulant and acivated sio₂ sols as coagulant aid , water Supply ,10,109-117.
- ✓ **Gomez J. L, Bodalo A, Gomez E, Hidalgo A. M, Gomez M, Et Murcia M. D. (2008)**, "A transient design model of a continuous tank reactor for removing phenol

with immobilized soybean peroxidase and hydrogen peroxide." *Chemical Engineering Journal* 145(1): 142-148.

- ✓ **Graham Nj.D, Kostani C. (1988)**, Changes in coagulant demand with préozonation of colored water, *Proc.Instn.Civ .Engrs. , Part 2, 85, Dec., 713-719.*
- ✓ **Greenland D J. (1971)**, Interactions between humic and fulvic acids and clays, *soil Sci., 1, 34-41.*
- ✓ **.Guesbaya N. (1998)**, Elimination de composes organiques par coagulation – Floculation, Thèse de Magister en hydraulique, Université de Biskra.
- ✓ **Hall E.S, Packham R.F. (1965)**, Coagulation of organic color with hydrolysing coagulants, *Journal AWWA, 57, 9, 1149-1166.*
- ✓ **Hama T, and Handa N. (1983)**, the seasonal variation of organic constituents in an eutrophic Lake; Part II: dissolved organic matter. *Arch. Hydrobiol. 98, 443-462.*
- ✓ **Harold Hart, Jean -Marie. (2002)**, 'Introduction à la chimie organique 'édition DUNOD Paris.
- ✓ **Hecini L, Achour S. (2008)**, Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, *Larhyss Journal, 07, 47-57. Biskra, Algérie.*
- ✓ **Huang J, Wang X, Jin Q, Liu Y, ET Wang Y. (2007)**, «Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite." *Journal of nvironmental Management 84(2): 229-236.*
- ✓ **Inrs. (2008)**, ‘‘ Fiche Toxicologique. ‘‘Institut National de recherche et de sécurité.
- ✓ **IPCS. (1994)**, (International Programme on Chemicals Safety / Programme international sur la sécurité des substances chimiques).
- ✓ **Jadas-Hecart A, El Morer A, Stitoum, Bouillot P, Legube B. (1992)**, Modélisation de la demande en chlore d'une eau traitée, *Wat. Res., 26(8), 1073-1084.*
- ✓ **Jeckel M. (1985)**, Removal of humic substances in ground water treatment, *Water Supply, 3, 61-66.*
- ✓ **Jekel M .R. (1986)**, interactions of humic acids and aluminium salts in the floculation process, *Wat. Res, 20, 1535-1542.*
- ✓ **Kavanaugh M.C. (1987)**, Modified coagulation for improved removal of trihalomethane precursors, *Journal AWWA, 70, 11,613-620.*
- ✓ **Kawamura S. (1976)**, Considerations on improving coagulation, *Journal AWWA, 68, 6,328-336.*
- ✓ **Kemmer F.N. (1984)**, Manuel De L'eau, Ed. NALCO.

- ✓ **Kettab A. (1992)**, Traitement des eaux "les eaux potable ", O.P.U., Alger.
- ✓ **Kouras A, Zouboulis A, Samara C, Kouimtzis T. (1995)**, Removal of pesticides from surface waters by combined physicochemical process. Part I; Dodine, Chemosphere, vol.30, N°12, 2307-2315.
- ✓ **Kim J .S, Chian E.S.K, Perdue E.M, Giabbai M.F. (1989)**,Characterstics of humic substances and treatment. In aquatic humic substances –Influence on fate and treatment of pollutants, Ed.by SUFFET I.H and MAC CARTHY P .Advances in Chemistry Series 219, American Chemical Society, Washington, chap .29, 472-497.
- ✓ **Koganowski A.H, et al. (1966)**, ukr.Klm.Zh (U.S.S.R) , 37,701.
- ✓ **Lazergui A, Boughedaoui M. (1987)**,Etude de la substitution de l'asp6 par la silice activée et la bentonite dans le traitement des eaux du barrage Ghrib, Mémoire l'ingénieur, E.N.P.
- ✓ **Leclourec P. (1985)**, Etude des interactions Soluté-charbon actif, Thèse de Doctorat ES-Sciences, Université de Rennes, France.
- ✓ **Lefebvre E, Xiong F, Legube B, Paillard H. (1988)**, Etude sur les substances humiques extraites d'eaux Françaises., Colloque International (Traitement curatifs en vue de la potabilisation des eaux chargées en microphytes dulçaquicoles), Rennres. France.
- ✓ **Lefebvre E, et Croue J.P. (1995)**, Modification de la matière organique lors des traitements conventionnels de potabilisation, Rev. Sci. Eau., 8, 463-479.Torat – Ingénieur, ENSCR, Rennes .France.
- ✓ **Lefebvre E, Legube B. (1993)**, Coagulation-floculation par le chlorure ferrique de quelques acises organiques et phénols en solution aqueuse, Wat .Res, 27, 3,433-447.
- ✓ **Lefebvre E, Legube B. (1991)**, Influence de la préoxydation sur la coagulation par le chlorure ferrique de la matière organique, Revue des sciences de l'eau ,4,499-520.
- ✓ **Lefebvre E. (1990)**, Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux .effet de la préoxydation, thèse de doctorat, université de Poitiers.
- ✓ **Legube B. (1983)**, Contribution à l'étude de l'ozonation de composés aromatiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat ES-Sciences physiques, Université de Poitiers
- ✓ **Legube B. (1996)**, Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide technique, Agence Loire. Bretagne, France.
- ✓ **Legube B, Croue J.P. (1994)**,Etude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises , Revue des Sciences de l'eau ,3,399-424.

- ✓ **Lemarchand D. (1981)**, Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques en solution dans l'eau potable sur charbon actif.
- ✓ **Lind C. (1994)**, Coagulation Control and Optimization: Part 1, Public Works, Oct.
- ✓ **Malcolm R.L. (1985)**, the geochemistry of stream fluvic and humic substances. Rapport interne de U.S. Geological Survey.
- ✓ **Mallevalle J, Schmitt E, Bruchet A. (1982)**, Composés organiques azotes dans les eaux : Inventaire et évolution dans différentes Filières industrielles de production d'eau potable, Journée Information Eaux, Tome 1, Potiers.
- ✓ **Mazet M, Wais Mossa Mt. (1991)**, Influence des sels minéraux sur l'adsorption des acides humiques sur floes d'hydroxydes de fer préformés, *Envir.Techno.*, vol.12, 725-730.
- ✓ **Mazet M, Et Al . (1990)**, adsorption de substances humiques sur floes d'hydroxyde d'aluminium préformés, *Wat .Res .24.12.1509-1518*.
- ✓ **Mc Kee J .E, WOLF H.W. (1971)**, Water Quality criteria.State Water Resources control Board –Publication 3.A, April.
- ✓ **Moamer Ehtash. (le lundi 11 juillet 2011)**. Purification des eaux polluées par phénol dans un pertracteur a disques tournants, institut national des sciences appliquées de Rouen.
- ✓ **Molis E, Thoms F ,Bottero J.Y ,Barres O ,Masion A. (1996)**,chemical and structural transformation of aggregated AL_{13} polycations,promoted by salicylate ligand, *langmuir* ,12,3195-3200.
- ✓ **Mortita H, And Al. (1974)**, Phtalic acid ester in water, *wat.Res.* 781-792.
- ✓ **Moussaoui S. (2012)**, Valorisation des palmes sèches du palmier dattier dans le traitement des eaux contaminées par phénol, mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, P, 2.
- ✓ **Moussavi G, Mahmoudi M, Barikbin B. (2009)**, "Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR." *Water Research* 43(5): 1295- 1302.
- ✓ **Narkis N ,Rebhun M .(1975)** ,The mechanisms of flocculation process in the presence of humic substances,*Journal AWWA*,67,2,101-108.
- ✓ **Nimon S. (1974)**,le problème des phtalates dans les eaux ,D.E.P.S.Hydrologie, Université paris XI.
- ✓ **Norwood D .L, Christman R.F. (1987)**, Structural characterisation of aquatic humic material phenolic content and its relationship to chlorination mechanism in an isolation aquatic fulvic acid, *Environ. Sci.technol.*, 21.791-998.

- ✓ **Oden S. (1909)**, the humic acids studies in their chemistry, physics, and soil science .Kolloid chemische, Beihefte, Vol.11, p, 75.
- ✓ **Parfitt R.L, Fraser A.R, Farmer V.C. (1977)**, ADSORPTION OF HYDROUS OXIDES III.Fluvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite, journal Soil Science, 28,289-296.
- ✓ **Parsons J.W. (1988)**, Humic acids and their rôle in the environment.Dahlem Workshop Reports,Berlin,Mars-Avr.1987,Life Science Research Report 41,Frimmel,et Christman.éd, John Wiley & Sons Publ.,Chichester,3-14.
- ✓ **Perrin R, Scharff J. (1993)**, « chimie industrielle », Masson, Paris.
- ✓ **Poirier J.E, Fiessinger F. (1980)**, Relation entre la taille et la densité des flocons formés lors d'un traitement de coagulation-floculation par le polychlorure basique d'aluminium, T.S.M. l'eau, 3,116-119.
- ✓ **Rahni M. (1994)**, coagulation-floculation de quelques composés organiques par le fer ferreux en milieux aqueux : étude de mécanisme et comparaison avec l'adsorption, Thèse de doctorat, université de Poitiers.
- ✓ **Randtke S.J, Jepsen C.P. (1981)**,Chemical pretreatment for activated carbon adsorption ,Journal AWWA,73,8,411-419.
- ✓ **Rauzys. (1980)**, Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par l'utilisation d'argile au cours des traitements de Floculation décantation. Etude de l'élimination des métaux toxiques et des micropolluants organiques, Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, Université, Paris .
- ✓ **Reckhow D.A, Singer P.C.(1984)**, Removal of organic halide precursors by preozonation and alum coagulation , Journal AWWA,76,4,151-157.
- ✓ **Rehi R, Gaid A. (1987)**,Optimisation du traitement physico-chimique d'une eau de surface. Cas de l'Oued Kessir alimentant la ville de Jijel, T.S.M. l'eau, 4,169-171.
- ✓ **Rezeg A. (2004)**, Elimination d'acides organiques hydroxylés et carboxylés par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. Thèse de Magister en sciences hydrauliques. Université de Biskra.
- ✓ **Rezeg A. (2010)**, Etude des mécanismes d'élimination de la matière organique par un Procédé combiné floculation-adsorption en présence de sels et d'oxydes métalliques. Thèse de Doctorat en sciences hydrauliques .Université de Biskra.
- ✓ **Robeck ,Gordon G ,Postal ,Kenneth A, Cohen, Jesse M, Kreissel , James F.(1965)**,Effectiveness of water treatment process in pesticide removal ,Journal AWWA,57,181-194.

- ✓ **Rodier J. (1984)**, l'analyse de l'eau naturelle, eaux résiduaires, eau de mer, 7^{ème} édition, Ed .DUNOD .
- ✓ **Rodier J. (1996)**, l'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8^{ème} Ed. Dunod, Paris.
- ✓ **Ruthvend M. (1984)**, Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley and Sons.
- ✓ **Seghairi, N. (1998)**, Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur la bentonite, Thèse de Magister en Sciences Hydrauliques, Université de Biskra, 134 p.
- ✓ **Semmens M.J, Ocanas G. (1976)**, Removal of specific trace organics from water during chemical coagulation, AICHE Sym .Ser, 1677, 73, 42-48.
- ✓ **Semmens M.J, Field T.K. (1980)**, Coagulation: Experience in prganics removal, Journal AWWA, 72, 8,476-483.
- ✓ **Semmens M.J, Ayers K. (1985)**, Removal by coagulation of trace organics From Mississippi River, Journal AWWA, 77, 5, 79-84.
- ✓ **Semmens M.J, Staples A.B, Mhenstein G, Norgaard G.E. (1986)**, Influence of coagulation on removal of organics by granular activated carbon.J.Am.Works Assoc., 78, 8, 80-84.
- ✓ **Semmens M.J, Ayers K. (1988)**,Removal by coagulation of trace organics from Mississippi River Water ,Journal AWWA ,77,5,79-84.
- ✓ **Schnitzer M, Khan S. U. (1972)**, humic substances in the envionment, Marcel DEKKER Inc., New York.
- ✓ **Sinsabaugh R.L, Knocke W.R, Linkins A.E. (1986)**, Removal of dissolved organic carbon by coagulation with iron sulphate, Journal AWWA, 78, 5, 74-82.
- ✓ **Snoeying V.L, Chen A.S.C.(1985)** , Removal of organic micropolluants by coagulation and adsorption , thesc.Tot.EnvIRON ,47,155-167.
- ✓ **Sposito G. (1989)**, the chemistry of soils. Oxford University Press, New York.
- ✓ **Sridharan N, Lee G.F. (1972)**, Coprecipitation of organic compounds from lake water by iron salts Environ, Scien .Techno, 6, 12, 1031-1033.
- ✓ **Stumm W, MORGAN J.(1962)** ,Chemical aspects of coagulation , Journal AWWA ,54 ,8 ,971-994.
- ✓ **Tardat –Hanry M. (1984)**, chimie des eaux, Ed. Le Griffon d'argile INC, Canada.
- ✓ **Tardat-Henry M, Beaudry J. (1984)**, Chimie des eaux, Ed. Le Griffon d'argile, INC, Québec.

- ✓ **Thebault P. (1978)**, Elimination des matières organiques et des micropolluants contenus dans les eaux de surfaces : Rôle et efficacité des coagulants , Thèse de docteur –Ingénieur ,I.N.P.L.
- ✓ **Thebault P. (1987)**, Elimination des matières organiques et des micropolluants contenus dans les eaux de surface :Rôle et efficacité des coagulants, thèse de docteur-ingénieur,I.N.P.L.
- ✓ **Thibaud H. (1987)**, Contribution à l'étude du mécanisme de formation de la chloropicrine au cours de traitements oxydants : Application aux eaux à potabiliser.Thèse de Doctorat d'Université de Poitiers, N° 90, Poitiers.
- ✓ **Thurman E.M, Malcolm R.L. (1983)**, Structural study of humic substances: New approaches and methods, In "Aquatic and terrestrial humic materials"- Ed. By CHRISTMAN R.F. and GJESSING E.T. Ann Arbor Science Publishers, chap. 1, 1-23.
- ✓ **Thurman M, Wershawrl, Malcolmr L , Dinchneyd J.(1982)**, Molecularsize of aquatic humic substances, Org, Geochem.4, 27-35.
- ✓ **Thurman E.M. (1985)**, Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of Natural waters, Ed. NIJHOFF, Dr. W. Junk Publishers, DORDRECHT
- ✓ **Vanbreemen A.N, Et Al. (1979)**, The fate of fulvic acids during water treatment,wat .Res,13,8 ,771-780.
- ✓ **Van Benschoten J.E , Edzwald J K.(1990)** ,Chemical aspects of coagulation using aluminium salts-II.Coagulation of fulvic acid alum and polyaluminum chloride , Wat .Res,24,12,1527-1535.
- ✓ **Vigouret J. (1985)**, Le potentiel Zêta et son application dans le domaine de l'eau potable, T.S.M, 3, 91,95.
- ✓ **Vik E.A ,Carlson D .A ,Eikum A.S ,Gjessing E.T.(1985)**,Removing aquatic humus from Norwegian lakes , Journal AWWA ,77,3,58-66.
- ✓ **Wais Mossa M.T, Mazet M. (1991)** , Adsorption d'acides humiques sur floes d'hydroxydes d'aluminium :influence de la taille des floes et du sel d'aluminium, Envir.Technology ,vol.12,51-58.
- ✓ **Whitehouse J.D. (1967)**, Astudy of the removal of pesticides from water, Thése, University of Kentuty Lexington U.S.A.
- ✓ **William Johnson. (2003)** , Invitation à la chimie organique deboech 1^{ère} édition.
- ✓ **Wilson M .A. (1989)**, In Humic substances II. In search of structure.Hayes M.Mac Carthy P. Malcom R et Swift R.éd., John Wiley & Sons Publ., Chichester, 309-338.

RESUME :

L'objectif de notre travail a été d'étudier la possibilité d'élimination du phénol en eau distillée par le procédé de coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. L'expérimentation a été réalisée par le biais d'essais de Jar-Test conduits sur des solutions du phénol dissous dans l'eau distillée. Les essais de floculation ont pour but d'évaluer les rendements d'élimination de composés organique choisis en variant différents paramètres tels que (pH, dosage de coagulant, les concentrations initiales des composés organiques). Nous avons pu constater que l'utilisation des adjuvants (bentonite et la chaux) conduit à une amélioration nette du rendement de la coagulation-floculation .Les résultats obtenus indique que l'efficacité du procédé dépend de la nature du phénol, pH et de la dose de coagulant.

Mots clés : Phénol ; Coagulation-floculation ; sulfate d'aluminium ; pH ; adjuvants.

ABSTRACT:

The objective of our work was to study the possibility of removing the distilled water phenol by coagulation - flocculation process to aluminum sulfate. The experiment was performed by means of Jar- Test trials conducted on solutions of phenol dissolved in distilled water. Flocculation tests were designed to evaluate the removal of organic compounds yields chosen by varying different parameters such as (pH, coagulant dosage, the initial concentrations of organic compounds). We have found that the use of adjuvants (bentonite and lime) leads to a much improved performance of the coagulation - flocculation .The results indicate that the process efficiency depends on the nature of the phenol, pH and dose coagulant.

Key words: Phenol; Coagulation-flocculation; aluminum sulfate; pH; adjuvants.

الملخص:

الهدف من عملنا هو دراسة إمكانية إزالة الفينول في الماء المقطر عن طريق عملية التكتل-التخثر بواسطة كبريتات الألومونيوم . تم إجراء التجارب على محلول الفينول الذائب في الماء المقطر. وقد أجريت اختبارات التكتل لتقييم إزالة المركب العضوي الذي تم اختياره بتغيير عدة عوامل مثل (درجة الحموضة، تركيز المخثر، والتركيز الأولي للفينول) و عند استخدام المواد المساعدة (البنتونيت والجير) يؤدي إلى تحسين مردود التخثر-التكتل . و تشير من خلال النتائج إلى أن كفاءة العملية تعتمد على طبيعة الفينول ودرجة الحموضة و تركيز المخثر.

الكلمات المفتاحية : الفينول؛ التخثر-التكتل؛ كبريتات الألومونيوم؛ درجة الحموضة؛ المواد المساعدة.