

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Génie civil et hydraulique  
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم: الهندسة المدنية والري  
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de  
**Doctorat en sciences en : HYDRAULIQUE**

**Spécialité (Option) : Hydraulique urbaine et aménagement**

**Incidence de la coagulation-floculation des eaux sur l'élimination de  
la matière organique aromatique en présence de sels calciques,  
sulfatés et phosphatés**

Présentée par : **Linda HECINI**

Soutenue publiquement le : **12/05/2016**

**Devant le jury composé de :**

Pr. GUERGAZI SAADI	Professeur	Présidente	Université de Biskra
Pr. ACHOUR SAMIA	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Pr. DJABRI LARBI	Professeur	Examineur	Université d'Annaba
Pr. CHAFFAI HICHEM	Professeur	Examineur	Université d'Annaba
Pr. BOUDOUKHA ABDERRAHMANE	Professeur	Examineur	Université de Batna

## *Remerciements*

Ce travail de recherche a été effectué au laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS), à l'Université Mohamed Khider de Biskra.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Madame ACHOUR Samia, Professeur à l'Université de Biskra. Qu'elle veuille accepter l'expression de ma sincère reconnaissance et gratitude pour l'intérêt qu'elle a accordé à mes travaux de recherche et l'entière confiance dont elle a fait preuve à mon égard. Elle restera pour moi un modèle de rigueur scientifique et un exemple d'intégrité.

Mes remerciements s'adressent également à Madame GUERGAZI Saâdia, Professeur à l'université Biskra, pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur DJABRI Larbi, Professeur à l'université de d'Annaba, pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail et pour sa présence en tant qu'examineur.

Il m'est agréable de remercier Monsieur CHAFFAI Hicham, Professeur à l'université d'Annaba pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail et pour sa présence en tant qu'examineur.

Je remercie également Monsieur BOUDOUKHA ABDERRAHMANE, professeur à l'université de Batna, d'avoir accepté bien volontiers de juger cette thèse et d'en être examinateur.

Je voudrais exprimer ma gratitude à Monsieur ACHOUR Bachir, Directeur du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) pour son aide permanente.

Mes sincères remerciements vont aux membres de l'équipe Qualité et Traitement des eaux du laboratoire LARHYSS pour l'aide et l'amitié qu'ils m'ont témoignés, en particulier Madame le Professeur YUCEF Leïla.

Je suis très reconnaissante à Monsieur MABROUK HECINI, Professeur à l'Université de Biskra, pour les aides et les encouragements qu'il m'a témoignés.

Enfin, Je tiens à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'achèvement de ce travail.

# DEDICACE

*Au nom de Dieu le clément et le miséricordieux et de fidélité,*

*je dédie ce présent thèse :*

*A la mémoire d'être le plus précieux et le plus chers au monde : Mon PÈRE*

*A ma très chère mère*

*A mon très cher époux pour son aide et ses encouragements,*

*A tous les membres de ma famille,*

*A mes chers frères.*

*A mes chères sœurs.*

*A mes nièces et mes neveux*

*A tous mes collègues et amis*

*A tous ceux que j'aime.*

*Linda*

## Résumé

L'objectif de notre travail a été d'apprécier l'impact de sels minéraux calciques, sulfatés et phosphatés communément présents dans les eaux à traiter sur l'élimination de composés organiques aromatiques au cours du processus de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium. Les composés organiques testés sont d'une part, des substances humiques de type humate de sodium, et d'autre part des structures plus ou moins complexes qui se rapprochent le plus de la structure de base des substances humiques (Acide pyromellitique, phénylalanine et catéchol).

Les essais de Jar-Test ont été réalisés sur des composés aromatiques dissous dans l'eau distillée seule puis enrichie en sels minéraux et enfin dans des eaux naturelles (eaux souterraines et superficielles), en variant différents paramètres réactionnels tels que le dosage du coagulant, les concentrations initiales des composés organiques, le pH et la force ionique du milieu.

L'ajout de sels minéraux a montré une influence notable sur l'abattement des substances humiques et les composés aromatiques simples testés. L'élimination de ces composés a été influencée par le pH qui permet de conditionner d'une part la forme de l'aluminium et la forme de l'électrolyte et d'autre part la structure chimique de ces composés et leurs groupements fonctionnels.

Certains anions minéraux tels que les sulfates, les phosphates ou les chlorures peuvent en effet être considérés comme des ligands pouvant entrer en compétition avec les COOH et complexer l'ion aluminium. Toutefois, les éléments constitutifs de la dureté (calcium, magnésium) peuvent provoquer un effet promoteur de la floculation grâce à des phénomènes de pontage ou de complexation avec les composés organiques.

L'élimination des composés organiques testés semble fortement dépendre des interactions possibles entre la matrice minérale des eaux et les groupements fonctionnels hydroxylés, carboxylés et aminés de la matière organique aquatique.

**Mots-clés :** composés organiques, aromaticité, sels minéraux, sulfate d'aluminium, mécanismes

## Abstract

The aim of our study was to assess the impact of inorganic calcium, sulphate and phosphate salts, commonly present in water to be treated, on the removal of aromatic organic compounds in the process of coagulation-flocculation with aluminum sulfate. The tested organic compounds are firstly, humic substances (sodium humate type) and secondly less complex compounds which are the closest to the basic structure of humic substances (pyromellitic acid, phenylalanine and catechol).

Jar-Test trials were carried out on aromatic compounds dissolved in distilled water alone then enriched with inorganic salts and finally in natural waters (ground and surface water). Various reaction parameters were varied such as the dosage of the coagulant, the initial concentrations of organic compounds, the pH and ionic strength of the aquatic medium.

The addition of inorganic salts showed a significant influence on the reduction of humic substances and the simple aromatic compounds tested. The removal of these compounds was influenced by the pH that conditions the chemical form of the aluminum, the electrolyte and the chemical structure of organic compounds and their functional groups.

Some inorganic anions such as sulfates, phosphates or chlorides may in fact be considered as ligands compete with the COOH and aluminum ion complexing. However, the components of hardness (calcium, magnesium) can cause a promoter effect of flocculation through bridging



phenomena or complexation with organic compounds. The removal of organic compounds tested seems to be strongly dependent on interaction between the inorganic matrix of the water and the functional groups (hydroxy, carboxy and amino) of aquatic organic matter.

**Keywords:** organic compounds, aromaticity, inorganic salts, aluminum sulfate, mechanisms

## ملخص

ان الهدف من دراستنا هو تقييم تأثير الأملاح المعدنية الكالسيوم والكبريتات والفوسفات المتواجدة في الماء لازالة المركبات العضوية العطرية عن طريق عملية التخثر - التكتل بواسطة كبريتات الألومنيوم. المركبات العضوية التي تم اختيارها هي أولا، المواد الدبالية من نوع هيئات الصوديوم، وكذلك الهياكل التي هي الأقرب إلى البنية الأساسية من المواد الدبالية (حمض البيرومليتيك، الفينيل الانين والكاتيشول).

عدة تجارب تم تحقيقها بشأن المركبات العطرية المذابة في الماء المقطر فقط، ثم في الماء المقطر المزود بالأملاح و أخيرا في المياه الطبيعية (مياه جوفية و مياه سطحية). قمنا بتغيير عدة عوامل مؤثرة مثل كمية المخثر ، التركيزات الأولية للمركبات العضوية، درجة الحموضة والقوة الأيونية في الوسط. وقد أظهرت إضافة الأملاح المعدنية أن لها تأثيرا كبيرا على الحد من المواد الدبالية والمركبات العطرية البسيطة التي تم اختبارها. يتأثر القضاء على هذه المركبات بدرجة الحموضة التي تسمح من ناحية بتكوين شكل الألمنيوم وشكل الألكتروليت وكذلك التركيب الكيميائي لهذه المركبات و مجموعات الوظيفية. بعض الأنيونات غير العضوية مثل الكبريتات والفوسفات أو الكلوريدات قد تتنافس في الواقع بروابط مع COOH وأيون الألومنيوم . ومع ذلك، فإن العناصر المكونة لعسر الماء (الكالسيوم والمغنيسيوم) يمكن أن تكون حافزا مؤثرا في عملية التخثر من خلال ظواهر التجسر أو التصاق الشوائب مع المركبات العضوية. أن إزالة المركبات العضوية متعلقة بشدة بالتفاعلات بين المصفوفة المعدنية للماء والمجموعات الوظيفية هيدروكسيلية، كربوكسيلية والأمينية للمواد العضوية المائية.

الكلمات المفتاحية: المركبات العضوية ، العطرية ، املاح معدنية ، كبريتات الألومنيوم ، آليات.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
----------------------------	----

## *Première partie : Etude bibliographique*

### *Chapitre I: Matrices minérale et organique des eaux naturelles*

I.1 Introduction.....	05
I.2 Composition minérale des eaux.....	05
I.2.1 Les éléments à forte concentration.....	06
I.2.1.1 Le calcium.....	06
I.2.1.2 Le magnésium.....	06
I.2.1.3 Sodium et Potassium.....	07
I.2.1.4 Les chlorures.....	07
I.2.1.5 Les sulfates.....	08
I.2.2 Les éléments à faible concentration.....	09
I.2.2.1 Les oligoéléments et les toxiques minéraux.....	09
I.2.2.2 Les éléments azotés et phosphorés.....	11
I.3 Composition organique des eaux.....	15
I.3.1 La matière organique dissoute dans les milieux aquatiques.....	15
I.3.1.1 Les substances humiques.....	16
I.3.1.2 Les substances non humiques.....	24
I.4 Paramètres de qualités physico-chimiques des eaux.....	32
I.4.1 Paramètres minéraux.....	32
I.4.1.1 La conductivité.....	32
I.4.1.2 La dureté.....	32
I.4.1.3 Le pH.....	34
I.4.1.4 L'alcalinité.....	34
I.4.1.5 L'agressivité et la corrosivité.....	35
I.4.2 Paramètres organiques.....	35
I.4.2.1 La demande biochimique en oxygène (DBO5).....	35
I.4.2.2 La demande chimique en oxygène (DCO).....	35
I.4.2.3 Le carbone organique total (COT).....	36
I.4.2.4 L'oxydabilité au permanganate de potassium (KMnO <sub>4</sub> ).....	36
I.4.2.5 Absorbance en ultra violet (UV).....	37
I.5 Caractéristiques physico-chimiques des eaux algériennes.....	37
I.6 Conclusion.....	39

## ***Chapitre II: Incidence de la coagulation-floculation sur l'élimination des composés organiques aromatiques***

II.1 Introduction.....	42
II.2 Rappels sur les techniques de la coagulation-floculation.....	42
II.2.1 Les solutions colloïdales: Définition et origine.....	42
II.2.2 Types des colloïdes.....	43
II.2.2.1 Les colloïdes hydrophiles.....	43
II.2.2.2 Les colloïdes hydrophobes.....	44
II.2.3 Déstabilisation des colloïdes.....	45
II.3 Principe et mise en œuvre de la coagulation-floculation.....	46
II.4 Réactifs utilisés dans la coagulation.....	47
II.4.1 Les mécanismes mis en jeu.....	49
II.5 Efficacité de la coagulation-floculation.....	50
II.5.1 Effet de la température de l'eau.....	51
II.5.2 Effet du pH.....	52
II.5.3 Effet du temps d'agitation.....	52
II.5.4 Effet de la dose et de la nature du coagulant.....	53
II.5.5 Effet des sels dissous.....	54
II.5.6 Effet de la nature de la matière organique.....	54
II.6 Travaux sur la coagulation-floculation des matières organiques aromatiques.....	54
II.6.1 Le traitement adapté à des eaux brutes.....	54
II.6.2 Le traitement adapté à des solutions synthétiques de substances humiques.....	56
II.6.3 Le traitement adapté à des solutions synthétiques de substances non humique.....	58
II.7 Impact de sels minéraux des eaux sur la coagulation- floculation de la matière organique .....	62
II.8 Conclusion.....	65

## ***Deuxième partie : Etude expérimentale***

### ***Chapitre III : Procédure expérimentale***

III.1. Introduction.....	67
III.2. Préparation des réactifs.....	67
III.2.1 Préparation des solutions de composés organiques.....	67
III.2.1.1 Choix des composés organiques.....	67
III.2.1.2 Milieux de dilution.....	69
III.2.1.3 Préparation du coagulant.....	70
III.2.1.4 Préparation des solutions de sels minéraux.....	70

III.3 Méthodes analytiques.....	71
III.3.1 Dosage des composés organiques.....	71
III.3.1.1 Spectrophotométrie.....	71
III.3.1.2 Etalonnage.....	71
III.3.2 Détermination des paramètres physico-chimiques des eaux.....	71
III.4 Description des essais de floculation.....	76
III.5 Conclusion.....	81

### ***Chapitre IV : Incidence de la coagulation-floculation sur l'élimination de composés organiques en eau distillée***

IV.1 Introduction.....	82
IV.2 Essai de floculation des substances humiques en eau distillée.....	82
IV.2.1 Influence de la dose de coagulant.....	82
IV.2.2 Influence du pH.....	85
IV.3 Essai de floculation des composés aromatiques en eau distillée.....	88
IV.3.1 Acide pyromellitique.....	88
IV.3.1.1 Essais de floculation de l'acide pyromellitique ajustés à pH =5.5..	89
IV.3.1.2 Essais de floculation de l'acide pyromellitique ajusté à pH = 7.....	92
IV.3.2 Catéchol et phénylalanine.....	95
IV.3.2.1 Influence de la dose de coagulant.....	95
IV.3.2.2 Effet du pH.....	99
IV.3.2.3 Influence de la concentration initiale.....	102
IV.4 Conclusion.....	107

### ***Chapitre V : Effet des sels calciques, sulfatés et phosphatés sur l'élimination de composés organiques aromatiques***

V.1 Introduction.....	109
V.2 Effet du pH en présence des sels minéraux.....	109
V.2.1 Sur la floculation des substances humiques.....	109
V.2.1.1 Résultats.....	109
V.2.1.2 Discussion des résultats.....	110
V.2.2 Sur la floculation des composés aromatiques simples.....	114
V.2.2.1 Résultats.....	114
V.2.2.2 Discussion des résultats.....	116
V.3 Influence de la teneur en sels minéraux.....	119
V.3.1 Sur la floculation des substances humiques.....	119
V.3.1.1 Résultats.....	119
V.3.1.2 Discussion des résultats.....	120

V.3.2 Sur la floculation des composés aromatiques.....	121
V.3.2.1 Résultats.....	121
V.3.2.2 Discussion des résultats.....	127
V.4 Conclusion.....	130
<b><i>Chapitre VI : Essais de floculation de composés organiques aromatiques en milieux de minéralisation variable</i></b>	
VI.1 Introduction.....	132
VI.2 Essais de floculation d'eaux souterraines minéralisées dopées en matières organiques.....	132
VI.2.1 Substances humiques.....	132
VI.2.1.1 Résultats.....	132
VI.2.1.2 Discussion des résultats.....	133
VI.2.2 Composés aromatiques simples.....	135
VI.2.2.1 Résultats.....	136
VI.2.2.2 Discussion des résultats.....	139
VI.3 Essais de floculation des composés aromatiques en eaux de surface.....	143
VI.3.1 Essais de floculation sur les eaux de surface brutes.....	143
VI.3.2 Essais de floculation sur les eaux de surface dopées en matières organiques.....	146
VI.4 Conclusion.....	151
CONCLUSION GENERALE.....	153
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	158

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau 1:</b> Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine	10
<b>Tableau 2:</b> Valeurs moyennes des phosphates et de phosphore total dissous dans différents milieux estuariens	15
<b>Tableau 3:</b> Composition élémentaire des substances humiques en %	19
<b>Tableau 4:</b> Caractéristiques des substances humiques	21
<b>Tableau 5:</b> Paramètres physico-chimiques des eaux souterraines Algériennes.	38
<b>Tableau 6:</b> Charges organiques de quelques eaux de surface algériennes	38
<b>Tableau 7:</b> Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine; Source: OMS (2006)	40
<b>Tableau 8:</b> Paramètres de qualité de l'eau de consommation humaine avec valeurs limites Source: JORADP (2014)	41
<b>Tableau 9:</b> Type de molécules trouvées dans les différentes fractions de MO	44
<b>Tableau 10:</b> Principaux coagulants et leurs caractéristiques	48
<b>Tableau 11:</b> Problèmes potentiels occasionnés par la présence de MON sur le procédé de traitement coagulation-floculation	55
<b>Tableau 12:</b> Exigences d'élimination du COT en coagulation avancée (USA)	56
<b>Tableau 13:</b> Lois stœchiométriques coagulant / SH (humate de sodium) pour différentes eaux de dilution	58

<b>Tableau 14:</b> Caractéristiques des trois composés organiques aromatiques étudiés	68
<b>Tableau 15:</b> Caractéristiques de l'humate de sodium étudié	68
<b>Tableau 16:</b> Caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution des composés organiques	69
<b>Tableau 17:</b> Caractéristiques des eaux de surface étudiées	70
<b>Tableau 18:</b> Longueurs d'onde à l'optimum d'absorbance des composés organiques testés.	71
<b>Tableau 19:</b> Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du sodium.	74
<b>Tableau 20:</b> Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du potassium.	75
<b>Tableau 21:</b> Corrélation entre teneurs en SH et absorbance en UV 254 nm	75
<b>Tableau 22:</b> Conditions expérimentales des essais de floculation en eau distillée.	78
<b>Tableau 23:</b> Conditions expérimentales de floculation des essais des substances humiques en eau distillée enrichie en sels minéraux	79
<b>Tableau 24:</b> Conditions expérimentales des essais de floculation des composés aromatiques en eau distillée enrichie en sels minéraux	80
<b>Tableau 25:</b> Influence de la dose de coagulant sur l'évolution du pH au cours de l'élimination des substances humiques en eau distillée (Co = 5mg/l)	83
<b>Tableau 26:</b> Les teneurs de l'aluminium résiduel pour l'élimination des substances humiques (5 mg/l) à des différents pH.	86
<b>Tableau 27:</b> Rendements à pH optimal au cours des essais de floculation des substances humiques	86

<b>Tableau 28:</b> Relation entre la dose optimale de sulfate d'aluminium et la concentration initiale de l'acide pyromellitique ajusté à pH = 5.5	90
<b>Tableau 29:</b> Relation entre la dose optimale de sulfate d'aluminium et la concentration initiale de l'acide pyromellitique ajusté à pH = 7	93
<b>Tableau 30:</b> Lois stœchiométriques coagulant / acide pyromellitique ajusté à pH = 7 pour différentes références	93
<b>Tableau 31:</b> Récapitulatif des pH, des doses optima et des pourcentages d'élimination de l'acide pyromellitique et des substances humiques (Co = 10 mg/l)	94
<b>Tableau 32:</b> Influence de la dose de coagulant sur l'évolution du pH et l'aluminium résiduel au cours de l'élimination du catéchol et de la phénylalanine en eau distillée	99
<b>Tableau 33:</b> Rendements d'élimination à doses optima en sulfate d'aluminium pour différents teneurs en acide gallique et pyrogallol	103
<b>Tableau 34:</b> Paramètres de Freundlich et Langmuir pour les isothermes de composés aromatiques (Concentration initiale variable)	106
<b>Tableau 35:</b> Récapitulatif des pH optima et des pourcentages d'élimination des substances humiques (05 mg/l), en présence des sels calciques, sulfatés et phosphatés.	111
<b>Tableau 36:</b> L'aluminium résiduel en fonction du pH en présence des sels phosphatés sur l'élimination des substances humiques en eau distillée. Co = 05 mg/l, Dose de coagulant = 10 mg/l; teneur en sel = 200mg/l	111
<b>Tableau 37:</b> Récapitulatif des pH optima et des pourcentages d'élimination des composés aromatiques simples (20 mg/l) en présence des sels calciques, sulfatés et phosphatés.	116
<b>Tableau 38:</b> Influence de la teneur en sels calciques, sulfatés et phosphatés sur l'évolution du pH au cours de l'élimination des substances humiques en eau distillée	122
<b>Tableau 39 :</b> Récapitulatif des écarts des pourcentages d'élimination des composés aromatiques en présence des sels calciques, sulfatés et phosphatés.	129



<b>Tableau 40:</b> Valeurs des paramètres physico-chimiques mesurés après coagulation des eaux minéralisées à l'optimum de l'élimination de substances humiques (05 mg/l).	134
<b>Tableau 41:</b> Rendements à doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation des substances humiques en eaux minéralisées	134
<b>Tableau 42:</b> Valeurs des paramètres physico-chimiques mesurés après coagulation des eaux minéralisées à l'optimum de l'élimination de l'acide pyromellitique (20 mg/l).	137
<b>Tableau 43:</b> Valeurs des paramètres physico-chimiques mesurés après coagulation des eaux minéralisées à l'optimum de l'élimination du catéchol (20 mg/l).	138
<b>Tableau 44:</b> Valeurs des paramètres physico-chimiques mesurés après coagulation des eaux minéralisées à l'optimum de l'élimination de la phénylalanine (20 mg/l).	138
<b>Tableau 45 :</b> Récapitulatif des valeurs optimales de coagulant et des rendements d'élimination pour les composés organiques testés (20mg/l)	140
<b>Tableau 46:</b> Élimination d'acides organiques (5mg/l) en eau minéralisée (E.Djamorah) en absence de coagulant	142
<b>Tableau 47:</b> Essai de jar-test sur l'eau de barrage Foum-El-Gherza (Sans ajout de composés organiques)	144
<b>Tableau 48:</b> Essai de jar-test sur l'eau de barrage Fontaine des gazelles (Sans ajout de composés organiques)	144
<b>Tableau 49:</b> Résultats optima des essais de Jar Test des eaux de barrage	145
<b>Tableau 50:</b> Evolution des substances humiques et de la turbidité en fonction de la dose du coagulant (Barrage Foum El Gherza)	147
<b>Tableau 50 :</b> Evolution des substances humiques et de la turbidité en fonction de la dose du coagulant (Barrage Fontaine des Gazelles)	148
<b>Tableau 52:</b> Evolution des composés aromatique et de la turbidité en fonction de la dose du coagulant (eau Foum- El-gherza)	149
<b>Tableau 53:</b> Evolution des composés aromatique et de la turbidité en fonction de la dose du coagulant (Eau Fontaine des gazelles)	150

## *Liste des figures*

<i>Titre de la figure</i>	<i>Page</i>
<b>Figure 1</b> : Les résultats des analyses des éléments métalliques traces en $\mu\text{g/l}$ (Fe, Al, As, Pb et Cd) dans les eaux des trois sites de prélèvement d'Alger	11
<b>Figure 2</b> : Fractionnement des substances humiques	19
<b>Figure 3</b> : Modèle d'un acide humique	21
<b>Figure 4</b> : Modèle d'un acide fulvique	22
<b>Figure 5</b> : Modèle de structure des composés humiques	22
<b>Figure 6</b> : Structure tridimensionnelle des substances humiques selon (Schulten et Leinweber ; 2000)	23
<b>Figure 7</b> : Schéma possible de la structure des substances humiques biomimétiques	23
<b>Figure 8</b> : Structures chimiques des principales familles de pesticides	25
<b>Figure 9</b> : Les structures chimiques de quelques composés phénoliques	28
<b>Figure 10</b> : Spectre UV du phénol	28
<b>Figure 11</b> : Structure des composés phénoliques considérés prioritaires par US EPA	29
<b>Figure 12</b> : Nature et gamme de taille des particules colloïdales dans l'environnement	43
<b>Figure 13</b> : Etat de surface des colloïdes selon la théorie de la double couche	45

<b>Figure 14:</b> Répulsion électrostatique entre deux colloïdes	46
<b>Figure 15:</b> Processus de coagulation, floculation et de decantation	47
<b>Figure 16:</b> Diagramme de coagulation au sulfate d'aluminium	50
<b>Figure 17:</b> Mécanismes et produits dérivés du sulfate d'aluminium lors de la Coagulation	51
<b>Figure 18:</b> Influence de la température sur le pH et la solubilité du coagulant	52
<b>Figure 19:</b> Essai « Jar-Test » flocculateur de laboratoire	53
<b>Figure 20:</b> Influence de la dose de coagulant sur l'élimination des composés phénoliques (20mg/l), pH non ajusté	61
<b>Figure 21:</b> Etalonnage des composés aromatiques en eau distillée.	72
<b>Figure 22:</b> Etalonnage des composés organiques aromatiques en eaux minéralisées	73
<b>Figure 23:</b> Courbe d'étalonnage du sodium	74
<b>Figure 24:</b> Courbe d'étalonnage du potassium.	75
<b>Figure 25 :</b> Corrélation entre teneurs en SH ajoutées et Absorbance en UV 254 nm	76
<b>Figure 26:</b> Influence des conditions de filtration sur l'élimination de la phénylalanine (Co = 20mg/l ; Dose de coagulant = 80 mg/l)	77
<b>Figure 27:</b> Influence de la dose de coagulant sur l'élimination des substance humiques en eau distillée à pH non ajusté (Co = 5 mg/l; $\lambda=254$ nm)	82
<b>Figure 28:</b> Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les concentrations initiales en substance humique	83

<b>Figure 29:</b> Evolution des rendements d'élimination des substances humiques en fonction du pH ( $\lambda=254$ nm)	85
<b>Figure 30:</b> Relation entre la dose optimale de sulfate d'aluminium et la concentration initiale de l'acide pyromellitique ajusté à pH = 5.5	89
<b>Figure 31:</b> Evolution des rendements d'élimination de l'acide pyromellitique en fonction de la dose de coagulant (ajusté à pH = 5.5, $\lambda=220$ nm)	90
<b>Figure 32:</b> Evolution des rendements d'élimination de l'acide pyromellitique en fonction de la dose de coagulant (ajusté à pH = 7, $\lambda=220$ nm)	92
<b>Figure 33:</b> Relation entre la dose optimale de sulfate d'aluminium et la concentration initiale de l'acide pyromellitique ajusté à pH = 7	93
<b>Figure 34:</b> Influence de la dose de coagulant sur l'élimination du catéchol et de la phénylalanine à pH non ajusté ( $C_0 = 20$ mg/l)	96
<b>Figure 35:</b> Résumé des différentes structures des complexes formés entre un hydroxyde d'aluminium et des acides dihydroxybenzoïques	97
<b>Figure 36:</b> Effet du pH sur la coagulation du catéchol et de la phénylalanine (20 mg/l)	100
<b>Figure 37:</b> Les principales espèces de la phénylalanine présentes en solution à différentes valeurs de pH	101
<b>Figure 38:</b> Schéma réactionnel de complexation de l'aluminium par le catéchol à pH (3.8 à 4.6)	102
<b>Figure 39:</b> Effet de la variation de la concentration initiale sur les rendements d'élimination du catéchol ajusté à pH = 7 ; Dose de coagulant = 300 mg/l et de la phénylalanine ajustée à pH = 6 ; Dose de coagulant = 50 mg/l	102
<b>Figure 40:</b> Influence de la concentration initiale du phénol et du catéchol sur les rendements d'élimination	104
<b>Figure 41:</b> Exploitation des résultats obtenus dans le cas la phénylalanine selon les isothermes de Freundlich et Langmuir ( $C_0$ variable)	105

<b>Figure 42:</b> Exploitation des résultats obtenus dans le cas du catéchol selon les isothermes de Freundlich et Langmuir (Co variable)	106
<b>Figure 43:</b> Effet du pH en présence de sels minéraux sur l'élimination des substances humiques en eau distillée. Co = 5 mg/l, Dose de coagulant = 10 mg/l; teneur en sel = 200 mg/l	110
<b>Figure 44:</b> Effet du pH en présence de sels minéraux sur l'élimination des substances humiques en eau distillée. Co = 05 mg/l, Dose de coagulant = 10 mg/l; teneur en sel = 200 mg/l	110
<b>Figure 45:</b> Effet du pH en présence de sels phosphatés sur l'élimination des substances humiques en eau distillée. Co = 05 mg/l, Dose de coagulant = 10 mg/l; teneur en sel = 200 mg/l	110
<b>Figure 46:</b> Variation du pourcentage des différentes formes du phosphate (a) et de la charge apparente de celui-ci (b) en fonction du pH. Concentration totale = 0,1 mol/l. $pK_3 = 2,1$ ; $pK_2 = 7,2$ ; $pK_1 = 12,4$ .	112
<b>Figure 47:</b> Action des polymères vis-à-vis des particules	114
<b>Figure 48:</b> Effet du pH en présences de sels calciques, sulfatés et phosphatés sur l'élimination de l'acide pyroméllitique en eau distillée. Co = 20 mg/l, $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = [PO_4^{3-}] = 100$ mg/l	115
<b>Figure 49:</b> Effet du pH en présences de sels calciques, sulfatés et phosphatés sur l'élimination de catéchol en eau distillée. Co = 20 mg/l, $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = [PO_4^{3-}] = 100$ mg/l	115
<b>Figure 50:</b> Effet du pH en présences de sels calciques, sulfatés et phosphatés sur l'élimination de phénylalanine en eau distillée. Co = 20 mg/l, $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = [PO_4^{3-}] = 100$ mg/l	115
<b>Figure 51:</b> Effet de la teneur en sels calciques sur l'élimination des substances humiques; Co = 05 mg/l; Dose de coagulant = 10 mg/l.	119



<b>Figure 52:</b> Effet de la teneur en sels sulfatés sur l'élimination des substances humiques; Co = 05 mg/l; Dose de coagulant = 10 mg/l	120
<b>Figure 53:</b> Effet de la teneur en sels phosphatée sur l'élimination des substances humiques; Co = 05 mg/l; Dose de coagulant = 10 mg/l	120
<b>Figure 54:</b> Effet de la teneur en sels calciques sur l'élimination de l'acide pyromellitique; Co = 20 mg/l ; Dose de coagulant = 800 mg/l	123
<b>Figure 55:</b> Effet de la teneur en sels calciques sur l'élimination de catécho; Co = 20 mg/l; Dose de coagulant = 300 mg/l	123
<b>Figure 56:</b> Effet de la teneur en sels calciques sur l'élimination de la phénylalanine ajusté à pH = 7; Co = 20 mg/l ; Dose de coagulant = 20 mg/l	123
<b>Figure 57:</b> Effet de la teneur en sels calciques sur l'élimination de la phénylalanine ajusté à pH = 6; Co = 20 mg/l ; Dose de coagulant = 80 mg/l	124
<b>Figure 58:</b> Effet de la teneur en sels sulfatés sur l'élimination de l'acide pyromellitique. Co = 20 mg/l; Dose de coagulant = 800 mg/l	124
<b>Figure 59:</b> Effet de la teneur en sels sulfatés sur l'élimination de catéchol; Co = 20 mg/l; Dose de coagulant = 300 mg/l	125
<b>Figure 60:</b> Effet de la teneur en sels sulfatés sur l'élimination de la phénylalanine ajusté à pH = 6; Co = 20 mg/l; Dose de coagulant = 80 mg/l	125
<b>Figure 61:</b> Effet de la teneur en sels sulfatés sur l'élimination de la phénylalanine ajusté à pH = 7; Co = 20 mg/l; Dose de coagulant = 20 mg/l	125
<b>Figure 62 :</b> Effet de la teneur en sels phosphatés sur l'élimination de l'acide pyroméllitique ajusté à pH = 6; Co = 20 mg/l ; Dose de coagulant = 800 mg/l	126
<b>Figure 63:</b> Effet de la teneur en sels phosphatés sur l'élimination de catéchol; Co = 20 mg/l ; Dose de coagulant = 300 mg/l	126
<b>Figure 64:</b> Effet de la teneur en sels phosphatés sur l'élimination de la phénylalanine ajusté à pH = 6; Co = 20 mg/l; Dose de coagulant = 80 mg/l	126
<b>Figure 65:</b> Effet de la teneur en sels phosphatés sur l'élimination de la phénylalanine ajusté à pH = 7; Co = 20 mg/l; Dose de coagulant = 20 mg/l	127

<b>Figure 66:</b> Effet de la dose de coagulant sur le pourcentage d'élimination de substances humiques (05 mg/l) dans les eaux minéralisées	133
<b>Figure 67:</b> Effet de la dose de coagulant sur le pourcentage d'élimination du catéchol (20 mg/l) dans les eaux minéralisées	136
<b>Figure 68:</b> Effet de la dose de coagulant sur le pourcentage d'élimination de la phénylalanine (20 mg/l) dans les eaux minéralisées	136
<b>Figure 69:</b> Effet de la dose de coagulant sur le pourcentage d'élimination de l'acide pyromellitique (20 mg/l) dans les eaux minéralisées	137
<b>Figure 70:</b> Essai de Jar-Test sur les eaux de barrages (Sans ajout de composés organiques)	144
<b>Figure 71:</b> Essai de jar-test dans les deux eaux de barrage dopé en substances Humiques	146
<b>Figure 72:</b> Essai de jar-test de l'eau de barrage Foum El Gherza dopée en composés Aromatiques	146
<b>Figure 73:</b> Essai de jar-test de l'eau de barrage Fontaine des gazelles dopée en composés aromatiques	147

*INTRODUCTION*  
*GENERALE*



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'importance de l'eau pour la vie et comme composant de l'écosystème mondial n'est plus à démontrer. Cette ressource qui répond aux besoins fondamentaux de l'homme est un élément-clé du développement, en particulier pour générer et entretenir la prospérité par le biais de l'agriculture, de la pêche, de la production d'énergie, de l'industrie, des transports et du tourisme. En outre, l'eau est vitale pour tous les écosystèmes du monde (Communautés européennes, 2002). A la fin du siècle dernier, le nombre de personnes qui n'avaient pas accès à l'eau potable était estimé à 1,1 milliards soit 1/6 de la population mondiale (Holt et al. 2005). Le principal problème de l'accès à l'eau potable est dû à une mauvaise répartition dans le monde mais aussi à une pollution continue des ressources en eau par l'industrie, l'agriculture et les rejets urbains (Khemis, 2005). Les eaux à visée de potabilisation pour la consommation humaine sont de différentes natures. Elles peuvent être souterraines ou superficielles. Les eaux de surface se répartissent en eaux courantes ou stockées (stagnantes). Elles sont généralement riches en gaz dissous, en matières en suspension et organiques, ainsi qu'en plancton. Elles sont également très sensibles à la pollution minérale et organique. La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature des terrains traversés par ces eaux durant leurs parcours dans l'ensemble des bassins versants. Ces eaux sont le siège, dans la plupart des cas, d'un développement d'une vie microbienne à cause des déchets rejetés dedans et de l'importante surface de contact avec le milieu extérieur. C'est à cause de cela que ces eaux sont rarement potables sans aucun traitement.

La Matière Organique Naturelle est la principale source de composés organiques dans les eaux naturelles. Elle est composée d'éléments simples à l'état de traces tels que les acides carboxyliques, les phénols, les acides aminés, les sucres et les hydrocarbures (composés non humiques) mais surtout de substances humiques. Elle se divise en deux catégories : la matière organique particulaire, définie comme la fraction retenue sur 0,45  $\mu\text{m}$  et la matière organique dissoute. Cette fraction dissoute représente la part la plus importante de la matière organique des eaux naturelles et elle est composée majoritairement de substances humiques (40 à 80 %) (Croué et al., 2003 ; Mostafa et al., 2007). Ces substances humiques résultent de la décomposition de la biomasse terrestre ou aquatique et de la lixiviation de la matière organique des sols (Exall et Van Loon, 2000). Ce sont des molécules complexes de haut Poids Moléculaire Apparent (PMA), à caractère acide dominant et présentant une charge de surface négative. Elles peuvent être séparées en humines, acides de type humique (AH) et acides de

type fulvique (AF). La fraction majoritaire de la matière organique dans les eaux naturelles est la fraction AF, présente à plus de 90 % (Rice et McCarthy, 1991).

De nombreux procédés de traitement peuvent être utilisés pour l'élimination de la matière organique tels que l'adsorption sur charbon actif, la filtration sur sable, l'échange d'ions et la filtration sur membrane (Croué et al., 1999 ; Domany et al., 2002 ; Humbert et al., 2008). Cependant, les limites imposées par ces procédés en termes de taille des molécules organiques et par conséquent de colmatage imposent le couplage de plusieurs traitements ou l'utilisation d'autres procédés. Actuellement, dans les stations de traitement conventionnelles, le procédé de coagulation floculation est majoritairement utilisé pour l'élimination de la matière organique (Wang et al., 2002). Une diminution notable des substances humiques a été observée au cours de divers travaux d'optimisation de la coagulation-floculation (Achour et Guesbaya, 2005 ; Rezeg, 2010, Bacha, 2013). Les réactifs utilisés sont généralement des coagulants à base de sels d'aluminium ou de fer (Degrémont, 2005). Selon l'ensemble de ces études, le meilleur rendement est obtenu entre un pH 4 et 5 pour le fer et entre 5 et 6 pour l'aluminium. Une relation entre ces composés organiques et la dose optimale de coagulant est généralement établie. La valeur de cette « stœchiométrie » dépend du pH, du type de coagulant ainsi que de l'origine des substances humiques. Par ailleurs et pour permettre une meilleure explication des mécanismes intervenant entre ces substances et les coagulants, divers travaux de recherche (Guesbaya, 1998, Rezeg, 2004 ; Hecini, 2008) ont porté sur des molécules organiques simples dont la structure chimique se rapproche le plus de la structure de base des substances humiques et ce selon les modèles structuraux proposés (Christman et Ghassemi, 1966 ; Schnitzer et Khan, 1972). En effet, les substances humiques sont définies comme des mélanges complexes de matières organiques naturelles incluant dans leurs structures des parties aromatiques et aliphatiques et leurs propriétés chimiques sont directement associées à leur forte teneur en groupements fonctionnels oxygénés, notamment les hydroxyles, les carboxyles et les amines .

Par ailleurs, l'influence de sels minéraux sur l'efficacité de la floculation des composés organiques a été peu étudiée et a concerné seulement les substances humiques (Mazet et Wais Mossa, 1991 ; Lefebvre, 1990 ; Guesbaya, 1998; Afoufou, 2002). Il s'agit alors de mettre en évidence et de préciser l'impact de sels communément présents dans les eaux à traiter et de déterminer si les effets observés sont bénéfiques ou inhibiteurs par rapport au processus d'élimination des composés aromatiques par le sulfate d'aluminium, ainsi que les mécanismes intervenant entre ces composés et le coagulant.

L'objectif de cette étude est donc d'observer l'influence des interactions existantes entre les composés minéraux et organiques contenus dans les eaux naturelles. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'effet de sels calciques, sulfatés et phosphatés des eaux sur l'élimination des composés organiques aromatiques qui sont d'une part, un composé complexe en l'occurrence des substances humiques de type humate de sodium, et d'autre part des molécules organiques de structure chimique simple se rapprochant le plus de la structure de base des substances humiques, représentés par l'acide pyromellitique (fonction carboxyle), le catéchol (fonction hydroxyle) et la phénylalanine (acide aminé).

Notre étude est structurée en deux grandes parties :

- La première partie concerne une synthèse bibliographique qui se compose de deux chapitres. Le premier chapitre permet d'effectuer un état de connaissances sur les principales caractéristiques physico-chimiques des eaux naturelles ainsi qu'une classification de catégories de matières organiques existant dans les eaux de surface. Au cours du second chapitre, nous présenterons les différents aspects théoriques et pratiques du procédé de coagulation-floculation et ses impacts sur l'élimination de la matière organique, ainsi que l'effet des sels minéraux sur la coagulation-floculation de composés organiques aromatiques des eaux.
- La seconde partie de l'étude est axée sur l'expérimentation et elle sera présentée en quatre chapitres. Nous décrivons dans le troisième chapitre les différents protocoles expérimentaux mis en œuvre au cours de cette étude. Dans le chapitre suivant, nous présentons les résultats des essais de floculation de composés organiques dissous en eau distillée. Nous nous intéressons à l'effet du pH, de la dose de coagulant ainsi que de la concentration initiale en molécules organiques. Sur le plan fondamental, des hypothèses sur les mécanismes d'élimination seront aussi proposées. Dans le cinquième chapitre, nous présentons les résultats des essais de floculation de composés aromatiques dissous en solutions synthétiques d'eau distillée enrichies par les ions calciques, sulfatés et phosphatés introduits sous différentes formes. L'influence du pH et la teneur en sels minéraux sera discutée, en nous intéressant aux mécanismes d'élimination de ces composés ainsi que l'effet bénéfique ou néfaste de ces ions. Le dernier chapitre examine les résultats des essais de coagulation-floculation des composés organiques aromatiques précités mais dissous dans des

milieux naturellement minéralisés. Il s'agit de considérer des eaux souterraines (eaux de forages) ainsi que des eaux de surface de la région de Biskra.

*1<sup>ère</sup> PARTIE*

*Etude BIBLIOGRAPHIQUE*

# *Chapitre I*

*Matrices minérale et organique des  
eaux naturelles*

## **Chapitre I**

### **Matrices minérale et organique des eaux naturelles**

#### **I.1 Introduction**

Les eaux susceptibles d'être utilisées comme eaux potables sont les eaux souterraines mais également, de plus en plus, les eaux superficielles.

La composition chimique des eaux souterraines est souvent constante et comporte essentiellement des éléments minéraux à des concentrations variables et qui sont en relation directe avec la nature géologique des terrains traversés. Quant aux eaux de surface, elles contiennent, à des concentrations très différentes, de nombreux composés organiques et minéraux dissous et en suspension. La charge organique de ces eaux 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 (Legube, 1996; Thurman, 1985; Croue, 1987).

Au cours de ce chapitre, nous nous proposons d'abord d'effectuer un tour d'horizon sur la composition chimique globale des eaux naturelles, minérale et organique. Nous allons insister sur la définition des principaux paramètres caractérisant la qualité physico-chimique ainsi que les paramètres globaux de mesure de la charge organique totale de ces eaux. Une présentation générale concernant la grande classe des composés organiques aromatiques notamment celle des substances humiques et non humiques sera étudiée.

#### **I.2 Composition minérale des eaux**

La minéralisation est fonction de la géologie des terrains traversés. D'une façon générale, elle est plus élevée dans les eaux souterraines que dans les eaux superficielles. Cependant, d'un point de vue quantitatif, on peut classer les éléments minéraux en deux catégories, selon leur concentration :

- 1/ Les éléments à forte concentration (supérieures au mg/l).
- 2/ Les éléments à faible concentration (de l'ordre de  $\mu\text{g/l}$ ).



## **I.2.1 Les éléments à forte concentration**

Ce sont les éléments majeurs, présents en quantité importante dans les eaux. Ces éléments sont relativement peu nombreux, ce sont notamment le calcium, le magnésium, le sodium, le potassium, les chlorures, et les sulfates.

### **I.2.1.1 Le calcium**

Le calcium est un élément (métal) alcalino-terreux extrêmement répandu dans la nature, et en particulier dans les roches calcaires sous forme de carbonates surtout à l'état d'hydrogène-carbonaté et en quantité moindre sous forme de sulfate et de chlorure. Il est le composant majeur de la dureté de l'eau, et l'élément dominant des eaux naturelles (Rodier et al, 2009). Leur teneur dans l'eau est directement liée à la nature géologique des terrains traversés par entraînement à partir du sol dans les eaux d'infiltration, par lixiviation ou par ruissellement (Rodier et al, 2009). Il est utilisé, généralement sous forme de carbonate ou de chaux, pour neutraliser divers polluants industriels (Ramade, 2000).

Le Journal Officiel de la République Algérienne (JORADP) recommande pour l'eau destinée à la consommation humaine une valeur de calcium indicative de 200 mg/l (JORADP, 2014). Par contre l'organisation mondiale de la santé (OMS) ne recommande aucune valeur (OMS, 2006). Lorsque sa teneur dans l'eau dépasse la norme, il provoque l'entartage dans les canalisations. Les eaux minérales contiennent plusieurs centaines de grammes par litre et les eaux de surface renferment généralement moins de calcium que les eaux souterraines (Beaudry, 1996). Le calcium est dosé généralement par la méthode complexométrique (Beaudry et Tarda-Henry, 1984).

### **I.2.1.2 Le magnésium**

C'est un élément dominant dans l'eau, le 7<sup>ème</sup> élément le plus abondant à l'état naturel, il constitue un élément significatif de sa dureté. La teneur du magnésium dans l'eau dépend de la décomposition des roches sédimentaires rencontrées. Et dépend aussi de terrain traversé. Il dépasse rarement 15 mg/l dans les eaux naturelles, par contre dans les eaux minérales il peut largement dépasser cette valeur. Il peut aussi donner un goût désagréable à l'eau à partir d'une concentration de 100 mg/l (Rodier et al, 2009).

Au même titre que le calcium, le magnésium est dosé par la méthode complexométrique. Le magnésium est une grande nécessité à la photosynthèse des plantes (Beaudry et Tarda-Henry, 1984). Bon nombre d'études effectuées dans différentes régions du monde ont établi un lien entre la teneur en magnésium de l'eau potable et une réduction des



maladies cardiovasculaires (Hewitt et Neri, 1980 ; Lu et Allen, 2002). L'OMS fixe une concentration limite pour le magnésium de 50 mg/l (OMS, 2004).

### **I.2.1.3 Sodium et Potassium**

Le sodium et le potassium, les 6<sup>ième</sup> et 7<sup>ième</sup> élément les plus abondants à l'état naturel, sont en proportions très variables.

Le cation sodium ( $\text{Na}^+$ ) est très abondant sur la terre. On le retrouve dans les roches cristallines et les roches sédimentaires (sables, argiles, évaporites). Il est par contre généralement peu présent dans les roches carbonatées. Notons que les argiles peuvent être saturées en ion  $\text{Na}^+$ , par le processus d'échange de bases. On peut également signaler que le sodium joue un rôle important en agriculture, pour l'irrigation, du fait de son action sur la perméabilité des sols (Marcoen, 1983 ; Beaudry, 1996 ; DDASS, 2005).

Le potassium ( $\text{K}^+$ ) est assez abondant sur terre, mais peu fréquent dans les eaux. Il est beaucoup moins abondant que le sodium, et rarement présent dans l'eau à des teneurs supérieures à 20 mg/l. En effet, il est facilement adsorbé et recombinaison dans les sols (notamment sur les argiles). Les sources principales de potassium sont les roches cristallines (mais dans des minéraux moins altérables que ceux qui contiennent du sodium), les évaporites (sylvinite  $\text{KCl}$ ) et les argiles (DDASS, 2005).

Le sodium est, après le chlore, le deuxième élément dissous le plus abondant dans l'eau de mer. Il est nécessaire à l'homme pour maintenir l'équilibre hydrique de l'organisme. Le sodium est aussi nécessaire pour le fonctionnement des muscles et des nerfs. Trop de sodium peut endommager nos reins et augmenter les risques d'hypertension artérielle (Remberg, 1971). Bien que le potassium soit une des sources possibles de radioactivité de l'eau, il ne représente aucun inconvénient particulier (Marcoen, 1983 ; Beaudry, 1996).

Le JORADP fixe une concentration indicative pour le sodium de 200 mg/l et pour le potassium de 12 mg/l dans les eaux potables (JORADP, 2014). Pas de valeur guide pour l'OMS, (OMS, 2006) mais recommande que la concentration de sodium normalement trouvée dans l'eau de surface soit inférieure à 20 mg/l.

### **I.2.1.4 Les chlorures**

Ils sont très répandus dans la nature, généralement sous forme de sels de sodium ( $\text{NaCl}$ ), de potassium ( $\text{KCl}$ ) et de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ). Les ions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) dont la plus grande partie se trouve dans les océans, constituent environ 0.05% de la lithosphère (GLS,

2006). L'ion chlorure est présent dans toutes les eaux, à des concentrations variables. Il est dû au lessivage des roches et des sols sédimentaires (Rodier et al, 2009).

D'ailleurs, la teneur en chlorures augmente généralement avec le degré de minéralisation d'une eau (Beaudry, 1996). Les eaux souterraines sont très saumâtres, l'eau de mer contient environ 20 g/l d'ion chlorure (Beaudry et Tarda-Henry, 1984). Dans l'eau potable, la concentration maximale acceptable est de 250 mg/l selon la Directive Européenne (1998). Si la teneur est supérieure à cette valeur, elle affecte le goût de l'eau. Une concentration élevée de  $\text{Cl}^-$  peut provoquer l'eczéma et l'érythème (Beaudry et Henry, 1984).

Le JORADP (2014), fixe une concentration indicative pour les chlorures de 500 mg/l. l'OMS (2006), pas de valeur mais peut noter un goût à partir de 250 mg/l. Dans les eaux des rivières du Québec, les concentrations des chlorures varient généralement de 0.9 à 33 mg/l (CEAEQ, 2007). Par contre, dans quelques eaux de surface de l'Est algérien, les concentrations des chlorures varient généralement de 42 à 274 mg/l (Guergazi et al, 2006).

#### **I.2.1.5 Les sulfates**

Composés naturels des eaux, les ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) sont liés aux cations majeurs: calcium, magnésium et sodium. Leur provenance est généralement due à la dissolution du gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et par l'oxydation des sulfures en sulfates dans les déchets miniers. Les principales sources industrielles sont les effluents de tanneries, des ateliers de décapage métallique, des usines de textiles et des fabriques de pâtes et papiers. L'ion sulfate est très soluble et sa concentration est très variable dans les eaux naturelles.

L'OMS (2006), fixe une concentration limite pour les sulfates de 500 mg/l et les normes Algériennes fixe une concentration indicative de 400 mg/l (JORADP, 2014), De fortes concentrations de sulfates provoquent des troubles gastro-intestinaux, elles peuvent donner un goût désagréable à l'eau, et créer des dépôts tenaces dans les chaudières (Beaudry, 1996). Différentes méthodes sont utilisées pour déterminer la teneur en sulfates dans l'eau tels que la méthode gravimétrique, le dosage des sulfates par turbidimétrie (Beaudry, 1996) et la colorimétrie (Rodier et al, 2009), mais la dernière méthode utilisée par le centre d'expertise en analyse environnementale du Québec est le dosage par chromatographie ionique avec détecteur conductivimétrique, elle est aussi utilisée pour mesurer la teneur en chlorures dans les eaux (CEAEQ, 2007).

## **I.2.2 Les éléments à faible concentration**

### **I.2.2.1 Les oligoéléments et les toxiques minéraux**

Les oligoéléments sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. Mais, à concentration élevée, ils présentent une toxicité plus ou moins forte. Leur présence dans l'environnement résulte en partie de causes naturelles, en particulier les métaux, notamment ceux de transition, complexés ou non, présentent un risque particulier pour l'environnement. Ils s'accumulent dans les sols en se liant fortement aux matières organiques et aux minéraux. Ces métaux ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent. En effet, certains métaux tels que le cobalt, le cuivre, le fer, le manganèse, le vanadium ou le zinc, sont, à faible dose, indispensables à la vie. Cependant leur carence peut entraîner des désordres physiologiques (Bubb et Lester, 1991) et une assimilation en excès leur confère un caractère toxique.

Les métaux sont des corps simples caractérisés par leur bonne conductivité de la chaleur et de l'électricité et leur pouvoir de refléter (réflexion métallique) (Le Coarer, 2003). On parle généralement de métaux lourds pour les éléments métalliques naturels caractérisés par une densité élevée, supérieur à  $5 \text{ g/cm}^3$  (Andrés et al, 2007), non nécessaires à la croissance des organismes vivants, tels que le cadmium, le plomb, le mercure. Ces éléments sont non seulement toxiques à très faibles concentrations, mais ont aussi tendance à s'accumuler dans les organismes vivants car ils sont très stables (Garnier, 2004 ; Laffont, 2009) et pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine (Edeline, 1993). Le tableau 1 présente les différents nocifs des ces métaux sur la santé humaine.

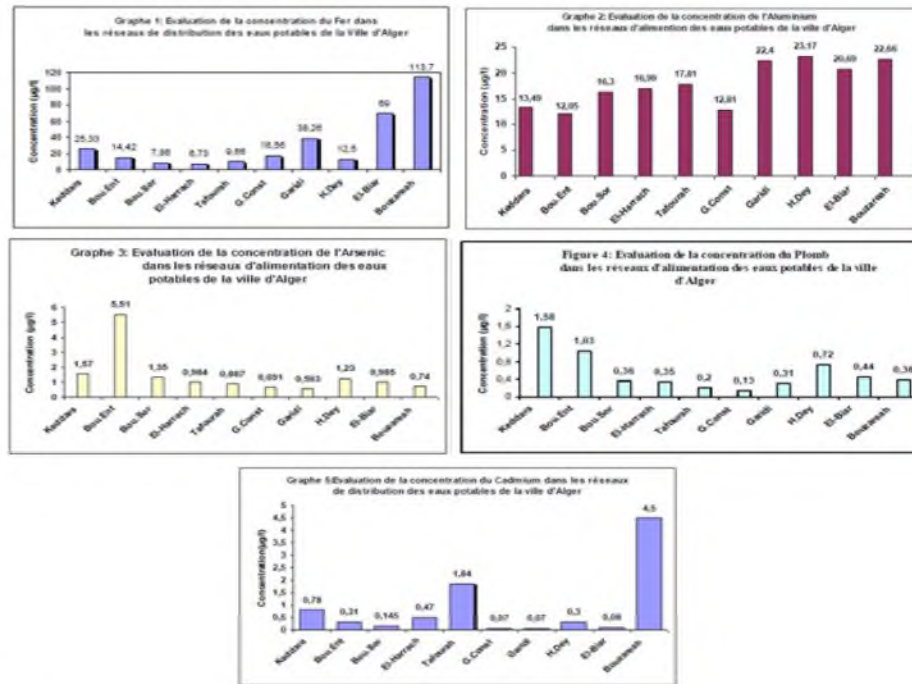
Les métaux lourds qui s'infiltrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes. Parmi les importantes sources naturelles, figurent l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. Pour ce qui est des sources anthropogènes, il y a les effluents d'extractions minières, industriels, domestiques et les sources atmosphériques, par exemple ; la combustion de carburants fossiles, l'incinération des déchets et les émissions industrielles. Cependant, l'industrie reste responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux, sous leurs différentes formes dans l'eau (Ferhat, 2012).

**Tableau 1** : Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine.  
(Keck et vernus, 2000 ; Andrés et al, 2007)

Métal	Formes toxiques	Mode d' atteinte	Effets toxiques
Pb	Inorganique (dissous)	Par ingestion d'eau, de sol ou poussière contaminés.	Toxique pour le système nerveux central et périphérique, induisant pour les enfants une encéphalopathie et des troubles du comportement.
	Organique (tetraethyl Pb)	Par contact avec la peau.	Interfère dans la synthèse de l'hémoglobine.
		Par passage via la barrière placentaire.	Endommage le fonctionnement du rein. Classé avec ses dérivés comme cancérigènes potentiels.
Cd	Métal et cation	Ingestion d'aliments contaminés (céréales et légumes)	S'accumule principalement dans les reins induisant la protéinurie et dans les poumons.
		Tabac de la cigarette (inhalation)	Interfère dans le métabolisme du Ca, de la vitamine D et du collagène, et cause la dégénération des os (ostéoporose).
Hg	Inorganique (vapeur) Organique (méthylmercure)	Inhalation de la vapeur du métal.	Affection du système nerveux central (retard mental, surdité, cécité,...) et du système cardiovasculaire (tension artérielle, maladiescardiaques, ...).  Effets sur les reins.
		Ingestion de mercure ou de méthylmercure avec les aliments.	
		Passage via la barrière placentaire.	

Les données disponibles sur la qualité de l'eau potable révèlent que la plupart des ressources hydriques Algériennes sont polluées par les rejets non contrôlés des eaux usées municipales et des effluents industriels non traitées notamment par les métaux lourds (IAEA, 1997). Néanmoins, des études récentes (Louelhi, 2010), dans le but de viser la quantification de cinq micro-polluants toxiques (As,Pb,Cd, Fe et Al) dans les eaux potables qui proviennent du barrage de Keddara jusqu'aux consommateurs de la ville d'Alger conclurent que les résultats expérimentaux obtenus par la spectrophotométrie d'absorption atomique en four graphite illustrés dans les histogrammes de la figure 1, ont montré que la qualité de ces eau ne présente aucun risque toxique pour la santé publique et répondent aux normes de la qualité des eaux fixées par les différentes réglementations nationales et internationales.





**Figure 1 :** Les résultats des analyses des éléments métalliques traces en µg/l (Fe, Al, As, Pb et Cd) dans les eaux des trois sites de prélèvement d'Alger (Louelhi, 2010).

### 1.2.2.2 Les éléments azotés et phosphorés

#### a) Les nitrates

Le nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) et le nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) sont des ions naturels omniprésents dans l'environnement qui sont des produits de l'oxydation de l'azote par les microorganismes dans les plantes, le sol ou l'eau. Les nitrates sont beaucoup utilisés dans les engrais inorganiques et les explosifs, comme agents de conservation des aliments et comme substances chimiques brutes dans divers procédés industriels. Le lessivage par la pluie des sols agricoles, particulièrement en hiver ou à la suite d'orages importants peu de temps après l'épandage d'engrais, peut également constituer une source significative de nitrates pour les eaux superficielles (Afssa, 2009). Le nitrate est la forme oxydée la plus stable de l'azote qui peut cependant être réduit en nitrite par action microbienne.

Les nitrites servent surtout d'agents de conservation des aliments, en particulier dans les viandes de salaison. Ils permettent d'éviter le développement du germe responsable de la toxoinfection alimentaire grave : le botulisme. Ces éléments peuvent, en plus de leur contribution au phénomène d'eutrophisation, avoir des effets nocifs pour l'homme et pour l'environnement. Les effets des composés azotés se résument principalement dans la synthèse des nitrosamines cancérigènes et la formation de la méthémoglobine chez les nourrissons, en présence de fortes

teneurs en nitrates et en nitrites dans les eaux de consommation (Idrissi, 2006). L'ion nitrite peut être présent à l'état de trace dans les eaux souterraines ou se former dans les canalisations où la corrosion est importante, mais il est très rapidement oxydé en ion nitrate par le chlore libre, de sorte qu'il n'est qu'exceptionnellement retrouvé dans les eaux de distribution (Afssa, 2009).

Une étude expérimentale est réalisée sur onze eaux de barrages de l'Est Algérien et basée sur les caractéristiques physico-chimiques a montré que ces eaux caractériser par une forte teneur en nitrates 1.3 mg/l à 29 mg/l, due essentiellement à une pollution de l'eau par des rejets d'eaux usées. Et une teneur en nitrite de 2 mg/l au barrage de Benni Haroun (Harrat, 2007).

Selon l'OMS (2006) ainsi que les normes Algériennes (JORA, 2014), les eaux destinées à la potabilisation et les eaux alimentaires ne doivent pas avoir une teneur supérieure à 50 mg/l de  $\text{NO}_3^-$  et 0.2 mg/l de  $\text{NO}_2^-$ . Selon les techniques de (Rodier et al, 2009) les Nitrates/Nitrites sont déterminés par dosage colorimétrique à l'aide d'un spectrophotomètre. Afin d'éliminer les nitrates présents dans les eaux, différents procédés peuvent être mis en œuvre, des procédés biologiques (dénitrification), des procédés physico chimiques tels que l'échange ionique, l'électrodialyse, l'osmose inverse, la nanofiltration et la réduction (électro) catalytique (Taylor et al, 1993 ; Genders et al, 1996; Bockris et Kim, 1997) ainsi que la dénitrification des eaux par adsorption et par coagulation- floculation (Ben saci et Madjet, 2012).

## **b) L'ammoniac**

L'ammoniac existe simultanément sous deux formes,  $\text{NH}_3$  (ou ammoniac non ionisé) et  $\text{NH}_4^+$  (ammoniac ionisé ou ammonium). L'ammoniac total est la somme de  $\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_4^+$ . L'équilibre entre les deux est régi en grande partie par le pH et la température. La solubilité de  $\text{NH}_3$  dans l'eau pure est élevée et de l'ordre de 900g/l à 0°C (Idrissi, 2006).

En milieu oxydant, l'ammonium se transforme en nitrites puis en nitrates ; ce qui induit une consommation d'oxygène (Gaujous, 1995). Dans la gamme des pH de la plupart des eaux naturelles, l'azote ammoniacal existe principalement sous forme de  $\text{NH}_4^+$ . L'ammoniac est un composé naturel dont ont besoin la plupart des organismes pour la synthèse des protéines. Les humains se servent principalement de l'ammoniac comme source d'azote dans les engrais. Les principales sources quantifiables d'ammoniac dans les écosystèmes aquatiques sont les stations municipales de traitement des eaux usées. La présence de l'ammonium dans les eaux peut engendrer divers inconvénients comme la corrosion des conduites, la diminution de l'efficacité du traitement de désinfection au chlore

et le développement de microorganismes responsables de saveurs et d'odeurs désagréables. Elle peut donc révéler l'existence d'une décomposition de matières organiques dans le milieu, ce qui constitue un indice de pollution des nappes phréatiques.

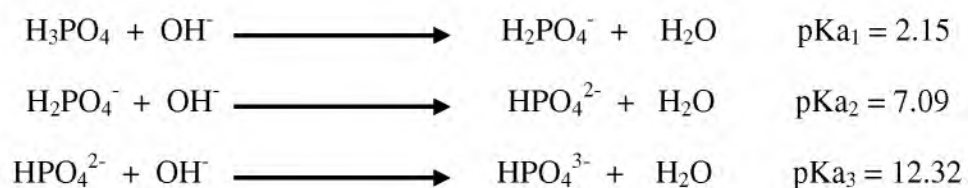
L'OMS recommande comme valeur limite pour l'ammonium 0.2 mg/l (OMS, 2006) et Le JORADP (2014), une valeur limite de 0.5 mg/l. L'élimination de l'ammoniaque pour la production d'eau potable peut se faire par les résines échangeuses d'ions, l'oxydation par le chlore ou la nitrification biologique (Rodier et al, 2009). La teneur en azote ammoniacal dans les eaux naturelles devrait être relativement faible puisque l'ammoniaque est oxydée graduellement en nitrite et en nitrates (Larbi, 2004). Les taux d'ammoniaque enregistrés au niveau de quelques barrages Algérien étudiés sont compris entre 0,012 et 1,31 mg/l, la forte valeur en ammoniaque pourrait provenir de la dégradation de la matière organique ou de l'épandage d'engrais ammoniacaux (Harrat, 2007).

### c) Les phosphates

Les phosphates sont des composés phosphorés font partie des anions assimilables par le corps de l'être humain (Youcef et Achour, 2005). Dans la nature, le phosphore (P) est généralement présent sous forme de molécules de phosphates. Parmi les phosphates présents dans l'eau, on distingue couramment (Banas et Lata, 2006):

- ✓ **les orthophosphates** ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), qui sont des sels minéraux de l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).
- ✓ **les polyphosphates** (ou phosphates condensés), qui correspondent à des molécules plus complexes de phosphates minéraux. On parle également de « phosphore hydrolysable » dans l'acide ;
- ✓ **les phosphates organiques**, qui correspondent à des molécules de phosphates associées à des molécules à bases carbonées, comme dans la matière organique vivante ou morte (animaux, végétaux, microorganismes, etc.).

Un sel de phosphate se forme lorsqu'un cation se lie à l'un des atomes d'oxygène de l'ion phosphate, formant un composé ionique. Solubilisé dans une solution aqueuse, le phosphate existe sous ses quatre formes selon le taux d'acidité. En allant du plus acide au plus basique:





Les rejets d'eaux domestiques constituent généralement la principale source de pollution des eaux par les phosphates. Dans les pays où la production agricole intensive est particulièrement développée, l'utilisation d'engrais phosphatés peut constituer la principale source artificielle d'enrichissement des eaux en phosphore. Le phosphore utilisé comme engrais est principalement dispersé sous forme de superphosphates (orthophosphates solubles), et est donc fortement biodisponible. Les autres usages industriels du phosphore (chimie de synthèse, photographie, lithographie, etc.) constituent des sources ponctuelles moins importantes de contamination des eaux (Carpenter et al, 1998).

Comme l'azote, le phosphore est un constituant essentiel de la matière organique et est un nutriment indispensable pour les organismes vivants. Cependant il doit être considéré comme un polluant lorsqu'il est présent à de fortes concentrations dans l'environnement. Des teneurs dans l'eau supérieures à 0,5 mg/l doivent constituer un indice de pollution (Rodier et al, 2009). Les rejets de phosphore dans les écosystèmes aquatiques constituent l'un des plus sérieux problèmes environnementaux car ils contribuent à accélérer l'eutrophisation de ces milieux. Si les composés phosphorés utilisés à hautes concentrations dans l'industrie peuvent avoir des effets très toxiques sur l'homme, les concentrations normalement observées dans l'eau ou dans l'habitat semblent ne pas présenter de risque direct pour la santé humaine (Carpenter et al, 1998).

Dans les eaux de surface, la teneur naturelle en phosphates est de l'ordre de 0.1 à 0.3 mg/l. La présence de phosphore dans les eaux souterraines est généralement un indice de pollution (Potelon et Zysman, 1998). La directive des communautés européennes (CEE) indique comme teneur du phosphore dans l'eau destinée à la consommation humaine un niveau guide de 0,4 mg/l et une concentration maximale admissible de 5 mg/l exprimée en  $P_2O_5$ . La réglementation française ainsi que les normes Algériennes, retient cette même valeur de 5 mg/l (Potelon et Zysman, 1998 ; JORA, 2014). Par contre, aucune valeur indicative n'est recommandée par l'OMS (OMS, 2006). Selon les techniques de (Rodier et al, 2009) les orthophosphates sont déterminés par dosage colorimétrique à l'aide d'un spectrophotomètre et peuvent également être dosés par chromatographie ionique en phase liquide (Banas et Lata, 2006).

Des études récentes en Algérie (Haridi et al, 2012) ont été faites pour suivre les niveaux de concentrations de phosphore dissous dans les eaux de l'estuaire du Mafrag (Willaya de Annaba) en 2008 afin de connaître la qualité des eaux de surface et les variations annuelles. Des différentes formes du phosphore dissous ont été suivies dans 10 stations du système estuarien. Les formes analysées du phosphore dissous sont les orthophosphates ( $PO_4^{3-}$



), les polyphosphates ( $P_2O_5$ ), le phosphore total dissous (PTD) et le phosphore organique dissous (POD) a été déduit. Les résultats montrent que les eaux de l'estuaire sont riches en phosphore et que la fraction dissoute est relativement constante le long de l'année avec une moyenne annuelle de  $2,06 \mu \text{ moles/l}$ . La moyenne annuelle dans l'ensemble des stations atteint la concentration de  $8 \mu \text{ moles/l}$ . Une comparaison avec d'autres milieux estuariens (Tableau 2), Hardi et al (2012) considèrent que les eaux du Mafrag sont riches en phosphore sans pour autant atteindre les teneurs des estuaires qualifiés de fortement anthropisés.

Diverses méthodes de séparation des phosphates des solutions aqueuses existent (Roques, 1990; GLS, 2003; Cemagref, 2004). Les procédés physico-chimiques utilisés sont basés sur des phénomènes de précipitation par utilisation de sels de calcium, de fer ou d'aluminium ou sur des phénomènes d'adsorption (Youcef et Achour, 2005). La déphosphatation peut également être réalisée par des procédés biologiques.

**Tableau 2 :** Valeurs moyennes des phosphates et de phosphore total dissous dans différents milieux estuariens.

Sites	$PO_4^{3-}$ ( $\mu\text{moles/l}$ )	$P_{\text{total}}$ ( $\mu\text{moles/l}$ )	Références
Swartkops (Afrique du Sud)	3,52	-	Scharler U et al, 2005
Gantos (Afrique du Sud)	0,32	-	Scharler U et al, 2005
Huon (Australie)	0,31	-	Alison M et al, 2004
Housatonic (USA )	1,71	-	Jennifer L K et al, 2006
Scheldt(Belgique)	5	-	Meire P et al, 2006
Ebro (Espagne)	0.5	-	Sierra JP et al, 2002
Liobregat (Espagne)	85	109	AEE, 2006
Hérault (France)	3.21	15	AEE, 2006
Tibre (Italie)	18.5	25	AEE, 2006
Mafrag (Algérie)	2,06	-	Haridi et al, 2012

### I.3 Composition organique des eaux

#### I.3.1 La matière organique dissoute dans les milieux aquatiques

On désigne sous le nom de matière organique dissoute (MOD) un ensemble complexe et hétérogène de macromolécules organiques formées par la dégradation de matériel biologique animal ou végétal, d'origine terrestre ou aquatique. Cette fraction du matériel organique est une composante essentielle dans les processus photochimiques et photophysiques affectant l'ensemble des substances inorganiques ou organiques introduites dans l'environnement et elle représente un réservoir majeur de carbone organique présent dans les milieux aquatiques (Cronan and Aiken, 1985).

Dans les eaux naturelles, la MOD joue un rôle important dans les cycles biologiques et dans le transfert du matériel continental vers le milieu océanique. Il est en effet reconnu que dans les différents compartiments aquatiques, le transport, la stabilité et la biodisponibilité des polluants d'origine anthropique (éléments traces métalliques et micropolluants organiques) peuvent être pour une large part influencés par ces composés macromoléculaires (Bollag et al, 1992; Huber et al, 1992; Christensen et al, 1996).

En effet, grâce à leurs caractéristiques chimiques et structurales, les molécules organiques qui composent la MOD ont la possibilité de piéger ou de fixer des espèces chimiques variées minérales ou organiques. Ces diverses propriétés dépendent de plusieurs paramètres comme les conditions environnementales mais aussi l'origine et la nature de la MOD qui vont conditionner les caractéristiques chimiques de ces molécules. Selon les caractéristiques physico-chimiques du compartiment aquatique (pH, force ionique,...), sa structure et ses caractéristiques chimiques peuvent varier et être profondément modifiées, entraînant des variations dans les processus d'interactions avec les polluants et par conséquent dans la spéciation, le transport ou la dégradation de ces derniers (Vacher, 2004b; Huguet et al, 2009). Les concentrations en COD varient entre 0,1 mgC/l dans les eaux souterraines les moins concentrées, et jusqu'à plusieurs centaines de mgC/l dans les eaux usées brutes, en encore 50-100 mgC/l dans les tourbières. Dans les eaux de surface, le COD se situe généralement entre 2 et 10 mgC/l, pouvant aller jusqu'à 20 mgC/L dans les lacs forestiers (Peuravuori et al, 1997). Pour un milieu donné, les concentrations sont très variables selon la saison et les conditions hydrologiques du milieu.

Une faible partie des MOD est composée principalement de molécules organiques de faible poids moléculaire qui peuvent être identifiées chimiquement comme les acides organiques, les sucres et les acides aminés... Mais la grande partie est constituée de macromolécules complexes de haut poids moléculaire comme des substances humiques (Harter et Naidu, 1995; Kalbitz et al, 2000). En effet dans cette matière organique, on peut citer deux grands groupes : les substances humiques et les substances non-humiques.

### **1.3.1.1 Les substances humiques**

Les substances humiques constituent en général la fraction organique la plus importante soit, 40 à 60 % du COD, parfois même 90 % dans certaines eaux très colorées (Thurman, 1985). Elles se retrouvent fréquemment dans les sols, les eaux de surface, le compost, les sédiments marins et lacustres et les tourbières. Ce sont des mélanges très complexes de MO hétérogènes de couleur jaune à noire. Ces substances qui constituent un

groupe complexe de macromolécules biochimiquement stables sont issues de multiples étapes de dégradation de la MOD fraîche et sont caractéristiques de la MOD plus mature, dite humifiée (Duursma et Dawson, 1981).

Ces substances sont également appelées matière organique réfractaire, en raison de leur faible (mais non nulle) biodégradabilité (Duursma et Dawson, 1981). Selon l'IHSS (International Humic Substances Society), les substances humiques aquatiques sont définies de manière opérationnelle comme étant des substances hydrophobes isolés d'une eau acidifiée par adsorption sur résines non-ioniques de type XAD<sup>-8</sup> (Thurman et Malcolm, 1981). La concentration et la distribution des composés humiques dans les différents milieux aquatiques dépendent fortement des divers facteurs écologiques et environnementaux qui vont contrôler leur formation et leur minéralisation. Elles sont considérées comme très résistantes à la dégradation microbienne et peuvent rester très longtemps dans la colonne d'eau avant d'être minéralisés. Les substances humiques constituent un mélange de macromolécules caractérisé par une grande variété de groupements fonctionnels (groupements azotés (amine primaire, imine, etc.), groupements oxygénés aliphatiques (acides, aldéhydes, cétones, etc.) et groupements oxygénés aromatiques (phénol, quinone, etc.)) et présentant une large gamme de propriétés physico-chimiques qui conditionnent leur comportement géochimique (Maccarthy et Malcolm, 1989). Elles présentent le caractère le plus aromatique de la MOD et des rapports C/H, C/O et C/N plus importants que les autres composés de la matière organique dissoute. Les substances humiques aquatiques sont des polyanions dont le degré d'ionisation dépend du pH du milieu. Elles sont classées selon leur solubilité en deux grandes catégories :

- les acides fulviques, solubles quelque soit le pH
- les acides humiques qui précipitent dans les solutions très acides (pH<2)

Généralement, les acides humiques regroupent des composés de plus grande masse moléculaire, d'acidité moindre et présentent une plus grande aromaticité (rapport C/H plus important). Les acides fulviques, plus solubles et plus petits présentent une plus grande proportion de groupements fonctionnels (Hayase et Tsubota, 1984). La formule chimique moyenne serait pour les acides humiques  $C_{10}H_{12}O_5N$  et pour les acides fulviques  $C_{12}H_{12}O_9N$  (Piccolo et Stevenson, 1982). Le rapport O/C est environ 0,5 pour les acides humiques et 0,7 pour les acides fulviques. Cette relative richesse en oxygène des acides fulviques par rapport aux acides humiques est due à un plus grand nombre de fonctions carboxyliques et à une plus grande abondance d'hydrates de carbone.

Ces groupements fonctionnels sont impliqués dans les mécanismes de chélation (Stevenson, 1982) et peuvent expliquer les propriétés hydrophiles des molécules humiques. L'utilisation des techniques de spectroscopie fournit de nombreuses informations sur la composition des substances humiques. Leur fort caractère aromatique est mis en évidence dans les analyses de spectrophotométrie UV-visible (Schnitzer, 1978). Toutefois, le carbone engagé dans des cycles aromatiques pourrait ne pas dépasser 50% du carbone total (MacCarty et al. 1990). La spectroscopie RMN permet la quantification des structures aromatiques, aliphatiques, phénoliques, carboxyliques et carbonyliques. La dégradation des substances humiques a montré qu'elles contiennent un faible pourcentage d'alcane et d'acides gras et une forte proportion d'acides phénoliques et carboxyliques (Ogner and Schnitzer, 1970). Leur analyse infrarouge permet de dégager des spectres comportant des bandes d'absorptions caractéristiques des molécules humiques. Les acides humiques et fulviques présentent des spectres similaires, différant par l'intensité des bandes d'absorptions.

Malgré leur hétérogénéité, des similarités peuvent être observées entre les différentes fractions humiques comme la nature des atomes et des fonctions qui les constituent. Les principales différences résident dans la taille des molécules, leur composition en groupements fonctionnels et leur degré de ramifications. Les proportions relatives de ces groupements influent directement sur les caractéristiques des fractions humiques et fulviques (tableau 4). La différence de composition des acides humiques peut s'interpréter par la détermination d'un taux d'humification caractérisant la réactivité chimique des substances (Barancikova, 1997). Ce taux exprime la proportion relative des groupements aromatiques et carboxyliques et varie proportionnellement à la réactivité des molécules humiques. Le taux d'humification est élevé lorsque les molécules possèdent une forte teneur en groupements carboxyliques et aromatiques polycondensés, de nombreuses structures conjuguées et des radicaux libres. Le taux d'humification est variable selon la nature des sols, de la matière organique et du climat.

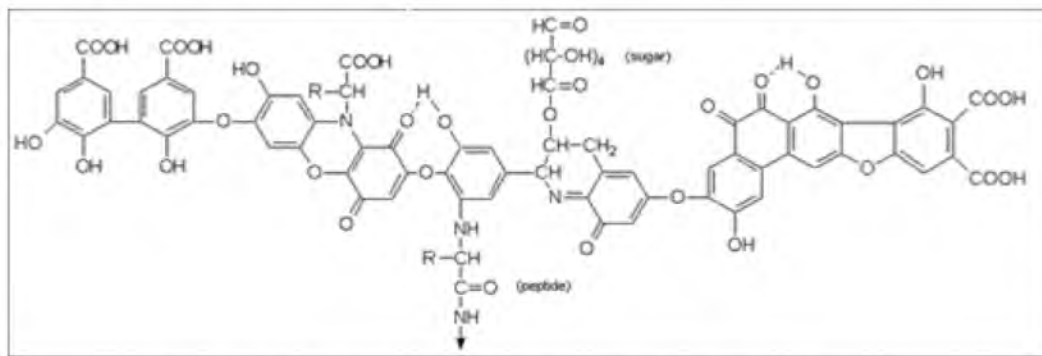
#### **b) Structure des substances humiques**

Malgré de nombreuses études (Schnitzer et Khan, 1972; Stevenson, 1982), la structure des substances humiques reste mal définie et il est difficile de la représenter par une formule moléculaire. La synthèse des substances humiques aboutit à la formation de molécules de tailles, de composition et de configurations différentes. Au regard de la complexité et de l'hétérogénéité du mélange humique, il est difficile d'extraire une fraction pure et la détermination de sa structure s'avère peu réalisable. Seule, l'analyse des structures humiques



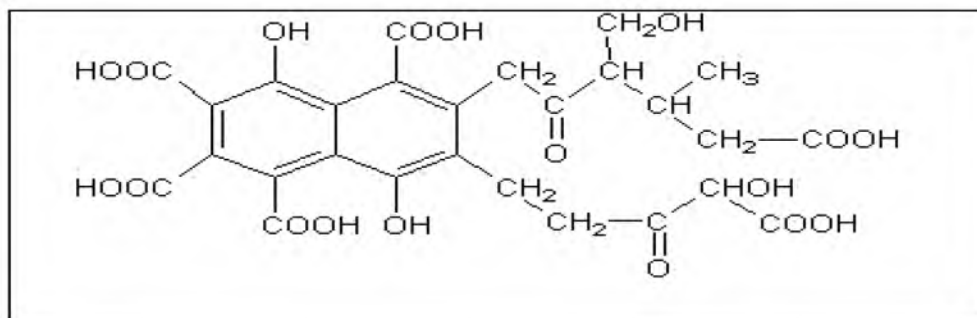
a permis de mettre en évidence une série de groupements présents dans les différentes molécules humiques.

Plusieurs modèles ont été proposés ne présentant en générale que des séquences de structure humique. Ils tiennent compte de la nature aromatique et phénolique des molécules et de la présence de groupements carboxyliques, quinones et de dérivés aminés peptidiques. Parmi ces modèles, le modèle de Stevenson (1982) représente les acides humiques comme des macromolécules aromatiques complexes (figure 3). Les groupes aromatiques sont substitués par des composés aliphatiques et la liaison de peptides et de sucres aminés explique la présence de l'azote dans ces structures.



**Figure 3:** Modèle d'un acide humique (Stevenson, 1982)

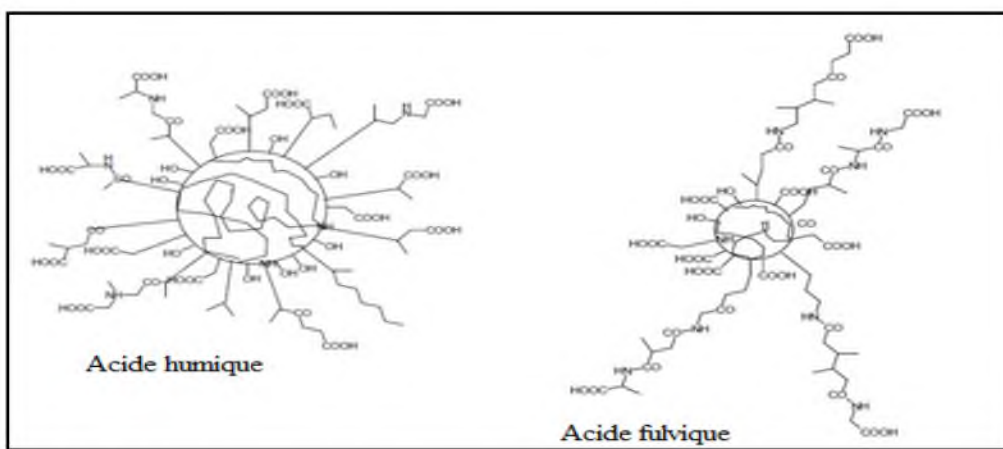
Le modèle hypothétique de (Buffle, 1988) représentant un acide fulvique contient des structures aromatiques et aliphatiques fortement substituées par des groupes fonctionnels (figure 4).



**Figure 4:** Modèle d'un acide fulvique (Buffle, 1988)

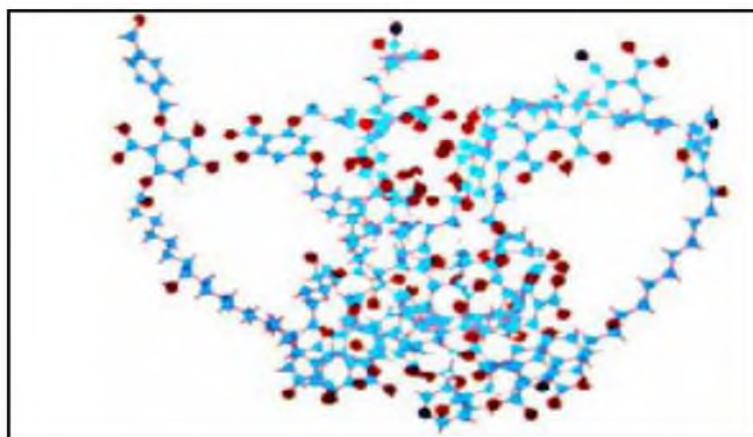
Piccolo (1993), estime que la structure des SH n'est pas polymérique mais supramoléculaire, et correspond à l'assemblage de petites molécules par des liaisons faibles (Van der Waals,  $\pi$ - $\pi$ ) en conformation de haut poids moléculaire.

L'observation microscopique des substances humiques semble confirmer cette hypothèse. La structure des acides humiques se présente sous forme d'un agrégat de corpuscules globulaires complexe et ramifié (Almendros et Sanz, 1992). La représentation d'Andreux (1994) permet de comparer la structure des acides humiques et fulviques. Elle propose une structure globale des substances humiques avec un noyau central aromatique et sur lequel sont fixées des chaînes latérales aliphatiques ramifiées (figure 5). Les principales variations résident dans la répartition des carbones aromatiques et aliphatiques (plus de noyaux aromatiques dans les structures humiques) et le nombre de fonctions acides (acidités arboxyliques plus importantes dans les structures fulviques).



**Figure 5:** Modèle de structure des composés humiques (Andreux et Munier-Lamy, 1994)

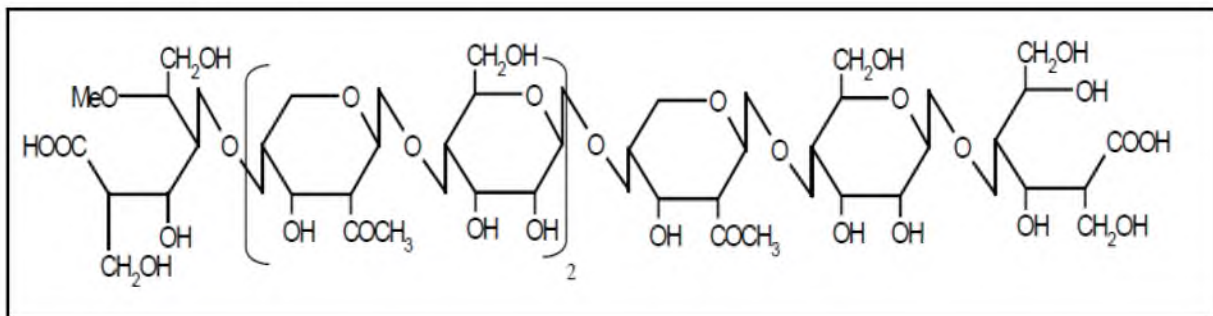
Schulten et Leinweber, (2000) proposent une structure tridimensionnelle des substances humiques (Figure 6) comportant des vides, qui peuvent être d'excellents sites d'adsorption de composés hydrophobes tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Khan, 1980).



**Figure 6 :** Structure tridimensionnelle des substances humiques (Schulten et Leinweber ; 2000)

La structure tridimensionnelle des substances humiques serait le résultat de polymérisations et d'assemblages aléatoires complexes de ces unités structurales, consolidé par des liaisons hydrogènes, des forces de Van der Waals, des interactions entre les électrons  $\pi$  de noyaux aromatiques voisins. Ce modèle privilégie les réactions d'estérification entre des acides gras et les groupements OH phénoliques. Les cycles aromatiques seraient en proportion moins abondants que les acides gras dans les acides fulviques. A l'inverse, ils seraient plus nombreux dans les acides humiques.

Enfin, Richard (2002) a établi un modèle de structure des substances humiques biomimétiques (figure 7).



**Figure 7:** Schéma possible de la structure des substances humiques biomimétiques (Richard, 2002)

Ce modèle représente des particules de haut poids moléculaire correspondant à des composés d'origine glucidique substitués sur les unités terminales des oligomères de cellulose. Globalement, sans obtenir une représentation caractéristique unique, l'étude de la structure des SH informe sur les composants structuraux et les groupements fonctionnels qui déterminent les propriétés des SH.

### c) Propriétés des substances humiques

La nature acide des groupes fonctionnels confère aux SH un caractère poly-électrolytique de type anionique dont résultent leurs propriétés complexantes vis-à-vis des ions métalliques. Le pH et la concentration des molécules influencent la structure des substances humiques (Schnitzer, 1978) et indirectement leur pouvoir complexant. Grâce aux liaisons hydrogènes, et de Van der Waals, les molécules s'articulent et prennent des structures hélicoïdales. En solution concentrée, substances humiques adoptent une structure condensée qui limite le nombre de groupements acides libres pour la complexation. Cette conformation se ramifie lorsque la concentration diminue (Bailly, 1985). Le pH des solutions influe



également sur le pouvoir complexant des acides humiques. A pH acide, les substances humiques présentent une structure repliée ayant la propriété de se dérouler en cas d'alcalinisation du milieu (Schnitzer, 1978).

### **I.3.1.2 Les substances non humiques**

Les substances non humiques (SNH) sont définies opérationnellement par l'ensemble des molécules non retenues sur les résines XAD<sup>-8</sup> (McKnight et al, 1985). Elles représentent une fraction toute aussi hétérogène que les substances humiques et occupent uniquement 10 % en poids de la totalité de la matière organique. (Thurman, 1985; Douglas et al, 1995). Nous considérons également le cas des composés organiques introduits dans les eaux naturelles directement ou indirectement par l'activité humaine.

Selon (Leenheer, 1981) cette fraction semble caractérisée par un ensemble d'acides organiques simples (acides gras volatils), de polyélectrolytes complexes riches en groupements hydroxyles et carboxyles, de sucres sous forme acide (acides uronique, aldonique, polyuronique) ainsi que des structures de type carbohydrate. De récents travaux mettent en évidence une plus grande proportion en structures protéiniques caractérisant ainsi une origine biologique algale ou bactérienne fortement marquée au sein de cette fraction (Croue et al, 2003; Pernet-Coudrier et al, 2011b).

Ces substances organiques, de faible poids moléculaire, ainsi que de faibles concentrations dans l'eau, de l'ordre du  $\mu\text{g/l}$  sont généralement labiles et relativement faciles à métaboliser et/ou dégrader par les enzymes hydrolytiques produites par les microorganismes (Ishiwatari et al, 1995). De par la difficulté pour les analyser et les extraire du milieu afin de mieux les caractériser, ces SNH sont peu étudiées (Violleau, 1999; Labanowski, 2004). Comme déjà indiqué, ces substances non humiques représentent une classe de composés qui inclut les carbohydrates, protéines, peptides, acides aminés, graisses et autres substances organiques de faibles poids moléculaires (Legube, 1996). D'autres composés proviennent essentiellement des rejets agricoles, industriels et urbains (pesticides, acides aminés, hydrocarbures) (Lefebvre, 1990).

Depuis les années 40, les premiers pesticides sont apparus sur le marché, avec des résultats très positifs quant à l'augmentation des rendements agricoles permettant le contrôle efficace des microorganismes nuisibles pour les cultures. Vingt ans plus tard, les premières accusations d'atteinte à la santé et à l'environnement se firent entendre (El Azzouzi, 2013). Leur utilisation massive dans les secteurs agricole, industriel et médical constitue donc une réelle menace mondiale. Ils sont actuellement considérés parmi les principaux polluants environnementaux, à l'origine de résidus toxiques dans l'air, le sol et l'eau (Rakitsky et al, 2000; Pereg et al, 2002 ; Perera et al, 2005).

Les pesticides contiennent des ingrédients « actifs », qui s'attaquent aux organismes visés, et des adjuvants, c'est-à-dire des additifs chimiques qui agiront en qualité de solvants, diluants ou émulsifiants. Les bilans sur la contamination des eaux par les pesticides ont montré leur présence excessive dans les eaux, principalement les eaux de surface. Ces quantités trop élevées sont susceptibles de perturber le milieu aquatique ou de dépasser les seuils admissibles pour la production d'eau potable (Irace-Guigand et al, 2004; Zhang et al, 2004). C'est pourquoi, actuellement, de nombreux travaux de recherche portent sur l'étude du devenir des pesticides dans les eaux et les sols (Worrall et al, 1997; Lacas et al, 2005; Benoit, 2010), ou sur les moyens de diminuer ces contaminations, ainsi que sur la biodégradation de ces composés (Cullington et al, 1999; Fogg, 2003).

Les pesticides présentent des risques et des dangers pour la santé humaine et l'environnement car ils provoquent la plupart des effets nocifs pour ces derniers. La contamination de l'homme par les pesticides peut faire par différentes voies. Il peut les absorber via les aliments, l'eau, par contact avec la peau ou encore par inhalation. On distingue différents effets : effets tératogènes, mutagènes, cancérigènes (estomac, foie, reins, prostate, thyroïde), atteintes du système nerveux central, troubles de la fertilité... (GLS, 2006). A cet effet, la direction européenne (EU directive 98/83/EC) limite le taux de consommation de ces produits dans les eaux potables à 0,1 µg/L et à 0,5 µg/l pour tous les pesticides (Gendrault, 2004) ainsi que les normes algériennes (JORA, 2014), ces normes très strictes ont pour but de protéger l'environnement et les ressources en eau en incitant à la généralisation de pratiques agricoles raisonnées. L'élimination des pesticides représente un grand enjeu pour les distributeurs d'eau (GLS, 2006), on distingue trois procédés prévalent pour le traitement des ces eaux:

- L'oxydation par l'ozone ;
- L'adsorption mettant en œuvre du charbon actif en poudre ou en grains ;

- Les procédés membranaires : microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration.

L'Algérie comme tous les pays émergents, utilisant des produits phytosanitaires en quantités de plus en plus importantes, dans le but d'améliorer la production agricole. A titre indicatif, la demande en 2004 a été estimée 13557 tonnes de pesticides dont 799 tonnes d'herbicides (Alphyt, 2007).

Des études expérimentales ont été menées au niveau du laboratoire LARHYSS à l'université de Biskra consacré à l'élimination des pesticides par des procédés physico-chimiques. L'étude de Ouakouak et al (2011) a mis en évidence la possibilité d'élimination par adsorption sur charbon actif en poudre des pesticides (Diuron et Atrazine), et on montré que sur le plan scientifique, le charbon actif en poudre présente un pouvoir adsorbant important pour l'élimination de pesticides.

### **b) Les hydrocarbures**

Ils proviennent essentiellement des rejets de produits pétroliers, d'effluents de différentes industries ou d'usines à gaz, de fumées de cheminées, etc (Degrémont, 1989). Ils sont peu biodégradables, leur présence dans les eaux de surface gêne considérablement le traitement de coagulation-floculation et décantation, les films d'hydrocarbures peuvent colmater les filtres à sable et charbon (Rauzy, 1980).

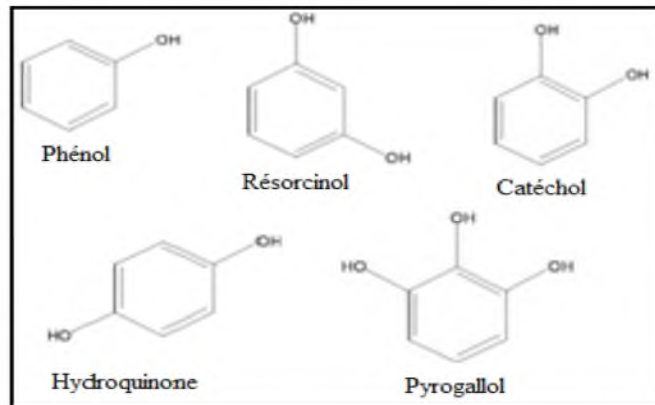
Les plus dangereux sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques qui sont des substances dont la structure chimique est constituée de plusieurs noyaux aromatiques ayant en commun plus d'un atome de carbone. Les HAP peuvent interagir avec certains mécanismes cellulaires soit directement en se fixant sur les sites lipophiles, soit indirectement par liaison avec des métabolites provoquant ainsi des effets à long terme, et plus particulièrement des aspects cancérigènes et mutagènes (Degrémont, 1989). Pour l'eau destinée à la consommation humaine, les normes algériennes fixe une valeur limite pour les Hydrocarbures polycycliques Aromatiques totaux de 0.2 µg/l (JORADP, 2014).

Enfin, les hydrocarbures aromatiques avec un groupement nitro (nitrophénols) sont utilisés pour la production de pesticides, explosifs, colorants, produits pharmaceutiques et plastiques (Biernat et Makuch, 2000; Ayral, 2009). Donc les composés phénoliques et leurs dérivés peuvent être présents dans cette classe.

### **❖ Les composés phénoliques**

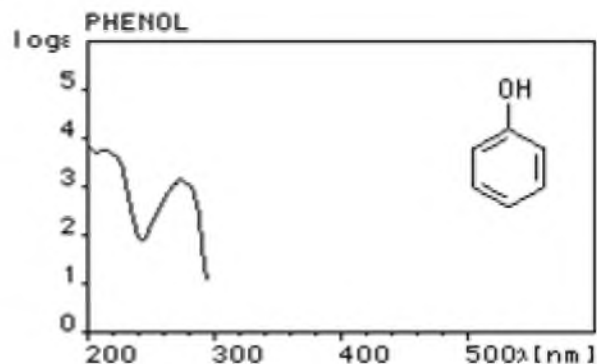
Le terme "phénol" désigne habituellement un ensemble de composés aromatiques avec un ou plusieurs groupes d'hydroxyles fixés directement sur le noyau du benzène. La figure 9

illustre les structures de quelques composés phénoliques. Il a été découvert en 1650 par Johann Rudolf Glauber lors de la distillation du goudron de houille. Deux siècles plus tard, Friedrich Ferdinand Runge parvient à l'isoler et le nomme alors acide carbolique, il est synthétisé en 1889 par la firme BASF (Ehtash, 2011). 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.



**Figure 9:** Les structures chimiques de quelques composés phénoliques

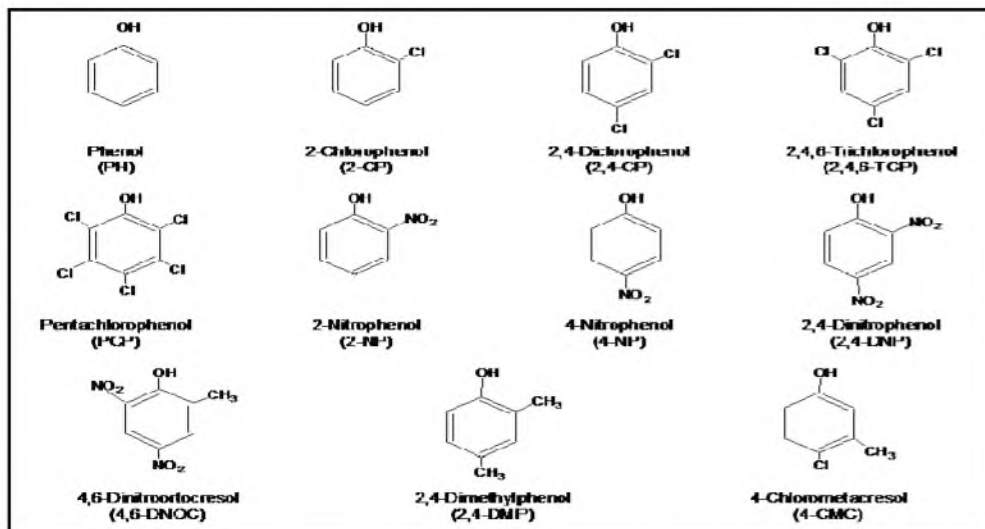
Ils sont largement présents dans l'environnement en raison de leur présence dans les effluents de nombreux processus industriels (Huang et al. 2007; Gomez et al. 2008; Moussavi et al. 2009). Chaque année 1,3 tonnes de composés phénoliques sont rejetées par les pays européens (Rubalcaba et al. 2007). Le phénol est très soluble dans de nombreux solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle. Il est facilement soluble dans l'éther (INRS, 2008). Il absorbe dans l'ultraviolet à 270 nm comme indique la figure 10.



**Figure 10:** Spectre UV du phénol (Arris, 2008)



Les phénols sont plus acides que les alcools. Ils ont deux sites, l'un hydrophile capable de former des liaisons hydrogènes et l'autre site hydrophobique avec une haute densité électronique (Biernat et Makuch, 2000; Ayral, 2009). En effet, ils sont relativement polaires et solubles dans l'eau avec des basses pressions de vapeur et leur caractère lipophile est augmenté avec le nombre de substituants. Le résultat de leurs propriétés chimiques et physiques est une variété de comportement phénolique dans l'environnement, selon la nature et le nombre de substituants. En conséquence, le phénol et les dérivés monosubstitués sont transférés facilement dans les eaux environnementales. En revanche les dérivés multisubstitués et particulièrement le pentachlorophénol, présentent un transport limité dans l'eau et sont fortement adsorbés dans la matière organique du sol, ou ils montrent une persistance élevée (Biernat et Makuch, 2000; Ayral, 2009).



**Figure 11:** Structure des composés phénoliques considérés prioritaires par US EPA (Mahugo-Santana, 2009)

En raison de sa forte toxicité dans l'eau, il est nécessaire de traiter les solutions aqueuses des phénols, avant de les rejeter dans le milieu naturel. Les composés phénoliques sont solubles dans l'eau et très mobiles et sont donc susceptibles d'atteindre sources d'eau potable en aval des rejets, où, même à faibles concentrations, ils peuvent causer de graves odeur et un goût désagréables et donc posent des risques pour les populations (Adak et Pal, 2006; Huang et al, 2008). La limite générale norme de rejet des effluents du phénol est de 0,05 mg/l, avant d'être déversés dans les cours d'eau (Mohanty et al, 2005a). L'Organisation mondiale de la Santé (OMS, 2004) a donc limité la concentration du phénol dans l'eau potable à 1 µg/l (Barrios- Martinez et al, 2006). Cependant les normes algériennes et concernant la qualité de l'eau de consommation humaine donne une valeur limité la concentration des

phénols à 0.5 µg/l (JORAPD, 2011). L'Union Européenne impose une concentration totale du phénol inférieure à 0,5 µg/l dans l'eau potable (Jiang et al, 2003). Ainsi, pour l'Agence de Protection Environnemental des Etats-Unis, la limite maximale acceptable de la concentration du phénol dans les eaux usées est estimée à moins de 1 mg/l (Huang et al, 2007; Huang et al, 2008).

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. C'est d'ailleurs une des priorités environnementales de tous les pays industrialisés. Quant à l'élimination des composés phénoliques des eaux, diverses méthodes ont été testées avec des différents degrés. Plusieurs travaux décrivent la destruction des composés phénoliques et autres composés aromatiques en eau usée par l'oxydation chimique catalysée par la lumière UV. Le peroxyde d'hydrogène et l'ozone ont été employés en tant qu'oxydants (Smith, 1987; Sundstrom et al, 1989) avec les inconvénients correspondants à la formation possible des sous-produits dangereux et des dépenses associées, en particulier pour les pays en voie de développement.

D'autres techniques ont été développées pour l'élimination des composés phénoliques dans les eaux naturelles telles que l'adsorption sur le charbon actif (Zamora, 2000; Seghairi, 2007), l'utilisation des résines d'échange anionique (Reddy et al, 1989 ; Ku et al, 2000), ainsi que l'élimination par coagulation–floculation à l'aide de sels d'aluminium ou de fer (Lefebvre, 1990; Rahni ; 1994; Guesbaya, 1998; Rezeg, 2004; Hecini, 2008; Khlili, 2009).

### c) Les acides aminés

Ils sont de formule générale  $R-CH \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \text{---} \text{NH}_2 \end{array}$ . Ils proviennent de la dégradation de plantes, d'algues ainsi que des rejets urbains, agricoles et industriels (Thurman ,1985 ; Rodier et al, 2009). Ces petites molécules sont présentes dans les eaux de surface à des concentrations comprises entre 1µg/l et 1 mg/l, sous deux formes libre et combinée. Elles sont généralement associées aux substances humiques et participent aussi à la formation de peptides et de protéines.

En1985,Thurman a identifié 20 acides aminés dans les substances humiques extraites de la rivière de Suwannee, il les a classé en six groupes: acides, basiques, neutres, hydroxy-imino, sulfuriques et aromatiques et a établi dans son étude que les acides fulviques contiennent 34 nanomoles d'acides aminés/mg alors que les acides humiques en contiennent 110 nanomoles/mg. Les principaux acides aminés présents dans les eaux potables sont l'alanine, la glycine, la valine, la phénylalanine, la sérine, la thréonine, l'isoleucine, l'acide aspartique, la tyrosine, la proline, l'acide glutamine et la leucine (Hureiki et al, 1994).



L'identification ou le dosage des acides aminés peut être effectué suivant diverses techniques telles que : la chromatographie, l'échangeur d'ions et l'absorbance en UV (pour les acides aminés aromatiques) (Le Cloirec et al, 1983 ; Achour, 2001). A Sainte Rose, au Québec, les teneurs sont relativement stables (117 à 141  $\mu\text{g C/l}$ ) (Hureiki et al, 1996), par contre dans les eaux brutes de l'usine de Méry-Sur-Oise, en France, les concentrations varient entre 100 et 260  $\mu\text{g C/l}$  et contribuent de 2 à 10% du COD et de 5 à 15% du CODB (Dossier-Berne et al, 1994). En Algérie dans les eaux de l'oued Mazafran, les acides aminés ont des teneurs de l'ordre de 100  $\mu\text{g/l}$  (Benoufella, 1989). Dans les eaux potables, les concentrations en acides aminés libres déterminées sur plusieurs usines d'eau potable de l'Ouest de France atteignent 30  $\mu\text{g/l}$ , les concentrations en acides aminés combinés sont plus élevées (Dossier Berne et al, 1994).

En raison de leur aptitude à la biodégradation, les acides aminés libres ou combinés constituent une source importante à la recroissance bactérienne en réseaux de distribution qui peut par la suite affecter la qualité des eaux potables. La chloration des acides aminés dissous conduit à la formation des sous produits de désinfection qui sont identifiés comme mutagènes et participent d'une façon remarquable à la demande en chlore (Hureiki et al, 1994).

Toutefois, l'élimination des acides aminés s'avère d'une grande importance et apparaît comme une stratégie afin de réduire les demandes en chlore des eaux et la formation des sous produits de chloration et en même temps augmenter la stabilité bactériologique des eaux dans le réseau de distribution. Les traitements de potabilisation des eaux peuvent affecter la structure ainsi que la concentration en acides aminés. Les effets de ces traitements ont été rapportés dans plusieurs études qui ont noté la présence des acides aminés dans les différentes étapes de traitement. Toutefois, on a noté l'absence d'un enlèvement sélectif de certains acides aminés par certaines étapes de traitement, il est probablement en fait que la plupart des acides aminés sont inclus dans les structures protéiniques complexés ou liés aux acides humiques ou fulviques. Les macromolécules sont les plus touchées par les différents traitements (Hureiki et al, 1996). La phase de la clarification (coagulation-floculation-décantation) semble avoir un effet sur l'abattement des acides aminés dans les eaux traitées (Le Cloirec, 1984 ; Hureiki et al, 1994 ; Dossier Berne et al, 1994 ; Hureiki et al, 1996).

## **I.4 Paramètres de qualité physico-chimiques des eaux**

### **I.4.1 Paramètres minéraux**

#### **I.4.1.1 La conductivité**

La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de  $1 \text{ cm}^2$  de surface et séparées l'une de l'autre de 1 cm. Elle s'exprime en micro siemens/cm, en milli siemens/cm ou en mégasiemens/cm à une température de  $20^\circ\text{C}$ .

La conductivité électrique des eaux est liée aux interactions « eau-roche » et à la capacité des eaux à dissoudre les minéraux contenus dans les roches (Sekiou et Kellil, 2014). Donc elle nous permet de déduire la minéralisation totale en sels minéraux d'une eau donnée par une relation simple: minéralisation (mg/l) =  $K C_{20}$  ( $\mu\text{s/cm}$ ) où K est un coefficient dépendant de la gamme de concentration (Potelon et Zysman, 1998). Une valeur indicative de  $2800 \mu\text{s/cm}$  à  $20^\circ\text{C}$  est fixée par les normes Algériennes (JORADP, 2014).

#### I.4.1.2 La dureté

La dureté ou titre hydrotimétrique correspond essentiellement à la présence de sels de calcium et de magnésium. Elle est directement liée à la nature des terrains traversés. L'eau souterraine est généralement plus dure que l'eau de surface (Rodier et al, 2009). Elles proviennent des roches calcaires ou dolomitiques. Dans une eau naturelle, on peut distinguer différents types de dureté:

- ❖ **Dureté totale** : somme des concentrations en calcium et magnésium ;
- ❖ **Dureté calcique** : concentration globale en calcium ;
- ❖ **Dureté magnésienne** : concentration globale en magnésium

Les ions calcium et les ions magnésium sont positifs, donc dans l'eau, ils peuvent se lier à d'autres ions négatifs ; de ce fait on peut diviser la dureté en deux catégories : La dureté carbonatée ou temporaire qui est éliminable par ébullition de l'eau ; là les ions Ca et Mg sont liés aux carbonates et bicarbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$ . Dans le cas de la dureté permanente, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sont liés au  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  (Marcoen, 1983 ; Dupont, 1981). La dureté calcique et la dureté magnésienne peuvent s'exprimer en mg/l de Ca et en mg/l de Mg. Ces divers teneurs ne peuvent évidemment pas être additionnées et pour calculer la dureté totale, on doit exprimer la concentration de chaque ion participant dans une unité commune. La dureté s'exprime généralement en degré français ou en milliéquivalents/litre. La mesure de la dureté se fait par une réaction de complexation entre les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  et une substance d'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA) en présence d'un indicateur coloré (noir Eriochrome T) (Valiron, 1989 ; Rodier et al, 2009).

Selon Lenntech (2014), l'eau dure n'est pas dangereuse pour la santé et que selon l'OMS(2004), des études épidémiologiques relatives à la dureté et aux risques de maladies

cardiovasculaires ont trouvé une association protectrice entre la mortalité due aux maladies cardiovasculaires et l'augmentation de la dureté de l'eau. L'utilisation domestique des eaux dures provoquent l'entartrage des canalisations d'eau chaude, des chaudières et des appareils ménagers (Rodier et al, 2009). Ainsi que, ces eaux dures donnent lieu au tartre, causent de vilaines taches de chaux, durcissent le linge, augmentent la consommation de détergent, entravent la cuisson des légumes secs et altèrent le goût du café et du thé. Plus l'eau contient de sels dissous, plus elle est dure (Medfouni, 2007).

Pour l'eau destinée à la consommation humaine, l'OMS indique une valeur limite de 200 mg/lCaCO<sub>3</sub> (OMS, 2006) et les normes Algériennes indique une valeur indicative de 500 mg/lCaCO<sub>3</sub> (JORADP, 2014). Selon Rodier et al, (2009), une valeur de 75 °F correspond à une eau à dureté élevée qui peut provoquer la formation de dépôts dans les conduites. Par contre, des eaux à faible dureté, inférieurs à 15 °F, peuvent mener à des phénomènes de corrosion, notamment dans les réseaux de distribution. Les eaux souterraines du sud algérien se caractérisent par une dureté excessive due principalement aux taux élevés en calcium et magnésium (Achour, 2001, Djellouli et al, 2005).

#### **I.4.1.3 Le pH**

Le pH, abréviation de "potentiel hydrogène" est un indice de la concentration des ions hydrogène. Le pH se mesure sur une échelle allant de 0 à 14. De 0 à 7, les eaux sont acides ; à 7, elles sont neutres et entre 7 et 14, elles sont basiques. Le pH d'une eau est directement lié à son origine et à la nature des terrains qu'elle traverse. Le pH doit être mesuré sur le terrain à l'aide d'un pH-mètre ou par colorimétrie (Chocat, 1997 ; Rodier et al, 2009). Dans le domaine de l'eau, le pH joue un rôle primordial à la fois dans :

- Les propriétés physico-chimiques (acidité, agressivité).
- Les processus biologiques dont certains exigent des limites très étroites des pH ;
- L'efficacité de certains traitements (coagulation, adoucissement, contrôle de la corrosion, chloration).
- Les mécanismes de ces traitements.

Pour l'eau destinée à la consommation humaine, l'OMS ne fixe pas de valeur mais précise qu'un faible pH peut poser des problèmes de corrosion et un pH élevé entraîner des problèmes de goût et de consommation accrue de savon, elle recommande un optimum entre 6.5 et 9.5 (OMS, 2006). Les directives du conseil des communautés européennes précisent que l'eau ne doit pas être agressive et indique comme niveau guide:  $6.5 \leq \text{pH} \leq 8.5$  avec une valeur maximale admissible de 9.5 (Rodier et al, 2009). Pour l'eau destinée à la

consommation humaine Algériennes, le JORADP, (2014) recommande une valeur indicative de  $\text{pH} \geq 6.5$  et  $\leq 9$ .

#### **I.4.1.4 L'alcalinité**

Les eaux naturelles ont le plus souvent un pH supérieur à 4,5 ; par convention, l'alcalinité totale d'une eau est mesurée par la quantité d'acide nécessaire pour abaisser son pH jusqu'au point de virage du méthylorange. La plupart des eaux naturelles ont un pH compris entre 4,5 et 8,3 et leur alcalinité est attribuable essentiellement aux bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ), base faible que la neutralisation par un acide convertit en  $\text{CO}_2$  libre. Autrement dit, on est amené à considérer deux types d'alcalinité qui correspondent, encore une fois à deux bornes de pH :

❖ *L'alcalinité à la phénophtaléine (P)* qui est une mesure de bases fortes carbonates et alcalis (TA). Elle mesure la teneur en  $\text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-}$ . Elle est aussi influencée par les bases fortes éventuellement présentes dans l'eau.

❖ *L'alcalinité au méthylorange ou total (TAC)*, qui est une mesure des bases fortes et des bases faibles (bicarbonates). (Marcoen, 1983; Rodier et al, 2009). Dans le cas des eaux naturelles et en particulier en Algérie, l'alcalinité est souvent bicarbonatée car le pH est généralement inférieur à 8,3. (Sellah, 1993 ; Rehi et Gaid ,1987). L'alcalinité est exprimée en quantité équivalente de carbonate de calcium et en degrés français (Rodier et al, 2009). Pour l'eau destinée à la consommation humaine, l'OMS (2006) ne fixe pas de valeur limite mais les normes Algériennes précise une valeur indicative de 65 mg/l $\text{CaCO}_3$  et pour les eaux dessalées ou déminéralisées c'est une valeur minimale (JORADP, 2014).

### **I.4.2 Paramètres organiques**

#### **I.4.2.1 La demande biochimique en oxygène (DBO5)**

La demande biochimique en oxygène DBO, exprimée en mg d'oxygène par litre, permet l'évaluation des matières organiques biodégradables dans les eaux (Bontoux, 1993). Plus précisément, ce paramètre mesure la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction des matières organiques grâce aux phénomènes d'oxydation par voie aérobie. La dégradation complète des matières organiques peut être relativement longue (plusieurs semaines). D'autre part, l'oxydation des dérivés ammoniacaux et des nitrites en nitrates (nitrification) absorbe également de l'oxygène. Cette nitrification, dans les eaux naturelles, ne débute qu'au bout d'une dizaine de jours. Pour ces deux raisons, on mesure la DBO en 5 jours, ou  $\text{DBO}_5$ , c'est à dire la quantité d'oxygène consommée pendant ce laps de temps, pour l'oxydation partielle des matières organiques biodégradables sous l'action des microorganismes (Tardat-Henry et



Beaudry, 1984). La  $DBO_5$  est un paramètre intéressant pour l'appréciation de la qualité des eaux : dans les eaux pures elle est inférieure à 1 mg d' $O_2/l$ , et quand elle dépasse les 9 mg/l l'eau est considérée comme étant impropre (Gomella et Guerree, 1978).

#### **I.4.2.2 La demande chimique en oxygène (DCO)**

C'est une mesure de toutes les matières organiques (ou presque) contenues dans les eaux naturelles ou usées, qu'elles soient biodégradable ou non biodégradables. L'oxydation est effectuée ici dans des conditions énergiques, par voie chimique. Elle se fait sous l'action d'un oxydant puissant, bichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ), en milieu acide fort ( $H_2SO_4$ ) et au reflux pendant deux heures (Metiche, 2004). La DCO constitue donc un paramètre important. C'est un test rapide, très utile pour la surveillance des eaux usées et des rejets industriels (Chocat, 1997 ; Gomella et Guerree, 1983). Elle est évaluée en mg et même en kg dans les eaux usées industrielles (Pelmont, 2005).

#### **I.4.2.3 Le carbone organique total (COT)**

Le carbone organique est constitué d'une grande diversité de composés organiques à plusieurs états d'oxydation, dont certains sont susceptibles d'être oxydés par des procédés chimiques ou biologiques. La détermination précise du carbone organique total (COT) revêt une grande importance dans la compréhension des rôles géochimiques, environnementaux et écologiques de la matière organique en milieu aqueux (Aiken et al, 2002).

De nombreuses possibilités de dosage existent, mais les principales techniques référencées par Urbansky (2001), font appel à l'oxydation de la matière organique en  $CO_2$  telles que la combustion à haute température, l'oxydation par persulfate et la photo oxydation ultraviolette. Les concentrations de carbone organique total (COT) peut varier en fonction des eaux naturelles de 0.5 (cas de l'eau de mer) à 30 mg/l (cas des marécages) (Thurman, 1985). Dans le cas des eaux superficielles, les valeurs généralement rencontrées vont de 2 à 10 mg/l COT (Crathorn et al, 1984) avec quelques teneurs plus élevées dans le cas des eaux de retenue (Lefebvre, 1995). La valeur moyenne du COT pour une eau souterraine se situe en général entre 0,5 et 1 mg/l (Crathorne et al, 1984).

Les teneurs élevées en COT sont expliquées par une eutrophisation du cours d'eau, ou une teneur élevée en substances humiques (Degremont, 1989). Le chlore organique adsorbable est présent en général en faibles concentrations (20 à 50  $\mu g Cl/l$ ) mais il est l'indice d'une pollution chimique diffuse où les pesticides tiennent une large part (Kostyal et al, 1994 ; Kruithof et al, 1994).

#### **I.4.2.4 L'oxydabilité au permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>)**

Cette mesure renseigne sur la concentration en matières organiques présentes dans une eau peu chargée. On utilise un oxydant, le permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>), qui, dans des conditions opératoires précises, va oxyder des molécules présentes dans l'eau. Ces molécules sont essentiellement des molécules organiques mais des molécules minérales peuvent être également oxydées et l'on devrait parler plutôt de matières oxydables. Le KMnO<sub>4</sub> n'attaque pas toutes les molécules organiques mais il très utilisé pour suivre l'évolution de la matière organique dans une station de traitement (Chocat, 1997; Rodier et al, 2009). L'oxydation des matières organiques et des substances oxydables est effectuée par le permanganate de potassium à chaud ou à froid, la méthode à chaud est la plus utilisée à cause de sa rapidité (Petitjean et Gruau, 2005).

#### **I.5 Caractéristiques physico-chimiques des eaux algériennes**

En Algérie, les eaux de surface, notamment au Nord du pays, sont de plus en plus utilisées grâce à la construction de nombreux barrages dans le but d'alimenter la population car les réservoirs souterrains montrent une tendance à l'épuisement. D'après Bouaichi, (2010), L'Agence Nationale des Barrages et Transferts compte aujourd'hui a son actif 65 barrages en exploitation et 02 transferts d'une capacité globale de 6,877 milliards de m<sup>3</sup>. Le volume global mobilisé au 14/04/2010 est de 4,215 milliards de m<sup>3</sup> (soit un taux de remplissage de 72,50 %). Dans le Sud algérien, l'alimentation en eau potable est assurée exclusivement par des eaux souterraines provenant des nappes du Complexe Terminal et du Continental Intercalaire (nappe albienne) (Djellouli et al, 2005).

Il convient de citer que certains paramètres physico-chimiques (pH, dureté, température, conductivité,...) sont analysés par des laboratoires spécialisés tels que le laboratoire d'hydrochimie de l'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques (ANRH) ou les laboratoires régionaux rattachés aux entreprises de production d'eau potable. Des analyses plus spécifiques sont parfois effectuées en cas de pollution accidentelle (Achour, 1992). Le tableau 5 présente les caractéristiques physico-chimiques de quelques eaux souterraines algériennes (eaux de sources et eaux de forages). Le tableau 6 présente la charge organique de quelques eaux de surface algériennes. En faisant une rapide comparaison de cette qualité avec les normes de l'OMS (2006) du JORADP (2014) tableaux 7 et 8, nous constatons globalement une minéralisation assez élevée pour toutes les eaux.

Dans le cas des eaux du sud du pays, la dureté est également importante, dépassant largement 50°F. De plus, les TAC sont assez faibles. Ce qui suggère que la dureté permanente



associée aux chlorures et aux sulfates est également importante (Guesbaya, 1998). La qualité chimique des eaux souterraines du Sahara septentrional est du type sulfatochloruré et fortement minéralisée (Djellouli et al, 2005). Les eaux du sud algérien présentent donc une composante minérale variée et à des teneurs dépassant souvent les normes (Achour, 2001).

**Tableau 5 :** Paramètres physico-chimiques des eaux souterraines Algériennes.

Paramètres Eau	pH	TAC (°F)	TH (°F)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Conductivité (ms/cm)	Référence
Eau de Djemorrah	7,51	24	102	184	134	240	400	1.61	Rezeg, 2004
Eau de Chetma	7,77	15	116	320	86,4	988	485	1.99	Hecini,2008
Eau Youkous	7,03	12,6	38	96	33,6	49,63	53	0.672	Ounoki, 2012
Eau de Drouh	7.63	10.7	70	124	93	445	33.5	1.26	Bacha,2013
Manbaa Elghozlane	7.6	19	32	67.52	36.33	44	92	0.681	Sekiou et Khelil, 2014
Ovital Béjaia	6.92	17.5	29	91	14	50	86	0.683	Sekiou et Khelil, 2014

**Tableau 6:** Charges organiques de quelques eaux de surface algériennes

Eaux de surface	COT (mgC/l)	Ox.KMnO <sub>4</sub> (mgO <sub>2</sub> /l)	UV <sub>254</sub>	SH (mgSH/l)	Référence
Barrage de Zardezas	5,27	7,53	0,283	7,32	Achour,2001
Barrage de Ain-Zada	6,42	9,10	0,255	7,88	Achour,2001
Barrage Hammam Ghrouz	8,92	12,60	0,308	9,85	Achour,2001
Barrage foug el Gherza	3,01	4,25	0,149	4,05	Achour,2001
Barrage Fontaine des Gazelles	-	3.4	0.090	2.39	Hecini, 2008
Barrage Cheffia	-	9,4	0,208	11,25	Harrat,2007
Barrage Mexa	-	15,88	0,410	27,41	Harrat,2007
Barrage Zite El Anba	-	10	0.086	5.106	Harrat et Achour,2011

Les eaux de surface algériennes sont caractérisées par une charge organique assez élevée et en particulier celles des SH, indiquant ainsi que la décomposition biologique de la matière organique est peu importante. En Algérie, le matériel humique représente souvent une part non négligeable de la charge organique totale des eaux de surface, notamment dans le cas des eaux de barrage, soit 60 à 90% du COT des ces eaux (Achour et Moussaoui, 1993 ;

Achour, 2001). Il en ressort que ces eaux sont globalement de qualité médiocre et nécessitent dans tous les cas un traitement poussé de potabilisation.

## **I.6 Conclusion**

Au cours de ce chapitre, nous avons pu observer qu'une eau naturelle est caractérisée par sa composition minérale et organique. Les principales caractéristiques essentielles d'une eau minérale naturelles sont les paramètres physico-chimiques (pH, dureté alcalinité, conductivité...), les éléments à fortes concentrations (anions et cations majeurs) et à faible concentrations. Les éléments minéraux occupent une partie importante dans les eaux de surface. La composition de ces éléments est extrêmement variée et dépend essentiellement de la nature chimique des terrains traversés.

En Algérie, les eaux de surface sont de plus en plus utilisées ces dernières années pour les besoins de l'agriculture, de l'alimentation des populations et de l'industrie. Les eaux souterraines sont très dures au sud du pays. Par ailleurs, les eaux de surface peuvent renfermer des matières organiques de natures diverses. Le carbone organique total (COT), le carbone organique dissous (COD) ainsi que l'indice permanganate caractérisent les principaux paramètres analytiques retenus pour apprécier l'évolution de la matière organique des eaux naturelles.

La matière organique des eaux naturelles constitue un milieu très hétérogène, comprenant des molécules à structures très complexes de type macromoléculaire. Les substances humiques d'une part constituent en général la fraction organique la plus importante. Elles sont divisées en deux sous-ensembles, les acides humiques et les acides fulviques. Ces derniers sont plus solubles que les acides humiques et représentent la fraction la plus importante des substances humiques. Et d'autre part, les substances non humiques de faible poids moléculaire sont des composés de structures aromatiques portant des groupements hydroxyles, carboxyliques ou méthoxy (alcool, phénol, acide aminé, protéine,...).

L'élimination des composés aromatiques apparaît nécessaire pour évaluer la qualité d'une eau traitée et garantir sa stabilité biologique. La coagulation-floculation paraît comme une étape de clarification très importante. Le suivant chapitre s'attache donc à décrire cette étape en partant des généralités sur le procédé, sa pratique sur des eaux naturelles et son effet plus particulièrement sur les matières organiques aromatiques.

**Tableau 7:** Les valeurs limites des paramètres de qualité de l'eau de consommation humaine;  
Source: (OMS, 2006)

Paramètres	Limite de qualité	Unité
<b>Paramètres physico-chimiques</b>		
Température	25	°C
TDS	Pas de valeur guide mais optimum en dessous de 1000 mg/l	mg/l
pH	6.5-9.5	Unité pH
Chlorures	Pas de valeur mais on peut noter un goût à partir de 250 mg/l	mg/l
Sulfate	500	mg/l
Dureté	200	mg/l CaCO <sub>3</sub>
Sodium	120	mg/l
Potassium	12	mg/l
Aluminium total	200	µg/l
Fluorure	1.5	mg/l
<b>Paramètres concernant des substances indésirables</b>		
Nitrate et Nitrite	50 et 3 mg/l (exposition à court terme) 0.2 mg/l (exposition à long terme)	mg/l
Manganèse	0.4	mg/l
Sulfure d'hydrogène	0.05 à 1	mg/l
Cuivre	2	mg/l
Zinc	3	mg/l
<b>Paramètres concernant des substances toxiques</b>		
Arsenic	10	µg/l
Cadmium	3	µg/l
Baryum	0.7	mg/l
Benzene	10	µg/l
Bore	0.5	mg/l
Bromate	10	µg/l
Chlorite	70	µg/l
Chlorure de cyanogène	70	µg/l
Chrome totale	50	µg/l
Cyanure	70	µg/l
Ethylbenzène	0.3	mg/l
Molybdène	70	µg/l
Mercure inorganique	6	µg/l
Nickel	70	µg/l
Plomb	10	µg/l
Styrène	20	µg/l
sélénium	10	µg/l
Toluène	0.7	mg/l
Xylènes	0.5	mg/l
<b>Pesticides</b>		
Alachlore	20	µg/l
Aldicarbe	10	µg/l
Carbofuran	7	µg/l
DDT	1	µg/l
Lindane	2	µg/l
Metolachlor	10	µg/l
Simazine	2	µg/l
Trifluraline	20	µg/l

**Tableau 8 :** Les valeurs limites des paramètres de qualité de l'eau de consommation humaine;  
Source: (JORADP, 2014)

Groupes de paramètres	Paramètres	Valeurs	Unités
Paramètres Organoleptiques	<b>Paramètres avec valeurs indicatives</b>		
	couleur	15	mg/l platine
	Turbidité	5	NTU
	Odeur à 25°C	4	Taux dilution
	Saveur à 25°C	4	Taux dilution
Paramètres physico-chimiques en relation avec la structure naturelle des eaux	Température	25	°C
	pH	≥ 6,5 et ≤ 9	Unité pH
	Conductivité à 20 °C	2800	µS/cm
	Alcalinité	65 pour les eaux déssalées ou déminéralisées (valeur minimale)	mg/l CaCO <sub>3</sub>
	Dureté (TH)	500	mg/l CaCO <sub>3</sub>
	Calcium	200	mg/l
	Chlorure	500	mg/l
	Sulfates	400	mg/l
	Sodium	200	mg/l
	Potassium	12	mg/l
	Fer total	0.3	mg/l
	Phosphore	5	mg/l
	Manganèse	50	µg/l
Paramètres chimiques	<b>Paramètres avec valeurs limites</b>		
	Aluminium	0.2	mg/l
	Ammonium	0.5	mg/l
	Fluorures	1.5	mg/l
	Nitrates	50	mg/l
	Nitrites	0.2	mg/l
Paramètres chimiques toxiques	Antimoine	20	µg/l
	Argent	100	µg/l
	Arsenic	10	µg/l
	Baryum	0.7	mg/l
	Benzène	10	µg/l
	Bromates	10	µg/l
	Cadmium	3	µg/l
	Cyanures	70	µg/l
	Cuivre	2	mg/l
	Chlorite	0.07	µg/l
	Chrome total	50	µg/l
	Hydrocarbures polycycliques aromatiques (H.P.A) totaux	0.2	µg/l
	Mercure	6	µg/l
	Nickel	70	µg/l
	Pesticides (Totaux)	0.5	µg/l
Plomb	10	µg/l	
Sélénium	10	µg/l	
Xylènes	0.5	mg/l	
Zinc	5	mg/l	



# *Chapitre II*

*Incidence de la coagulation-  
floculation sur l'élimination des  
composés organiques aromatiques*



## **Chapitre II**

### ***Incidence de la coagulation-floculation sur l'élimination des composés organiques aromatiques***

#### **II.1 Introduction**

Une des opérations physico-chimiques les plus utilisées en traitement des eaux, aussi bien industrielles que domestiques est la coagulation. C'est un processus largement utilisé pour l'élimination des particules colloïdales et de la matière organique dissoute (Duan et Gregory, 2003) grâce à leur déstabilisation chimique, par addition d'un électrolyte. Elle est suivie de leur agrégation en particules plus grosses ou floccs, décantés et filtrés par la suite. L'efficacité de cette étape de traitement est liée au pH, au type et au dosage du coagulant ainsi qu'à la nature des particules et des matrices minérales et organiques des eaux. Les mécanismes mis en jeu sont des réactions de complexation entre les formes hydrolysées solubles des métaux et la matière organique ainsi que des mécanismes d'adsorption qui peuvent intervenir par des réactions à la surface du précipité amorphe du coagulant.

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter des généralités sur le procédé de la coagulation floculation, ses schémas classiques ainsi que les divers mécanismes mis en jeu. Ces mécanismes dépendent principalement du pH du milieu et de la dose du coagulant ainsi que les principaux travaux qui se rapportent à l'élimination de la matière organique aromatiques par coagulation-floculation et l'effet des sels minéraux sur l'élimination de ces matières organiques.

#### **II.2 Rappels sur les techniques de la coagulation-floculation**

##### **II.2.1 Les solutions colloïdales: Définition et origine**

Les systèmes colloïdaux sont définis comme étant des dispersions dont les particules possèdent des dimensions moyennes comprises entre 1nm et 1 $\mu$ m (Kaplan et al, 1997; Kretzschmar et al, 1999) (figure 12) et des vitesses de sédimentation si faibles que leur chute est rendue impossible par l'agitation thermique du milieu (Vigouret, 1985; Degrémont, 2005). Ils ont aussi des surfaces spécifiques importantes (> 10 m<sup>2</sup>/g) du fait de leur petite taille et donc peuvent représenter des phases sorbantes importantes pour les métaux (Citeau, 2004). Ces produits peuvent être d'origine minérale (sables, limons, argiles, ...) ou organique (produits de la décomposition des matières végétales ou animales, acides humiques ou fulviques par exemple). A ces composés s'ajoutent les microorganismes tels que les virus. Ces substances sont responsables, en particulier, de la turbidité et de la couleur.

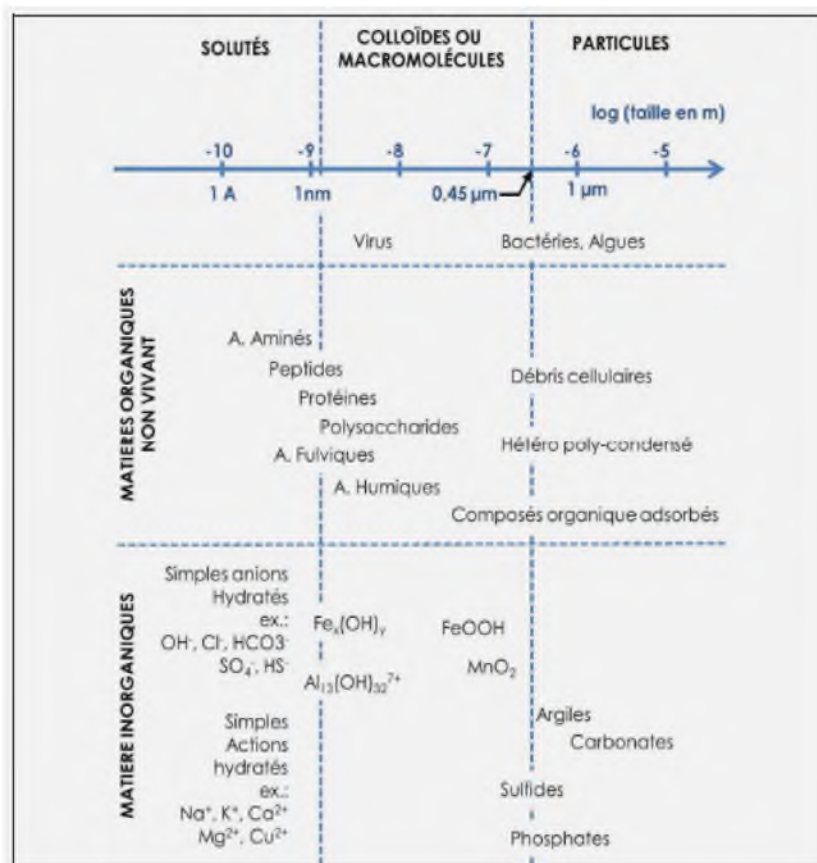


Figure 12 : Nature et gamme de taille des particules colloïdales dans l'environnement (Buffle et Newman, 1992)

## II.2.2 Types des colloïdes

En fonction de leur affinité vis-à-vis de l'eau, Béchac et al (1984) classent les colloïdes en deux catégories. Ils distinguent les colloïdes hydrophiles et les colloïdes hydrophobes.

### II.2.2.1 Les colloïdes hydrophiles

Présentent une grande affinité pour l'eau et dont les particules sont entourées par une enveloppe de molécule d'eau fixées à la matière solide par des liaisons physico-chimiques avec des groupements carboxyliques (COOH), phénoliques (OH), et amine (NH<sub>2</sub>) totalement ou partiellement ionisés. C'est le cas des protéines, des carbohydrates, des détergents synthétiques, des savons, etc....

### II.2.2.2 Les colloïdes hydrophobes

Les colloïdes dont la matière n'a aucune affinité avec l'eau. Leur stabilité est due à la charge électrique portée par les particules qui engendrent une répulsion mutuelle empêchant

toute agglomération. Ils proviennent des substances peu ou pas solubles tels que les produits minéraux et en particulier les métaux, leurs oxydes et leurs hydroxydes.

Le tableau 9 présente les différents types de molécules trouvées dans les fractions humique et non humique de la matière organique dissoute.

**Tableau 9 :** Type de molécules trouvées dans les différentes fractions de MOD  
(Barber et al, 2001 ; Imai et al, 2001)

Fractions		Types de composés observés
Substances humifiées	Acides hydrophobes	acide fulviques (solubles à tout pH) acides humiques (précipitent à pH < 2)
	Neutres hydrophobes	hydrocarbures, détergents, pigments (dont chlorophylle
	Bases hydrophobes	Surfactant, protéines
Substances non humifiées	Acides hydrophiles	sucres, acides aminés
	Neutres hydrophiles	oligosaccharides, polysaccharides,
	Bases hydrophiles	Protéines, acides aminés

Il n'existe pas de transition nette entre les colloïdes hydrophiles et les colloïdes hydrophobes et l'on rencontre en pratique tous les comportements intermédiaires possibles. La différence entre ces deux types de colloïdes est importante dans le contexte du traitement. La matière colloïdale hydrophile réagit spontanément avec l'eau pour former une suspension qui peut être déshydratée et réhydratée à plusieurs reprises. En raison de cette caractéristique, de tels colloïdes sont parfois appelés colloïdes réversibles. Lorsqu'elles sont déshydratées, les particules hydrophobes ne se redispersent généralement pas dans l'eau spontanément. Elles sont alors parfois appelées colloïdes irréversibles. Les systèmes hydrophobes purs ne réagissent pas avec la phase aqueuse, mais certaines particules peuvent comporter des microsites qui les combinent avec l'eau en formant des liaisons hydrogènes (Beaudry, 1984; Ruthven, 1984).

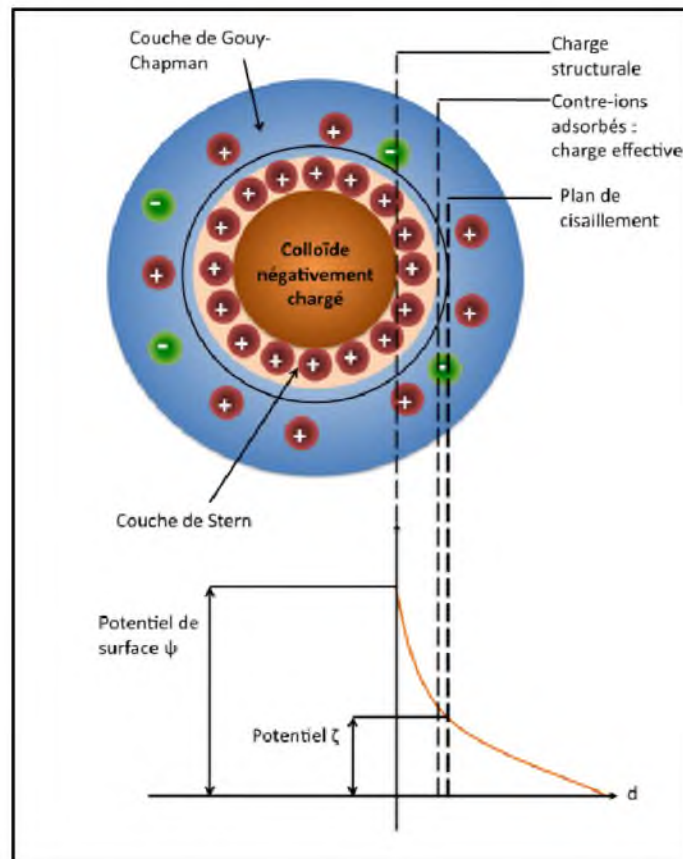
### II.2.3 Déstabilisation des colloïdes

Les colloïdes possèdent une charge de surface (caractérisée par le potentiel zêta) majoritairement négative et par conséquent les répulsions électrostatiques favorisent un



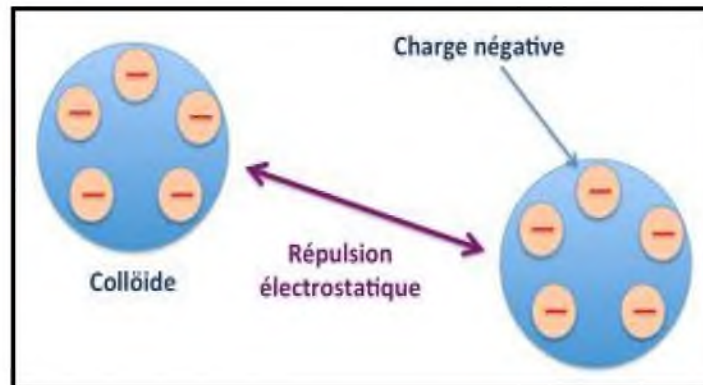
système colloïdal stable à l'origine de la turbidité des eaux du milieu naturel (Holt et al, 2002 ; Duan et Gregory, 2003). Le colloïde s'entoure d'une double couche (figure 13):

- Une couche fixe ou couche de Stern à la surface immédiate de la particule au cœur de laquelle seuls les ions spécifiquement adsorbés peuvent pénétrer.
- Une couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman, déformable et mobile, influencée par la force ionique de la solution.



**Figure 13 :** Etat de surface des colloïdes selon la théorie de la double couche (Roger, 2010)

Les particules colloïdales sont soumises à deux types de force qui conditionnent la stabilité de la suspension : les forces de répulsion liées aux charges superficielles des colloïdes et les forces d'attraction de type Van der Waals liées à la surface spécifique et à la masse des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu. Dans le cas des eaux naturelles (colloïdes majoritairement chargés négativement), la force de répulsion des colloïdes est supérieure à la force d'attraction créant un système colloïdal stable comme indiqué la figure 14. La résultante de ces forces favorise ou non la rencontre des particules. Le rôle du coagulant est donc de déstabiliser la suspension colloïdale en pénétrant la double couche pour s'adsorber spécifiquement dans la couche de Stern.



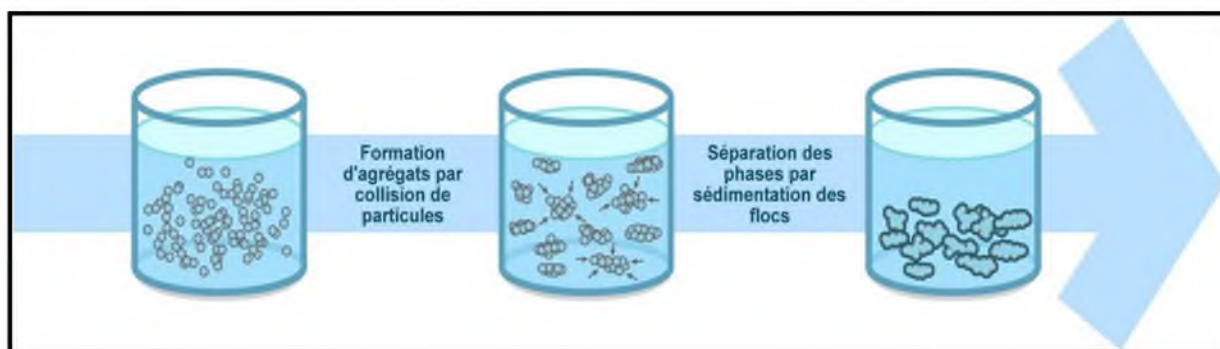
**Figure 14 :** Répulsion électrostatique entre deux colloïdes

Le coagulant cationique, en s'adsorbant spécifiquement augmente le potentiel zêta des particules (initialement négatif) pour le faire tendre vers la valeur zéro et augmente en parallèle la force ionique du milieu, favorisant la compression de la double couche. Par conséquent, la barrière énergétique de répulsion est abaissée et les chances de rencontre entre les particules colloïdales augmentent permettant l'agrégation des colloïdes, c'est-à-dire leur coagulation. Dans la théorie de la double couche, une coagulation optimale est définie comme étant l'ajout de réactif permettant l'annulation du potentiel zêta de la particule colloïdale. La précipitation en solution du coagulant permet ensuite l'entraînement des particules colloïdales si les conditions optimales de pH sont respectées puis la formation de floes.

### **II.3 Principe et mise en œuvre de la coagulation-floculation**

En traitement des eaux, la coagulation-floculation est un traitement qui vise à optimiser l'élimination des particules en suspension par les procédés de décantation et de filtration. Ce traitement favorise l'agrégation des particules colloïdales en larges et en denses agrégats (figure 15). Il se déroule en deux étapes principales, à savoir la déstabilisation des particules et la collision des particules déstabilisées pour former des agrégats volumineux. La déstabilisation et l'agrégation sont des phénomènes physico-chimiques. La séparation par décantation et filtration met en jeu des phénomènes essentiellement physiques (Dihang, 2007)



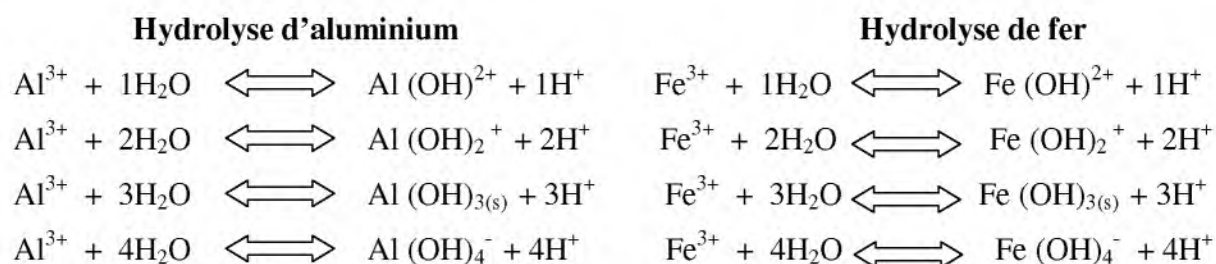


**Figure 15:** Processus de coagulation, floculation et de décantation (DINEPA, 2013).

La déstabilisation est le procédé par lequel les particules stables en suspension sont modifiées de façon à leur conférer la possibilité de s'accoler entre elles. La stabilité des particules en suspension peut être rompue par l'ajout de réactifs chimiques appropriés qui réduisent ou éliminent les forces de répulsion. Par la suite, les particules déstabilisées sont mises en contact par une agitation mécanique extérieure, les collisions favorables favorisant la formation de flocs et d'agrégats. La déstabilisation et l'agrégation font donc appel à une agitation externe pour favoriser le mélange des phases et promouvoir les collisions (Dihang, 2007). La pratique consiste à mettre en œuvre deux séquences d'agitation : une agitation rapide qui favorise le mélange des réactifs et la déstabilisation des particules, une phase d'agitation lente pour favoriser les collisions entre les particules déstabilisées et ainsi entraîner leur agrégation.

#### II.4 Réactifs utilisés dans la coagulation

La coagulation est généralement réalisée à l'aide des sels de métaux hydrolysables. Le sulfate d'aluminium, le chlorure ferrique, le sulfate ferrique et le polychlorure d'aluminium sont les principaux produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau potable. Dans le cas particulier, l'utilisation de sels d'aluminium est préférable car les sels à base de fer laissent des résidus de fer importants qui peuvent causer des problèmes de blocage des filtres, ainsi qu'une eau salissante (Degremont, 2005). Le tableau 10 présente les principaux coagulants et leurs caractéristiques. L'hydrolyse de ces sels conduit dans la première étape très rapide à la formation de monomères selon les réactions suivantes (Stumm et Lee, 1960).



**Tableau 10:** Principaux coagulants et leurs caractéristiques (Degrémont, 2005).

Coagulant	pH	Aspect	Couleur	Densité de la solution	Avantage
Poly Aluminium Chloride $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$	1.0	Liquide	jaunâtre	1380	-Tous types de traitement d'eau - Meilleure qualité de l'eau - Meilleure efficacité de coagulation - Quantités requises plus faibles - Floculation et sédimentation plus rapides - Nombre réduit d'étapes de nettoyage en aval
Sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3, 18 H_2O$	2.7-3.7	Cristaux ou poudre	blanchâtres	1330	- Acidité faible - Turbidité finale de l'eau faible - Simple d'utilisation
Chlorure de fer $FeCl_3, 6 H_2O$	1.8	Liquide	gris foncé à marron	1430	-Très efficace pour éliminer la matière organique - Pas d'aluminium résiduel - Détection simple des résidus de fer - Grand domaine de pH
Sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3, 9 H_2O$	<1.0	Liquide	rouge - marron	1550	Très efficace pour éliminer la matière organique - Pas d'aluminium résiduel - Détection simple des résidus de fer - Grand domaine de pH
Sulfate ferreux $Fe(SO_4), 7 H_2O$	1.5-2.2	Cristal	verdâtre ou jaune - marron	1200	-Pas d'aluminium résiduel - Peu sensible au pH
Aluminate de sodium : $NaAlO_2$	>14.0	Liquide	visqueux incolore ou ambre	1500	-Très efficace pour les eaux acides - Quantités requises faibles - Très performant

Pour chaque sel, la forme insoluble prédomine à un pH déterminé pour lequel aucune charge ne peut être mesurée sur le composé obtenu. Ce pH est appelé pH de point isoélectrique ( $pH_{p-i-e}$ ). En conséquence, lorsqu'un polymère est formé dans une zone inférieure à  $pH_{p-i-e}$  c'est la prédominance des polymères cationiques par contre les polymères anioniques se forment dans une zone de pH supérieure au  $pH_{p-i-e}$  (Stumm et Morgan, 1981). Il

est à noter également que les réactions d'hydrolyses des sels de fer ou d'aluminium conduit à une acidification du milieu suite à la libération des ions  $H^+$  (Rahni, 1994). Les fonctions hydroxydes à la surface des oxydes métalliques polymérisés peuvent réagir avec des espèces ioniques soit minérales ou organiques. L'adsorption d'anions peut faire apparaître des charges négatives sur les sites de surface ayant adsorbé, c'est ainsi qu'il s'ensuit une diminution du pH au point isoélectrique (Bernhardt et al, 1986).

Amirtharajah (1988) propose un diagramme de coagulation-floculation de la matière organique avec du sulfate d'aluminium représentant différentes zones en fonction du pH ou de la concentration en aluminium et correspondant à différents types de coagulation-floculation. Ce diagramme, présenté à la figure 16, définit trois grandes zones :

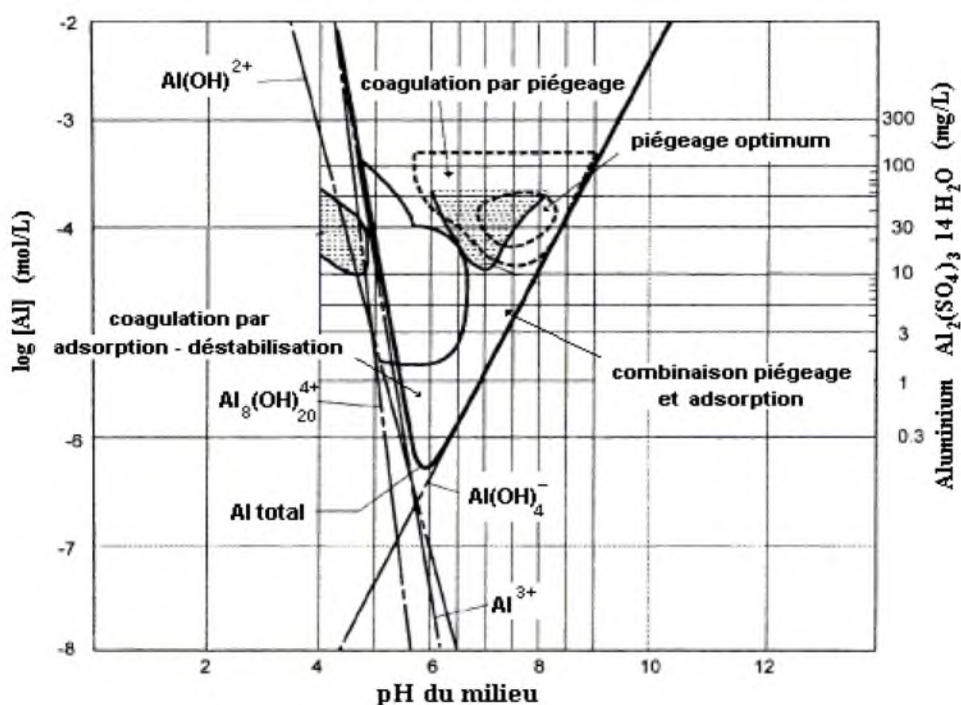
- Zone de coagulation-floculation par neutralisation des charges (adsorption-déstabilisation) : cette zone définit le domaine d'application de la théorie originale de la coagulation où les colloïdes sont déstabilisés par annulation des charges, baisse des énergies de répulsion et compression de la double couche sous l'effet des espèces polycationiques de l'aluminium.
- Zone de coagulation-floculation par piégeage : dans cette zone les colloïdes sont piégés par recouvrement avec  $Al(OH)_3(s)$  et précipitent.
- Zone mixte : cette zone indique le domaine où peuvent coexister les deux mécanismes mais qui selon Rubin et Blocksidge (1979) dépend de la nature du matériau colloïdal.

Toutes les zones situées en dehors du diagramme sont des zones de stabilité colloïdale qui correspondent soit à la formation d'espèces ne permettant pas la coagulation comme l'espèce hydrolysée  $Al(OH)_4^-$ , soit à une concentration en aluminium trop faible.

#### II.4.1 Les mécanismes mis en jeu

Les mécanismes prédominants lors de la coagulation sont donc la neutralisation des charges puis l'adsorption des colloïdes neutralisés ou des espèces solubles sur un précipité d'hydroxyde de fer ou d'hydroxyde d'aluminium ou la coagulation par entraînement (Dennett et al, 1996; Duan et Gregory, 2003).



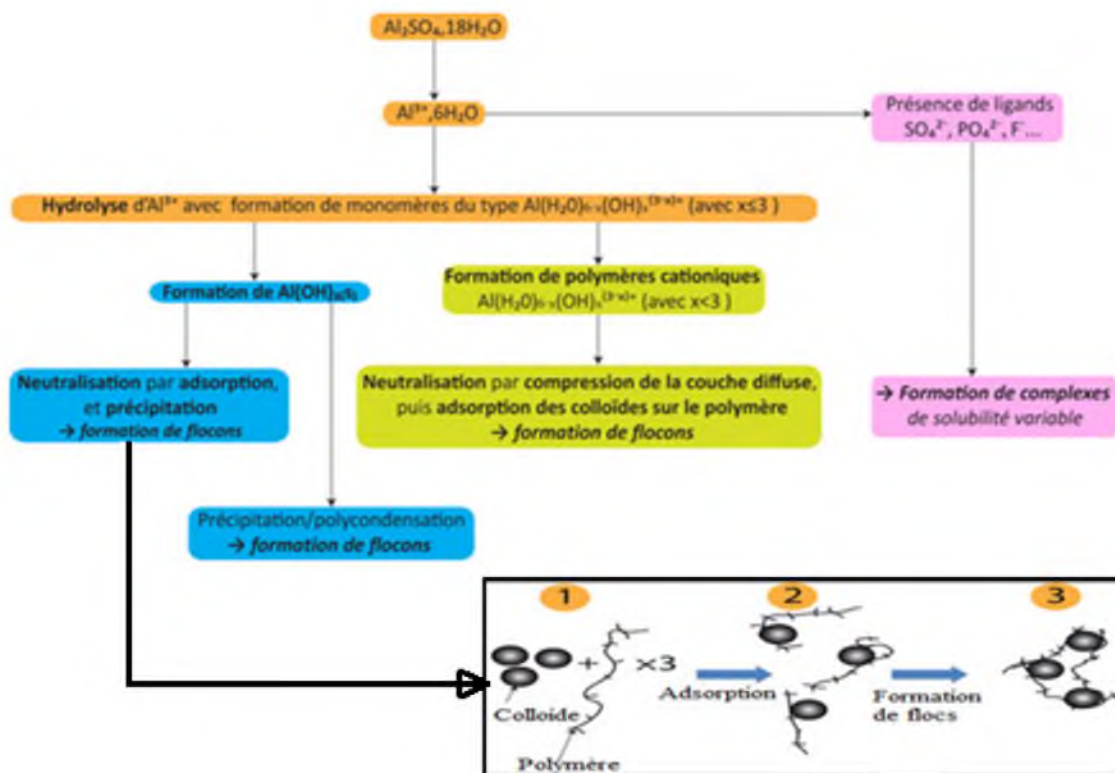


**Figure 16** : Diagramme de coagulation au sulfate d'aluminium (Amirtharajah, 1988)

En raison d'un surdosage en coagulant, la solubilité dans l'eau de l'espèce métallique est fortement dépassée conduisant à la formation immédiate de grande quantité de précipités d'hydroxydes métalliques. De ce fait, l'espèce polluante dissoute est éliminée par adsorption à la surface du précipité d'hydroxyde métallique et les espèces colloïdales et particulaires sont éliminées par piégeage dans la masse de précipité (Dennett et al, 1996). Ce mécanisme peut améliorer pour certaines espèces l'élimination des particules colloïdales par rapport à la simple neutralisation/précipitation (Duan et Gregory, 2003). Un récapitulatif du traitement par la coagulation chimique au sulfate d'aluminium est présenté sur la figure 17.

## II.5 Efficacité de la coagulation-floculation

L'efficacité du procédé de coagulation-floculation pour l'élimination de la matière organique dissoute est reconnue. Cependant, cette efficacité dépend de la charge, de la solubilité, du poids moléculaire et de la composition de la matière organique, du pH, du type de coagulant et de sa concentration (Dennett et al, 1996 ; Pallier, 2008).



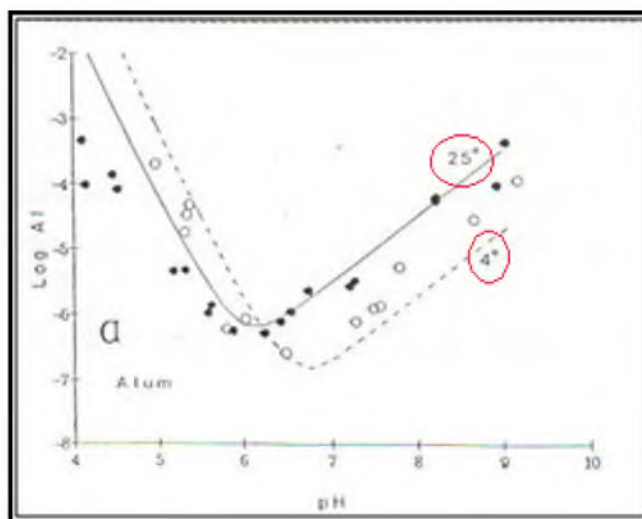
**Figure 17** : Mécanismes et produits dérivés du sulfate d'aluminium lors de la coagulation (Bensadok, 2007)

Dans cette partie nous discutons brièvement sur les effets de la température, du pH, de la dose du coagulant, ainsi que les effets des sels dissous.

### II.5.1 Effet de la température de l'eau

La température joue un rôle non négligeable, du fait de son impact à la fois sur le pH et la solubilité (figure 18). Elle affecte les mécanismes d'élimination et l'efficacité de la coagulation lors de l'utilisation de coagulant à base d'aluminium. Les faibles températures inhibent l'élimination des composés organiques et plus particulièrement les composés de faibles masses molaires (Exall et Van Loon, 2000). La température modifie le comportement de l'Aluminium (dissout) et peut donc avoir un effet sur sa concentration résiduelle dans l'eau traitée. Les doses de coagulants sont toujours supérieures aux solubilités des hydroxydes (Bensaid, 2009).





**Figure 18 :** Influence de la température sur le pH et la solubilité du coagulant (Edzwald, 1993)

### II.5.2 Effet du pH

Le pH a une influence primordiale sur la coagulation, il influence la charge de surface de la matière organique et des floes d'hydroxyde métalliques. Il est d'ailleurs important de remarquer que l'ajout d'un coagulant modifie souvent le pH de l'eau. Cette variation est à prendre en compte afin de ne pas sortir de la plage optimale de précipitation du coagulant. La plage du pH optimal est la plage à l'intérieur de laquelle la coagulation a lieu suffisamment rapidement. En effet, la plage est en fonction du coagulant utilisé, de sa concentration et de la composition de l'eau à traiter. Lorsque la coagulation se produit hors de cette plage optimale, il faut soit augmenter la quantité de coagulant, soit se contenter d'une eau de moins bonne qualité. Pour les sels de fer et d'aluminium, les plages de pH optimales s'étendent respectivement de 4 à 6 et de 5 à 7.

Pour certaines eaux, il faut parfois corriger le pH à l'aide de divers produits (acide, chaux ou soude). Pour abaisser le pH, il est plus avantageux, dans certains cas, d'augmenter la quantité de coagulant. Lorsque le pH est optimal, les produits solubles d'aluminium ou de fer sont pratiquement inexistants (Jekel, 1986).

### II.5.3 Effet du temps d'agitation

Lors de l'introduction du coagulant dans l'eau, on procède à agiter les produits chimiques en deux étapes. A la première étape, l'agitation est énergique et de courte durée c'est le cas d'agitation rapide. Ce mélange a pour but principal de disperser les produits dans

la totalité du volume d'eau à traiter. On effectue le mélange rapide en injectant les produits chimiques dans une zone de forte turbulence ou en utilisant des équipements de mélange mécanique. Un mélange rapide inadéquat entraîne en général un accroissement de la quantité de produits chimiques nécessaires. A la deuxième étape, l'agitation est lente et il a pour but de favoriser les contacts entre les particules de floc, de turbidité et de couleur. Cependant, le mélange doit être suffisamment énergétique pour engendrer des différences de vitesse de l'eau dans le bassin, mais pas trop. En effet, si tel est le cas, les forces de cisaillement qui s'exercent sur les particules de floc risquent de briser ce dernier, même si la durée du mélange dans un bassin de floculation peut n'être que de 10 min (elle varie en général de 30 à 60 min).

#### **II.5.4 Effet de la dose et de la nature du coagulant**

La dose de réactif est un paramètre à prendre en compte. Le coagulant qui est habituellement fortement acide a tendance à abaisser le pH de l'eau. Une dose de coagulant excessive entraîne une augmentation du coût d'exploitation, tandis qu'un dosage insuffisant conduit à une qualité de l'eau traitée insuffisante. La quantité de réactifs ne peut pas se déterminer facilement. La difficulté principale est de déterminer la quantité optimale de réactif à injecter en fonction des caractéristiques de l'eau brute. A l'heure actuelle, il n'existe pas de modèle de connaissance simple qui permet de déterminer le taux de coagulant en fonction des différentes variables affectant le procédé. La détermination du taux de coagulant est effectuée par analyse hors ligne au laboratoire tous les jours, à l'aide d'un essai expérimental appelé « Jar-test ». La Figure 19 illustre l'appareil réalisant cet essai.



**Figure 19** : Essai « Jar-Test » flocculateur de laboratoire Larhyss, (Hecini, 2008)

Cet essai consiste à mettre des doses croissantes de coagulant dans des récipients contenant la même eau brute. Après quelques instants, on procède sur l'eau décantée à toutes les mesures utiles de qualité de l'eau (Lefebvre et Legube, 1993).

### **II.5.5 Effet de la nature de la matière organique**

Exall et Van Loon (2000) et Sharp et al. (2006a,b) rapportent que la nature de la matière organique est un facteur influençant fortement son élimination par coagulation-floculation. L'augmentation de la concentration en COD n'est pas le facteur responsable de la plus forte demande en coagulant mais plutôt les changements dans la composition et les caractéristiques de cette matière organique. Les acides de type fulvique possèdent une masse molaire, des concentrations en carbone et azote plus faibles et en oxygène plus élevée que les acides de type humique. Ils sont moins facilement éliminables que les acides de type humique car plus hydrophobes et donc plus solubles (Humbert et al, 2007). La solubilité des composés organiques est un paramètre important dans l'élimination par coagulation. La matière organique hydrophobe est plus facilement éliminée que la matière organique hydrophile (Sharp et al, 2006 a,b).

## **II.6 Travaux sur la coagulation-floculation des matières organiques aromatiques**

### **II.6.1 Le traitement adapté à des eaux brutes**

L'élimination des matières organiques par les sels métalliques est un des principaux procédés utilisés en traitement des eaux. L'addition des coagulants dans les eaux brutes facilite la transformation des matières organiques dissoutes en complexes insolubles métal-matières organiques. Ces complexes peuvent se former par co-précipitation des matières organiques avec le coagulant, par adsorption des matières organiques à la surface des précipités de coagulant ou par une combinaison de ces deux réactions. Les paramètres importants sont le pH, le type de coagulant et le dosage utilisé, la force ionique et la température de l'eau et la nature des matières organiques (Charles, 2006).

Un exemple de chromatographie de perméation sur gel obtenu sur l'usine de traitement de Moulle (France) montre que le procédé de clarification (coagulation/flottation/filtration sur sable) élimine principalement les composés organiques de hauts poids moléculaires qui constituent le COD (Thurman et Malcolm, 1981). On observe également une modification du rapport UV/COD ce qui indique une élimination sélective d'un certain type de molécule. Les résultats de l'analyse de ces eaux par pyrolyse CG-SM montrent que l'élimination des polysaccharides et des composés protéiques est d'environ 50



% alors que l'élimination des composés polyhydroxyaromatiques est d'environ 75 %. Le tableau 11 fait une synthèse des problèmes potentiels posés par les matières organiques sur le procédé de coagulation-floculation.

**Tableau 11 :** Problèmes potentiels occasionnés par la présence de MON sur le procédé de traitement coagulation-floculation (Charles, 2006)

Procédés de traitement	Fraction de la MON concernée	Identification des problèmes potentiels	Remarques
Coagulation/floculation	MON de haut poids moléculaire : élimination élevée		Modification du rapport UV/COD
	PHA : élimination élevée	Formation de THM par la chloration finale à partir des protéines résiduelles	Dose de coagulant non prédictible par seules mesures UV et COD
	Polysaccharides et Protéine : élimination faible		Pour même COD et UV élimination variable selon la qualité des MON

Ce résultat s'explique par l'élimination préférentielle des substances humiques et de la fraction hydrophobe des matières organiques naturelles (Stevens et al, 1976; Kavanaugh, 1978; Babcock et Singer, 1979; Reckhow et Singer, 1984; Collins et al, 1985 ; Edzwald, 1993; Owen et al, 1995; Krasner et Amy, 1995).

**Tableau 12 :** Exigences d'élimination du COT en coagulation avancée (Edzwald, 1993)

Concentration en COT) (mg/l)	Alcalinité (mg/l CaCO <sub>3</sub> )		
	0 à 60	> 60 à 120	> 120
> 2 à 4	35 %	25 %	15 %
> 4 à 8	45 %	35 %	25 %
> 8	50 %	40 %	30 %

Les molécules les plus petites sont les moins bien éliminées par coagulation et elles nécessitent la mise en œuvre de traitement d'adsorption ou de procédés biologiques pour obtenir une élimination significative. Aux USA, il existe de nombreuses ressources pour

lesquelles la coagulation ne permet pas d'atteindre le pourcentage d'élimination requis pour le COT.

### **II.6.2 Le traitement adapté à des solutions synthétiques de substances humiques**

La coagulation des matières organiques dissoutes a été largement étudiée (Cathalifaud et al, 1993; Gregor et al, 1997). Néanmoins, les recherches se sont plus particulièrement intéressées aux mécanismes de coagulation des substances humiques en raison de leurs nombreuses propriétés. Leur élimination par des coagulants métalliques est connue depuis fort longtemps (Edwards & Amirtharajah, 1985).

Hall et Pakham, (1965) ont réalisé que les SH réagissent par leur groupements carboxyliques et OH-phénoliques avec les espèces hydrolysées d'aluminium chargées positivement pour former des complexes d'humates ou de fulvates de sodium insolubles.

Lefebvre et Legube (1990) ont établi à partir des essais de coagulation des SH que l'élimination des fractions de hautes masses moléculaires (acides humiques) est préférentielle et que l'efficacité des rendements dépend du nombre des fonctions acides (carboxyles et hydroxyles) des SH.

Selon Lefebvre (1990), des relations stœchiométriques entre le contenu en MOD et la dose de coagulant requis ont même été proposées pour des eaux de différentes concentrations en matière organique dissoute). Van Breemen et al (1979) ont abouti à une relation stœchiométrique entre la concentration en acide fulvique, la dose de coagulant et la teneur en fonctions carboxyles. L'auteur suggère que chaque atome de Fe(III) réagit avec un groupement carboxyle sur l'acide fulvique.

Achour et Guesbaya (2006), suite à une étude réalisée sur l'élimination par coagulation-floculation des substances humiques du type " humate de sodium" diluées dans des milieux à minéralisation variable, ont pu mettre en évidence, pour les différentes concentrations testées, les lois stœchiométriques récapitulées dans le (tableau 13) qui sont variables en fonction des caractéristiques des eaux testées et valables pour des concentrations des SH entre 3 et 15 mg/l.



**Tableau 13:** Lois stœchiométriques coagulant / SH (humate de sodium) pour différentes eaux de dilution (Achour et Guesbaya, 2006)

Eau	Loi	Coefficient de corrélation
Distillée	$Y = 2X$	1
Chiffa	$Y = 5,08X$	0,997
Ifri	$Y = 5X$	1
Drouh	$Y = 3,23X$	0,997
Chaiba	$Y = 3X$	1
Hamiz	$Y = 2,43X$	0,997

Bacha (2013), a mis en évidence l'influence des pH ajusté (4, 7, 9) sur le dosage stoechiométrique acide humique/sulfate d'aluminium et a montré que le dosage stoechiométrique augmente en passant du pH=4 à pH=9. Ces réactions obéissent aux rapports massiques suivants : →1 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide humique (pH = 4).

→2 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide humique (pH = 7).

→3mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide humique (pH = 9).

Ces résultats sont confirmés par Edzwald et al (1977) et Edzwald (1979) lesquels évoquent l'existence d'une stoechiométrie entre la dose de coagulant et la concentration en acide humique dans la zone de pH de 4 à 6 et qu'à rendement d'élimination égal, de hautes doses d'aluminium sont nécessaires au dessus du pH 6. Notons que pour (Jeckel ,1986), le mécanisme d'interaction entre les humates anioniques et les polycations d'aluminium dissous est une réaction stœchiométrique pour un pH acide.

### II.6.3 Le traitement adapté à des solutions synthétiques de substances non humiques

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

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

le cas des diacides aliphatiques, l'élimination est d'autant moins bonne que la chaîne carbonée entre les deux fonctions acides est grande.

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

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

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

Rezeg (2004) pour un pH ajusté à 5.5, a abouti à un rapport massique de 20 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide pyromellitique. La présence de groupements acides carboxyliques pourrait expliquer ce dosage stœchiométrique qui renvoie à des mécanismes réactionnels spécifiques, tout comme pour les SH. En travaillant sur plusieurs acides organiques de structures chimiques différentes, une étude a porté sur des essais de floculation par le sulfate d'aluminium.

Rezeg et Achour (2004), ont pu montrer qu'aucune stœchiométrie n'a pu être mise en évidence dans le cas du pyrogallol. Toutefois, un semblant de stœchiométrie semble

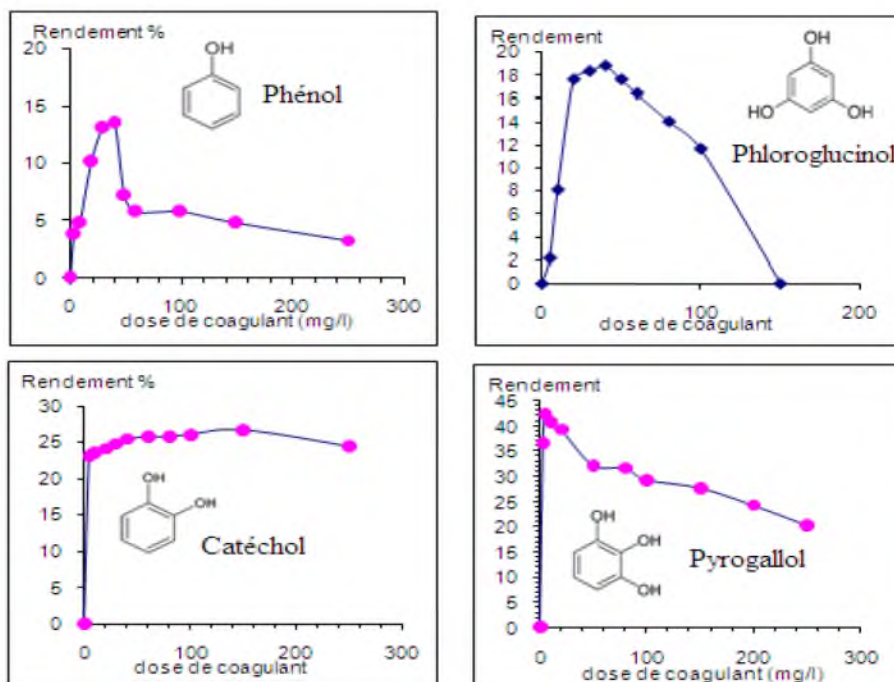
apparaître entre la concentration initiale et la dose optimale du coagulant dans le cas de l'acide gallique, dont la structure est caractérisée par une fonction acide (COOH) supplémentaire par rapport au pyrogallol. La pseudo-stœchiométrie observée indiquerait que l'intervention d'un mécanisme de complexation entre les formes solubles cationiques du coagulant et l'acide gallique, peut être favorisée par la présence d'un COOH sur le noyau aromatique.

Des études ont été réalisées (Hecini, 2008) par des essais de coagulation-floculation sur des solutions synthétiques contenant une concentration constante de composés organiques phénoliques (20 mg/l) en eau distillée (phénol, catéchol, pyrogallol et phloroglucinol) à pH non ajusté et des doses croissantes de sulfate d'aluminium. Les résultats présentés sur la figure 20 montrent que les rendements d'élimination des composés organiques évoluent différemment selon la structure chimique de ces composés. De plus, l'effet de la dose de coagulant introduite est variable d'un composé à l'autre. Les résultats obtenus ont indiqué que l'élimination d'une molécule organique dépend de la nature et du nombre de groupements fonctionnels ainsi que de leur position. Ainsi, conformément à la bibliographie (Lefebvre et Legube, 1993; Rahni, 1994; Semmens et Ayers, 1985, Rezeg et Achour, 2005), le phénol et le phloroglucinol ont été très peu éliminés, quelle que soit la dose de coagulant. Par contre, le pyrogallol et le catéchol sont partiellement éliminés.

D'après Rezeg (2010), l'évolution de l'acide pyroméllitique en eau distillée a présenté des propriétés très proches de celles des substances humiques vis-à-vis du traitement de floculation par le sulfate d'aluminium. Cependant, la demande en coagulant nécessaire aux optima des rendements est beaucoup plus importante dans le cas de l'acide pyroméllitique. Il est possible que la nature des composés simples, à savoir leur état dissous, leur faible dimension et leur faible masse moléculaire soient la raison pour laquelle la sollicitation en coagulant est plus importante (Achour et Guesbaya, 2005).

Bacha et Achour (2013), ont mis en évidence l'influence des paramètres réactionnels (dose de coagulant, concentration initiale et pH) sur le dosage stœchiométrique coagulant/acide pyroméllitique, au cours de l'élimination de cette matière organique dissoute dans l'eau distillée par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. Les essais réalisés ont permis de conclure que les pourcentages d'élimination de l'acide pyroméllitique s'améliorent lorsque la concentration initiale de ce composé et les doses de coagulant augmentent.





**Figure 20:** Influence de la dose de coagulant sur l'élimination des composés phénoliques (20mg/l), pH non ajusté (Hecini, 2008).

Les résultats obtenus indiquent que l'efficacité du procédé ainsi que le dosage du coagulant dépendent du pH du milieu de dilution et de la concentration initiale du composé organique. Par ailleurs, les meilleurs rendements d'élimination de l'acide pyromellitique ont été obtenus à pH=7. Les mécanismes de réaction pour les différents pH testés (4, 7, 9) sont apparus comme directement liés à l'espèce prédominante des espèces hydrolysées de l'aluminium. La réaction stœchiométrique dose de coagulant/acide pyromellitique pourrait être essentiellement liée à la présence des fonctions carboxyles sur la structure aromatique de ce composé. Ce qui lui confère des propriétés assez voisines de celles du matériel humique.

Concernant l'abattement des acides aminés sous l'action de la coagulation floculation, peu de travaux de recherche ont été consacrés à ce sujet. Cependant, l'étape de la clarification semble avoir un effet sur les acides aminés retrouvés dans les eaux (Ounoki, 2012). La coagulation par le chlorure ferrique a conduit à l'élimination de 20 à 25% de la glycine et de 53% de la phénylalanine (Snoeyink et Chen, 1985). Une diminution de 34 à 72% en acides aminés totaux a été observée après une coagulation floculation avec l'ajout d'alun et de silice activée suivie d'une décantation dynamique avec une préférence pour la forme combinée (Hureiki et al, 1996). Dossier Berne et al (1994) ont aussi confirmé que la clarification (coagulation floculation, décantation et filtration sur sable) peut contribuer dans l'abaissement

des acides aminés (de l'ordre de 60%). Les auteurs ont attribué l'élimination observée après la phase de clarification à l'augmentation de la charge ionique et l'abaissement du pH (à 6.5) suite à l'ajout du  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  favoriserait la neutralisation des protéines et leur précipitation ou leur adsorption dans les floccs. Plusieurs techniques de précipitation des protéines font appel à une combinaison dont l'ajout de sels ou de coagulants, de polymères et le recours à la floculation (Bailey et Ollis, 1986 ; Le Cloirec, 1984).

### **II.7 Impact de sels minéraux des eaux sur la coagulation- floculation de la matière organique**

Dernièrement, des recherches ont été entreprises pour étudier l'impact de la minéralisation totale ou de la teneur de certains cations ou anions sur l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation, il ressort que le déplacement ou l'élargissement de la zone optimale du pH de coagulation est principalement lié à l'affinité de l'anion considéré envers les sels d'aluminium. Selon la concentration en métal et le pH du milieu réactionnel, l'action du coagulant peut s'effectuer soit par balayage (sweep-flocculation) vers les pH basiques soit par adsorption-déstabilisation à pH plus bas. Or, des déplacements de frontières entre ces différentes zones peuvent être observés (DE Hek et al, 1978; Letterman et al, 1979,1983). En effet, Miller en 1925 anticipa déjà quant il suggère que ce sont les sels constituant le milieu aqueux et particulièrement les anions qui sont responsables du décalage des zones optimales du pH de coagulation.

Jeckel (1986), Mazet et Wais mossa (1991) ont pu mettre en évidence l'influence des espèces minérales sur la quantité de la matière organique éliminée et donc, sur les mécanismes de réaction, en ainsi :

- ❖ L'effet promoteur du  $\text{Ca}^{2+}$  et du  $\text{Mg}^{2+}$  peut s'expliquer par le phénomène de pontage qui se produit lorsque ces ions chargés positivement forment un lien entre les surfaces des particules chargées négativement et les molécules de polymères négatives. Ainsi que l'adsorption de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  sur les floccs d'hydroxyde préformés crée de nouveaux sites ce qui entraîne une augmentation de la capacité de l'adsorption de la matière organique .
- ❖ L'effet inhibiteur de l'ion bicarbonate sur l'efficacité de l'élimination de la matière organique par la coagulation peut être traduit par le déplacement du pH vers des valeurs basiques ce qui favorise la formation des espèces anioniques du métal d'où la mauvaise coagulation.



- ❖ L'adsorption d'autres anions tels que les phosphates et les sulfates sur l'hydroxyde métallique entraîne une inversion de la charge d'où l'effet inhibiteur de ces anions.

Divers études ont été menées au niveau du laboratoire LARHYSS à l'université de Biskra, pour mettre en évidence l'impact du paramètre minéralisation sur l'efficacité de la coagulation-floculation.

L'étude de Achour et Guesbaya (2006) a mis en évidence la possibilité d'élimination des substances humiques en eau distillée et en eaux minéralisées par des essais de coagulation au sulfate d'aluminium. Pour toutes les concentrations testées, les résultats prouvent que le pourcentage d'abattement est important que ce soit en eau distillée ou en eaux minéralisées bien que le pH optimal des eaux minéralisées (7.65 à 8.3) ne corresponde pas au pH optimal d'élimination des substances humiques (4 à 5). En fait, la composition chimique pourrait compenser la diminution du rendement en présence d'un pH supérieur au pH optimal.

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

Achour et al (2002) ont réalisé des essais de coagulation des SH diluées dans des eaux minéralisées suite aux quels ils ont établi que plusieurs mécanismes d'élimination peuvent survenir englobant aussi bien des phénomènes de complexation avec les formes solubles qu'avec les formes insolubles de l'aluminium, ainsi qu'une adsorption sur flocc d'hydroxydes  $Al(OH)_3$ . De même, les rendements d'élimination semblent étroitement liés à la composition minérale des eaux notamment à la dureté totale.

Rezeg (2004, 2010) a mis en évidence que les rendements d'élimination des SH diluées dans des eaux de minéralisation différente, augmentent en passant de l'eau la moins minéralisée à l'eau la plus minéralisée alors que les rendements relatif à l'élimination de l'acide pyroméllitique sont en général moindres et ils augmentent en passant de l'eau la plus minéralisée à l'eau distillée.

Afoufou et al (2007) ont montré également que la composante minérale de différentes eaux étudiées (Lalla khadidja, youkous, Bouhmama, et Biskra) dopées en SH, semble influencer sur la dose du coagulant ainsi que sur le pourcentage d'élimination. Ainsi que les sels

constitutifs de la dureté peuvent notablement améliorer ces rendements à condition que l'anion associé au calcium ou au magnésium ne soit pas très inhibiteur de la réaction.

Hecini et Achour (2014), ont effectués des essais de coagulation floculation au sulfate d'aluminium sur des solutions synthétiques de composés organiques phénoliques d'eau distillée et sur des eaux de forages de caractéristiques physico-chimiques différentes. Les résultats montrent que l'application de ce procédé à des eaux minéralisées, aboutit à une amélioration des rendements comparés à ceux de l'eau distillée. Les éléments constitutifs de la dureté (calcium, magnésium) peuvent provoquer un effet promoteur de la floculation grâce à des phénomènes de pontage ou de complexation avec les composés organiques. La réactivité des composés phénoliques vis à vis du coagulant pourrait donc être dépendante non seulement de la structure chimique de ces composés, de l'importance des groupements fonctionnels dans cette structure mais aussi de la composition minérale de l'eau et donc des interactions des sels minéraux avec les groupements fonctionnels des composés.

## **II.8 Conclusion**

La coagulation- floculation par des sels d'aluminium ou de fer permet l'élimination de nombreux composés minéraux et organiques, à l'état dissous ou dispersé. De nombreuses recherches ont été entreprises en vue d'éliminer cette charge organique au cours des opérations de traitement. Parmi ces travaux, certains ont trait à la recherche de l'optimisation de la coagulation- floculation de la matière organique. Cette optimisation est basée sur l'étude de l'influence de paramètres réactionnels tels que le pH, la dose et le type de coagulant. L'ensemble des résultats montre qu'un meilleur abattement est obtenu à pH acide. Les SH sont mieux éliminées à des valeurs situées entre 4 et 5 avec le fer et entre 5 et 6 avec l'aluminium.

Quant à la nature de la matière organique, le nombre et la position des fonctions acides carboxyles et OH-phénoliques jouent un rôle important dans l'élimination, et donc dans les mécanismes d'interaction entre le coagulant et la matière organique. Il se produit une élimination préférentielle des fractions de hautes masses moléculaires. Il est également observé l'influence des espèces minérales dissoutes sur la quantité de matière organique éliminée. Une relation stœchiométrique peut parfois être établie entre la concentration initiale des matières organiques et la dose optimale du coagulant. La minéralisation marque son effet promoteur par addition des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  et inhibiteur par les bicarbonates, sulfates et

phosphates. Un des mécanismes cités est la formation de complexes insolubles entre les monomères ou les polymères métalliques cationiques et / ou anionique et la matière organique dissoute. Un autre mécanisme est l'adsorption des composés organiques à la surface des précipités amorphes d'hydroxyde métallique.

Par ailleurs, l'intérêt des chercheurs s'oriente de plus en plus vers l'étude d'autres paramètres tels que les sels minéraux, la température et aussi le mode d'action des coagulants. Nos essais, effectués au laboratoire, et concernant l'effet des sels minéraux sur l'élimination de divers composés organiques aromatiques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium en solutions synthétiques en eau distillée et en eaux naturelles seront présentés et pourront illustrer cet aspect.

*2<sup>ème</sup> PARTIE*

*Etude EXPERIMENTALE*

# *Chapitre III*

*Procédure expérimentale*



## **Chapitre III** **Procédure expérimentale**

### **III.1. Introduction**

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

### **III.2. Préparation des réactifs**

#### **III.2.1 Préparation des solutions de composés organiques**

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

##### **III.2.1.1 Choix des composés organiques**

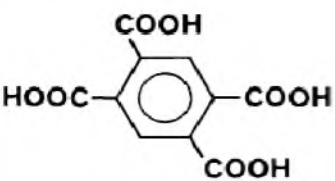
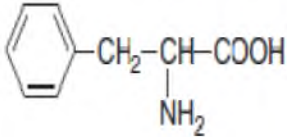
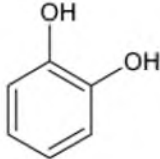
Lors de notre étude, nous avons testé deux types de composés organiques :

**a) Composés aromatiques simples** représentés par **l'acide pyromellitique, le catéchol et la phénylalanine** susceptibles d'être des monomères dans la structure des substances humiques. Nous nous sommes également intéressés à ces composés du fait du nombre des fonctions carboxyliques ou phénoliques ou aminées sur le noyau aromatique; ce qui lui confère une structure assez proche de celles des substances humiques. Les principales caractéristiques de ces composés sont récapitulées dans le tableau 14. Pour les besoins de notre étude nous avons utilisé des produits commercialisés par Aldrich avec des puretés plus de 95%.

**b) Substances humiques:** Composés complexes des substances humiques de type humate de sodium contenant des fonctions hydroxyles et carboxyles. Les valeurs des différents paramètres (Achour, 1996) peuvent permettre de conclure que la substance commerciale choisie (Jansen Chimica) a des caractéristiques suffisamment proches de celles de substances humiques aquatiques et notamment la fraction fulvique soluble. Le tableau 15 présente les caractéristiques des SH étudiées.

Ces solutions sont reproduites dans les différents milieux minéralisés et elles sont maintenues sous agitation magnétique. A partir des solutions mères, des solutions filles ont été à chaque fois préparées pour le tracé des courbes d'étalonnage.

**Tableau 14** : Caractéristiques des trois composés organiques aromatiques étudiés

Nom courant	Acide pyromellitique	Phénylalanine	Catéchol
Nom chimique	Acide Benzene 1,2,4,5-tétracarboxylique	acide 2-amino-3-phénylpropanoïque	1,2-Dihydroxybenzene
Structure chimique			
Formule moléculaire	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire (g/mole)	254.15	165.19	110,11
pK -COOH	pK <sub>1</sub> = 5,8 ; pK <sub>2</sub> = 4,5 pK <sub>3</sub> = 2,8 ; pK <sub>4</sub> =1,8	1.83	-
pK -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-	9,13	-
pK-OH	-	-	pK <sub>1</sub> = 9,25 pK <sub>2</sub> = 13
Point isoélectrique (PI)	-	5,48	-
Pureté %	96	99	99
Référence	Diop, 1987	Seve, 2011	Suresh et al, 2012

**Tableau 15** : Caractéristiques de l'humate de sodium étudié (Achour, 1996 ; 2001)

	C	H	N	O	Na
Analyse élémentaire (%)	51	6.5	1.1	35.5	6.2
Fonctions carboxyles (meq/mg SH)	5.2				
Fonctions hydroxyles (meq/mg SH)	1.8				
Aromaticité Unités DO/mgSH $\lambda = 254 \text{ nm}$	0.026				

### III.2.1.2 Milieux de dilution

#### a) Eau distillée

Nos expériences ont été d'abord conduites en eau distillée. Durant la période de nos essais, nous avons utilisé de l'eau distillée qui possède une conductivité variant entre 5 et 8  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et un pH variant entre 5.57 et 6.78.

#### b) Eaux minéralisées

Les milieux aqueux de dilution sont des eaux souterraines exemptes initialement de matière organique. Trois types d'eau minéralisée ont été considérés, la première est moyennement minéralisée de la région de Drouh située au Nord-Est de la ville de Biskra, la deuxième est relativement minéralisée Oued Biskra et la troisième est une eau fortement minéralisée provenant d'un forage situé à proximité de l'université de Biskra (El Alia). Cette dernière est destinée à l'alimentation des habitats en eau potable.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de ces eaux ont pu être déterminées au laboratoire et sont présentées dans le tableau 16. Les déterminations analytiques ont été effectuées en accord avec les méthodes standard d'analyse (Rodier et al, 2009).

**Tableau 16:**Caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution des composés organiques

Eaux de dilution	Eau Drouh	Eau Oued Biskra	Eau de Biskra (El Alia)
Caractéristiques			
T (°C)	16	19.5	19.5
pH	7.67	7.77	7.15
TAC (°F)	10.7	20	24
TH (°F)	70	85.2	124
Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	124	196	268
Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	93.6	86.88	136.8
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	444.68	678	911
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	33.5	720	1000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	3.54	19.5	22.6
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)	2.75	0.078	0.01
Conductivité (mS/cm)	1.26	2.84	3.97
Na <sup>+</sup> (mg/l)	60.46	673.39	755.5
K <sup>+</sup> (mg/l)	2.33	8.70	10.53

#### c) Eaux de surface

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

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

➤ Fontaine des gazelles, située à Outaya, à 29 km au Nord de Biskra.

Le tableau 17 regroupe les différentes caractéristiques de ces eaux

**Tableau 17** : Caractéristiques des eaux de surface étudiées

Caractéristiques \ Eaux de dilution	Barrage Fontaine des gazelles	Barrage Foug-El-Gherza
T (°C)	16	16
pH	7.89	7.55
TAC (°F)	20	10.2
TH (°F)	82.8	68
Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	200	224
Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	78.72	28.8
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	270.5	139
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	193	185
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	19.5	9.74
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)	0.00	0.32
Conductivité (ms/cm)	1.99	1.39
Na <sup>+</sup> (mg/l)	157.65	47.66
K <sup>+</sup> (mg/l)	5.97	3.24
Turbidité (NTU)	10.7	8.8
L'oxydabilité KMnO <sub>4</sub> (mg/l)	4.5	2.6
Substances humiques (mg/l)	3.84	1.077
Abs (220 nm)	0.373	0.253
Abs (254 nm)	0.077	0.043
Abs (257 nm)	0.068	0.040
Abs (270 nm)	0.057	0.031

### III.2.1.3 Préparation du coagulant

Le réactif coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 18H<sub>2</sub>O), de masse molaire égale à 666.6 g/mole et pour lequel une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement dans de l'eau distillée. Cette solution permet un ajout de faibles quantités pour les doses voulues de coagulant.

### III.2.1.4 Préparation des solutions de sels minéraux

Une grande partie du présent travail a été conduite d'abord en eau distillée puis enrichie en sels de calcium, de sulfates ou de phosphates à des teneurs variables avec des pH ajustés grâce à des solutions HCl (0.1N) pour les milieux acides, et NaOH (1N) pour les milieux basiques. Concernant les sels minéraux, nous avons testé [(CaCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O) ; (MgSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O) ; (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ; (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O) ; (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)] sous la forme d'une solution mère à 10 g/l pour chaque ion, et [(CaSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O)] sous la forme d'une solution mère à 1g/l pour faciliter la

dissolution de ces sels dans l'eau distillée. Nous avons utilisés ce dernier sel deux fois, Une pour l'ion de calcium et l'autre fois pour l'ion de sulfate.

### III.3 Méthodes analytiques

#### III.3.1 Dosage des composés organiques

##### III.3.1.1 Spectrophotométrie

Le pourcentage d'abattement des composés organiques est évalué par la mesure de la densité optique (DO) ou de l'absorbance (A). Ces mesures sont réalisées sur un spectrophotomètre de type « Spectrophotometer Jenway 6405 UV/VIS », le trajet optique étant de 1cm avec des cuves en quartz. Les longueurs d'onde utilisées sont présentées dans le tableau 18 et elles correspondent, pour chaque molécule, au maximum d'absorbance.

**Tableau 18:** Longueurs d'onde à l'optimum d'absorbance des composés organiques testés

Composé organique	Longueur d'onde (nm)
Acide pyroméllitique	220
Substance humique	254
Phénylalanine	257
Catéchol	270

##### III.3.1.2 Etalonnage

Pour tracer les courbes d'étalonnage des composés organiques, nous avons déterminé les valeurs de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions étalons. L'étalonnage est répété avant chaque série d'essais. Les figures 21 et 22 représentent des courbes types d'étalonnage pour chaque composé organique testé en eau distillée et en eaux minéralisées.

#### III.3.2 Détermination des paramètres physico-chimiques des eaux

Les méthodes de dosage utilisées sont décrites par, (Tardat-Henry, 1984) et (Rodier et al, 2009) ou par les catalogues de l'appareillage utilisé.

❖ **pH** : On mesure le pH d'une eau à l'aide d'un pH mètre HANNA instruments (pH 902). Avant chaque essai, nous procédions à l'étalonnage de cet appareil à l'aide des solutions tampons 4.01 et 9.18



❖ **Conductivité** : La conductivité est mesurée au moyen d'un conductimètre électrique de type « Biobloc scientifique LF 315 » donnant des mesures en  $\mu\text{s}/\text{cm}$  et en  $\text{ms}/\text{cm}$ .

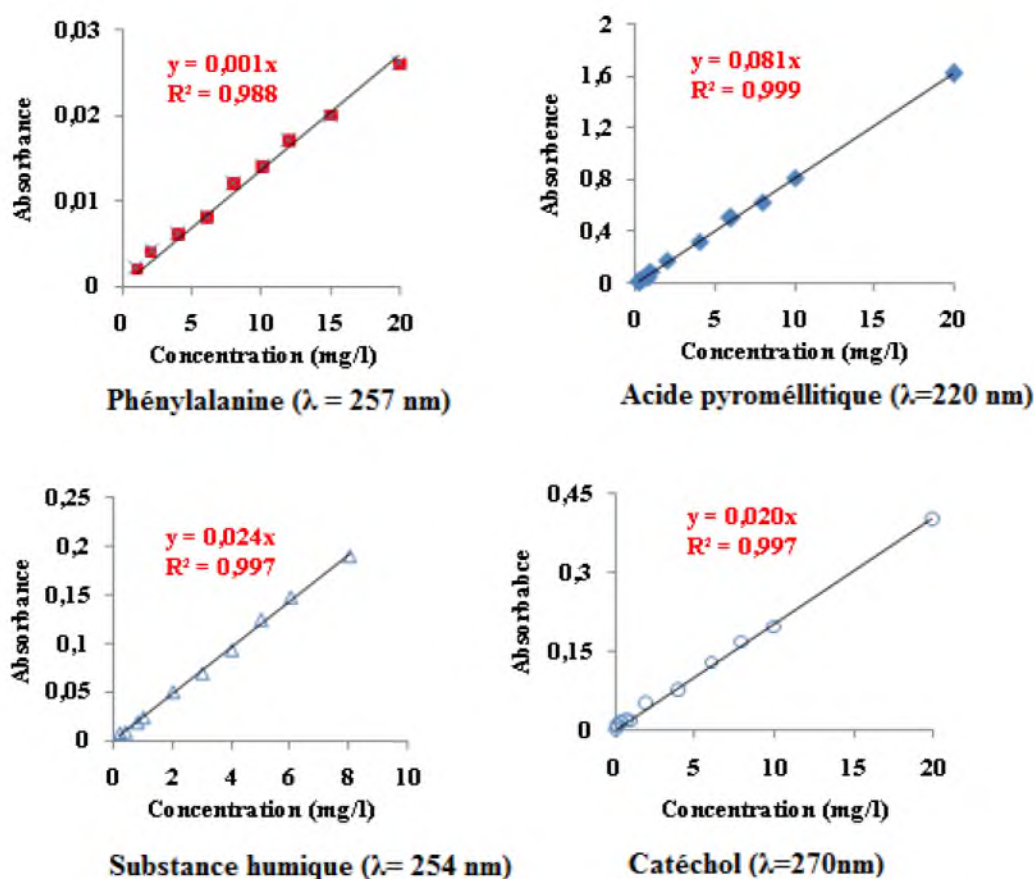


Figure 21 : Etalonnage des composés aromatiques en eau distillée

❖ **Titre alcalimétrique complet (T.A.C)** : L'échantillon d'eau à analyser est additionné de quelques gouttes (2 à 3) de méthylorange puis titré à l'aide d'acide sulfurique jusqu'au virage au jaune orange. Le TAC est exprimé en milliéquivalents par litre ou en degrés français.

❖ **Titre hydrométrique (TH)** : La dureté totale ou hydrométrique (TH) est la somme des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Le mode opératoire consiste à prélever 100 ml d'eau à analyser et ajouter 5 ml de solution tampon ( $\text{pH} = 10$ ) et quelques gouttes d'indicateur coloré (noir d'eriochrome T). Enfin, on verse la solution d'EDTA jusqu'au virage du rouge vieux au bleu vert. Ce volume versé correspond à la dureté totale (en  $^\circ\text{F}$ ).

❖ **Dureté calcique:** Pour déterminer la dureté calcique, on emploie le plus souvent une variante de la méthode complexométrique. On utilise l'EDTA en présence de NaOH, et cela à un pH = 12, l'indicateur coloré est la murexide. La dureté magnésienne est déduite par la différence entre la dureté totale et la dureté calcique.

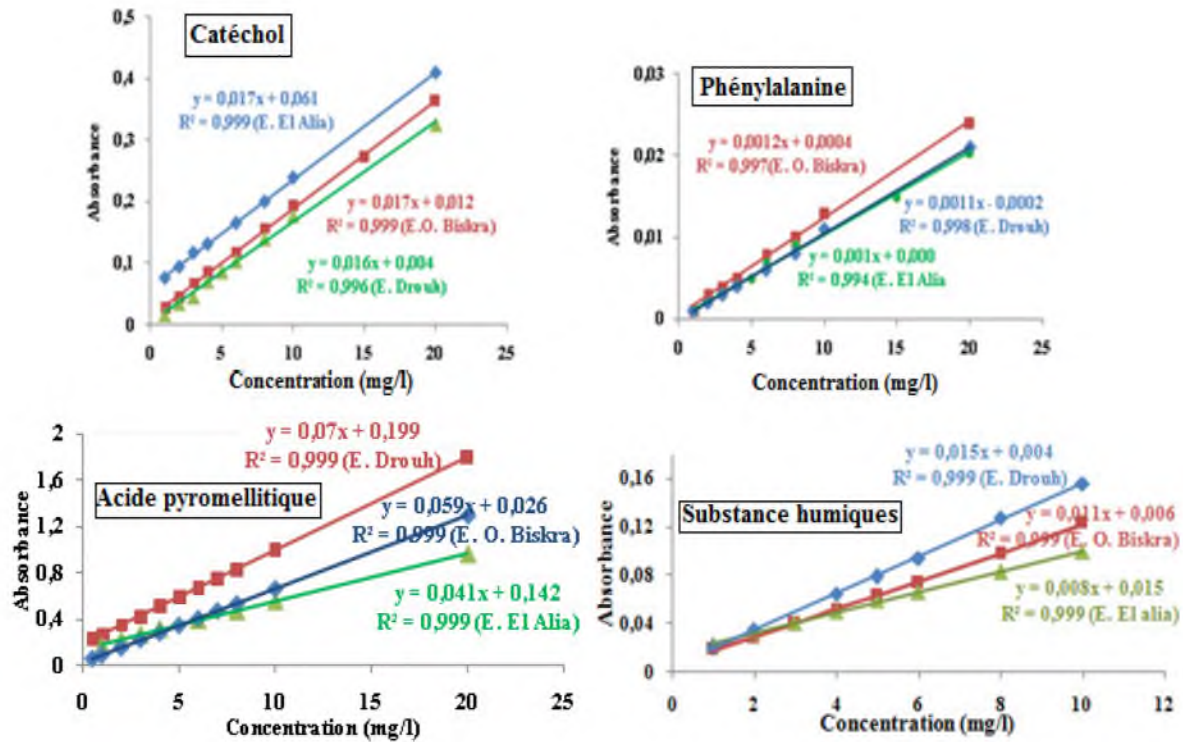


Figure 22 : Etalonnage des composés organiques aromatiques en eaux minéralisées

- ❖ **Turbidité :** La turbidité est mesurée au laboratoire par la méthode néphélométrique à l'aide d'un turbidimètre « HACH ». Les résultats sont exprimés en NTU.
- ❖ **Dosage des chlorures :** Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent ( $AgNO_3$ ) en présence de chromate de potassium ( $K_2CrO_4$ ) jusqu'à apparition d'une coloration rouge brique, c'est le principe de la méthode de Mohr.
- ❖ **Dosage des sulfates :** Pour déterminer la teneur de  $SO_4^{2-}$  dans les échantillons d'eau, nous avons opté pour la méthode photométrique. Il s'agit d'une méthode rapide et facile à utiliser. Le dosage s'effectue grâce à un photomètre PALINTEST réglé à une longueur d'onde de 600 nm.
- ❖ **Dosage de l'aluminium et de phosphate :** Le suivi de la concentration résiduelle de l'aluminium et de phosphate au cours de nos essais, a été effectué sur un photomètre du type « HANNA C 100 multiparameter ion specific meter » qui permet de donner la lecture

directe de la concentration (mg/l) et ce après utilisation de réactifs nécessaires à la méthode.

❖ **L'oxydabilité au  $\text{KMnO}_4$**

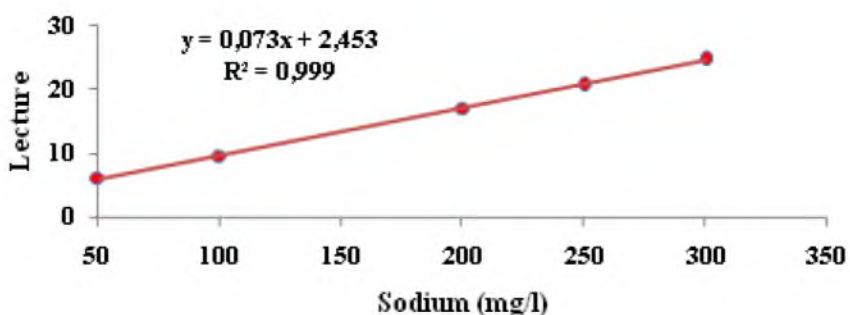
La teneur en matières organiques dans les eaux de surface a été déterminée par la méthode de l'oxydabilité au permanganate de potassium. L'opération consiste à mesurer en milieu acide la quantité d'oxygène utilisée pour la réduction du  $\text{KMnO}_4$  par les matières organiques contenues dans une eau. Dans notre cas la méthode choisie est celle à chaud en milieu acide vue sa rapidité. Le mode opératoire est de porter à l'ébullition 100 ml d'échantillon + 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et 50ml de  $\text{KMnO}_4$  pendant exactement 10 minutes. L'étape suivant refroidir rapidement et décolorer par la solution de sulfate de fer et d'ammonium, et enfin titrer par  $\text{KMnO}_4$  jusqu'au virage à la couleur rose.

❖ **Dosage du sodium et du potassium**

Les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  sont dosés par photométrie d'émission de flamme (JENWAY CLINICAL PF P7). Afin d'effectuer le dosage du sodium, les solutions étalons sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de  $\text{NaCl}$  à 1000 mg de  $\text{Na}^+$ /l. Les résultats du tableau 19 et de la figure 23 présentent un exemple des lectures servant à l'étalonnage pour le dosage du sodium.

**Tableau 19** : Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du sodium.

$\text{Na}^+$ (mg/l)	50	100	200	250	300
Lecture	6.30	9.70	17.20	20.70	24.80



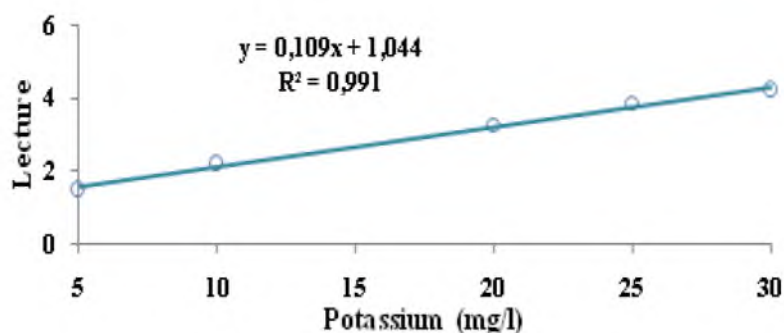
**Figure 23**: Courbe d'étalonnage du sodium

Pour le dosage du potassium, les solutions étalons sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de  $\text{KCl}$  à 100 mg de  $\text{K}^+$ /l. Les résultats du tableau 20 et de la figure 24 présentent un exemple des lectures servant à l'étalonnage pour le dosage du potassium.



**Tableau 20** : Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du potassium.

K <sup>+</sup> (mg/l)	5	10	20	25	30
Lecture	1.5	2.2	3.3	3.9	4.2

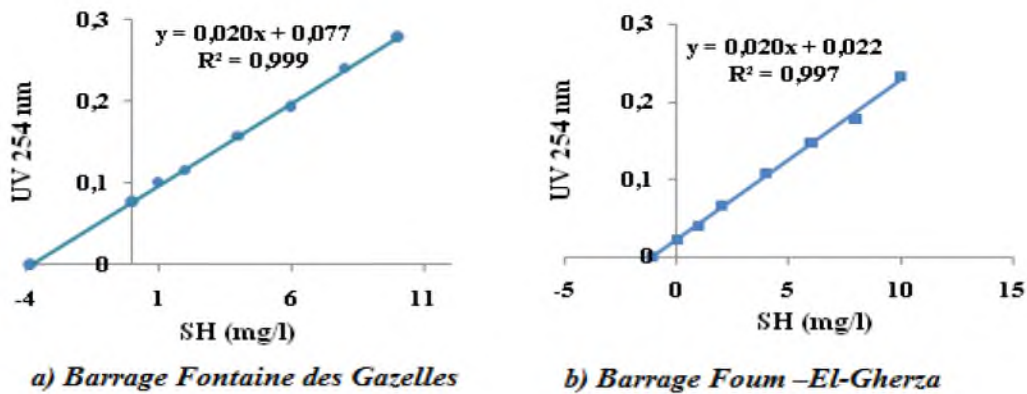
**Figure 24**: Courbe d'étalonnage du potassium

#### ❖ Les substances humiques

Pour estimer les teneurs en SH dans les deux eaux de barrages proposés pour nos essais, nous utilisons la méthode des ajouts dosés. Il faut tracer les deux courbes d'étalonnage des substances humiques ajoutées pour chaque eau, et nous déterminerons ensuite les valeurs de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions étalons (mg/l). Le dosage de SH s'effectue sur un spectrophotomètre de type « Spectrophotometer Jenway 6405 UV/Vis » à la longueur d'onde  $\lambda = 254$  nm. Le tableau 21 et la figure 25 présentent la corrélation entre teneurs en SH ajoutées et absorbance en UV 254 nm.

**Tableau 21** : Corrélation entre teneurs en SH et absorbance en UV 254 nm

Substances humiques (mg/l) ajoutées	1	2	4	6	8	10
Absorbance (254 nm) Barrage F.Gazelles	0.101	0.115	0.157	0.194	0.240	0.279
Absorbance (254 nm) Barrage F.Gherza	0.04	0.066	0.107	0.148	0.178	0.233



**Figure 25** : Corrélation entre teneurs en SH ajoutées et Absorbance en UV 254 nm

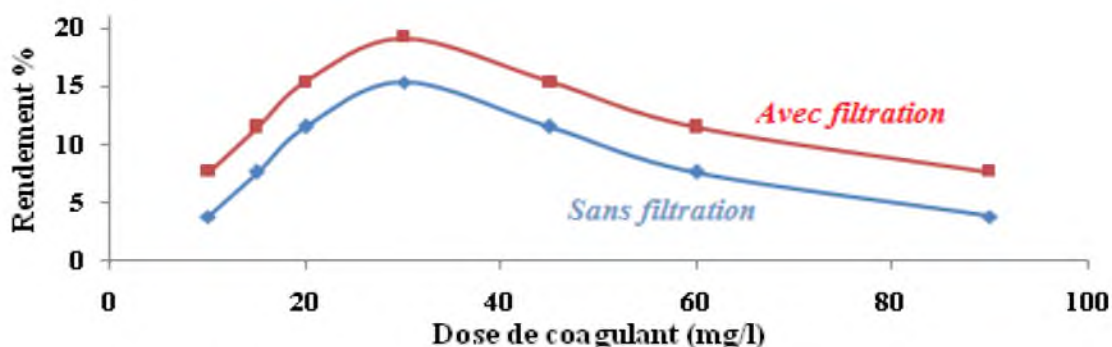
### III.4 Description des essais de floculation

Les essais de jar-test ont été réalisés sur un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Fisher 1198) avec une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr/min. Cet appareil permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans une série de béciers remplis chacun de 500 ml d'eau. Au cours de notre étude, les solutions enrichies en composés organiques et en coagulant sont soumises pendant 3 min à une agitation rapide de 200 tr/min. La vitesse est par la suite réduite à 60 tr/min pour une durée d'une demi-heure. Après une décantation de 30 minutes, le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane OSMONICS INC de porosité 0.45  $\mu\text{m}$ . Le filtrat est ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre.

Nous avons comparé en eau distillée l'abattement des composés organiques par mesures d'absorbance après une demi-heure de décantation mais sans filtration et après une demi-heure de décantation + filtration sur membrane (la technique adoptée). Cette dernière technique donne le meilleur rendement d'élimination. La figure 26 montre à titre d'exemple, l'influence de ces deux techniques sur les pourcentages d'élimination de la phénylalanine en eau distillée.

En tenant compte de l'influence de la dose de coagulant et le paramètre pH sur les rendements d'élimination des composés organiques, nos essais ont été conduits dans un premier temps en eau distillée seule puis enrichie en sels minéraux. Chacun des composés aromatiques a été dissous à raison de 20 mg/l et à raison de 5 mg/l pour les substances humiques, d'eau distillée puis coagulé à différentes teneurs en sulfate d'aluminium et ajusté par ajout de solution de soude (1N) ou d'acide chlorhydrique (0,1N).





**Figure 26** : Influence des conditions de filtration sur l'élimination de la phénylalanine ( $C_0 = 20\text{mg/l}$  ; Dose de coagulant =  $80\text{ mg/l}$ )

Pour essayer d'établir des corrélations entre la teneur initiale en acide pyromellitique ou substances humiques et la dose de coagulant à appliquer, plusieurs essais ont été conduits à partir des concentrations croissantes de ces composés, coagulés avec des doses variables en sulfate d'aluminium. Le tableau 22 présente les conditions expérimentales des essais de floculation en eau distillée.

La majorité de notre étude est consacrée sur l'effet des ions de calcium, de sulfates et de phosphates sur la coagulation-floculation des composés organiques aromatiques. De ce fait, nous avons voulu préciser l'influence des ions minéraux tels que le calcium et le sulfate et le phosphate. Nous avons étudié les sels suivants :  $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  -  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et  $\text{NaH}_2\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$ . En plus de ces sels nous avons étudié aussi les sels suivants pour les substances humiques :  $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaCO}_3$ .

Des essais de floculation à dose constante de coagulant ont été conduits, sur différents échantillons d'eau distillée, dopés par  $20\text{ mg/l}$  de chacun des trois composés organiques testés (Acide pyromellitique, catéchol, et phénylalanine). Dans ces composés nous avons ajouté des quantités croissantes de sel, allant de  $5$  à  $200\text{ mg/l}$ , tout en gardant un bêcher sans ajout de sels, comme essai témoin. Il est à signaler que la dose de sulfate d'aluminium utilisée est la dose optimale déterminée au préalable lors de la coagulation floculation des premiers essais en eau distillée sans ajout de sels. Ces essais sont regroupés en deux étapes. Au cours de la première étape, nous avons utilisé des gammes différentes de pH ajusté de  $2$  à  $11$ , avec une concentration constante de sels de calcium, de sulfate ou de phosphate, soit  $100\text{ mg/l}$  d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$ . Au cours de la deuxième étape, le pH est ajusté à une valeur optimale et les concentrations initiales en sels sont variées.

**Tableau 22** : Conditions expérimentales des essais de floculation en eau distillée.

Paramètres Composés organiques	Teneurs initiales (mg/l)	Dose de coagulant (mg/l)	pH des essais	
			pH non ajusté	pH ajusté
Acide pyromellitique ( $\lambda = 220$ nm)	1	0-300	-	5.5
	2			
	8			
	10	0-600		
	20			
	1	0-200		
	2	0-400		
	5	0-500		
	10	0-600		
	20	0-900		
Substances humiques ( $\lambda = 254$ nm)	2	4	-	2.77-8.18
	5	10		2.76-8.40
	8	16		2.77-8.60
	10	20		2.76-8.56
	5	0-20		5.83
Phénylalanine ( $\lambda = 257$ nm)	20	0-400	6.50	-
		0-100	-	6
		0-150	-	7
Catéchol ( $\lambda = 270$ nm)	20	0-350	6.78	-

On outre, nous avons repris les mêmes étapes suivies lors de la coagulation des composés aromatiques cités précédemment, mais dans ce cas les solutions synthétiques dopés par 5 mg/l des substances humiques, et les sels ajoutés allant de 50 à 1200 mg/l sans ajustement de pH, pour une première étape. Au cours de la deuxième étape, nous avons utilisé des gammes différentes de pH ajusté de 4 à 9, avec une concentration constante de sels, soit 200 mg/l. Les tableaux 23 et 24 présentent les conditions expérimentales des essais de floculation en eau distillée avec les sels minéraux utilisés.

Dans un second temps, l'influence de la minéralisation a été étudiée, dans des solutions synthétiques en chacun des composés organiques dissous en eaux minéralisées (Drouh, Oued Biskra et El Alia) puis coagulés avec des doses croissantes de sulfate d'aluminium.

**Tableau 23 :** Conditions expérimentales de floculation des essais des substances humiques en eau distillée enrichie en sels minéraux

Substance humique ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ )			
Paramètres Sels minéraux	pH initial des essais	Tenures en sels (mg/l)	Dose de coagulant (mg/l)
CaCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	4.85	0-1200	10
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	4.90		
MgSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O			
MgCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O			
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
CaCO <sub>3</sub>			
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	4.95		
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>			

Le pourcentage d'abattement de composés organiques lors de tous les essais de coagulation- floculation en solutions synthétiques est évalué par le rendement qui s'exprime par :

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

$C_o$  et  $C_f$  représentent respectivement les concentrations initiales et finales en composé organique exprimées en mg/l. Les concentrations finales des composés organiques sont déduites à partir des courbes d'étalonnage qui ont été établies préalablement pour chaque composé dans les différents milieux de dilution.

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

**Tableau 24 :** Conditions expérimentales des essais de floculation de composés aromatiques en eau distillée enrichie en sels minéraux

Sels minéraux		CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O		MgSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
		Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>					
Paramètres								
Acide pyroméllitiques (220 nm)	Gammes de concentrations de sels (mg/l)	0-250	0-200	0-200			0-100	
	pH ajusté des essais	7	6	7	6		7	6
	Dose de coagulant (mg/l)	800						
Catéchol (270 nm)	Gammes de concentrations de sels	0-150	0-100	0-200	0-150			
	pH ajusté des essais	7			8	7	8	
	Dose de coagulant (mg/l)	300						
Phénylalanine (257 nm)	Gammes de concentrations de sels	0-150	0-200		0-150	0-200		
	pH ajusté des essais	6	7	6		7		
		7						
	Dose de coagulant (mg/l)	80	20	80		20		
20								

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

$UV_i$  : Absorbance UV initiale

$UV_f$  : Absorbance UV finale

$TUR_i$  : turbidité initiale

$TUR_f$  : turbidité finale

### III.5 Conclusion

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

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

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



# *Chapitre IV*

*Incidence de la coagulation-  
floculation sur l'élimination de  
composés organiques en eau distillée*

## Chapitre IV

### Incidence de la coagulation-floculation sur l'élimination de composés organiques en eau distillée

#### IV.1 Introduction

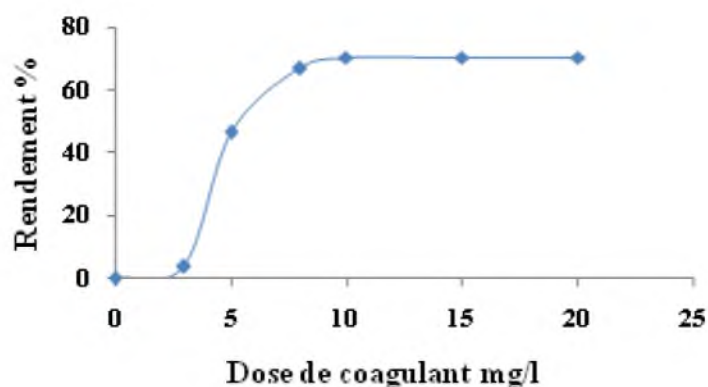
Au cours de la première étape de l'étude expérimentale, notre objectif était d'observer et d'interpréter les types d'interactions entre le sulfate d'aluminium et les composés organiques aromatiques testés. Ces composés sont d'une part, un composé complexe en l'occurrence des substances humiques de type humate de sodium, et d'autre part des molécules organiques de structure chimique simple qui se rapproche le plus de la structure de base des substances humiques, représentés par l'acide pyromellitique (fonction carboxyle), le catéchol (fonction hydroxyle) et la phénylalanine (acide aminé).

A partir des essais de Jar-est, nous allons tester l'influence des différents paramètres réactionnels tels que la dose de coagulant, la concentration initiale du composé organique et le pH des solutions, ces essais sont réalisés en eau distillée. Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles.

#### IV.2 Essai de floculation des substances humiques en eau distillée

##### IV.2.1 Influence de la dose de coagulant

Cette première phase de l'étude a été réalisée sur des solutions aqueuses contenant une concentration constante de substance humique dissoute en eau distillée (5mg/l) à pH non ajusté. Sont coagulées par des doses croissantes en sulfate d'aluminium compris entre 3 et 20 mg/l. La figure 27 englobe les résultats définitifs obtenus et le tableau 25 représente l'évolution du pH final des solutions en fonction de la dose du coagulant.



**Figure 27:** Influence de la dose de coagulant sur l'élimination des substances humiques en eau distillée à pH non ajusté ( $C_0 = 5 \text{ mg/l}$ ;  $\lambda = 254 \text{ nm}$ )

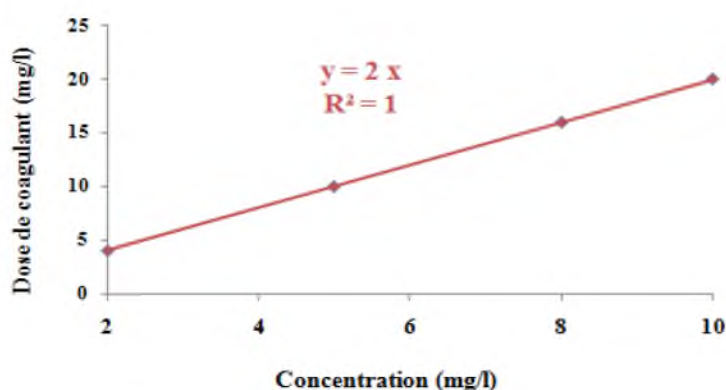
**Tableau 25** : Influence de la dose de coagulant sur l'évolution du pH au cours de l'élimination des substances humiques en eau distillée ( $C_0 = 5\text{mg/l}$ )

Coagulant (mg/l)	0	3	5	8	10	15	20
pH final	5.83	5.5	5.2	5.11	<b>4.95</b>	4.88	4.78

Nous pouvons observer que le rendement d'élimination des substances humiques s'améliore avec l'augmentation de la dose de coagulant jusqu'à 10 mg/l de sulfate d'aluminium introduit. Le pourcentage d'élimination des 5 mg/l des substances humiques atteint alors une valeur de 70.50 %. Au delà de cette dose optimale de coagulant, le rendement reste constant et un palier apparaît sur la courbe entre 10 et 20 mg/l.

Le suivi du pH final des solutions floculées, accuse une diminution progressive au fur et à mesure que de la dose de coagulant augmente. A l'optimum, le pH est assez voisin de 5.

En se basant sur les résultats de Guesbaya (1998) ainsi qu'Afoufou (2002), la figure 28 illustre la relation entre les doses optimales en sulfate d'aluminium et les concentrations initiales en substance humique. Ils ont utilisé des substances humiques de type humate de sodium de propriétés proches de la fraction d'acide fulvique soluble.



**Figure 28** : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les concentrations initiales en substance humique (Guesbaya, 1998 ; Afoufou, 2002).

Nous avons pu remarquer que les substances humiques sont coagulées selon un dosage stœchiométrique. Une loi linéaire est mise en évidence entre les doses optima de coagulant et les teneurs initiales de substances humiques. Un rapport massique de 2 mg de sulfate d'aluminium nécessaire pour l'élimination de 1 mg d'humate de sodium à pH non ajusté.

L'existence d'une stœchiométrie : Dose de coagulant/Concentration de l'acide fulvique a été à plusieurs reprises, mise en évidence dans la bibliographie mais les coefficients stœchiométriques sont assez disparates compte tenu de la grande hétérogénéité des conditions expérimentales (Achour et Guesbaya, 2005)

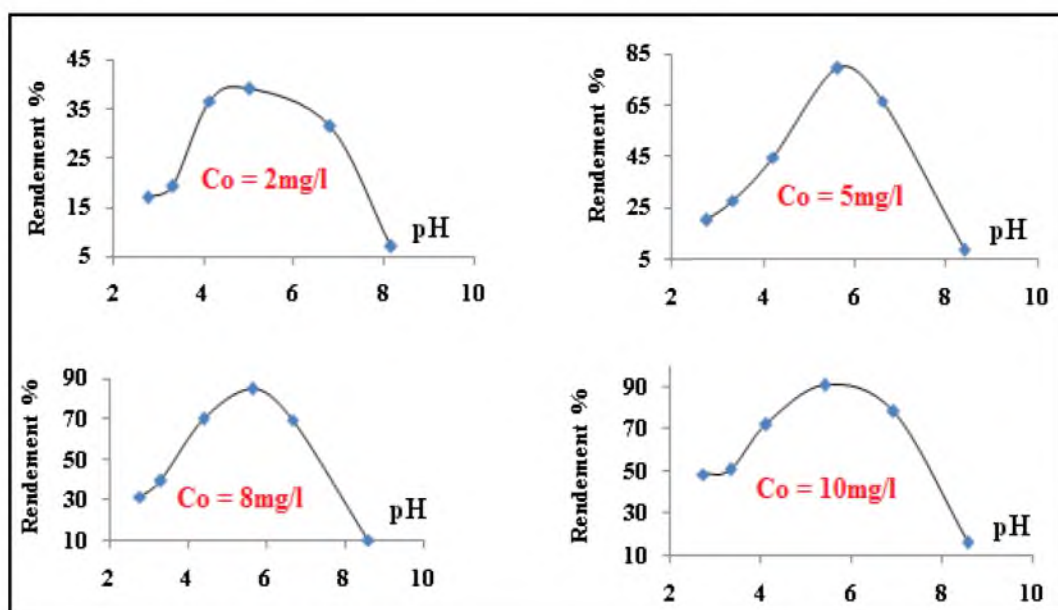
Stumm et Morgan (1962) soulignent que l'aluminium et le fer ferrique ont une forte tendance à se complexer à de nombreux ligands, parmi eux les ions hydroxyles et aussi toute substance possédant des groupements OH et COOH. Selon Achour et Guesbaya (2005), si le dosage stoechiométrique coagulant/SH existe, il sera prévisible que cette loi sera influencée par divers paramètres tels que la nature du coagulant, celle des substances humiques et les caractéristiques physico-chimiques de l'eau à flocculer (pH, force ionique,...). Les mécanismes mis en jeu lors de la coagulation des substances humiques pourraient être plus complexes car, au pH optimal de leur élimination (pH = 5), il est possible que les groupements COOH soient dissociés. Rappelons que les pKa des fonctions COOH et OH portés par les substances humiques sont respectivement de l'ordre de 4,2 et 8,7.

En effet, la structure chimique des substances humiques et notamment le nombre et la position de fonctions phénoliques, carboxyliques pourraient conditionner l'efficacité du procédé de floculation de ces substances.

#### **IV.1.2 Influence du pH**

Au cours de cette étape, nous avons tenté d'examiner la coagulation des doses croissantes de substances humiques dissous en eau distillée (2, 5, 8, 10) mg/l par les doses de sulfate d'aluminium correspondant à l'optimum de leur élimination (4, 10, 16, 20) mg/l. Cette coagulation a été réalisée dans une gamme de pH comprise entre 2 et 9. L'ajustement du pH est effectué durant la phase rapide de l'agitation à l'aide d'acide chlorhydrique ou de soude. Les courbes de la figure 29 représentent l'évolution des rendements en fonction du pH pour différents teneurs en substances humiques et le tableau 26 représente les teneurs en aluminium résiduel pour l'élimination des substances humique (5 mg/l) à des différents pH.





**Figure 29** : Evolution des rendements d'élimination des substances humiques en fonction du pH ( $\lambda=254$  nm)

**Tableau 26** : Les teneurs de l'aluminium résiduel pour l'élimination des substances humiques (5 mg/l) à des différents pH.

pH	2.76	3.33	4.21	5.62	6.60	8.40
Rendement %	20.50	28.10	45.00	79.70	66.70	58.60
Aluminium résiduel (mg/l)	0.42	0.32	0.28	0.09	0.27	0.50

Nous pouvons globalement observer que le pourcentage d'abattement des substances humiques est appréciable et s'accroît avec la teneur initiale en substances humiques. Il y a lieu de remarquer, que pour toutes les concentrations testées en substances humiques, le pH optimal est voisin de 4 à 6, à partir de lequel le rendement d'élimination se diminue.

Nous avons pu également observer que le pourcentage d'abattement de la concentration initiale de 5 mg/l de substances humiques est aussi important à pH optimal = 5.62. Le rendement maxima obtenu est de l'ordre de 79.70 % bien que ce rendement soit légèrement inférieur à ceux des essais réalisés sans ajustement du pH, qui est de l'ordre de 70.50%. La teneur en aluminium résiduel à pH optimale que nous avons mesurée indique une valeur de 0.09 mg/l et ne dépasse pas la valeur guide 0.2 mg/l. Le tableau 27 résume pour chaque concentration testée en substances humiques, les résultats des rendements aux pH optimaux.



**Tableau 27** : Rendements à pH optimal au cours des essais de floculation des substances humiques

Concentration initiale en SH (mg/l)	Dose optimale de coagulant (mg/l)	Rendement %	pH optimal
2	4	39.25	5.04
5	10	79.70	5.62
8	16	85.44	5.64
10	20	91.35	5.42

Le pH optimal dans nos conditions expérimentales est autour de 5. Ce résultat est conforme à ceux cités dans la littérature et qui indique que le rendement optimal d'élimination des substances humiques par coagulation est obtenu dans des conditions de pH acides. Les valeurs les plus citées sont autour de 5 pour l'aluminium et de 4.5 pour le fer (Lefevre, 1990 ; Rahni, 1994 ; Seghiri, 1996 ; Achour et Gussbaya, 2005).

Notons que Rezeg (2010) a rapporté que l'optimum d'élimination de 5 mg/l d'acides humiques coagulée par 5 mg/l de sulfate d'aluminium, sur une gamme de pH comprise entre 4 et 9, est obtenu vers des pH acides, avec toutefois une gamme optimale du pH entre 4 et 5. Les mécanismes les plus cités dans la bibliographie (Lefebvre et Legube, 1993; Julien et al., 1994, Rahni, 1994...) sont des réactions entre la matière organique et les précipités amorphes du coagulant d'une part et les formes solubles de l'aluminium d'autre part.

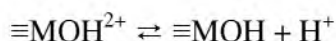
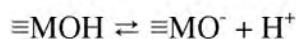
Dans nos conditions expérimentales, les espèces hydrolysées prépondérantes de l'aluminium seraient des complexes solubles cationiques qui pourraient conditionner les mécanismes de la coagulation-floculation. Les réactions possibles seraient la formation de complexes insolubles entre les substances humiques et les composés hydroxo-aluminiques solubles (Achour et Guesbaya, 2005). Les auteurs s'accordent sur le fait que les complexes organo-aluminiques formés présentent une stabilité dépendant fortement du pH (Rakotonaviro et al. 1989 ; Cathalifaud et al, 1995).

Ainsi, les formes hydrolysées de l'aluminium peuvent être constituées par des floccs comportant un mélange de  $\text{Al(OH)}_3$  amorphe et d'espèces chargées positivement tels que  $\text{Al(OH)}^{2+}$  et  $\text{Al(OH)}^+$ . Un mécanisme électrostatique de neutralisation de charges par les formes anioniques des composés organiques partiellement dissociés peut alors avoir lieu (Achour et Guesbaya, 2005). Il conduit généralement à des variations significatives du

potentiel Zêta mesuré sur les floccs d'hydroxyde d'aluminium (Julien et al. 1994). Un second mécanisme déjà évoqué par Wais Mossa et Mazet (1990) et Rahni (1994) correspondrait à une réaction d'échange d'ions hydroxydes sur les floccs. Bien que minime, une adsorption physique de type Van Der Waals pourrait intervenir (Achour et Guesbaya, 2005). Mais les données bibliographiques indiquent que ce mécanisme est loin d'être le mécanisme prépondérant au cours de la coagulation de la matière organique (Lefebvre et Legube, 1993; Julien et al. 1994).

En effet, l'élimination des substances humiques se fait par compétition des divers mécanismes cités, avec prédominance des réactions de complexation entre les espèces solubles et la matière organique au pH optimale de l'étude.

Dans le cadre des modèles de complexation de surface, les groupes hydroxyles M-OH à la surface des hydroxydes sont considérés comme amphotères. Ces groupes subissent alors, en fonction du pH, une protonation pour former des espèces  $\text{MOH}^{2+}$  et conduire à une charge de surface positive, et une déprotonation pour former  $\text{MO}^-$  et induire une charge de surface négative (Moreau, 2012)



M = Al

### IV.3 Essai de floculation des composés aromatiques en eau distillée

L'étude de la floculation des composés organiques aromatiques (acide pyromellitique, catéchol et phénylalanine) permettra de mieux éclaircir le rôle des groupements fonctionnels acides au cours des essais de floculation de la matière organique par le sulfate d'aluminium. Les manipulations de ces acides organiques aromatiques sont conduites par analogie avec les expérimentations réalisées sur les substances humiques.

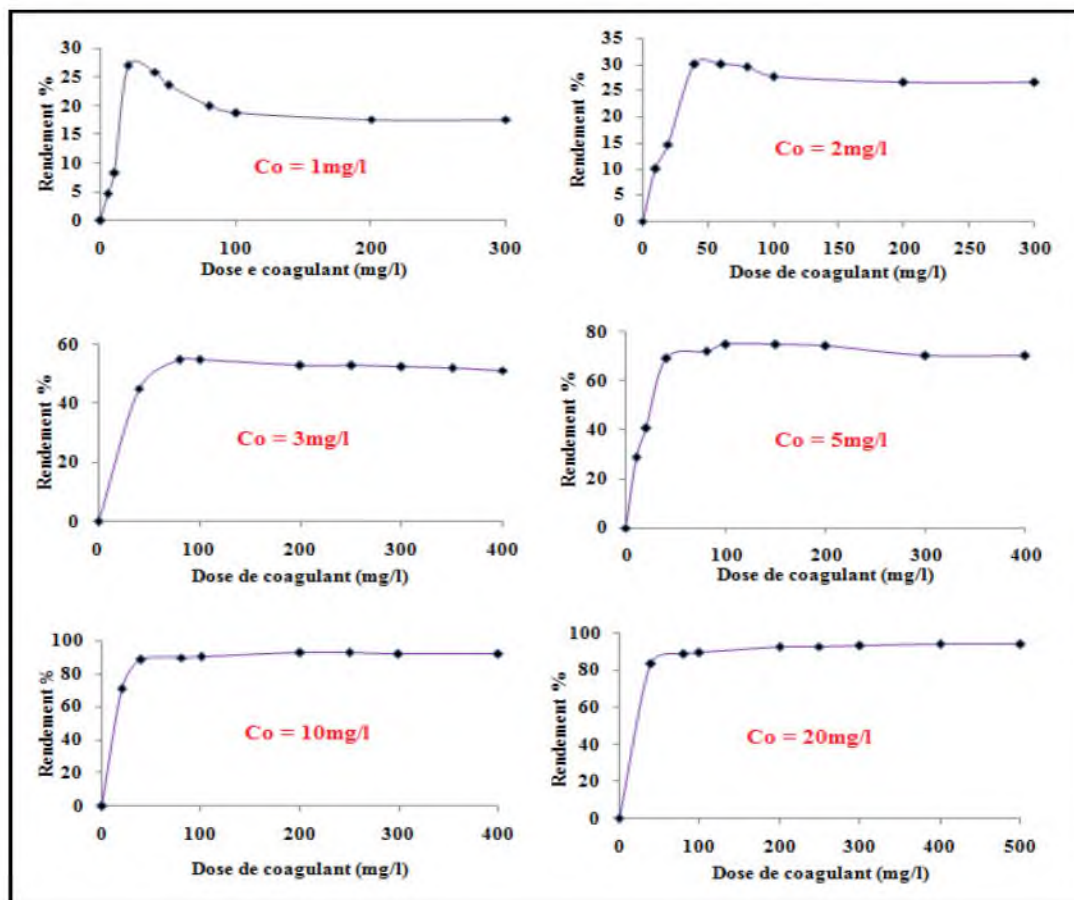
#### IV.3.1 Acide pyromellitique

Différents essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques de l'acide pyromellitique dissous à différentes concentrations en eau distillée et coagulées par des doses croissantes de coagulant, ajusté d'une première étape à pH = 5.5 puis dans une deuxième étape à pH = 7. Ces essais ont été menés pour mieux comprendre les mécanismes de leur réaction avec le sulfate d'aluminium. Les résultats présentés ont fait ressortir la loi liant la

dose optimale de coagulant à mettre en œuvre et la concentration initiale de l'acide pyromellitique.

#### IV.3.1.1 Essais de floculation de l'acide pyromellitique ajustés à pH = 5.5

Par analogie avec les expérimentations réalisées sur les substances humiques, les manipulations de floculation de l'acide pyromellitique sont conduites à pH = 5.5. La figure 30 regroupe les résultats relatifs aux concentrations testées en acide pyromellitique (1, 2, 3, 5, 10, 20) mg/l.



**Figure 30 :** Evolution des rendements d'élimination de l'acide pyromellitique en fonction de la dose de coagulant (ajusté à pH = 5.5,  $\lambda=220$  nm)

Nous pouvons constater d'après les courbes illustrées précédemment que pour chaque concentration initiale testée en acide pyromellitique il existe une dose optimale en sulfate d'aluminium à partir de laquelle les rendements se rapprochent de la stabilité.

Comparé aux substances humiques et plus particulièrement la fraction fulvique, l'augmentation de la concentration en acide pyromellitique aboutit à des meilleurs

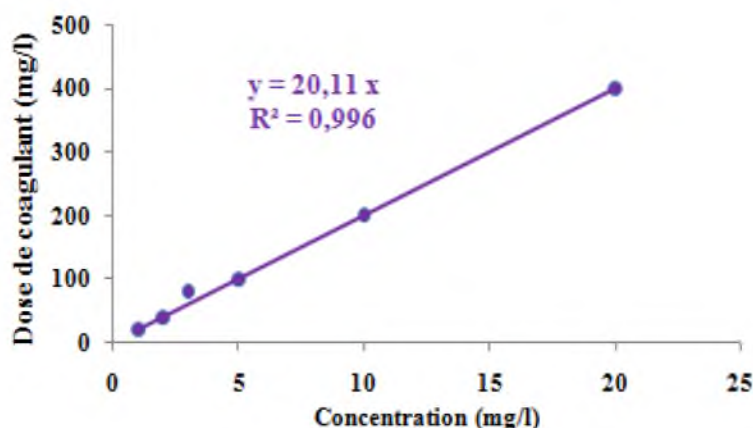


rendements et une demande plus importante en coagulant. Ainsi, un dosage stœchiométrique qui obéit à une loi linéaire a pu être établi. Le tableau 28 et la figure 31 mettent en évidence des rapports massiques entre la dose de sulfate d'aluminium et la concentration initiale d'acide pyromellitique de 20.11.

Tout comme pour les substances humiques, les rendements d'élimination de l'acide pyromellitique à pH=5.5 augmentent de même que la dose de coagulant, avec les différentes concentrations initiales testées. Le dosage stœchiométrique ainsi obtenu, pourrait être lié à la présence de groupements carboxyliques conduisant aux mécanismes réactionnels spécifiques.

**Tableau 28** : Relation entre la dose optimale de sulfate d'aluminium et la concentration initiale de l'acide pyromellitique ajusté à pH = 5.5

Concentration initiale de l'acide pyromellitique (mg/l)	Dose optimale de coagulant (mg/l)	Rendement %
1	20	27,06
2	40	32,35
3	80	54,90
5	100	75,06
10	200	92,82
20	400	94,12



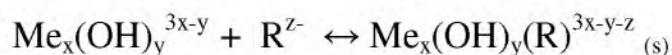
**Figure 31**: Relation entre la dose optimale de sulfate d'aluminium et la concentration initiale de l'acide pyromellitique ajusté à pH = 5.5

Nos résultats confirment celles de l'étude de Rezeg et Achour (2009). Pour un pH = 5.5, le mécanisme d'interaction entre l'acide pyromellitique et les polycations d'aluminium

dissous est une réaction stœchiométrique. Elle indique une stœchiométrie de 20 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide pyromellitique.

En se référant aux données bibliographiques (Lefebvre, 1990, Rezeg , 2004, Bacha, 2013) l'élimination de l'acide pyromellitique ne peut être apparemment expliquée que par le mécanisme qui prend en compte les réactions entre la matière organique et les formes solubles hydrolysées métalliques pour conduire à la formation d'un précipité.

Lefebvre (1990) suggère que les fonctions carboxyles des substances humiques réagissent avec les polymères cationiques solubles d'hydroxyde ferrique pour conduire à la formation de complexe. Compte tenu de ces aspects, l'élimination de l'acide pyromellitique à pH= 5.5 par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium peut s'effectuer principalement par un mécanisme qui suppose la formation d'un sel insoluble entre les monomères ou les polymères métalliques solubles cationiques et la matière organique.



$\text{R}^{z-}$  : matière organique

Me : Al ou Fe

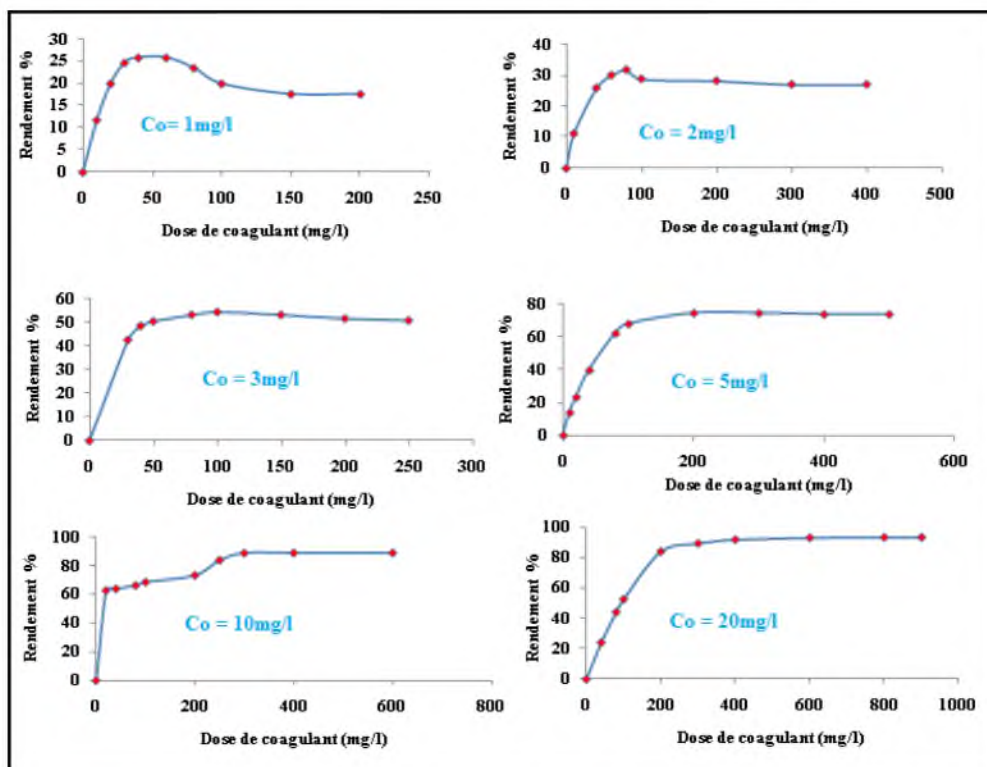
Par ailleurs selon Lefebvre (1990), la présence de deux fois deux groupements acides (COOH ou OH) contigus sur des acides organiques aromatiques semble leur conférer un comportement semblable aux substances humiques. Ainsi, selon le degré d'ionisation des groupements fonctionnels et donc du pH du milieu, l'ajout de sels de fer ou d'aluminium aux molécules organiques peut entraîner la formation d'un complexe organique/espèces hydrolysées métalliques (Rakotonaviro et al, 1989). Le pH du milieu influe donc directement à la fois sur la dissociation des groupements fonctionnels acides des acides organiques et la nature des espèces hydrolysées prédominantes du métal.

Au cours de nos essais, l'acide pyromellitique a présenté des propriétés très proches de celles des substances humiques vis à vis de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium. En effet, les réactions sont stœchiométriques entre la teneur du composé organique et le taux de coagulant. Les rendements d'élimination augmentent en même temps que la concentration initiale du composé.



### IV.3.1.2 Essais de floculation de l'acide pyromellitique ajusté à pH = 7

Au cours de cette phase de l'étude, nous avons repris les mêmes étapes suivies lors de la coagulation de l'acide pyromellitiques ajusté à pH = 5.5, mais dans ce cas les solutions synthétiques sont ajustées à pH = 7. La figure 32 regroupe les résultats relatifs aux six concentrations testées en acide pyromellitique (1, 2, 3, 5, 10, 20) mg/l.

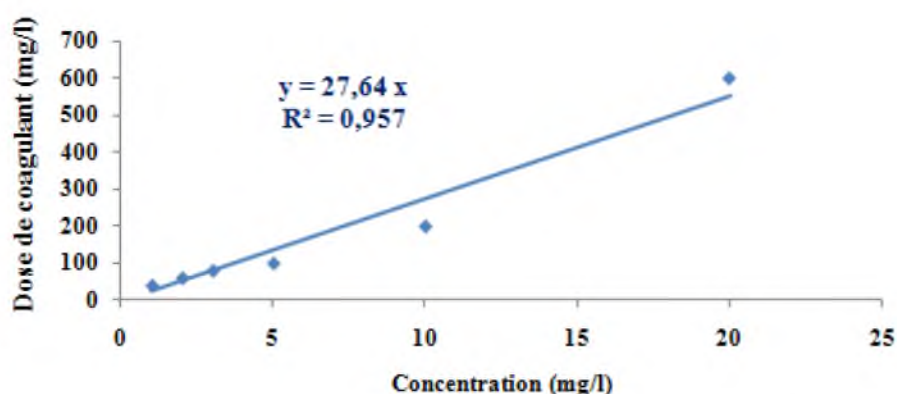


**Figure 32 :** Evolution des rendements d'élimination de l'acide pyromellitique en fonction de la dose de coagulant (ajusté à pH = 7,  $\lambda=220$  nm)

Les courbes des rendements qui sont illustrées montrent une évolution comparable à celles obtenues au cours des essais de floculation de l'acide pyromellitiques ajusté à pH = 5.5 d'une part et les substances humiques d'autre part. En d'autres termes, l'augmentation de la concentration en acide pyromellitique aboutit à un meilleur rendement et une demande plus importante en coagulant. Ainsi, un dosage stœchiométrique qui obéit à une loi linéaire a pu être établi. La loi  $y= 27.64 x$ , établie à partir de nos résultats expérimentaux (Tableau 29 et figure 33) est confirmée par les études conduites par (Rezeg, 2010) et Bacha (2013), sur la floculation de l'acide pyromellitique à pH neutre (tableau 30).

**Tableau 29** : Relation entre la dose optimale de sulfate d'aluminium et la concentration initiale de l'acide pyromellitique ajusté à pH = 7

Concentration initiale de l'acide pyromellitique (mg/l)	Dose de coagulant (mg/l)	Rendement %
1	40	25,88
2	60	31,76
3	80	54,12
5	100	74,59
10	200	89,06
20	600	93,06



**Figure 33** : Relation entre la dose optimale de sulfate d'aluminium et la concentration initiale de l'acide pyromellitique ajusté à pH = 7

**Tableau 30**: Lois stœchiométriques coagulant / acide pyromellitique ajusté à pH = 7 pour différentes références

La relation stœchiométrique	Référence
$y = 27.04 x$	Rezeg, 2010
$y = 25.74 x$	Bacha, 2013
$y = 27.64 x$	Nos résultats

La plupart des auteurs signalent une augmentation de l'élimination de la matière organique avec un croisement du taux de coagulant appliquée (Kavaaugh, 1978 ; Vik et al ; Semmens et Staples, 1986). Concernant nos propres essais, le tableau 31 permet de récapituler les résultats optima de la coagulation-floculation de l'acide pyromellitique et des substances humiques.

**Tableau 31** : Récapitulatif des pH, des doses optima et des pourcentages d'élimination de l'acide pyromellitique et des substances humiques (Co = 10 mg/l)

	pH	Dose de coagulant (mg/l)	Rendement d'élimination (mg/l)
Substances humique	5.42	20	91.35
Acide pyromellitique	5.5	200	92.82
	7	200	89.06

Nous pouvons constater que l'évolution de l'acide pyromellitique en eau distillée, a présenté des propriétés très proches de celles des substances humiques vis-à-vis du traitement de floculation par le sulfate d'aluminium. Cependant, la demande en coagulant nécessaire aux optima des rendements est beaucoup plus importante dans le cas de l'acide pyromellitique ajusté à pH (5.5 ou 7). Il est probable que la nature des composés simples, à savoir leur état dissous, leur faible dimension et faible masse moléculaire soient la raison pour laquelle la sollicitation en coagulant est plus importante (Achour et Guesbaya, 2005). Cette hypothèse pourrait être argumentée par l'étude de Rezeg (2010) qui a constaté que dans les mêmes conditions expérimentales, l'élimination de l'acide pyromellitique par coagulation est meilleure que celle des substances humiques.

De plus, selon Hidber et al (1997), une molécule qui possède plusieurs groupes ionisables, et donc plusieurs pKa, a une gamme de sorption élargie par rapport à une molécule ne possédant qu'un seul groupe ionisable. Cette partie porte sur les caractéristiques de l'acide pyromellitique. Plusieurs mécanismes ont été mis en avant pour expliquer l'adsorption d'acide organique sur l'hydroxyde d'aluminium, tels que les interactions électrostatiques, l'échange d'ion, et la formation de liaisons hydrogène. Il serait possible que les trois mécanismes soient mis en œuvre simultanément sur une même surface et leur importance dépend du type de site de surface mis en jeu (Thomas et al, 1989).

A pH=7, les formes hydrolysées de l'aluminium peuvent être constituées par des floccs comportant un mélange de  $Al(OH)_3$  amorphe et d'espèces chargées positivement tels que  $Al(OH)^{2+}$  et  $Al(OH)^+_2$ . Par ailleurs, nous avons pu observer que les pKa des quatres fonctions carboxyliques de l'acide pyromellitique sont inférieurs à pH=7 ( $PK_1= 5.8$  ,  $PK_2 = 4.5$  . $PK_3 = 2.8$  ,  $PK_4=1.8$ ). Donc toutes les fonctions seront dissociées. Ajoutons également que, dans nos conditions expérimentales (pH=7), les teneurs en aluminium résiduelles que nous avons mesurées sont très faibles, voire nulle. Par conséquent, cela est en faveur de la formation de produits organo-aluminiques insolubles par des mécanismes de complexation avec les formes



cationiques du coagulant ou des réactions en surface avec les précipités amorphes d'hydroxyde d'aluminium. Compte tenu de ces aspects, l'élimination de l'acide pyroméllitique à pH= 7 par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium pourrait s'effectuer principalement par un mécanisme qui suppose la formation d'un sel insoluble entre les monomères ou les polymères métalliques insolubles ou même solubles cationiques et la matière organique. Ce mécanisme de surface consisterait essentiellement en une complexation ou un échange de ligand avec les groupements hydroxyles à la surface du floc (adsorption spécifique) (Bacha et Achour, 2013). Tout comme pour les substances humiques, et du fait que la coagulation-floculation de l'acide pyroméllitique est une réaction stœchiométrique, le mécanisme prédominant serait une adsorption spécifique.

### IV.3.2 Catéchol et phénylalanine

#### IV.3.2.1 Influence de la dose de coagulant

Les essais de coagulation-floculation sont conduits sur des solutions synthétiques de composés aromatiques simples, « catéchol et phénylalanine » dissous à raison de 20 mg/l en eau distillée (pH non ajusté). Pour mettre en évidence l'effet du taux de traitement sur le pourcentage d'élimination des doses croissantes de sulfate d'aluminium sont introduites dans les différentes solutions. La figure 34 présente les résultats obtenus pour les composés cités précédemment.

Les rendements d'élimination des composés organiques évoluent différemment selon la structure chimique de ces composés. De plus, l'effet de la dose de coagulant introduite est variable d'un composé à l'autre. A l'optimum, l'élimination du catéchol atteint 25 % alors que celle de la phénylalanine atteint 15.38 % pour une dose de sulfate d'aluminium respectivement de 300 mg/l et de 50mg/l.

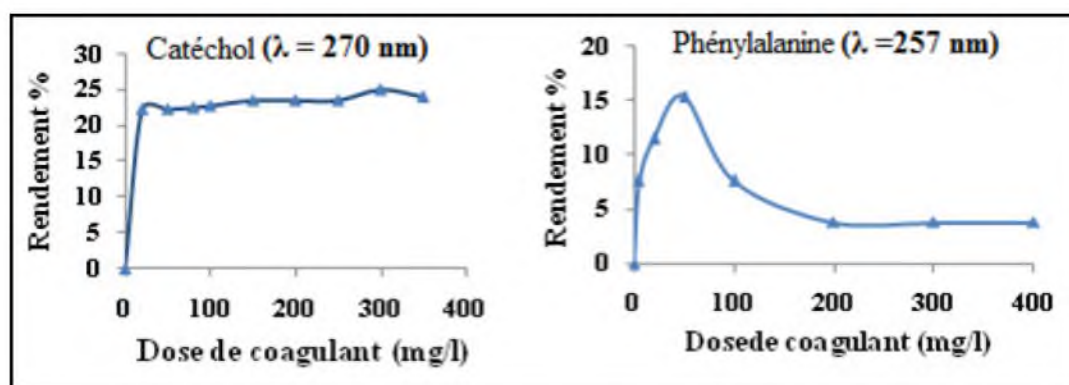


Figure 34 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination du catéchol et de la phénylalanine à pH non ajusté ( $C_0 = 20\text{mg/l}$ )



L'observation des différents résultats obtenus montre que, contrairement aux substances humiques que nous avons étudiées, les composés aromatiques simples précités sont moins éliminés par coagulation-floculation et l'évolution des rendements d'élimination sont plus au moins affectés par le dosage du coagulant. Par ailleurs, le catéchol semble peu sensible à la variation du dosage en sulfate d'aluminium (Hecini et Achour, 2008).

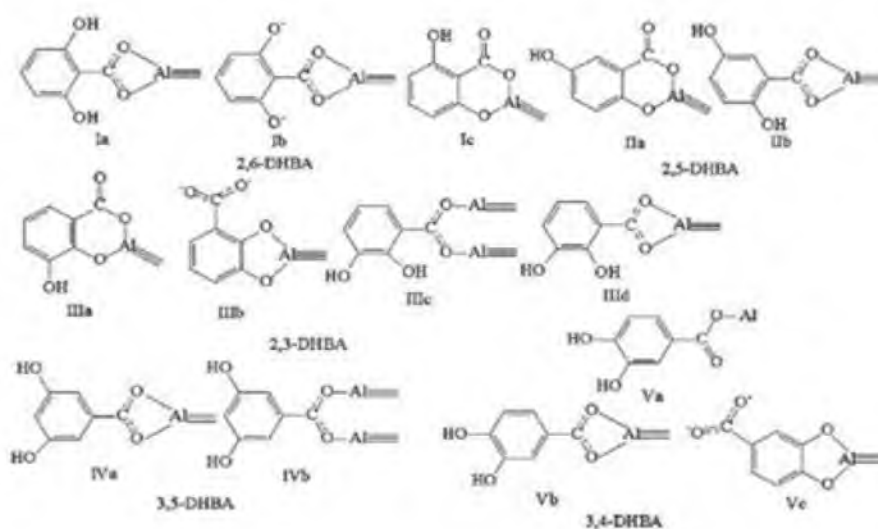
Les résultats se rapportant à la floculation de la phénylalanine confirment les données bibliographiques (Onouki, 2012) et s'expliquent probablement par la nature du composé étudié, à savoir leur état dissous ainsi que leurs faibles masses moléculaires et dimensions. Dans notre cas, la présence de la fonction amine et les faibles taux d'élimination de ce composé peuvent nous inciter à penser que les structures  $-NH_2$  sont peu affectés par la coagulation-floculation, tout au moins dans nos conditions expérimentales. En effet, rappelons que les études concernant certains composés aromatiques ont mis en évidence que les structures ayant deux fonctions acides (COOH et OH) en position ortho étaient un peu mieux éliminées. Ce serait le cas du catéchol, de l'acide salicylique ou de l'acide phtalique (Lefebvre et Legube, 1993; Rahni, 1994 ; Hecini, 2008).

Les substances humiques portent de nombreux groupements fonctionnels carboxyliques et phénoliques en particulier. Il serait probable que les groupements COOH sont plus affectés dans le processus de coagulation que les groupements OH. Au cours de nos essais, cela apparaît plus particulièrement à la coagulation-floculation de l'acide pyroméllitique et du catéchol.

L'adsorption des acides phénoliques sur les oxydes de fer et d'aluminium dépend du pH, du nombre et de la position de groupements ionisables sur le noyau aromatique (Biber & Stumm 1994; Borah et al. 2007; Borah et al. 2011b; Borah et al. 2011c; Das & Mahiuddin 2007; Das et al. 2010). En effet, selon la position des groupements sur le noyau et les caractéristiques de l'oxyde, la formation de complexes bidentates et/ou binucléaires peut être envisagée.

Guan *et al.* (2006) étudient l'influence de la position des deux groupements OH sur le noyau aromatique pour des acides dihydroxybenzoïques lors de la sorption de ces acides sur un hydroxyde d'aluminium. Selon eux, tous les complexes de surface formés sont des complexes de sphère interne. Le groupement carboxylique joue un rôle très important pour les faibles pH (autour de 5) ou lorsque les groupements phénoliques ne sont pas voisins entre

eux, ni avec le groupement carboxylique. L'engagement des groupements phénoliques dans la sorption augmente avec le pH, donc avec la déprotonation de ces groupes. La Figure 35 montre comment les auteurs expliquent la sorption des acides en fonction des positions des groupements phénoliques.



**Figure 35 :** Résumé des différentes structures des complexes formés entre un hydroxyde d'aluminium et des acides dihydroxybenzoïques (Guan et al, 2006).

**De haut en bas et de gauche à droite :** acide 2,6-dihydroxybenzoïque (2,6-DHBA) ; 2,5-dihydroxybenzoïque (2,5-DHBA) ; 2,3-dihydroxybenzoïque (2,3-DHBA) ; 3,5-dihydroxybenzoïque (3,5-DHBA) et 3,4-dihydroxybenzoïque (3,4-DHBA)

Lefebvre (1990) indique que les composés aromatiques présentant au moins deux fonctions acides (identiques ou différentes) en position ortho sont éliminés. C'est le cas du catéchol dans nos conditions expérimentales. La présence de deux fois deux groupements acides (COOH ou OH) contigus sur ces composés semble leur conférer un comportement semblable aux substances humiques. Rezeg (2004) et Hecini (2008) montrent aussi que l'élimination des composés tels que le catéchol, le pyrogallol et l'acide pyroméllitique est fonction de la concentration initiale de ces composés et du pH du milieu.

Kumke et al. (2010) ont montré par des analyses de spectroscopie UV-vis, de fluorescence et de chromatographie d'exclusion stérique que des molécules de taille plus petites que les substances humiques (notamment les acides benzoïque, phénoliques, et cinnamiques) sont présentes après une hydrolyse basique.

D'après (Hureiki et al, 1996), il est probablement en fait que la plupart des acides aminés sont inclus dans les structures protéiniques complexés ou liés aux acides humiques ou fulviques.

Thurman (1985) a identifié 20 acides aminés dans les substances humiques extraite des rivières de Suwannee, il les a classé en six groupes : acide, basique, neutre, hydro-imino, sulfurique et aromatique et a établi dans son étude que les acides fulviques contiennent 34 nanomoles d'acide aminés/mg alors que les acides humiques en contiennent 110 nanomoles/mg.

Cependant, peu de travaux de recherche ont été consacrés à l'abattement des acides aminés sous l'action de la coagulation floculation. Selon Snoeyink et Chen, (1985), la coagulation par le chlorure ferrique a conduit à l'élimination de 53% de la phénylalanine. Contrairement, pour nos conditions expérimentales, ce composé a un rendement d'élimination moins de 20 % par le sulfate d'aluminium à pH non ajusté.

Signalons que cette phase de l'étude a été réalisée sur des solutions aqueuses à pH non ajusté. Le suivi du pH final (tableau 32) montre ainsi qu'il est de l'ordre de 4 à 6. De ce fait, les espèces hydrolysées prépondérantes de l'aluminium seraient des complexes solubles cationiques qui pourraient conditionner les mécanismes de la coagulation-floculation.

**Tableau 32:** Influence de la dose de coagulant sur l'évolution du pH et l'aluminium résiduel au cours de l'élimination du catéchol et de la phénylalanine en eau distillée

### Phénylalanine

<i>Dose de coagulant (mg/l)</i>	<i>0</i>	<i>5</i>	<i>20</i>	<i>50</i>	<i>100</i>	<i>200</i>	<i>300</i>	<i>400</i>
<i>pH final</i>	<i>6.50</i>	<i>6.40</i>	<i>6.20</i>	<i>6.03</i>	<i>5.42</i>	<i>5.08</i>	<i>4.85</i>	<i>4.63</i>
<i>Aluminium résiduel (mg/l)</i>		<i>0.18</i>		<i>0.99</i>	<i>1.01</i>	<i>1.01</i>	<i>1.04</i>	

### Catéchol

<i>Dose de coagulant (mg/l)</i>	<i>0</i>	<i>80</i>	<i>100</i>	<i>150</i>	<i>200</i>	<i>250</i>	<i>300</i>	<i>350</i>
<i>pH final</i>	<i>6.78</i>	<i>6.50</i>	<i>6.30</i>	<i>5.65</i>	<i>4.89</i>	<i>4.72</i>	<i>4.50</i>	<i>4.20</i>

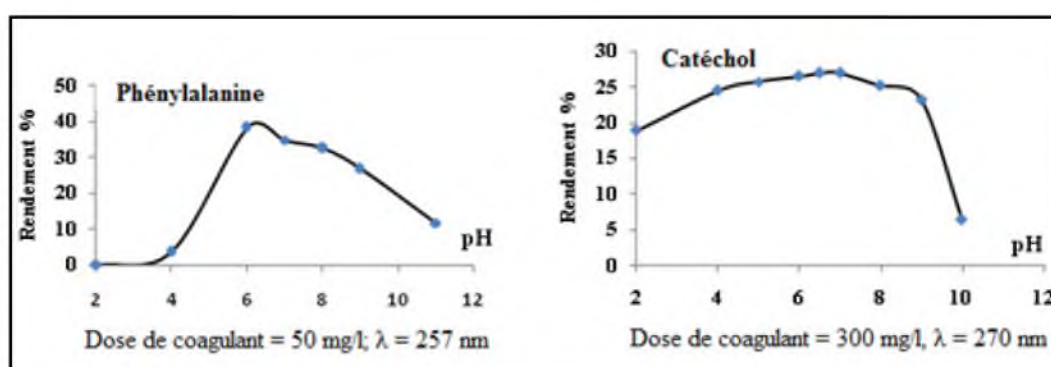
Ajoutons également que les teneurs en aluminium résiduelles que nous avons mesurées indiquent des valeurs élevées pour la phénylalanine (tableau 32). Par conséquent, cela est en faveur de la formation de produits organo-aluminiques solubles par des mécanismes de complexation de ce composé avec les espèces hydrolysées cationiques de l'aluminium et en partie des réactions en surface avec l'hydroxyde d'aluminium.

Par ailleurs et selon (Achour et Guesbaya ,2005), les composés simples à groupements phénoliques tels que le phénol ou le résorcinol sont moins affectés par la coagulation-

floculation. De même, (Rezeg ,2004) a étudié la coagulation des différents composés aromatique simples et les résultats obtenus confirment que contrairement aux groupements hydroxyles, les groupements carboxyliques pourraient jouer un rôle très important dans l'abattement des composés organiques. Au cours de nos essais, cela apparait à la coagulation-floculation de l'acide pyromellitique et du catéchol.

#### IV.3.2.2 Effet du pH

Chacun des composés précédemment testés a été dissous à la même concentration, soit 20 mg/l en eau distillée. L'ajustement du pH (globalement de 2 à 11) a été réalisé durant la phase rapide de l'agitation. Nous représentons sur la figure 36, l'évolution des rendements d'élimination de chaque composé organique en fonction du pH initial des solutions. Signalons que les doses de sulfate d'aluminium introduites correspondent à l'optimum de leur élimination.



**Figure 36:** Effet du pH sur la coagulation du catéchol et de la phénylalanine (20 mg/l)

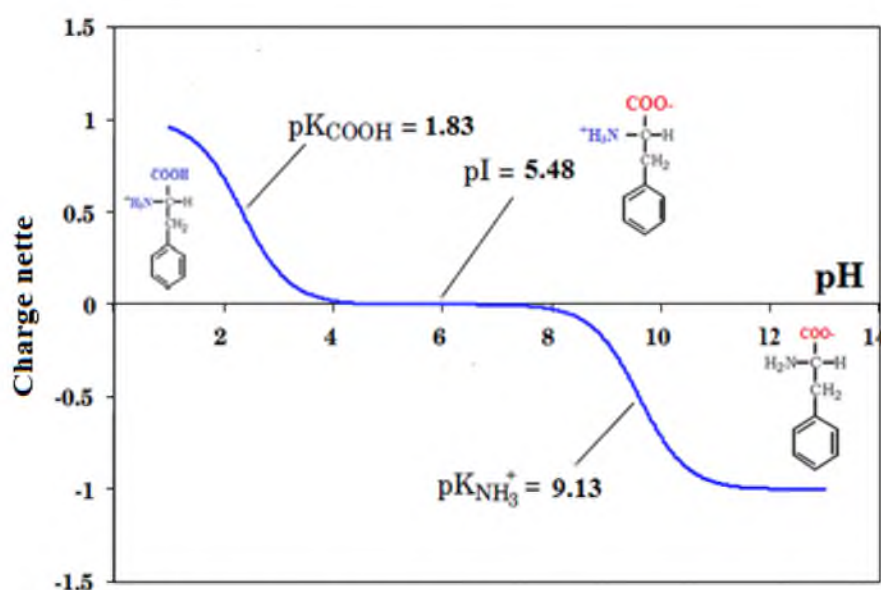
D'une façon générale, les composés organiques testés semblent mieux éliminés. A pH optimal, l'amélioration des rendements est appréciable, les valeurs des rendements optima passent de 15.38 % et 25 % à pH non ajusté à 38.4 % et 27 % respectivement pour la phénylalanine et le catéchol.

Les résultats obtenus indiquent une amélioration concernant l'élimination de catéchol et plus particulièrement de la phénylalanine dans une gamme de pH comprise entre 5 et 7. Nous avons pu ainsi observer qu'à des pH basiques, les rendements d'élimination des composés organiques décroissent pour les deux composés étudiés. Ceci peut s'expliquer par une complexation compétitive des OH du milieu avec l'aluminium.



Selon Rahni, (1994), la coagulation-floculation du catéchol par le fer ferrique montre que la meilleure élimination se situe dans la gamme de pH compris entre 6.5 et 8.5. Cela est confirmé par nos résultats expérimentaux.

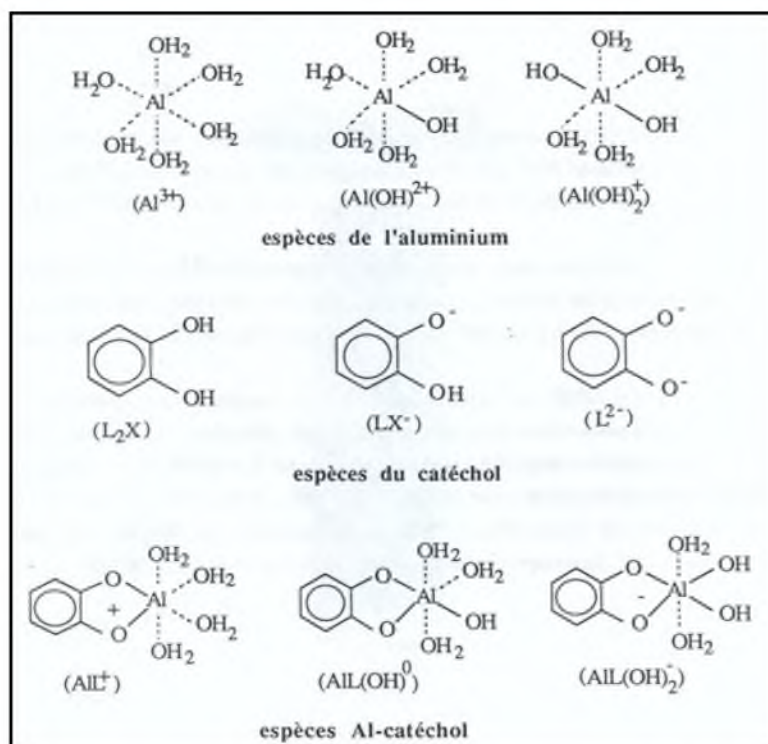
Rappelons qu'à pH acide (5 à 6), les espèces cationiques de l'aluminium sont prépondérantes. Les réactions possibles seraient la formation de complexes solubles ou insolubles selon la structure du composé et la nature des groupements fonctionnels présents. Au cours de nos essais, cela pourrait s'appliquer plus particulièrement à la coagulation-floculation de la phénylalanine. Par ailleurs, nous avons pu observer que le pH optimal est généralement supérieur au pKa de ce composé testé (pKa = 1.83). De même que le point isoélectrique de la phénylalanine est inférieur à pH=6 (pHi = 5.48). Donc les deux groupements seront dissociés. Un graphe de charge moléculaire en fonction du pH pour la phénylalanine est indiqué sur la figure 37 (Seve, 2011).



**Figure 37** : Les principales espèces de la phénylalanine présentes en solution à différentes valeurs de pH (Seve, 2011)

Compte tenu des pH acides des essais, la fixation des molécules organiques partiellement chargées négativement pourrait se faire sur les floes d'aluminium comportant une charge de surface positive comme illustrée sur la figure 38 proposé par (Sikora et Mc Bride, 1989).

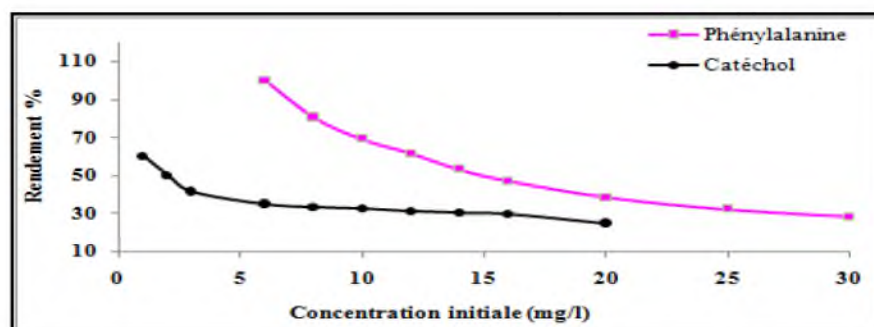
D'après (Moreau, 2012), l'adsorption se fait d'abord via le groupement carboxylique à faible pH puis le groupement phénolique peut être impliqué lorsque le pH augmente. Dans nos résultats c'est le cas de l'acide pyromellitique et le catéchol.



**Figure 38:** Schéma réactionnel de complexation de l'aluminium par le catéchol à pH (3.8 à 4.6) (Sikora et Mc Bride, 1989)

#### IV.2.2.3 Influence de la concentration initiale

Au cours de cette dernière partie de ce chapitre, nous avons tenté d'examiner la coagulation des doses croissantes de phénylalanine ou de catéchol. Les concentrations initiales choisies sont de 2 à 30 mg/l. Le pH ajusté du milieu était de pH = 6 dans le cas des solutions de phénylalanine et de pH = 7 dans le cas des solutions de catéchol. La coagulation de ces solutions par une dose de sulfate d'aluminium de 300 mg/l pour le catéchol et une dose de 50 mg/l pour la phénylalanine nous a permis d'obtenir les résultats illustrés par la figure 39.

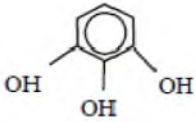
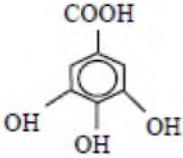


**Figure 39 :** Effet de la variation de la concentration initiale sur les rendements d'élimination du catéchol ajusté à pH = 7 ; Dose de coagulant = 300 mg/l et de la phénylalanine ajustée à pH = 6 ; Dose de coagulant = 50 mg/l

Nous pouvons constater que, quelle que soit la concentration testée dans la gamme étudiée, les faibles concentrations sont mieux éliminées que les concentrations élevées. La phénylalanine semble être mieux éliminée que le catéchol. Ce résultat suggère de la possible intervention d'un processus d'adsorption. En plus, aucune loi stœchiométrique n'a pu clairement être mise en évidence, contrairement à ce qui est habituellement observé pour des substances humiques.

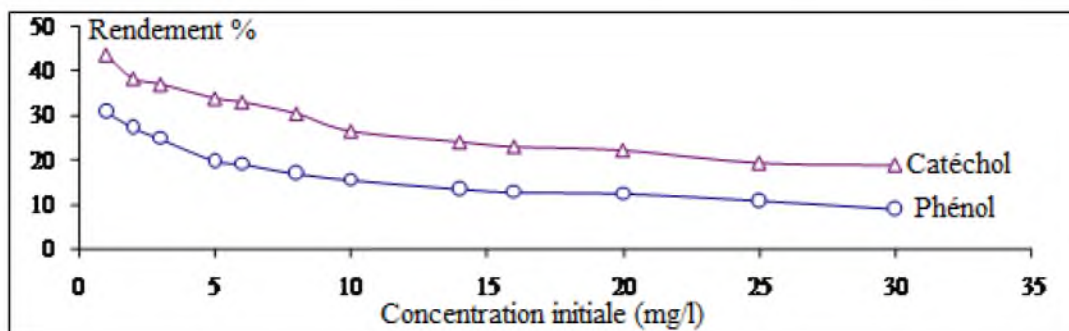
Rezeg (2004), en travaillant sur des composés organiques simples, a pu mettre en évidence que l'acide gallique, dont la structure est caractérisée par une fonction acide (COOH) supplémentaire par rapport au pyrogallol, a présenté de meilleurs rendements d'élimination (tableau 33).

**Tableau 33:** Rendements d'élimination à doses optima en sulfate d'aluminium pour différents teneurs en acide gallique et pyrogallol (Rezeg ,2004)

	Concentration (mg/l)	0,5	2	5	10
 Pyrogallol Masse molaire = 126.11	Dose optimale (mg/l)	3	3	5	5
	Rendement optimal %	77,542	66,461	53,817	42,609
	pH au rendement optimal	6,39	6,10	5,25	4,72
 Acide gallique Masse molaire = 172.12	Dose optimale (mg/l)	25	25	90	100
	Rendement optimal %	86,690	81,739	72,785	66,482
	pH au rendement optimal	4,34	4,41	4,37	4,08

Hecini et Achour (2008), ont étudié l'effet de la variation de la concentration initiale des composés hydroxylés (phénol et catéchol) en eau distillée à pH non ajusté. Différents seuils de pollutions ont été étudiés de 1 à 30 mg/l. La coagulation de ces solutions par une dose de 40 mg/l pour le phénol et une dose de 150 mg/l de sulfate d'aluminium, ont permis d'obtenir les résultats présentés sur la figure 40. Les auteurs ont trouvés que le catéchol semble être mieux éliminé que le phénol pour toutes les concentrations testées et aucune stoechiométrie n'a pu être mise en évidence. Cela laisse penser que le mécanisme possible est un processus d'adsorption.





**Figure 40:** Influence de la concentration initiale du phénol et du catéchol sur les rendements d'élimination (Hecini et Achour, 2008)

L'adsorption d'une molécule sur un hydroxyde peut être décrite en termes d'isothermes, qui montrent la relation entre l'activité (ou la concentration) du ligand (ou espèce adsorbée) en solution et la quantité de matière adsorbée sur le substrat qui reflètent la loi d'action de masse (Stumm & Morgan 1996). Les isothermes de Langmuir et de Freundlich en sont deux exemples qui seront étudiés dans cette partie. Afin de préciser la participation des réactions d'adsorption dans les mécanismes d'élimination des deux composés organiques aromatiques testés (phénylalanine et catéchol), et en se basant sur les résultats de la figure 40, nous avons pu tracer les isothermes relatives à ces lois et exprimer ainsi graphiquement la relation entre d'une part la quantité de composé organique adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg de composé organique par gramme d'Al<sup>3+</sup>) et d'autre part la concentration à l'équilibre C<sub>e</sub> (concentration finale). Les figures 41 et 42 présentent les isothermes de Freundlich et de Langmuir pour chacun des deux composés organiques. Elles montrent que ces isothermes sont linéaires.

Rappelons que :

✓ **La loi de Freundlich s'exprime par:**

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

Exploitée sous la forme logarithmique :

$$\text{Log } \frac{X}{m} = \text{Log } k + \frac{1}{n} \text{Log } C_e$$

✓ **La loi de Langmuir s'exprime par :**



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

Exploitée sous la forme inverse linéarisée :

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

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

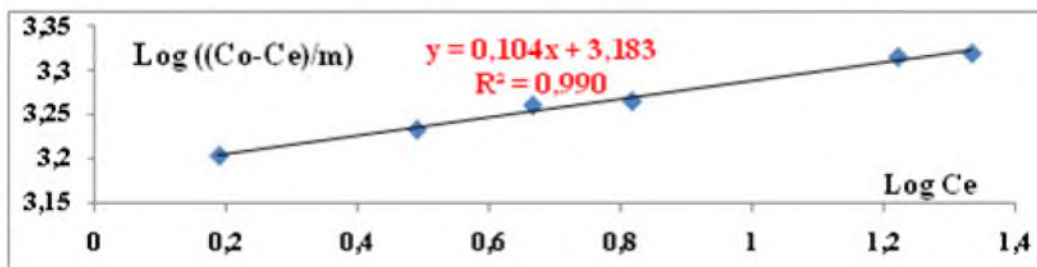
$q_m$  : capacité maximale d'adsorption

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

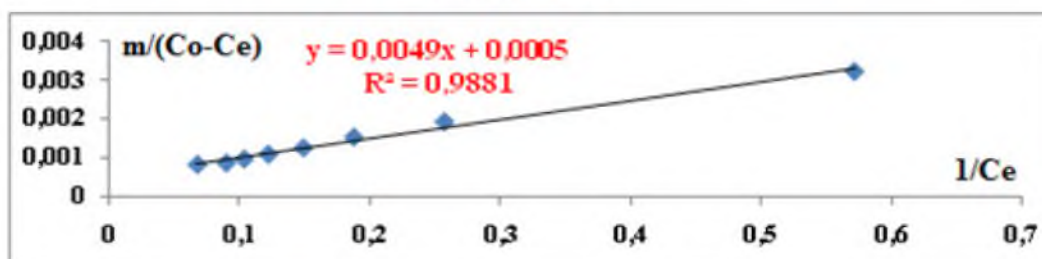
$K, n, b$  sont des constantes relatives à l'équilibre de l'adsorption.

Nous présentons dans le tableau 34 les valeurs des constantes ainsi que les coefficients de corrélation correspondant aux différentes isothermes.

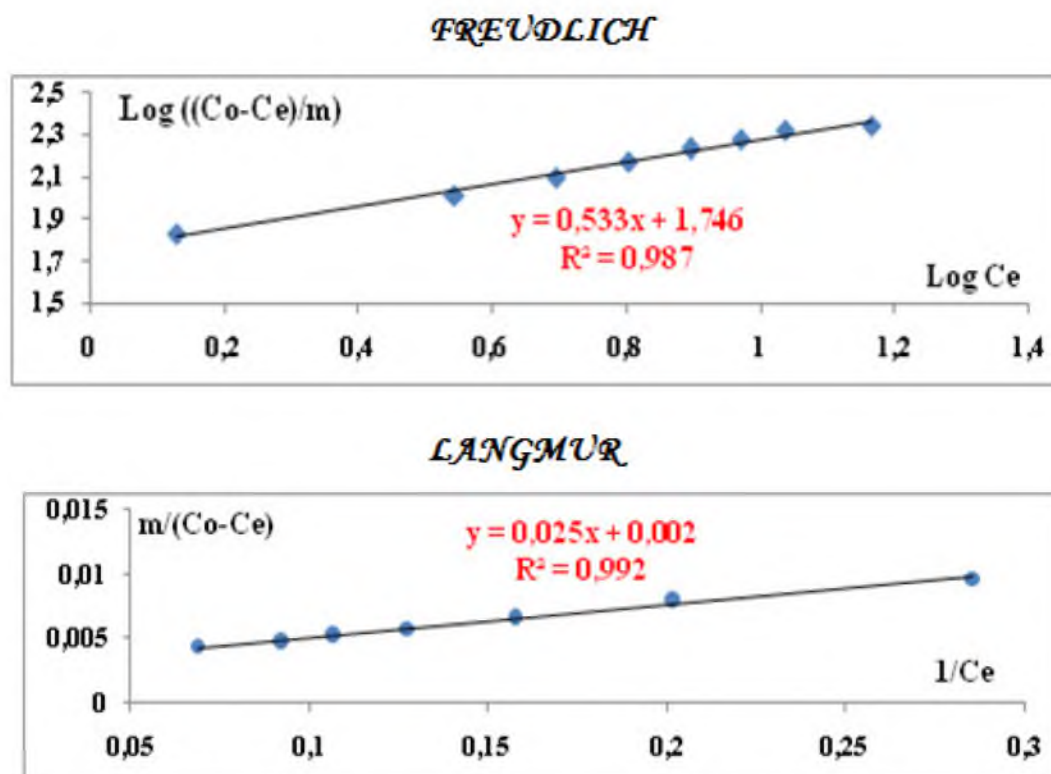
#### FREUNDLICH



#### LANGMUIR



**Figure 41:** Exploitation des résultats obtenus dans le cas *la phénylalanine* selon les isothermes de Freundlich et Langmuir ( $C_o$  variable)



**Figure 42:** Exploitation des résultats obtenus dans le cas du *catéchol* selon les isothermes de Freundlich et Langmuir ( $C_0$  variable).

**Tableau 34 :** Paramètres de Freundlich et Langmuir pour les isothermes de composés aromatiques (Concentration initiale variable)

Isothermes	Composés aromatiques		
		Phénylalanine	Catéchol
<i>Freundlich</i>	k	1524.053	55.718
	n	9.615	1.876
	R <sup>2</sup> (corrélation)	0.990	0.987
<i>Langmuir</i>	q <sub>m</sub> (mg/g)	2000	500
	b (l/mg)	0.102	0.08
	R <sup>2</sup> (corrélation)	0.988	0.992

L'exploitation de ces lois apparaît à travers les résultats du tableau 34 qui montre de très bons coefficients de corrélation ( $R^2$ ) pour différentes concentrations de composés organiques aromatiques testés et une dose constante de coagulant. Il indique que les lois de Freundlich et de Langmuir sont bien suivies et que pour nos conditions expérimentales l'élimination des composés organiques à fonctions aromatique tels que la phénylalanine et le catéchol serait le résultat de la prédominance d'un mécanisme d'adsorption.

D'autre part, du fait que nous avons constaté, dans le cas de notre étude que la coagulation-floculation de la phénylalanine et du catéchol n'est pas une réaction stœchiométrique, nous pouvons dire que l'adsorption pourrait être purement physique pour la phénylalanine mais pas pour le catéchol, ce serait alors une adsorption spécifique.

#### **IV.4 Conclusion**

Ce chapitre a permis de suivre l'évolution de plusieurs composés organiques au cours des essais de floculation par le sulfate d'aluminium en eau distillée. Concernant les substances humiques, le rendement maxima d'élimination se situe dans une gamme de pH comprise entre 4 et 5 (pH acides). Ils sont coagulés selon un dosage stœchiométrique. Un rapport massique de 2 mg de sulfate d'aluminium nécessaire pour l'élimination de 1 mg d'humate de sodium à pH non ajusté. Si le dosage stœchiométrique coagulant/SH existe, il sera prévisible que cette loi sera influencée par divers paramètres tels que la nature du coagulant, celle des substances humiques et les caractéristiques physico-chimiques de l'eau à flocculer (pH, force ionique,...). Les essais conduits sur des SH en eau distillée ont ainsi confirmé divers travaux antérieurs et ont montré que la floculation au sulfate d'aluminium pouvait aboutir à d'excellents rendements d'élimination de ces substances. En effet, les mécanismes proposés dans le processus d'élimination des substances humiques tendent vers des réactions de complexation entre ces substances et les composés hydroxo-aluminiques solubles sans toutefois négliger les réactions de surface telle une complexation à la surface du précipité amorphe de l'aluminium ou une adsorption avec prédominance d'interactions ioniques.

La présence de deux fois deux groupements carboxyliques contigus sur le noyau aromatique de l'acide pyromellitique lui a conféré en eau distillée, un comportement semblable aux substances humiques vis-à-vis de la floculation par le sulfate d'aluminium. En effet, l'augmentation de la concentration initiale d'acide pyromellitique aboutit à un meilleur rendement et une demande plus importante en

coagulant. L'état dissous sous lequel se trouvent les composés organiques simples et leur faible masse moléculaire et faible dimension pourraient expliquer cette demande plus importante en sulfate d'aluminium.

Les réactions entre les teneurs en composé organique et les doses optima en sulfate d'aluminium sont stœchiométriques, ont été révélées tant pour les essais réalisés où le pH est initialement ajusté à pH 7 que pour à pH ajusté 5.5. La présence de groupements acides carboxyliques pourrait expliquer ce dosage stœchiométrique qui renvoie à des mécanismes réactionnels spécifiques, tout comme pour les substances humiques.

Contrairement aux substances humiques, les composés aromatiques simples (catéchol et phénylalanine) sont moins éliminés par coagulation-floculation. A pH compris entre 5 et 7 le pourcentage d'abattement atteint 27 % pour le catéchol et 38.46% pour la phénylalanine. Les composés organiques simples présentant deux ou trois fonctions hydroxyles en position ortho sont mieux éliminés (cas du catéchol).

Aux pH optima de nos essais, les mécanismes prédominants seraient essentiellement des mécanismes de surface, représentés par une complexation avec les espèces hydrolysées cationiques de l'aluminium aboutissant à des formes organo-aluminiques solubles ou insolubles selon le pH des solutions et selon la structure du composé organique. Un autre mécanisme de surface consisterait en un échange de ligand avec les groupements hydroxyles à la surface des floes.

Les résultats obtenus peuvent suggérer que la structure chimique des substances humiques et notamment le nombre et la position de fonctions phénoliques et carboxyliques ainsi qu'une fonction amine pourraient conditionner l'efficacité du procédé de floculation de ces substances.



# *Chapitre V*

*Effet des sels calciques, sulfatés et  
phosphatés sur l'élimination de  
composés organiques aromatiques*

## **Chapitre V**

### ***Effet des sels calciques, sulfatés et phosphatés sur l'élimination de composés organiques aromatiques***

#### **V.1 Introduction**

L'objectif de cette phase de l'étude est de mettre en lumière le rôle que peuvent jouer les sels calciques, sulfatés et phosphatés de l'eau lors de la coagulation-floculation sur l'élimination de substances humiques d'une part et par analogie sur l'élimination des composés aromatiques (Acide pyromelitique, Phénylalanine et Catéchol) d'autre part. Les essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques d'eau distillée enrichies par les ions de calcium, de sulfates et de phosphates introduits sous différentes formes.

L'influence du pH et la teneur en sels minéraux seront particulièrement discutés au cours de ce chapitre. Les résultats obtenus serviront donc de référence à la suite des essais en eaux minéralisées.

#### **V.2 Effet du pH en présence des sels minéraux**

Le paramètre pH s'avère important du fait qu'il conditionne d'une part la dissociation des groupements fonctionnels existant dans la structure des composés organiques, et d'autre part les formes des électrolytes et les formes hydrolysées de coagulant.

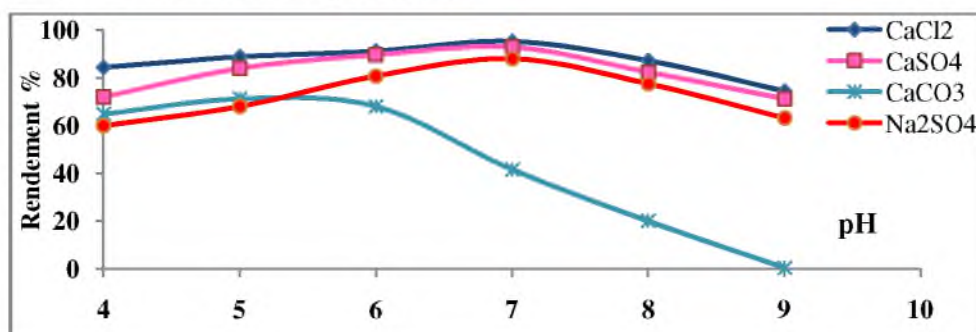
##### **V.2.1 Sur la floculation des substances humiques**

###### **V.2.1.1 Résultats**

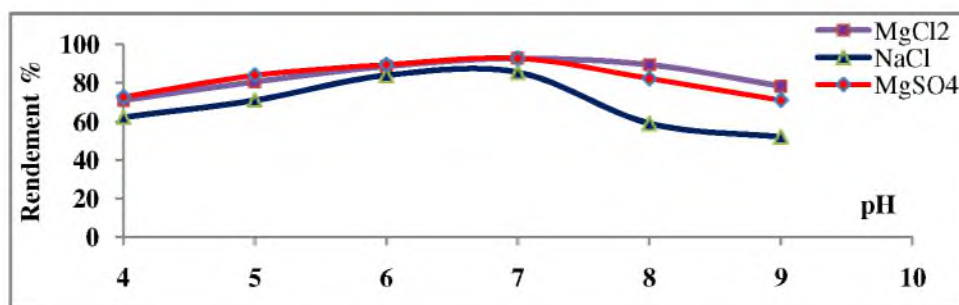
Cette première phase de l'étude a pour but d'apprécier l'influence du pH sur l'élimination des substances humiques et ce, en présence de divers électrolytes minéraux (CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O et KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), pris individuellement. Pour visualiser ces effets du pH, nous avons effectué des essais sur des solutions dopées par 5 mg/l de substances humiques avec une concentration constante de sels testés (200 mg/l). La dose introduite de sulfate d'aluminium correspond à la dose optimale qui suit une loi linéaire :  $Y = 2 X$  (2 mg de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O/mg de SH). L'ajustement du pH (globalement de 4 à 9) a été réalisé durant la phase rapide de l'agitation.

Au vu des résultats des essais illustrés sur les figures 43, 44 et 45, nous observons une augmentation du rendement jusqu'à un optimum puis une diminution. Le pH optimal correspondant à l'ajout de sels calciques et sulfatés est voisin de la neutralité. Par contre, le

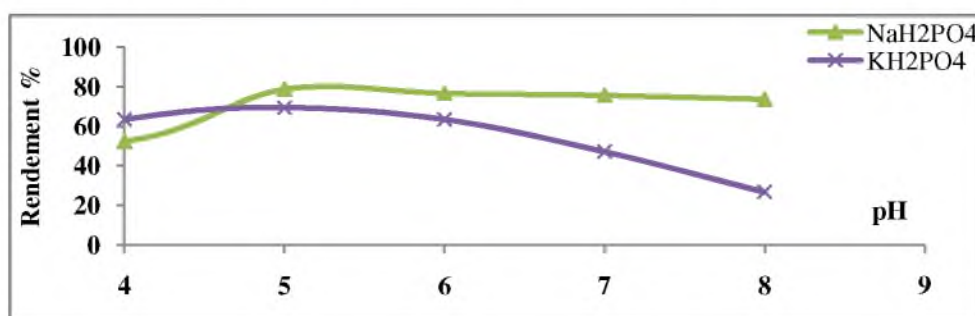
pH optimal correspondant à l'ajout de  $\text{CaCO}_3$  et l'ajout de sels phosphatés est proche de 5 dans le cas des substances humiques testées.



**Figure 43 :** Effet du pH en présence de sels minéraux sur l'élimination des substances humiques en eau distillée  
 $C_o = 5 \text{ mg/l}$ , Dose de coagulant =  $10 \text{ mg/l}$ ; teneur en sel =  $200 \text{ mg/l}$



**Figure 44 :** Effet du pH en présence de sels minéraux sur l'élimination des substances humiques en eau distillée  
 $C_o = 05 \text{ mg/l}$ , Dose de coagulant =  $10 \text{ mg/l}$ ; teneur en sel =  $200 \text{ mg/l}$



**Figure 45 :** Effet du pH en présence de sels phosphatés sur l'élimination des substances humiques en eau distillée  
 $C_o = 05 \text{ mg/l}$ , Dose de coagulant =  $10 \text{ mg/l}$ ; teneur en sel =  $200 \text{ mg/l}$

### V.2.1.2 Discussion des résultats

Afin d'apprécier l'effet des sels calciques, sulfatés et phosphatés sur l'élimination des substances humiques, nous avons récapitulé les valeurs du pH optimal et les pourcentages

d'élimination à cet optimum dans le tableau 35. Le tableau 36 indique aussi les concentrations de l'aluminium résiduel en présence des sels phosphatés.

**Tableau 35:** Récapitulatif des pH optima et des pourcentages d'élimination des substances humiques (05 mg/l), en présence des sels calciques, sulfatés et phosphatés.

	Eau distillée	Sels Calciques			Sels sulfatés		Sels phosphatés	
		CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgSO <sub>4</sub> MgCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
pH optimal	5.62	7	7	5	7	7	5	5
% d'élimination	79.70	95.20	92.80	71.20	92.80	80.80	78.64	69.48

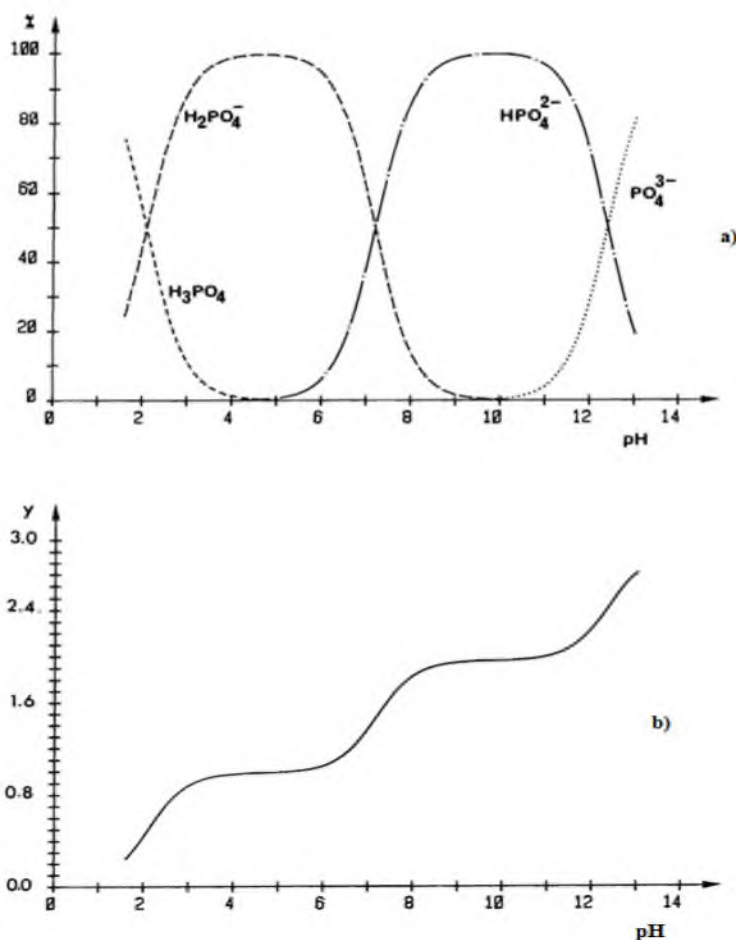
**Tableau 36 :** L'aluminium résiduel en fonction du pH en présence des sels phosphatés sur l'élimination des substances humiques en eau distillée  
Co = 05 mg/l, Dose de coagulant = 10 mg/l; teneur en sel = 200mg/l

NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O; [PO <sub>4</sub> ] = 137.68 mg/l						
pH	2	4	5	6	7	8
Rendement %	43.03	57.27	78.64	76.60	75.58	73.55
Al résid (mg/l)	0.54	0.34	0.32	0.25	0.1	0.52
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; [PO <sub>4</sub> ] = 190 mg/l						
pH	2	4	5	6	7	8
Rendement %	32.86	63.38	69.48	63.38	47.10	26.75
Al résid (mg/l)	0.4	0.33	0.3	0	0.23	0.46

Les résultats obtenus mettent en évidence la floculation des substances humiques en présence des ions calcium et magnésium introduits sous forme de CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> et MgCl<sub>2</sub>. Ceci entraîne une amélioration du rendement, légèrement plus nette pour les ions Ca<sup>2+</sup> que pour les ions Mg<sup>2+</sup>.

Les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> et/ou HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> induisent un effet inhibiteur. Les résultats correspondant à l'ajout de sulfate de magnésium montrent bien que la présence des deux ions Mg<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se traduit par une compétition entre les effets promoteur du magnésium et inhibiteur des sulfates. Dans le cas du sodium et potassium l'effet inhibiteur des anions (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> et/ou HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) pourrait être prépondérant par rapport à l'amélioration que pourrait apporter un cation tel que le sodium ou le potassium. L'ajout des sels CaCO<sub>3</sub> nous a permis de visualiser l'effet inhibiteur des bicarbonates sur l'élimination des substances humiques.





**Figure 46** : Variation du pourcentage des différentes formes du phosphate (a) et de la charge apparente de celui-ci (b) en fonction du pH. Concentration totale = 0,1 mol/l  
 $pk_3 = 2,1$  ;  $pk_2 = 7,2$  ;  $pk_1 = 12,4$ . (Diop, 1987)

L'adsorption de ces ions ( $CO_3^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$  et/ou  $HPO_4^{2-}$ ) est donc essentiellement d'origine électrostatique. Par contre, les déplacements des PIE par les électrolytes  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$ , et  $Na_2SO_4$  pourraient être expliqués par la manifestation d'une adsorption spécifique des ions de l'électrolyte sur les sites neutres de la surface.

Pour les molécules des substances humiques éliminées en présence des sels phosphatés, une diminution de l'aluminium résiduel est observée jusqu'à un pH neutre pour le  $NaH_2PO_4$ , et un pH acide (voisin de 6) pour le  $KH_2PO_4$ . Au delà de cette valeur l'aluminium résiduel augmente, cela est en faveur de la formation des formes cationiques et anioniques du sel d'aluminium. Dans la plage du pH 6 à 7, c'est la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium

qui pourrait prédominer. Rappelons que la réaction de précipitation de  $\text{AlPO}_4$  est la suivante (Tchobanoglous et al, 2003) :  $\text{Al}^{3+} + \text{H}_n\text{PO}_4^{n-3} \rightleftharpoons \text{Al}_3\text{PO}_4 + n\text{H}^+$

Nos résultats sont conformes à ceux cités dans la littérature malgré la variabilité des conditions expérimentales. Mazet et Wais Mossa (1991) et Angbo et al (1989) ont étudié surtout l'influence des sels calciques sur l'adsorption des substances humiques sur des floccs hydroxydes métalliques préformés. Lefebvre (1990) a étudié l'effet de la minéralisation des eaux reconstituées sur l'élimination de l'acide fulvique. Guesbaya (1998) a étudié l'effet d'ions minéraux spécifiques sur eau distillée enrichie de substances humiques. Afoufou (2002) a étudié l'effet des sels minéraux sur le rendement d'élimination des substances humiques en fonction du pH. Afoufou (2007) a étudié la floculation des substances humiques et de l'aniline dissoutes dans l'eau distillée enrichie en sels de calcium, de magnésium, et de sodium.

L'élimination des substances humiques en eau distillée (cf.chapitre II) se fait par compétition des divers mécanismes (un mécanisme électrostatique de neutralisation de charges, une réaction d'échange d'ions, une adsorption physique) avec prédominance des réactions de complexation entre les espèces solubles et la matière organique au pH optimale de l'étude. Si nous nous référons à ces mécanismes, et compte tenu des pH mesurés (4 à 9), il est probable que la présence de calcium aboutisse au phénomène de pontage. Edeline, (1993) suggère pour ce phénomène le mécanisme illustré par la figure 47.

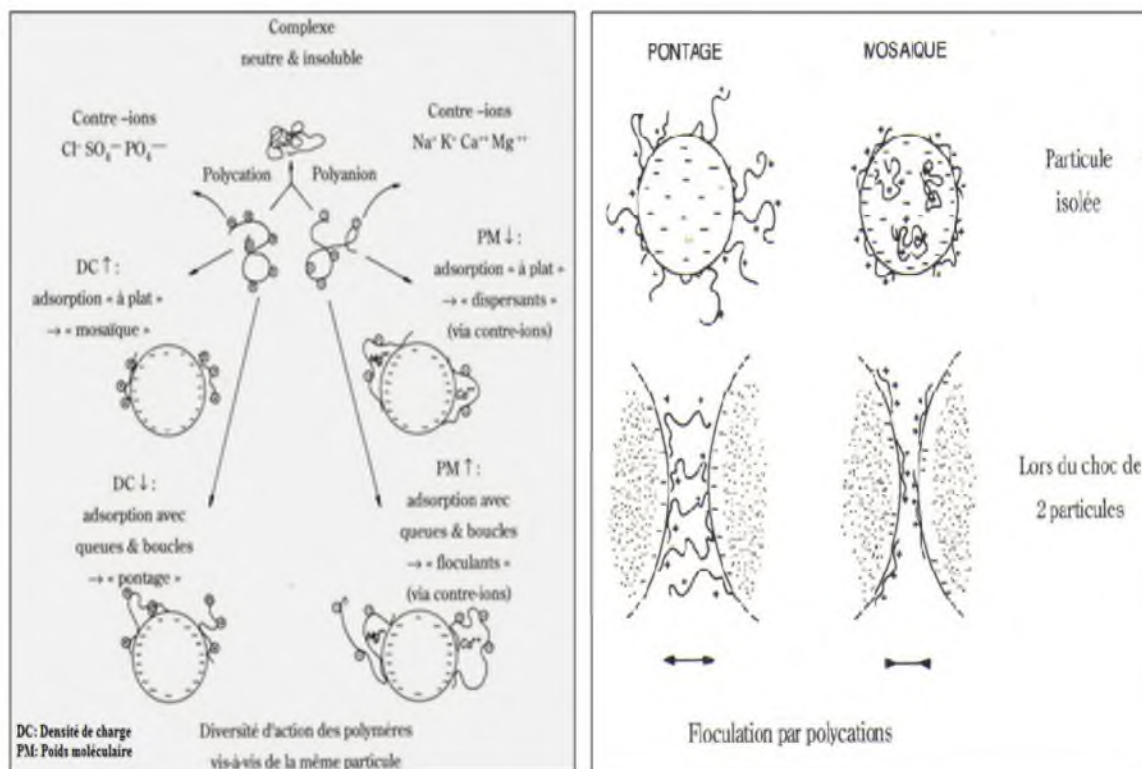


Figure 47: Action des polymères vis-à-vis des particules (Edeline, 1993)

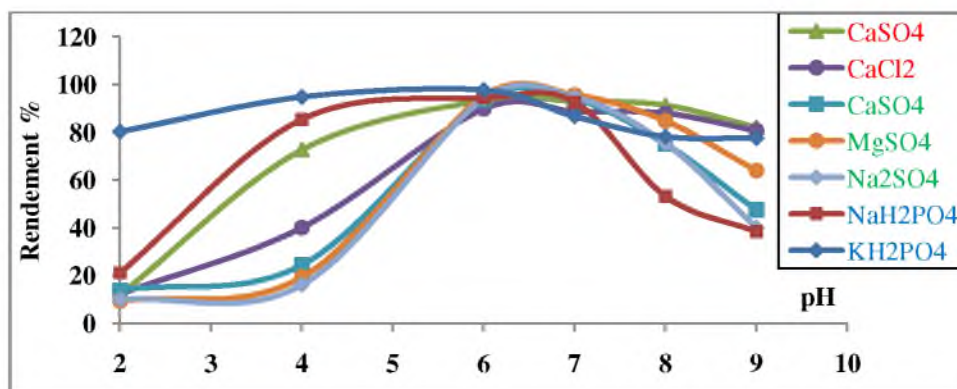
## V.2.2 Sur la floculation des composés aromatiques simples

### V.2.2.1 Résultats

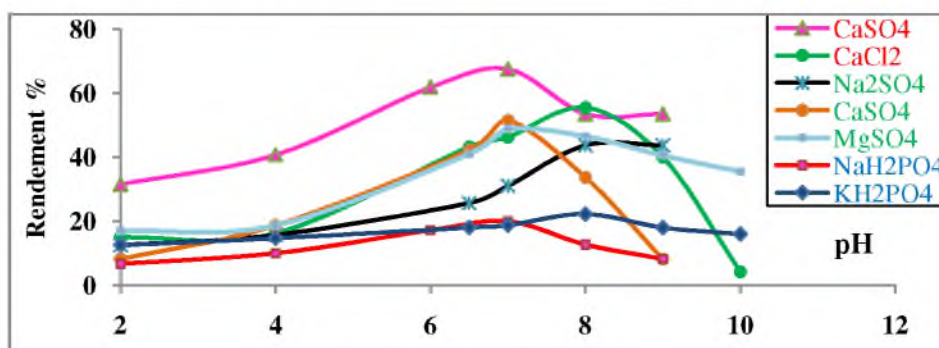
Toujours dans le but d'étudier l'effet du pH en présence des sels calciques, sulfatés et phosphatés et par analogie avec les expérimentations réalisées sur les substances humiques, des manipulations de floculation ont été effectuées sur des solutions dopées par 20 mg/l de chacun des composés aromatiques testés tels que l'acide pyromellitique, catéchol et phénylalanine avec une concentration constante de  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$  (100 mg/l). Nous avons étudié les sels suivants :  $\text{CaCl}_2$  ;  $\text{CaSO}_4$  ;  $\text{MgSO}_4$  ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . La dose introduite de sulfate d'aluminium correspond à la dose optimale déterminée au préalable lors de la coagulation-floculation de ces composés en eau distillée mais sans ajout de sel. L'ajustement du pH (globalement de 2 à 11) a été réalisé durant la phase rapide de l'agitation. Les résultats des essais sont représentés sur les figures 48 à 50.

Nous pouvons constater que le pH optimal lors de l'ajout des sels calciques, sulfatés et phosphatés dans le cas de l'acide pyromellitique et dans le cas du phénylalanine est acide (pH = 6) ou voisin de la neutralité. Par ailleurs, le pH optimal correspondant à l'ajout de ces sels est neutre ou basique (pH = 8) dans le cas du catéchol.

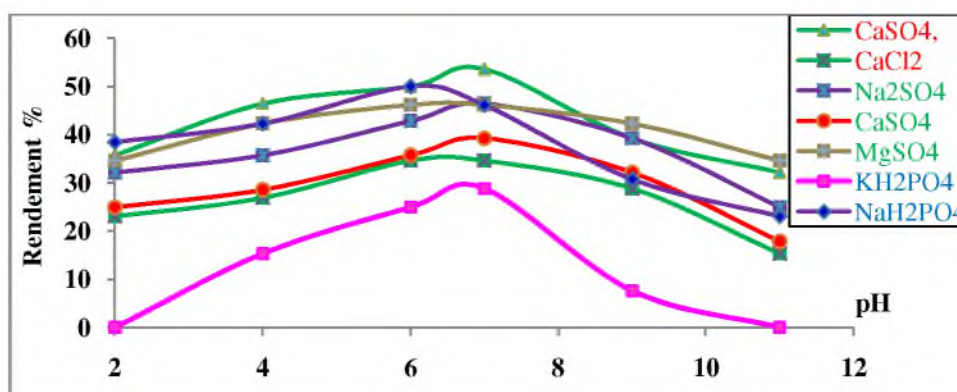




**Figure 48 :** Effet du pH en présences de sels calciques, sulfatés et phosphatés sur l'élimination de l'acide pyroméllitique en eau distillée  
 $Co = 20 \text{ mg/l}$ ,  $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = [PO_4^{3-}] = 100 \text{ mg/l}$



**Figure 49 :** Effet du pH en présences de sels calciques, sulfatés et phosphatés sur l'élimination de catéchol en eau distillée  
 $Co = 20 \text{ mg/l}$ ,  $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = [PO_4^{3-}] = 100 \text{ mg/l}$



**Figure 50 :** Effet du pH en présences de sels calciques, sulfatés et phosphatés sur l'élimination de phénylalanine en eau distillée  
 $Co = 20 \text{ mg/l}$ ,  $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = [PO_4^{3-}] = 100 \text{ mg/l}$



### V.2.2.2 Discussion des résultats

Afin d'apprécier l'effet des sels calciques sulfatés et phosphatés sur l'élimination des composés aromatiques testés, nous avons récapitulé les valeurs du pH optimal et les pourcentages d'élimination à cet optimum dans le tableau 37.

**Tableau 37:** Récapitulatif des pH optima et des pourcentages d'élimination des composés aromatiques simples (20 mg/l) en présence des sels calciques, sulfatés et phosphatés.

	Eau distillée	Sels Calciques		Sels sulfatés			Sels phosphatés	
		CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
<b><u>Acide pyromellitique</u></b>								
pH optimal	5.5	6	7	7	7	6	6	6
% d'élimination	94.12	89.82	94.00	95.82	94.24	93.35	94.47	97.82
<b><u>Catéchol</u></b>								
pH optimal	7	8	7	7	8	7	7	8
% d'élimination	27.00	55.50	67.50	48.75	43.75	51.50	20.00	22.25
<b><u>Phénylalanine</u></b>								
pH optimal	6	7	7	7	7	7	6	6
% d'élimination	38.46	34.62	53.57	46.15	46.43	39.29	50.00	25.00

A partir des résultats des figures (48 à 50) ainsi que ceux résumés dans le tableau 37, nous pouvons faire les observations suivantes:

Comparés aux essais réalisés en eau distillée, il y'a lieu de noter que la présence des ions calcium et magnésium entraînent une amélioration de rendement d'élimination des composés aromatiques testés notamment dans le cas du catéchol.

Lors de l'ajout des sels de calcium ou magnésium, le pourcentage d'élimination des composés aromatiques testés croît au fur et à mesure de l'élévation des masses moléculaires. La structure chimique la plus proche de la structure chimique des substances humiques suivant l'ordre acide pyromellitique > phénylalanine > catéchol, mais dans le cas du catéchol les ions ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et/ou  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) inhibent l'amélioration.

L'ajout des sels minéraux semble avoir un effet sur la gamme optimale du pH de coagulation-floculation des composés organiques aromatique. L'ajout des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et/ou  $\text{HPO}_4^{2-}$  élargit la gamme du pH optimal vers des pH neutres. Ces anions tels que le  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et/ou  $\text{HPO}_4^{2-}$  peuvent être considérés comme des ligands concurrents des ions hydroxydes. Ils peuvent interférer sur la précipitation des hydroxydes d'aluminium en déplaçant les ions  $\text{OH}^-$  (Clément et al, 1983 ; Guesbaya, 1998).

Comme nous l'avons observé en eau distillée (cf.chapitre IV), dans le cas de la phénylalanine et du catéchol, le pH optimal est inférieur au  $\text{pK}_b$  et  $\text{pK}_a$  de ces composés respectivement en présence des sels de calcium et des sels de magnésium. Par contre, dans le cas de l'acide pyromellitique, il semblerait que le  $\text{pK}_a$  de la première et la deuxième fonction joue un rôle dans l'élimination de ce composé.

Compte tenu de la gamme du pH optimal (6 à 8), il est probable que la présence de  $\text{Ca}^{2+}$  ou de  $\text{Mg}^{2+}$  aboutisse au phénomène de pontage entre les formes dissociées des composés aromatiques et les espèces chargées négativement du coagulant comme dans le cas de substances humiques. L'élimination de ces structures se ferait également par adsorption à la surface de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  formé.

En comparant l'efficacité des sels ayant le même anion  $\text{SO}_4^{2-}$  et des cations différents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) nous pouvons constater que l'ion magnésium joue un rôle prépondérant par rapport aux ions calcium dans le cas de l'acide pyromellitique et dans le cas de la phénylalanine. Ces cations ont un rôle promoteur dans l'élimination des composés aromatiques à fonctions carboxyliques ainsi qu'à fonction amine.

Nos résultats sont conformes à ceux cités dans la littérature et concordent avec les travaux déjà réalisés au laboratoire (Guesbaya et Achour, 2005; Hecini et Achour, 2014).

Pour nos conditions expérimentales, les résultats sont différents. L'adsorption des ions calcium, magnésium, sodium, sulfate, chlorure et phosphate présente une adsorption spécifique dans le cas du catéchol. Tandis que dans le cas de l'acide pyromellitique et dans le cas de la phénylalanine en présence d'ions phosphates, elle serait d'origine électrostatique. Par contre, pour les ions calcium, magnésium, sodium, sulfate, et chlorure cela pourrait être expliqué par la manifestation d'une adsorption spécifique des ions de l'électrolyte sur les sites neutres de la surface comme dans le cas des substances humiques.

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

-Les ions calcium sont ainsi susceptibles d'inverser la charge négative des espèces hydrolysées de l'aluminium même à des pH basiques lorsque la force ionique du milieu est maintenue constante.

- De plus, la formation de complexes Ca-composé organique peut aboutir directement à la formation d'une forme insoluble pouvant précipiter.

-L'adsorption préalable d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  sur les floccs d'hydroxyde d'aluminium peut également jouer un rôle de pontage entre les composés organiques dissociés et les floccs d'hydroxyde d'aluminium.

Toutefois, les résultats correspondant à l'ajout des cations et des anions bivalents ou monovalents montrent bien que la présence de ces ions se traduit par une compétition entre les effets promoteur de  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  et inhibiteur des sulfates, chlorures et phosphates.

L'effet de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et/ou  $\text{HPO}_4^{2-}$  pourraient être antagonistes avec un effet promoteur du sodium et potassium et un effet inhibiteur du  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et/ou  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

### **V.3 Influence de la teneur en sels minéraux**

A ce stade, nous avons voulu préciser l'influence de chaque élément minéral qu'il soit calcique, sulfaté ou phosphaté sur l'élimination des substances humiques ainsi que sur l'élimination des composés aromatiques (Acide pyromellitique, catéchol et phénylalanine).

#### **V.3.1 Sur la floculation des substances humiques**

### V.3.1.1 Résultats

Des essais de floculation ont été conduits, à dose constante de coagulant, sur différents échantillons d'eau distillée dopées par 05 mg/l de substances humiques et dans lesquels nous avons ajouté des quantités croissantes de sel, allant de 50 à 1200 mg/l, sans ajustement du pH, tout en gardant un bécher sans ajout de sel comme essai témoin. Il est à signaler que la dose de sulfate d'aluminium utilisée est la dose optimale déterminée au préalable lors de la coagulation-floculation de 05 mg/l de substance humique mais sans ajout de sel ; elle est de 10 mg/l. Nous avons étudié les sels suivants :  $\text{CaCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{CaSO}_4$  ;  $\text{CaCO}_3$  ;  $\text{MgSO}_4$  ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Les figures 51, 53 et 55 permettent de visualiser les effets variables de ces sels minéraux sur l'élimination des SH.

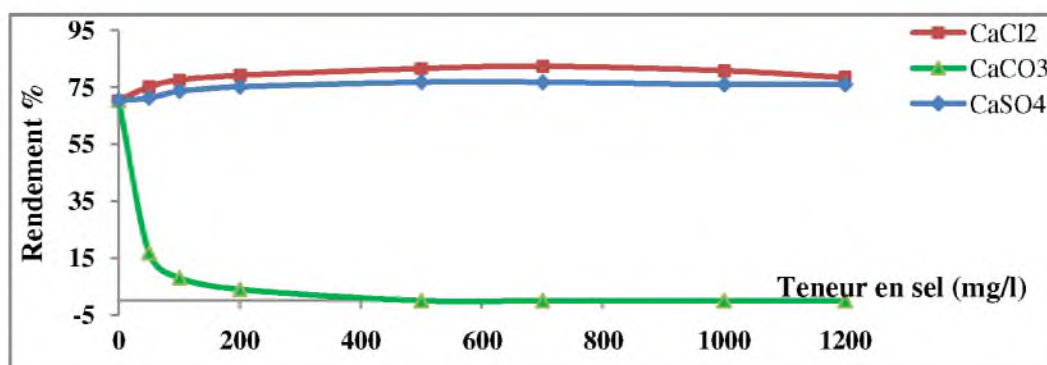


Figure 51 : Effet de la teneur en sels calciques sur l'élimination des substances humiques;  $\text{Co} = 05 \text{ mg/l}$  ; Dose de coagulant = 10 mg/l.

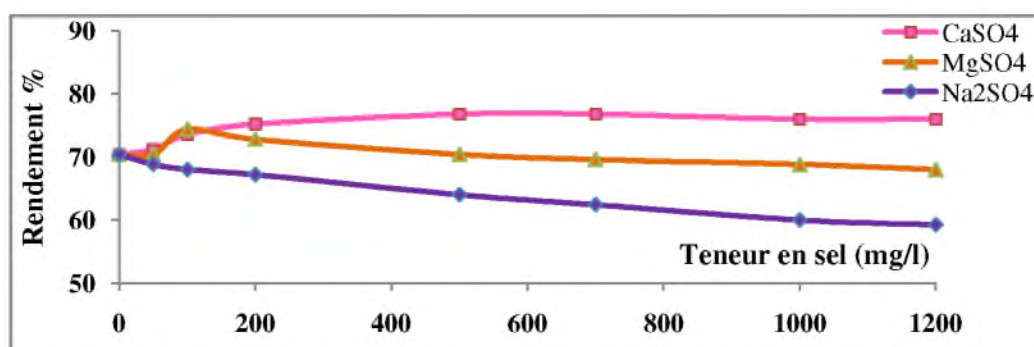
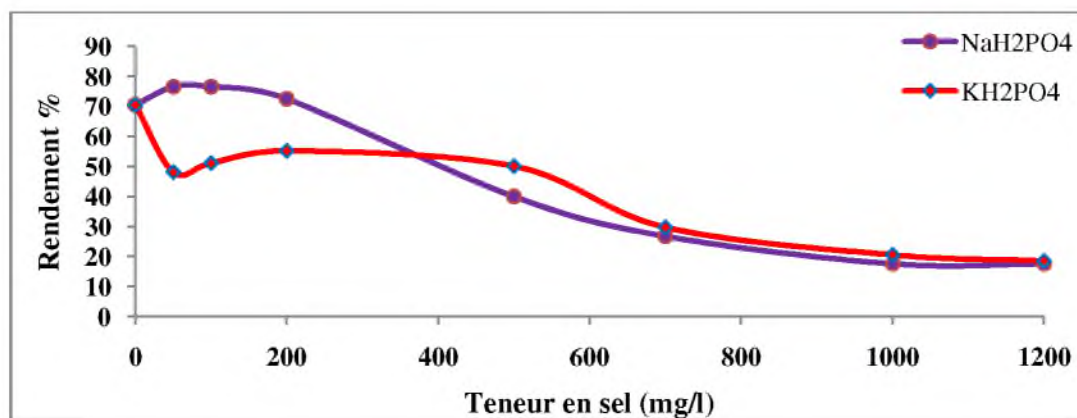


Figure 52 : Effet de la teneur en sels sulfatés sur l'élimination des substances humiques;  $\text{Co} = 05 \text{ mg/l}$  ; Dose de coagulant = 10 mg/l





**Figure 53** : Effet de la teneur en sels phosphatés sur l'élimination des substances humiques; Co = 05 mg/l ; Dose de coagulant = 10 mg/l

### V.3.2.2 Discussion des résultats

Au vu de ces figures, nous pouvons remarquer que :

Les ions calcium et magnésium introduits entraînent une amélioration progressive du rendement d'élimination des SH, mais qui diminue pour les fortes teneurs en sels. Pour expliquer cette diminution, nous pouvons suggérer que l'effet inhibiteur des anions ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ ) prend de l'importance, ce qui va se traduire par une diminution du potentiel Zêta et un déplacement du point isoélectrique. Une compétition entre ces ions et les SH intervient lors du mélange. Ainsi, avec les sulfates, la réaction suivante peut se produire :

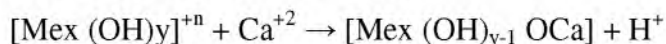


Dans le cas du calcium l'effet inhibiteur des anions ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) pourrait être prépondérant par rapport à l'amélioration que pourrait apporter un cation tel le calcium. Nous pouvons observer ainsi un effet promoteur des cations testés dans cet ordre :  $\text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ . Les anions testés ont un effet inhibiteur qui varie selon l'ordre :  $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ .

Nos résultats concordent avec les travaux déjà réalisés dans ce même laboratoire (université de Biskra) (Guesbaya et Achour, 1998 ; Afoufou et al, 2007), et avec les recherches de certains auteurs (Rakotonarivo et al, 1989; Bernhardt et al, 1986 ; Wais Mossa et Mazet, 1991), et qui se sont surtout intéressés à l'effet bénéfique des ions calcium.

Concernant les mécanismes qui peuvent intervenir lors de la floculation des SH en présence des sels, nous pouvons suggérer qu'il y a (Afoufou et al, 2007).

- Adsorption des cations, notamment le calcium sur les floes d'hydroxyde ; ce qui aboutit à la création de nouveaux sites d'adsorption



- Formation de complexes (calcium – SH) insolubles.

Le suivi du pH final des essais, tel qu'il apparaît sur le tableau 38, accuse un accroissement progressive au fur et à mesure que de la dose de sels augmente sauf dans le cas de  $\text{CaCl}_2$ . Ce qui est prévisible du fait des réactions d'hydrolyse du sulfate d'aluminium.

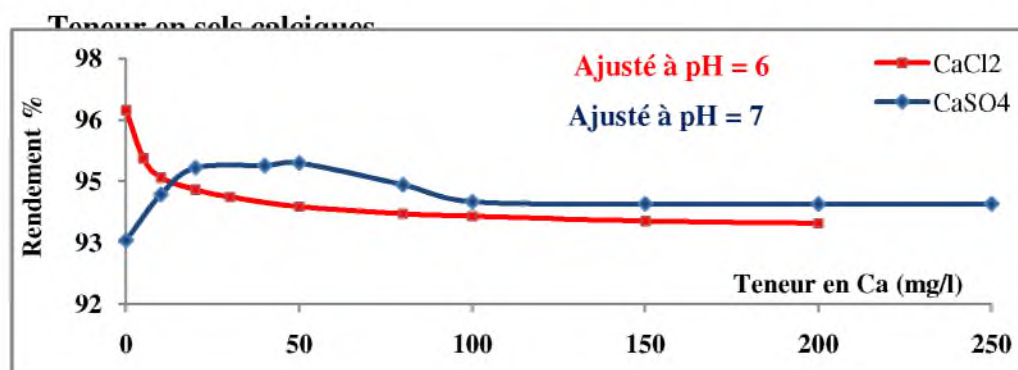
### V.3.2 Sur la floculation des composés aromatiques

#### V.3.2.1 Résultats

Cette dernière phase de l'étude a pour but de tester l'effet de divers sels minéraux, calciques, sulfatés et phosphatés dans l'élimination des composés organiques aromatiques simples précédemment testés (Acide pyromellitique, phénylalanine et catéchol). Dans ce contexte, nous avons introduit des doses croissantes de  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$  allant de 5 à 250 mg/l dans des solutions synthétiques des composés cités précédemment pour une teneur fixe (20 mg/l), et coagulés par une dose constante de sulfate d'aluminium correspondant à celle aboutissant au meilleur rendement (cf. Chapitre IV). Elle est de 800 mg/l pour l'acide pyromellitique, 300 mg/l pour le catéchol et enfin 20 mg/l pour la phénylalanine. Notons que dans tous les cas, un bêcher témoin sans ajout de sel a été introduit. L'ajustement de pH a été réalisé durant la phase rapide de l'agitation. Les essais de floculation réalisés pour les trois types de composés testés, nous ont permis d'aboutir aux résultats illustrés sur les figures 54 à 65.

**Tableau 38** : Influence de la teneur en sels calciques, sulfatés et phosphatés sur l'évolution du pH au cours de l'élimination des substances humiques en eau distillée

CaCl <sub>2</sub>								
Teneur en sel (mg/l)	0	50	100	200	500	700	1000	1200
pH <sub>f</sub>	4.85	4.82	4.79	4.75	4.72	7.68	4.65	4.58
CaSO <sub>4</sub>								
Teneur en sel (mg/l)	0	50	100	200	500	700	1000	1200
pH <sub>f</sub>	4.9	4.85	4.91	5.02	5.19	5.25	5.35	5.4
MgSO <sub>4</sub>								
Teneur en sel (mg/l)	0	50	100	200	500	700	1000	1200
pH <sub>f</sub>	4.9	4.84	4.87	4.95	5.02	5.10	5.13	5.19
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>								
Teneur en sel (mg/l)	0	50	100	200	500	700	1000	1200
pH <sub>f</sub>	4.90	4.82	4.84	4.92	5.10	5.13	5.19	5.22
CaCO <sub>3</sub>								
Teneur en sel (mg/l)	0	50	100	200	500	700	1000	1200
pH <sub>f</sub>	4.90	8.91	9.01	9.06	9.14	9.19	9.22	9.27
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>								
Teneur en sel (mg/l)	0	50	100	200	500	700	1000	1200
Teneur en [PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/l)	0	34.42	68.84	137.68	344.20	481.88	688.41	826
pH <sub>f</sub>	4.95	5.28	5.42	5.57	5.83	6.26	6.57	6.86
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>								
Teneur en sel (mg/l)	0	50	100	200	500	700	1000	1200
Teneur en [PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/l)	0	47.5	95	190	475	665	950	1140
pH <sub>f</sub>	4.95	5.74	5.87	6.18	6.50	7.26	7.28	7.33



**Figure 54** : Effet de la teneur en sels calciques sur l'élimination de l'acide pyromellitique; Co = 20 mg/l ; Dose de coagulant = 800 mg/l



Dans le cas du catéchol, nous pouvons observer que le pourcentage d'élimination en présence des sels de chlorure de calcium ajusté à pH = 8 est plus grand que le pourcentage d'élimination en présence des sels de sulfate de calcium ajusté à pH = 7.

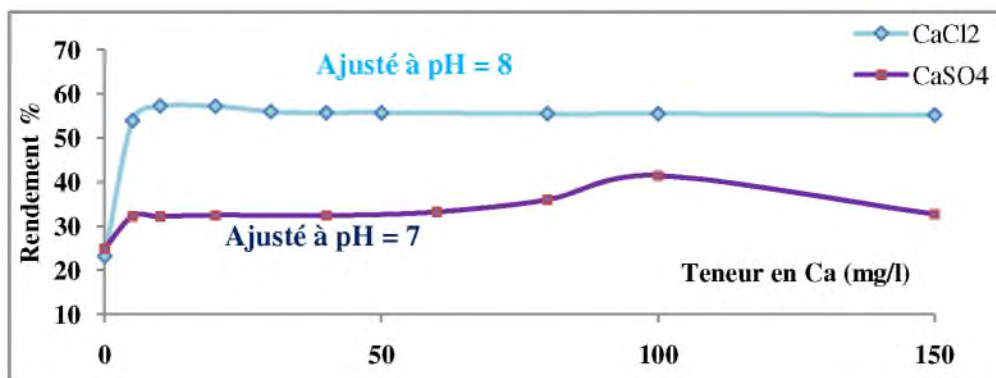


Figure 55 : Effet de la teneur en sels calciques sur l'élimination de catéchol ; Co = 20 mg/l ; Dose de coagulant = 300 mg/l

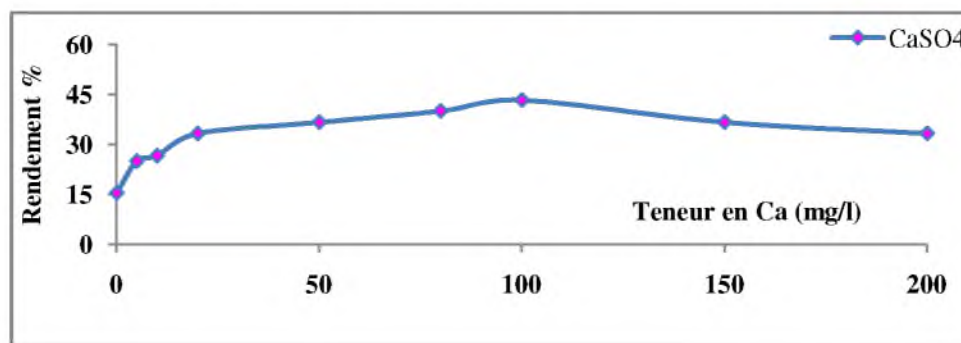


Figure 56 : Effet de la teneur en sels calciques sur l'élimination de la phénylalanine Ajusté à pH = 7; Co = 20 mg/l ; Dose de coagulant = 20 mg/l

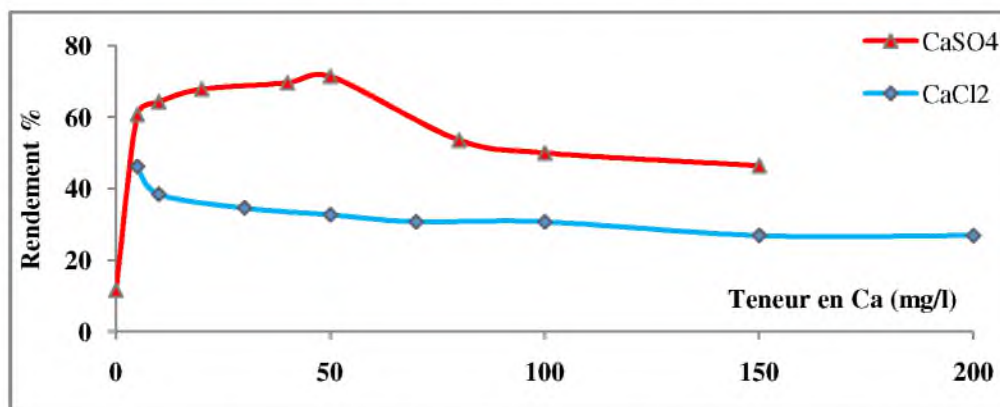


Figure 57 : Effet de la teneur en sels calciques sur l'élimination de la phénylalanine Ajusté à pH = 6; Co = 20 mg/l ; Dose de coagulant = 80 mg/l



Nous pouvons observer que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  améliorent l'élimination des composés aromatiques testés à des concentrations comprises entre 5 et 250 mg/l des teneurs en calcium. Cependant, dans le cas de l'acide pyromellitique et de la phénylalanine ajusté à pH = 6, les ions  $\text{Cl}^-$  induisent un effet inhibiteur qui est d'autant plus important que la concentration en sel augmente. On constate également un effet inhibiteur des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans le cas de la phénylalanine ajusté à pH = 6., Au vue de ces résultats, le rendement varie avec l'accroissement de la dose de sels calciques introduite et atteint 71.43% à une concentration de 50 mg/l des teneurs en calcium, au delà de cette valeur le rendement diminue.

#### ❖ Teneur en sels sulfatés

Les résultats correspondant à l'ajout de sels sulfatés montrent bien que la présence des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Na}^+$  se traduit par une compétition entre les effets promoteurs de ces cations et inhibiteur des sulfates.

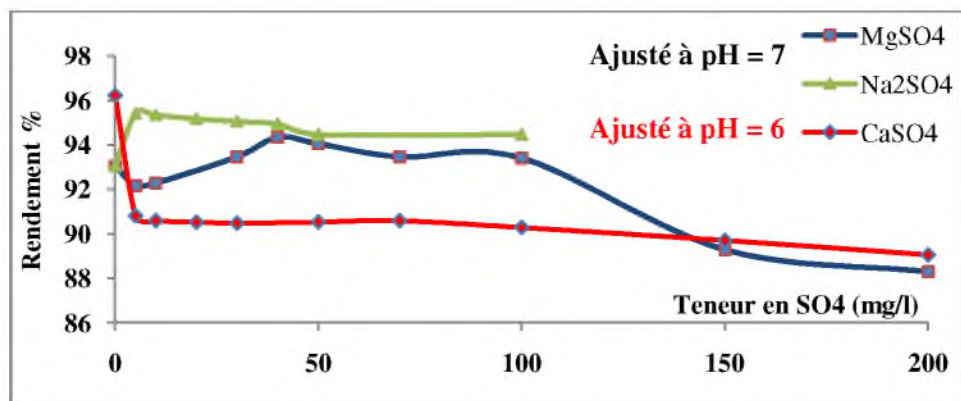


Figure 58 : Effet de la teneur en sels sulfatés sur l'élimination de l'acide pyromellitique  
Co = 20 mg/l ; Dose de coagulant = 800 mg/l

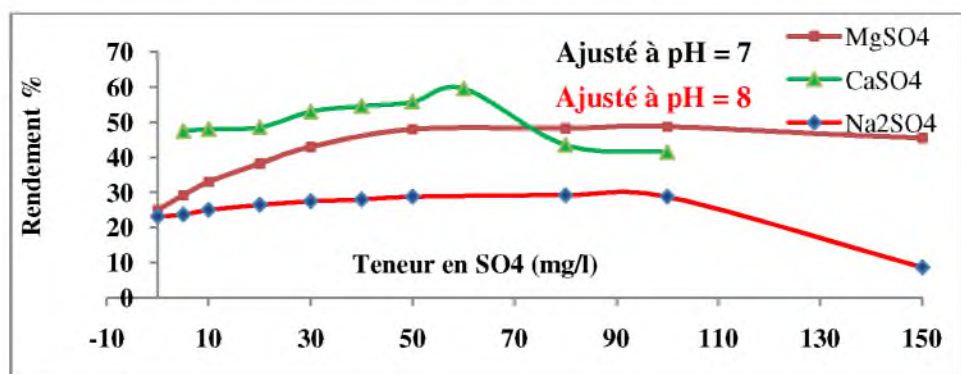
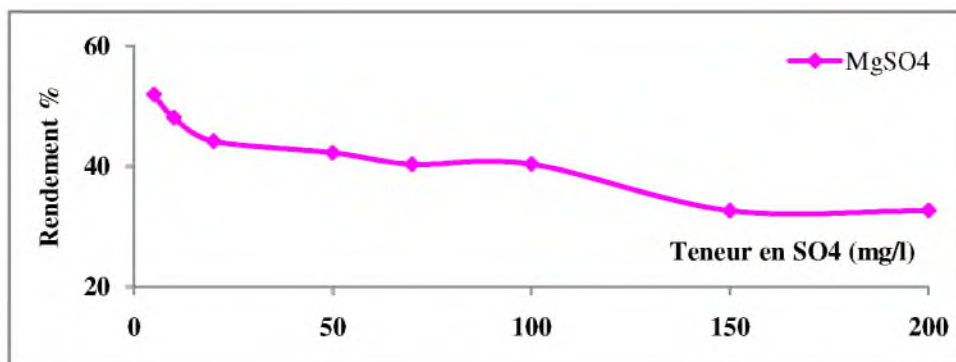
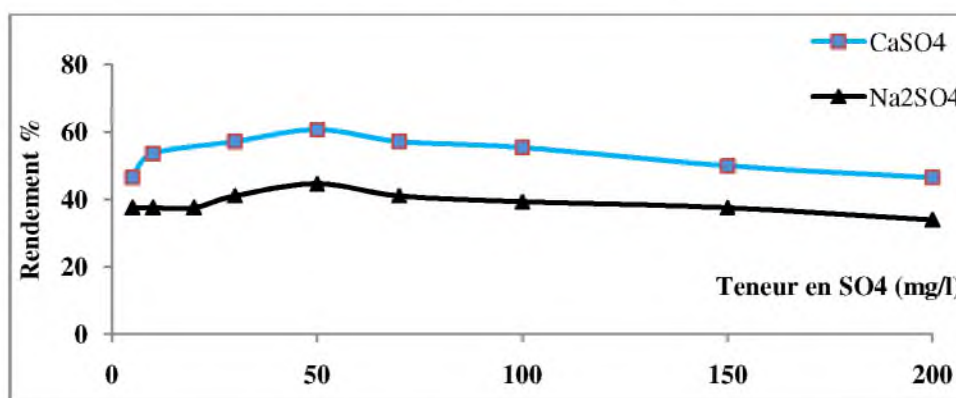


Figure 59 : Effet de la teneur en sels sulfatés sur l'élimination de catéchol  
; Co = 20 mg/l ; Dose de coagulant = 300 mg/l

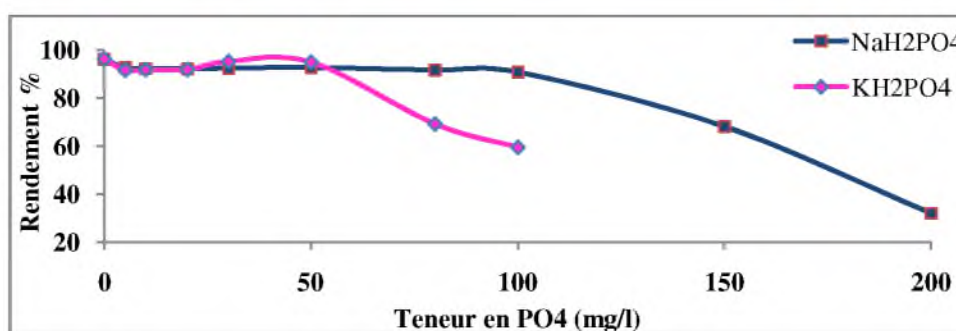


**Figure 60 :** Effet de la teneur en sels sulfatés sur l'élimination de la phénylalanine Ajusté à pH = 6; Co = 20 mg/l ; Dose de coagulant = 80 mg/l



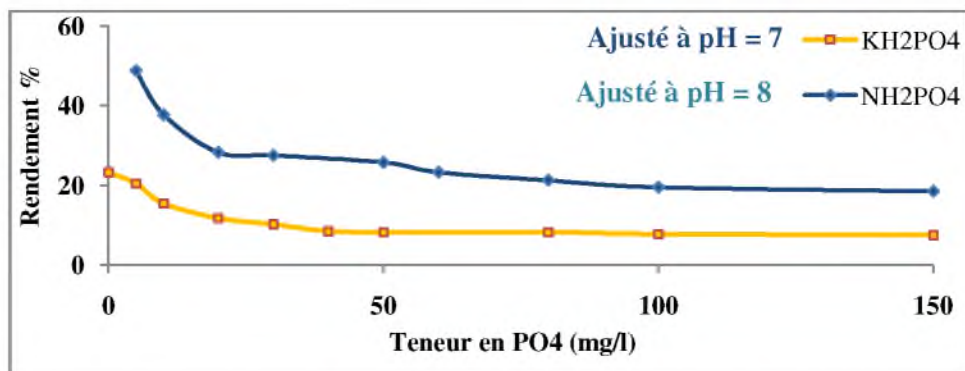
**Figure 61 :** Effet de la teneur en sels sulfatés sur l'élimination de la phénylalanine Ajusté à pH = 7; Co = 20 mg/l ; Dose de coagulant = 20 mg/l

❖ Teneur en sels phosphatés



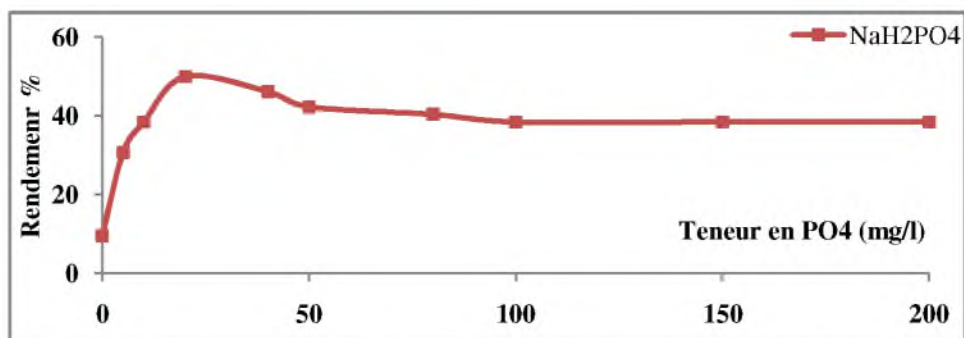
**Figure 62 :** Effet de la teneur en sels phosphatés sur l'élimination de l'acide pyroméllitique ajusté à pH = 6; Co = 20 mg/l ; Dose de coagulant = 800 mg/l

Dans le cas du catéchol ajusté à pH = 7 et à pH = 8, les ions  $PO_4^{3-}$  induisent un effet inhibiteur qui est d'autant plus important que la concentration en sel augmente.

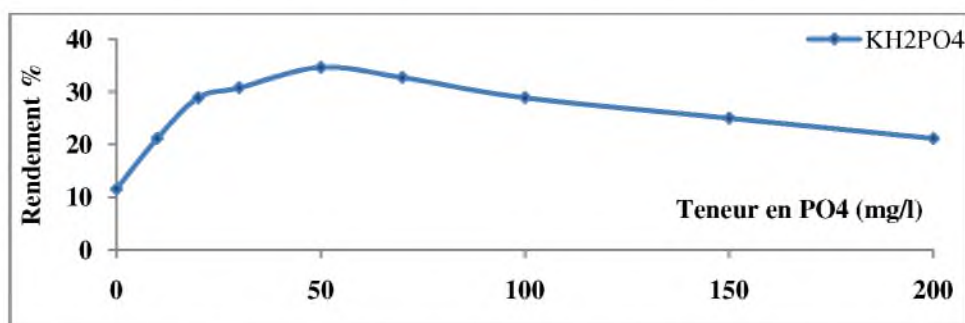


**Figure 63** : Effet de la teneur en sels phosphatés sur l'élimination de catéchol ; Co = 20 mg/l ; Dose de coagulant = 300 mg/l

Dans le cas de la phénylalanine ajusté à pH = 6, les pourcentages d'élimination se stabilisent à partir de 100 mg/l de la teneur PO<sub>4</sub>.



**Figure 64** : Effet de la teneur en sels phosphatés sur l'élimination de la phénylalanine Ajusté à pH = 6; Co = 20 mg/l ; Dose de coagulant = 80 mg/l



**Figure 65** : Effet de la teneur en sels phosphatés sur l'élimination de la phénylalanine Ajusté à pH = 7; Co = 20 mg/l ; Dose de coagulant = 20 mg/l

### V.3.2.2 Discussion des résultats

Cette phase de l'étude a eu pour but de tester l'effet de teneurs croissantes de Ca<sup>2+</sup>, de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> sur l'élimination des composés organiques aromatiques en eau distillée. Les figures (56 à 66) permettent d'apprécier les effets variables de ces sels sur le rendement



d'élimination de ces composés. Concernant nos propres essais, le tableau 39 permet de récapituler les valeurs des écarts (Ec%) des pourcentages d'élimination des composés aromatiques testés en eau distillée par rapport aux pourcentages d'élimination en présence des teneurs croissantes du  $\text{Ca}^{2+}$  ou du  $\text{SO}_4^{2-}$  ou du  $\text{PO}_4^{3-}$  à l'optimum d'élimination.

Les valeurs des écarts (Ec%) sont appréciables dans le cas du catéchol et dans le cas de la phénylalanine avec un pourcentage d'amélioration de rendement plus de 50%, par contre dans le cas de l'acide pyromellitique une légère amélioration est apparue avec un pourcentage d'amélioration ne dépasse pas 3%. On peut classer les composés aromatiques testés par rapport au degré d'amélioration en présence des sels minéraux dans l'ordre suivant:

Catéchol > Phénylalanine > Acide pyromellitique

Dans les solutions aux pH voisins de la neutralité, la formation en quantité notable d'hydroxyde d'aluminium peut avoir lieu. Il favorise alors un phénomène d'adsorption physique ou un échange de ligand avec les ions  $\text{OH}^-$  à la surface de cet hydroxyde. De plus, les anions minéraux peuvent fortement entrer en compétition avec les hydroxydes vis à vis de la complexation de l'ion aluminium.

Par ailleurs, l'effet inhibiteur des sulfates et des phosphates pourrait être expliqué par l'adsorption de ces anions sur les hydroxydes métalliques en abaissant ainsi la charge de surface ou même à la limite la faire changer de signe. Dans nos conditions expérimentales, les anions suivants sont classés dans l'ordre croissant du pouvoir inhibiteur vis à vis de l'élimination des composés aromatiques :  $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$

Rakotonarivo et al (1984), a utilisé les électrolytes suivantes :  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  pour étudier l'évolution de la charge superficielle de l'hydroxyde d'aluminium provenant de la dilution à  $\text{pH} = 7$  d'une solution coagulante de polychlorure basique d'aluminium (P.C.B.A), par deux méthodes : titration potentiométrique et mesure du potentiel électrocinétique. Il montre que les courbes (quantité de protons ou d'ions hydroxydes consommée par la surface, pH) et (potentiel zéta, pH) en présence de  $\text{NaCl}$  sont de forme classique et  $\text{PCN} = \text{PIE}$  quelle que soit la force ionique.

Cependant, plus le potentiel est positif (ajout de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), plus il y'a élimination des composés organiques aromatiques simples. Par contre, l'addition des anions tels que les sulfates ou les phosphates se traduit par une baisse importante du potentiel zéta.



Une compétition entre ces ions négatifs et les formes dissociées des composés organiques simples intervient lors de l'agitation.

En effet, comme pour les essais réalisés en eau distillée, sans ajout de sels, les composés de masse moléculaire élevée sont mieux éliminés. Ainsi, nous pouvons observer que plus le nombre des groupements fonctionnels carboxyliques n'augmentent (cas de l'acide pyromellitiques), plus l'effet des sels diminuent. L'amélioration est plus appréciable dans le cas des composés phénolique (cas du catéchol).

#### **V.4 Conclusion**

L'objectif de ce chapitre était d'observer les effets des sels calciques, sulfatés et phosphatés sur la floculation, des substances humiques de masse moléculaire élevée de structures très complexes d'une part, et d'autre part les composés aromatiques simples à faible masse moléculaire de structure chimique qui se rapproche le plus de la structure de base des substances humiques (Acide pyromellitique, Catéchol et Phénylalanine). D'après les résultats et les discussions présentées, nous pouvons déduire les remarques suivantes :

- L'ajout de sels minéraux a montré une influence notable sur l'abattement des substances humiques et les composés aromatiques testés.
- La présence de  $\text{Ca}^{2+}$  et de  $\text{Mg}^{2+}$  serait bénéfique alors que la présence des anions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  serait néfaste.
- Un effet promoteur des cations testés dans l'ordre suivant :  $\text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$
- Un effet inhibiteur des anions testés selon l'ordre suivant :  $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$
- Quel que soit le pH de traitement, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  entraînent une amélioration du rendement d'élimination des composés organiques testés par rapport à ceux en eau distillée.
- L'élimination des composés aromatiques est influencée par le pH qui permet de conditionner d'une part la forme de l'aluminium et la forme de l'électrolyte et d'autre part la structure chimique de ces composés.
- Le pH optimal correspondant à l'ajout de sels calciques, sulfaté est voisin de la neutralité ou basique

**Tableau 39** : Récapitulatif des écarts des pourcentages d'élimination des composés aromatiques en présence des sels calciques, sulfatés et phosphatés.

	Eau distillée		Sels Calciques		Sels sulfatés			Sels phosphatés	
			CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
<b><u>Acide pyromellitique</u></b>									
pH ajusté	5.5	7	6	7	7	7	6	6	6
% d'élimination	94.12	93.06	96.24	94.94	94.35	94.94	96.24	96.24	96.24
Teneur optimal en Ca, SO <sub>4</sub> ou PO <sub>4</sub>	0	0	0	50	40	40	0	0	0
EC%	-	-	2.20	1.98	1.36	1.98	2.20	2.20	2.20
<b><u>Catéchol</u></b>									
pH optimal	7	8	8	7	7	8	7	7	8
% d'élimination	27.00	25.25	57.25	36.00	48.75	29.25	59.50	45.75	23.25
Teneur optimal en Ca, SO <sub>4</sub> ou PO <sub>4</sub>	0	0	10	80	100	80	60	05	0
EC%	-	-	55.89	25	44.62	15.84	54.62	40.98	-08.60
<b><u>Phénylalanine</u></b>									
pH optimal	6	7	6	6	6	7	7	6	6
% d'élimination	38.46	34.62	46.15	71.43	51.82	44.64	60.71	42.31	32.69
Teneur optimal en Ca, SO <sub>4</sub> ou PO <sub>4</sub>	0	0	05	50	05	50	50	50	70
EC%	-	-	16.66	46.16	25.78	22.45	42.97	9.099	-17.65

- Le pH optimal correspondant à l'ajout de sels phosphaté est acide (pH = 6)
- La présence de sels minéraux semble affecter la gamme du pH optimal de coagulation.
- L'ion magnésium joue un rôle prépondérant par rapport aux ions calcium, dans nos conditions expérimentales.
- La présence des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  serait bénéfique car ces ions contribuent aux mécanismes d'interaction entre les substances humiques, les formes de l'aluminium présents et du pH de l'eau : adsorption, formation de complexes Ca-SH, effet de pontage. Par contre, les ions phosphates, sulfates, chlorures et bicarbonate entraînent une diminution significative du rendement.
- La présence des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  serait bénéfique car ces ions contribuent aux mécanismes d'interaction entre les composés aromatiques, les formes de l'aluminium présents et du pH de l'eau : adsorption, formation de complexes Ca-composé aromatique, effet de pontage entre le  $\text{Ca}^{2+}$  ou le  $\text{Mg}^{2+}$  et les formes dissociées des composés aromatique. Par contre, les ions phosphates, sulfates, et chlorures entraînent une diminution significative du rendement, beaucoup plus prononcée pour les ions  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- Dans le cas des SH et l'acide pyromellitique, les rendements d'élimination restent très élevés bien que les mécanismes de floculation soient différents de ceux en eau distillée. Par contre, le catéchol et la phénylalanine semblent moins bien éliminés en présence d'un milieu de dilution de minéralisation variable et notamment en présence de sels phosphatés à une teneur considérable.
- En présence de sels minéraux, le pourcentage d'amélioration des rendements d'élimination est apparu meilleure pour les composés phénoliques que pour les composés à fonctions amines ou aux composés à fonctions carboxyliques.

# *Chapitre VI*

*Essais de floculation de composés  
organiques aromatiques en milieux  
de minéralisation variables*



## **Chapitre VI**

### **Essais de floculation de composés organiques aromatiques en milieux de minéralisation variable**

#### **VI.1 Introduction**

Afin de mettre en évidence l'effet de la minéralisation des eaux sur l'élimination des substances humiques et des composés aromatiques simples (Acide pyromellitique, phénylalanine et catéchol), nous nous proposons de poursuivre l'étude par des essais de coagulation-floculation en solutions minéralisées et dopées par les composés organiques précédemment testés en eau distillée. Les milieux aqueux de dilution sont d'une part des eaux souterraines naturellement minéralisées et d'autre part des eaux de surface prélevées de barrages de la région de Biskra. Il nous a semblé intéressant également de suivre l'évolution des paramètres physico-chimiques affectés par le traitement (pH, TAC, TH, conductivité,  $Al_{rés.....}$ ).

#### **VI.2 Essais de floculation d'eaux souterraines minéralisées dopées en matières organiques**

Dans le but d'évaluer et comparer les pourcentages d'élimination des substances humiques et celles des composés aromatiques simples en eaux minéralisées par coagulation-floculation et aussi de déterminer la dose optimale de coagulant correspondante à chaque eau, nous avons utilisé trois (03) types d'eaux de forage de la région de Biskra (El Alia, Oued Biskra et Drouh), présentant des caractéristiques physico-chimiques différentes.

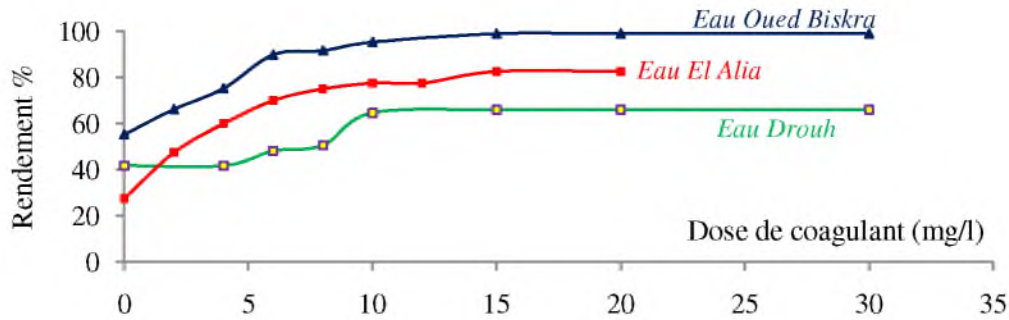
##### **VI.2.1 Substances humiques**

Les SH (5mg/l) dans les eaux minéralisées précédemment citées sont coagulées avec des doses croissantes en sulfate d'aluminium. De même que pour l'eau distillée, pour les trois types d'eaux minéralisées. Un échantillon a été toujours floculé sans ajout de coagulant (bécher témoin).

##### **VI.2.1.1 Résultats**

Les résultats des essais de floculation réalisés sur les trois types d'eaux testées, sont illustrés sur la figure 66. Cette figure représente l'évolution des rendements d'élimination, dans des eaux de minéralisation variable.

De même qu'en eau distillée (cf. chapitre IV), les rendements d'élimination des SH en eaux minéralisées s'améliorent avec les doses croissantes en coagulant.



**Figure 66:** Effet de la dose de coagulant sur le pourcentage d'élimination de substances humiques (05 mg/l) dans les eaux minéralisées.

Il y'a lieu d'observer que l'effet des sels minéraux présents apparaît comme bénéfique au cours de l'élimination des substances humique. Nous pouvons aussi remarquer que les doses de coagulant nécessaires à l'obtention de l'optimum sont beaucoup plus importantes en eaux minéralisées qu'en eau distillée et que les phénomènes de floculation existent même en absence de coagulant. Des rendements d'élimination des SH variant de 30 à 50% peuvent être obtenus par simple agitation.

La minéralisation des milieux de dilution influence l'élimination des substances humiques par coagulation-floculation, mais le paramètre de minéralisation totale n'est pas le seul paramètre à prendre en considération. Il faut tenir compte de la composition de toute la matrice minérale. Il semble que cette variation du rendement est étroitement liée à la composition chimique des eaux.

Le tableau 40 présente les valeurs du PH, TH, TAC, de la conductivité et de l'aluminium résiduel mesurés après coagulation des eaux minéralisées à la dose optimale des substances humiques choisis.

### VI.2.1.2 Discussion des résultats

Les résultats illustrés sur la figure 66 montrent que pour les trois types d'eaux minéralisées testées, il existe toujours une dose optimale de sulfate d'aluminium à partir de laquelle le rendement se stabilise. Nous pouvons observe que le rendement d'élimination des substances humiques est meilleur en eaux minéralisées qu'en eau distillée et que les rendements s'améliorent en passant de l'eau la moins minéralisée vers l'eau la plus minéralisée. L'évolution de ces rendement varie d'une eau à l'autre selon l'ordre suivant : Oued Biskra > El Alia > Drouh. Le tableau 41 récapitule les valeurs optimales des rendements d'élimination des substances humiques et des doses de coagulant à cet optimum et permettent

d'apprécier l'effet d'une minéralisation croissante sur l'efficacité du procédé de coagulation-floculation.

**Tableau 40 :** Valeurs des paramètres physico-chimiques mesurés après coagulation des eaux minéralisées à l'optimum de l'élimination de substances humiques (05 mg/l).

<i>Eau Drouh</i>		
Coagulant (mg/l)	0	15
Conductivité (ms/cm)	1.26	1.22
TH (° F)	70	62
TAC (° F)	10.7	7.2
pH	7.80	7.34
Aluminium résiduel (mg/l)		0.00
<i>Eau Oued Biskra</i>		
Coagulant (mg/l)	0	15
Conductivité (ms/cm)	2.84	2.76
TH (° F)	85.2	72
TAC (° F)	20	9.9
pH	7.70	7.54
Aluminium résiduel (mg/l)		0.04
<i>Eau El Alia</i>		
Coagulant (mg/l)	0	15
Conductivité (ms/cm)	3.97	3.95
TH (° F)	124	106
TAC (° F)	24	5.8
pH	7.30	6.41
Aluminium résiduel (mg/l)		0.01

**Tableau 41:** Rendements à doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation des substances humiques en eaux minéralisées

<i>Eau de dilution</i>							
Eau distillée (pH=6.60)		Eau Drouh Forage 2		Eau oued Biskra		Eau El Alia	
Dose optimale (mg/l)	Ropt %	Dose optimale (mg/l)	Ropt %	Dose optimale (mg/l)	Ropt %	Dose optimale (mg/l)	Ropt %
10	66.70	15	65.99	15	98.91	15	82.5

Les espèces minérales dissoutes peuvent influencer la quantité des SH éliminées et donc le mécanisme des réactions. Nous avons signalé précédemment (Cf. chapitre III) qu'il s'agit d'un effet de pontage des ions  $Ca^{+2}$  entre les formes anioniques des SH ( $pK_a = 1.8$  et

5,2) et les espèces chargées négativement du coagulant lorsque le pH devient basique. De nombreux auteurs font référence aux pontages cationiques dans les mécanismes d'élimination de la matière organique (Lefebvre, 1990; Jekel, 1986; Letterman et al, 1979 ; Achour, 2001).

La comparaison des résultats de nos essais avec ceux obtenus par d'autres auteurs (Achour, 2001 ; Guesbaya, 1998 ; Mohammedi, 1999) sur les substances humiques met en exergue certains aspects des mécanismes possibles de coagulation-floculation de la matière organique dans les eaux naturelles. Ainsi, la présence de sels minéraux et leurs proportions relatives entre éléments promoteurs et inhibiteurs influence directement sur l'efficacité d'élimination de la matière organique et la dose de coagulant requise. La structure chimique de la matière organique, notamment de type humique sera également déterminante dans l'optimisation de son élimination. La réactivité des substances humiques vis à vis du coagulant pourrait donc être dépendante non seulement de la structure chimique de ces substances, de l'importance des groupements acides OH, COOH et amine NH<sub>3</sub> dans cette structure mais aussi de la composition minérale de l'eau et donc des interactions des sels minéraux avec les groupements acides de ces substances humiques.

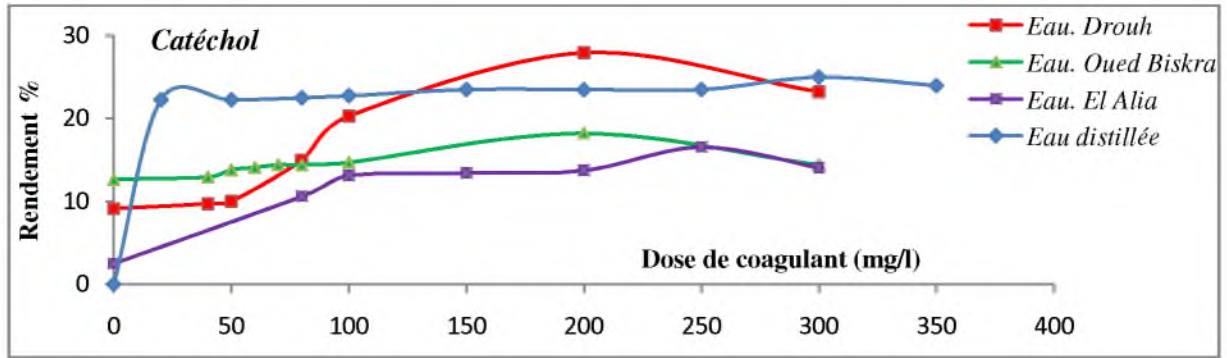
## **VI.2.2 Composés aromatiques simples**

Les composés aromatiques ont été dissous à raison de 20 mg/l dans les différentes eaux considérées. Ainsi constituées, les solutions obtenues sont coagulées par introduction de doses croissantes de sulfate d'aluminium. Les conditions expérimentales suivies sont les mêmes qu'en eau distillée. Du fait que les eaux souterraines sont suffisamment tamponnées, aucun ajustement de pH n'a été réalisé. Notons que pour les trois types d'eaux, une floculation sans ajout de coagulant a été réalisée.

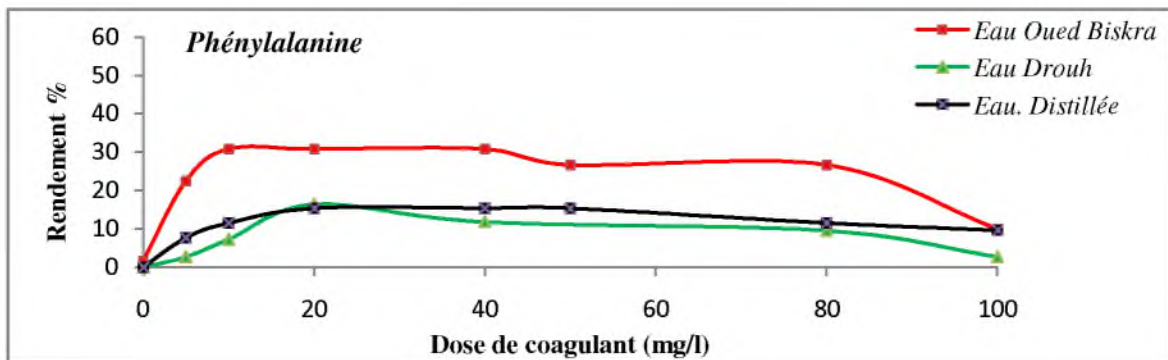
### **IV.2.2.1 Résultats**

Les essais de coagulation réalisés sur les trois types d'eaux de minéralisation variable, nous ont permis d'aboutir aux résultats illustrés par les figures 67 à 69. Ils concernent l'évolution des rendements d'élimination des différents composés aromatique testés (Acide pyromellitique, phénylalanine et catéchol). Les tableaux 42 à 44 présentent les paramètres physico-chimiques des eaux à l'optimum d'élimination de chacun des composés aromatiques testés.

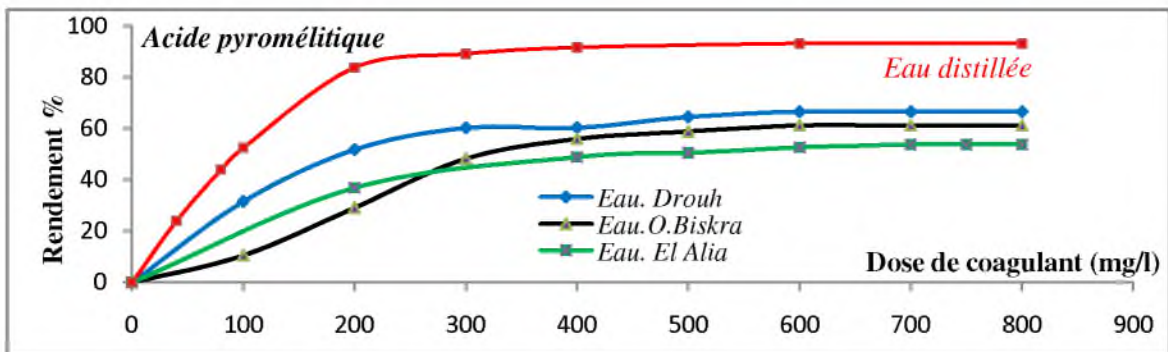




**Figure 67 :** Effet de la dose de coagulant sur le pourcentage d'élimination du catéchol (20 mg/l) dans les eaux minéralisées.



**Figure 68 :** Effet de la dose de coagulant sur le pourcentage d'élimination de la phénylalanine (20 mg/l) dans les eaux minéralisées.



**Figure 69:** Effet de la dose de coagulant sur le pourcentage d'élimination de l'acide pyroméllitique (20 mg/l) dans les eaux minéralisées.

**Tableau 42** : Valeurs des paramètres physico-chimiques mesurés après coagulation des eaux minéralisées à l'optimum de l'élimination de l'acide pyromellitique (20 mg/l).

<i>Eau Oued Biskra</i>		
Coagulant (mg/l)	0	600
pH	7,77	6,03
Conductivité (mS/cm)	2,81	2,19
TAC (°F)	20	18
TH (°F)	85	76
Aluminium résiduel (mg/l)	0,00	0,54
<i>Eau El Alia</i>		
Coagulant (mg/l)	0	700
pH	7,67	4,57
Conductivité (mS/cm)	3,97	3,74
TAC (°F)	24	7,2
TH (°F)	85,2	74
Aluminium résiduel (mg/l)	0,00	1,1
<i>Eau Drouh</i>		
Coagulant (mg/l)	0	600
pH	7,63	5,85
Conductivité (mS/cm)	1,26	1,25
TAC (°F)	10,7	2,4
TH (°F)	70	64
Aluminium résiduel (mg/l)	0,00	0,00

**Tableau 43 :** Valeurs des paramètres physico-chimiques mesurés après coagulation des eaux minéralisées à l'optimum de l'élimination du catéchol (20 mg/l).

<i>Eau Oued Biskra</i>		
Coagulant (mg/l)	0	200
Conductivité (ms/cm)	2.84	2.75
TH (° F)	85.2	76
TAC (°F)	20	8.3
pH	7.57	7.30
Aluminium résiduel (mg/l)		0.16
<i>Eau El Alia</i>		
Coagulant (mg/l)	0	250
Conductivité (ms/cm)	3.97	3.92
TH (° F)	124	92
TAC (°F)	24	12.8
pH	7.14	6.63
Aluminium résiduel (mg/l)		0.07
<i>Eau Drouh</i>		
Coagulant (mg/l)	0	200
Conductivité (ms/cm)	1.26	1.24
TH (° F)	70	55
TAC (°F)	10.7	4.3
pH	7.67	6.52
Aluminium résiduel (mg/l)		0.11

**Tableau 44:** Valeurs des paramètres physico-chimiques mesurés après coagulation des eaux minéralisées à l'optimum de l'élimination de la phénylalanine (20 mg/l).

<i>Eau Oued Biskra</i>		
Coagulant (mg/l)	0	10
Conductivité (ms/cm)	2.84	2.80
TH (° F)	85.2	74
TAC (°F)	20	11.2
pH	7.82	7.68
Aluminium résiduel (mg/l)		0.00
<i>Eau Drouh</i>		
Coagulant (mg/l)	0	20
Conductivité (ms/cm)	1.26	1.24
TH (° F)	70	61.2
TAC (°F)	10.7	4
pH	7.72	7.68
Aluminium résiduel (mg/l)		0.01

Nous pouvons constater que :

- ✓ Comparés aux résultats en eau distillée (cf. chapitre II), la minéralisation des milieux de dilution semble modifier l'élimination des composés aromatiques par coagulation-floculation. Il y'a lieu d'observer que l'effet des sels minéraux présents apparaît comme bénéfique ou inhibiteur selon le composé organique considéré.
- ✓ Pour l'acide pyromellitique, nous avons pu observer que les pourcentages d'élimination augmentent au fur et à mesure que la minéralisation de l'eau diminue. De plus, ces pourcentages d'élimination restent supérieurs à ceux du catéchol et de la phénylalanine.
- ✓ Pour chaque eau dopée en acide pyromellitique, il existe une dose optimale de coagulant à partir de laquelle le rendement se stabilise, elle est de 600 mg/l pour Oued Biskra et Drouh et de 700 mg/l pour El Alia.
- ✓ Dans le cas de catéchol et de la phénylalanine, les eaux minéralisées présentent un optimum d'élimination pour les fortes doses de coagulant comprises entre 200 et 250 mg/l pour le catéchol et les faibles doses de coagulant inférieures ou égales à 20 mg/l pour la phénylalanine.
- ✓ Pour l'acide pyromellitique et le catéchol, Le rendement est meilleur pour les eaux présentant une minéralisation, une dureté totale et une alcalinité faible alors que pour la phénylalanine le rendement est meilleur pour les eaux présentant une minéralisation, une dureté totale et une alcalinité importante.

#### VI.2.2.2 Discussion des résultats

La figure (67) montre que pour le catéchol, le pourcentage d'élimination augmente lorsque la dureté totale diminue avec des doses en coagulant moins importantes. Par contre, La figure (68) montre que pour la phénylalanine, le pourcentage d'élimination augmente lorsque la dureté totale augmente mais avec des doses en coagulant moins importantes aussi.

De plus, les résultats illustrés sur la figure (69), permettent d'apprécier l'effet d'une minéralisation croissante sur l'efficacité de l'élimination de l'acide pyromellitique et nous pouvons ainsi déduire que l'accroissement de la minéralisation de l'eau présente un effet



inhibiteur. Une diminution nette des rendements d'élimination apparaît en passant de l'eau distillée à l'eau la plus minéralisée (eau El Alia).

Le tableau (45) récapitule les valeurs optimales des rendements d'élimination et des doses de coagulant à cet optimum et permettent d'apprécier l'effet d'une minéralisation croissante sur l'efficacité du procédé de coagulation-floculation des composés aromatique choisis.

**Tableau 45 :** Récapitulatif des valeurs optimales de coagulant et des rendements d'élimination pour les composés organiques testés (20mg/l)

Eaux de dilution	Eau distillée pH = 7	Eau Drouh	Eau Oued Biskra	Eau El Alia
<b><u>Acide pyromellitique</u></b>				
Rendement optimal %	93.14	66.57	61.14	53.70
Dose de coagulant (mg/l)	600	600	600	700
<b><u>Phénylalanine</u></b>				
Rendement optimal %	15.38	19.09	30.83	-
Dose de coagulant (mg/l)	20	20	10	
<b><u>Catéchol</u></b>				
Rendement optimal %	14.6	27.94	18.24	16.56
Dose de coagulant (mg/l)	300	200	200	250

Il est donc évident que la composition minérale de ces eaux a contribué à la variation des demandes en coagulant. Les mécanismes de coagulation-floculation des acides aromatiques testés en présence d'eaux minéralisées pourraient sensiblement différer de ceux observés en eau distillée.

Partant du fait que les eaux minéralisées sont fortement tamponnées et les pH sont voisins de la neutralité, la formation en quantité notable d'hydroxyde d'aluminium peut avoir lieu. Il favoriserait alors un phénomène d'adsorption spécifique et/ou non spécifique à la surface de cet hydroxyde.

Divers auteurs (Achour, 2001 ; Ben Alia et Amrane , 2002 ; Guesbaya , 1998 ; Hecini et Achour, 2013 ) ont étudié les effets individuels ou synergiques d'espèces minérales sur la floculation de la matière organique et ont rapporté que la présence des sels minéraux et leurs proportions relatives entre éléments promoteurs ou inhibiteurs influencent l'efficacité de la coagulation- floculation .

La diminution de la dureté totale (TH) au cours de nos manipulations, laisse penser qu'il est fort probable que ce paramètre ait joué un rôle important lors de la coagulation-floculation de l'acide pyromellitiques et le catéchol. Ceci laisse penser qu'en plus de la coagulation par le sulfate d'aluminium, une coagulation par les ions de calcium ou magnésium existe. Ceci a été prouvé par (Jeckel , 1986) qui a observé en eau distillée que l'ajout des ions  $\text{Ca}^{2+}$  entraîne une diminution de la demande en coagulant. Suite à tout cela, nous pouvons dire que l'action promotrice de certains éléments minéraux pourrait compenser la diminution des rendements en eaux minéralisées en comparaison à ceux obtenus en eaux distillée du fait que les eaux minéralisée sont fortement tamponnées et les pH sont voisins de la neutralité. Cependant dans le cas de l'acide pyroméllitique, malgré que la dureté totale diminue au cours de la floculation des trois eaux étudiées, la demande en coagulant augmente notamment dans l'eau El Alia ce qui laisse penser qu'aucune coagulation par les ions de calcium ou magnésium n'a pu exister. Ceci a été confirmé par (Rezeg,2004) qui a suggéré que la présence et l'augmentation du nombre de fonctions carboxyles dans la structure de l'acide pyromellitique pourraient avoir un effet inhibiteur de la coagulation-floculation en eaux minéralisées alors que le principal mécanisme d'élimination en eau distillée était une complexation entre les COOH et les formes solubles cationiques de l'aluminium.

Par contre dans le cas de la phénylalanine la dose optimale de coagulant de l'eau de Drouh reste égale à 20 mg/l, tout comme en eau distillée. Dans le cas du catéchol, la demande en coagulant des eaux minéralisée étudiés est inférieure à celle en eau distillée, ce qui explique que la présence de quantités appréciables en calcium et en magnésium constituant la dureté des eaux peut contribuer à l'amélioration de l'élimination de ces composés aromatiques, comme nous l'avons déjà signalé précédemment (cf. chapitre V). L'élimination de ces composés semble fortement dépendre des interactions possibles entre la matrice minérale des eaux et les groupements acides, (-OH) en présence (cas du catéchol) et les groupements acides (COOH) et (-NH<sub>3</sub>-) en présence (cas de la phénylalanine). En eau minéralisée, les mécanismes prédominants d'élimination serait une adsorption ou un échange de ligands à la surface des Al(OH)<sub>3</sub> formés.

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

Le tableau 46 présente les résultats des essais de floculation en absence de coagulant réalisés sur des échantillons d'eau de Djamora (à 36 km de la ville de Biskra ) dopés par 5 mg/l d'acides organiques, à travers lequel nous observons que les rendements enregistrés montrent qu'à l'état naturel le phénomène de floculation existe même en absence de sulfate d'aluminium pour tous les composés testés sauf pour l'acide pyromellitique.

**Tableau 46 :** Élimination d'acides organiques (5mg/l) en eau minéralisée (E.Djamora) en absence de coagulant (Rezég, 2004)

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

Par ailleurs, nous pouvons constater que la coagulation entraîne une diminution du pH et du (TAC) (Tableau 41 à 43). Elle serait due à la contribution des ions OH<sup>-</sup> provenant des ions bicarbonates HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans la formation de l'hydroxyde d'aluminium (Al(OH)<sub>3</sub>).

Toutes ces hypothèses concordent avec celles de Letterman et Vanerbrook (1983) qui mentionnent que les ions bicarbonates, en plus de leur pouvoir tampon, favorisent la formation de l'hydroxyde de l'aluminium selon la réaction :



La comparaison des résultats de nos essais avec ceux obtenus par d'autres auteurs (Achour, 2001 ; Guesbaya, 1998 ; Rezég, 2004 ; Hecini, 2008) sur les composés organiques simples met en exergue certains aspects des mécanismes possibles de coagulation-floculation de la matière organique dans les eaux naturelles. Ainsi, la présence de sels minéraux et leurs proportions relatives entre éléments promoteurs et inhibiteurs influence directement sur l'efficacité d'élimination de la matière organique et la dose de coagulant requise. La structure chimique des composés organiques, notamment de type aromatique sera également déterminante dans l'optimisation de son élimination.

### VI.3 Essais de floculation des composés aromatiques en eaux de surface

Cette dernière étape des essais expérimentaux a pour objectif d'observer le comportement des composés organiques simples précédemment étudiés dans un milieu aqueux de composition plus complexe. Les composés aromatiques (Acide pyromellitique, phénylalanine et catéchol) sont donc dissous dans des eaux de surface contenant naturellement des substances minérales et organiques. Les essais de jar-test sont réalisés dans un premier temps sur les eaux de surface brutes puis sur les mêmes eaux dopées en composés organiques.

#### VI.3.1 Essais de floculation sur les eaux de surface brutes

En introduisant des doses croissantes de sulfate d'aluminium, nous avons réalisé les essais de jar-test sur les eaux brutes des barrages Fom-El-Gherza et Fontaines des gazelles. Rappelons que leurs principales caractéristiques physico-chimiques ont été présentées dans le tableau 17. Les résultats concernant l'évolution des paramètres physico-chimiques sont présentés dans les tableaux 47 et 48. Sur la figure 70, apparaît l'évolution de la turbidité et de l'absorbance en U.V ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ).

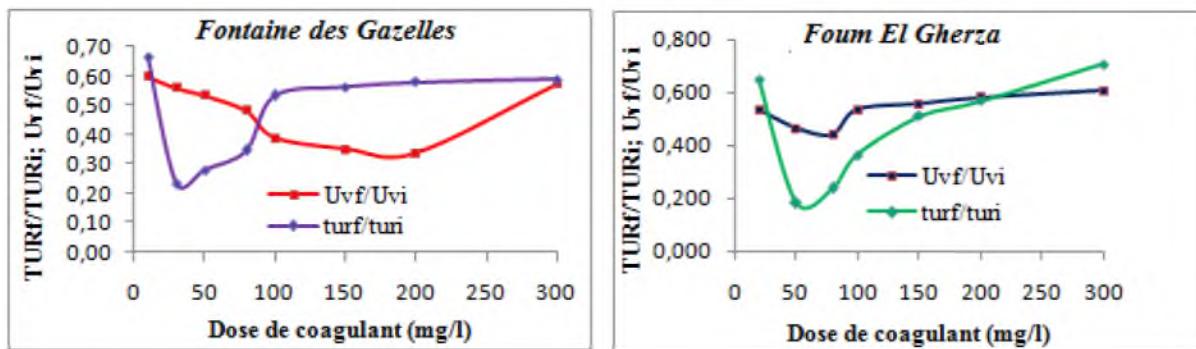
**Tableau 47** : Essai de jar-test sur l'eau de barrage Fom-El-Gherza  
(Sans ajout de composés organiques)

Coagulant (mg/l)	0	20	50	80	100	150	200
UV <sub>254</sub>	0.027	0.023	0.020	0.019	0.023	0.024	0.025
UV <sub>f</sub> /UV <sub>i</sub>	1	0.535	0.465	0.442	0.535	0.558	0.581
Rendement %	0	46.51	53.49	55.81	46.51	44.19	41.86
Turbidité (NTU)	8.6	5.7	1.6	2.1	3.2	4.5	5
TUR <sub>f</sub> / TUR <sub>i</sub>	1	0.648	0.182	0.239	0.364	0.511	0.568
Conductivité (ms/cm)	1.39	1.39	1.38	1.38	1.38	1.37	1.37
TH (° F)	68	-	66.8	-	66	-	64
TAC (°F)	10.2	-	8.6	8	6.8	-	4.4
pH	7.53	7.43	7.42	7.39	7.27	7.14	6.94
Aluminium résiduel (mg/l)			0.04	0.00			



**Tableau 48** : Essai de jar-test sur l'eau de barrage Fontaine des gazelles  
(Sans ajout de composés organiques)

Coagulant (mg/l)	0	10	30	50	100	200	300
UV <sub>254</sub>	0.052	0.046	0.043	0.041	0.03	0.026	0.044
Rendement %	0	40.26	44.16	46.75	61.04	66.23	42.86
U <sub>vf</sub> /U <sub>vi</sub>	1	0.597	0.558	0.532	0.390	0.388	0.571
Turbidité (NTU)	8.3	7.1	2.5	3	5.7	6.2	6.3
TUR <sub>f</sub> /TUR <sub>i</sub>	1	0.664	0.234	0.280	0.533	0.579	0.589
Conductivité (ms/cm)	1.99	2.10	2.49	2.50	2.52	3.10	3.12
TH (° F)	82.4	82	-	80.8	-	80.6	80
TAC (° F)	20	12.8	10.1	-	8.3	3.8	-
pH	7.65	7.57	7.41	7.27	7.16	6.77	6.12
Aluminium résiduel (mg/l)						0.17	



**Figure 70**: Essai de Jar-Test sur les eaux de barrages (Sans ajout de composés organiques)

Au vu de ces résultats, il semble que les rendements d'élimination de la turbidité (de l'ordre de 30 à 80 %) sont meilleurs que ceux de l'abattement de l'absorbance en U.V. (de l'ordre de 30 à 60 %).

Les doses de coagulant utilisées pour une élimination maximale en matière organique pour l'eau brute de barrage Fontaine des gazelles (200 mg/l en sulfate d'aluminium) et la turbidité (30 mg/l en sulfate d'aluminium) sont nettement plus élevées que pour l'eau brute de barrage Foun-El-gherza (80 mg/l en sulfate d'aluminium) et la turbidité (50 mg/l en sulfate d'aluminium). Ceci est dû aux différences dans la qualité des deux eaux, notamment dans la charge organique.

**Tableau 49** : Résultats optima des essais de Jar Test des eaux de barrage

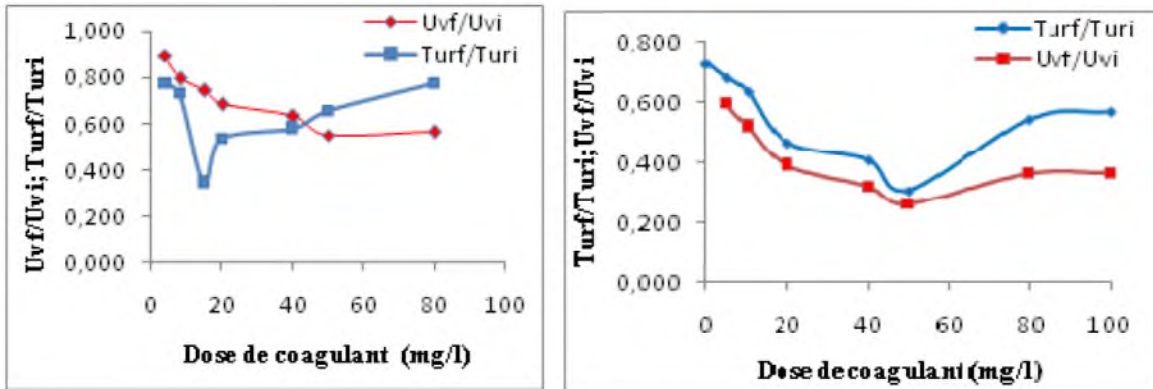
Eaux de surface Paramètres	Barrage Foum-El-gherza	Barrage Fontaine des gazelles
Dose optimale en coagulant (mg/l) Par mesure $UV_f / UV_i$	80; pH =7.39	200 ; 6.77
Dose optimale en coagulant (mg/l) Par mesure $TUR_f / TUR_i$ ; pH	50; pH =7.42	30 ; 7.41
$UV_f / UV_i$ (absorbance finale/absorbance initiale)	0.442	0.388
$TUR_f / TUR_i$ (turbidité finale/ turbidité initiale)	0.182	0.234

Le suivi des valeurs du pH montre qu'il reste voisin de la neutralité. Les formes hydrolysées de l'aluminium prédominantes seraient donc insolubles. Ajoutons également que les teneurs en aluminium résiduelles que nous avons mesurées sont faibles, voire nulles. Le mécanisme de coagulation-floculation le plus probable serait une adsorption des particules sur les floes  $Al(OH)_3$  formés.

### VI.3.2 Essais de floculation sur les eaux de surface dopées en matières organiques

L'étude s'est poursuivie en utilisant les mêmes eaux de barrage que précédemment mais en les dopant d'une part par 05 mg/l en des substances humiques et d'autre part par 20 mg/l en chacun des composés aromatiques (l'acide pyromellitique, la phénylalanine et le catéchol)

Les figures 71 à 73 et les tableaux 50 à 53 présentent les résultats des essais de floculation des solutions ainsi préparées.



*Eau de barrage Fontaine des gazelles dopée en substances humiques*

*Eau de barrage Foum El Gherza dopée en substances humiques*

Figure 71: Essai de jar-test dans les deux eaux de barrage dopée en substances humiques

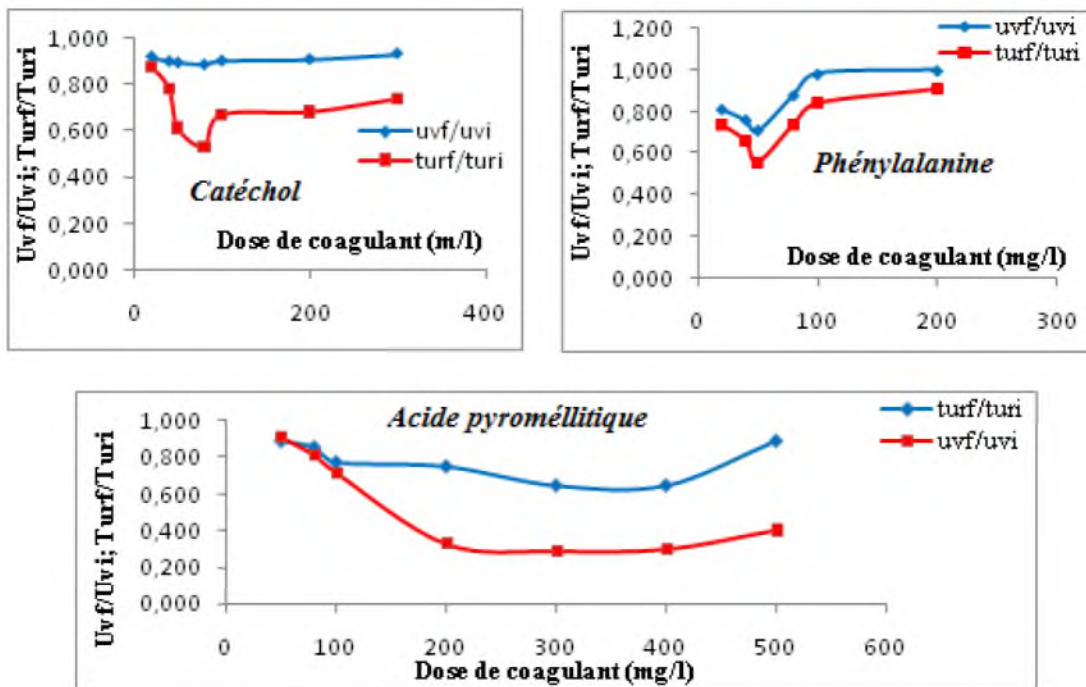


Figure 72: Essai de jar-test de l'eau de barrage Foum El Gherza dopée en composés aromatiques

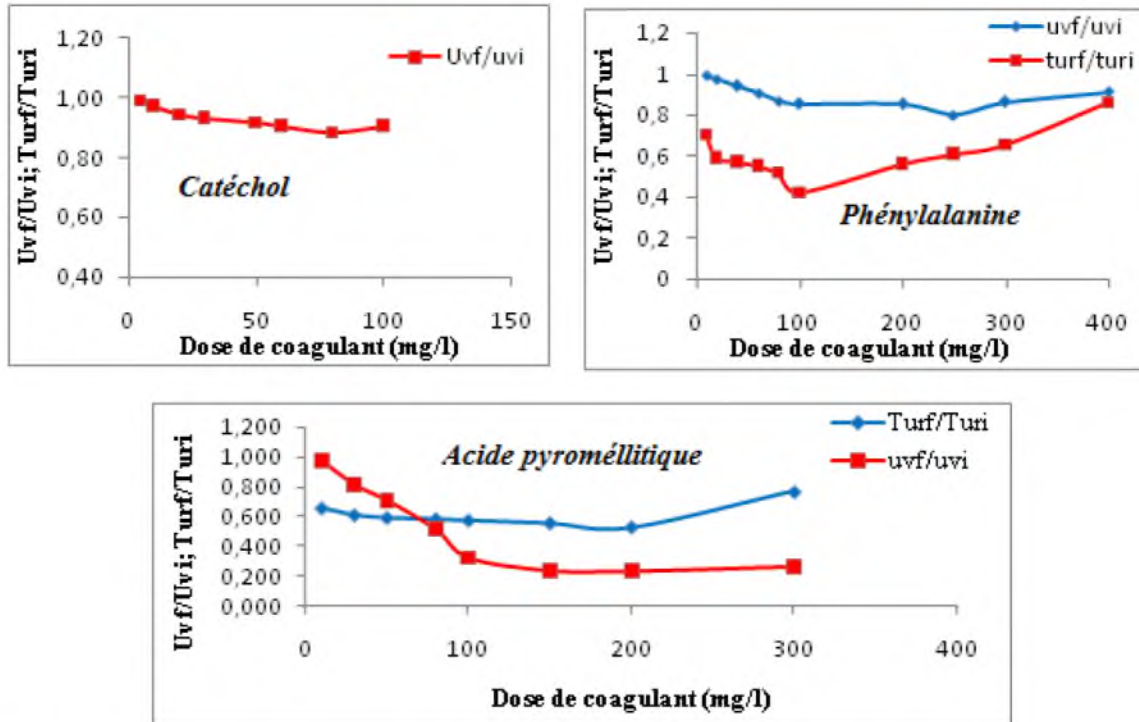


Figure 73 : Essai de jar-test de l'eau de barrage Fontaine des gazelles dopée en composés aromatiques

Tableau 50 : Evolution des substances humiques et de la turbidité en fonction de la dose du coagulant (Barrage Foug El Gherza)

Coagulant (mg/l)	0	10	15	20	40	50	80
UV <sub>254</sub>	0.098	0.077	0.073	0.067	0.062	0.054	0.055
Rendement %	0.00	21.43	25.51	31.63	36.73	44.90	43.88
Turbidité (NTU)	8.8	7.8	3.7	5.7	6.2	7	8.3
Rendement %	0	27.10	65.42	46.73	42.06	34.58	22.43
Conductivité (ms/cm)	1.99	1.30		1.28	1.16	0.88	0.52
TH (° F)	82.8	-		-	76	-	74
TAC (° F)	20	17		-	15	-	12.4
pH	7.63	7.60	7.53	6.99	6.89	6.50	6.40
Aluminium résiduel (mg/l)						0.83	



**Tableau 51** : Evolution des substances humiques et de la turbidité en fonction de la dose du coagulant (Barrage Fontaine des Gazelles)

Coagulant (mg/l)	0	10	20	40	50	80	100
UV <sub>254</sub>	0.069	0.036	0.027	0.022	0.018	0.025	0.025
Rendement %	0	40.83	60.87	68.12	73.91	63.77	63.77
Turbidité (NTU)	6.4	6	5.6	4.1	3.6	2.7	4.8
Rendement %	0	31.82	36.36	53.41	59.09	69.32	45.45
Conductivité (ms/cm)	1.39	1.38	-	1.30	1.22	0.99	-
TH (° F)	82.2	-	68	66	-	64	-
TAC (°F)	20	-	-	3.5	-	1.9	-
pH	7.55	7.29	7.20	7.09	6.81	5.49	5.36
Aluminium résiduel (mg/l)					0.02		

**Tableau 52:** Evolution des composés aromatique et de la turbidité en fonction de la dose du coagulant (eau Foum- El-gherza)

<i>Acide Pyroméllitique</i>							
Coagulant (mg/l)	0	50	100	200	300	400	500
UV <sub>220</sub>	1.665	1.509	1.184	0.539	0.475	0.492	0.464
Rendement %	0	9.37	28.89	67.63	71.47	70.45	60.12
Turbidité (NTU)	8.8	7.8	6.8	6.6	5.7	5.7	7.8
Rendement %	0	1136	22.73	25.00	35.23	35.25	11.36
Conductivité (ms/cm)	1.99	1.1	1.37	1.33	1.22	1.04	-
TH (° F)	68	-	-	-	64.8	-	-
TAC (° F)	5.1		4.8	3.5	1.1	-	-
pH	6.93	6.83	6.70	6.34	5.13	4.57	4.40
Aluminium résiduel (mg/l)					0.88		
<i>Phénylalanine</i>							
Coagulant (mg/l)	0	20	40	50	80	100	200
UV <sub>257</sub>	0.059	0.048	0.045	0.042	0.052	0.058	0.059
Rendement %	0	18.64	23.73	28.81	11.86	1.69	0.00
Turbidité (NTU)	8.8	6.5	5.8	4.9	6.5	7.4	8
Rendement %	0	26.14	34.09	44.32	26.14	15.91	9.09
Conductivité (ms/cm)	1.39	1.30	1.30	1.27	1.26	1.20	0.91
TH (° F)	68	-	65.6	-	60	-	-
TAC (° F)	5.1	-	4.7	-	-	1.9	-
pH	7.66	7.45	7.38	7.36	7.29	7.19	6.66
Aluminium résiduel (mg/l)				0.17			
<i>Catéchol</i>							
Coagulant (mg/l)	0	20	40	50	80	100	200
UV <sub>270</sub>	0.344	0.325	0.318	0.316	0.313	0.319	0.321
Rendement %	0	8.19	10.17	10.73	11.58	9.89	9.32
Turbidité (NTU)	8.8	7.7	6.9	5.4	4.7	5.9	6
Rendement %	0	12.50	21.59	38.64	46.59	32.95	31.82
Conductivité (ms/cm)	1.39	-	1.37	-	1.26	-	-
TH (° F)	5.1	-	4.92	-	4.8	4.28	-
TAC (° F)	68	-	9.5	-	7.1	-	5.1
pH	7.90	7.35	7.24	7.16	7.00	6.96	6.53
Aluminium résiduel (mg/l)					0.02		

**Tableau 53:** Evolution des composés aromatique et de la turbidité en fonction de la dose du coagulant (Eau Fontaine des gazelles)

<i>Acide Pyroméllitique</i>							
Coagulant (mg/l)	0	10	50	80	100	200	300
UV <sub>220</sub>	1.674	1.638	1.193	0.867	0.548	0.398	0.449
Rendement %	0	2.15	28.73	48.21	67.26	76.22	73.18
Turbidité (NTU)	10.7	7	6.3	6.2	6.1	5.6	8.2
Rendement %	0	34.58	41.12	42.06	42.99	47.66	23.36
Conductivité (ms/cm)	1.99	1.37	1.35	1.35	1.24	0.89	0.82
TH (° F)	82.8	-	-	-	-	64	-
TAC (° F)	20	-	5.9	-	5.1	2.7	2.5
pH	7.46	7.40	7.20	7.10	7.01	6.50	4.86
Aluminium résiduel (mg/l)						0.85	
<i>Phénylalanine</i>							
Coagulant (mg/l)	0	40	80	100	200	250	400
UV <sub>257</sub>	0.115	0.108	0.100	0.098	0.098	0.092	0.105
Rendement %	0	6.09	13.04	14.78	14.78	20.00	8.70
Turbidité (NTU)	10.7	6.1	5.5	4.5	6	6.5	9.2
Rendement %	0	42.99	48.60	57.94	43.93	39.25	14.02
Conductivité (ms/cm)	1.99	-	1.55	1.54	1.52	-	1.50
TH (° F)	78.8	78	76		74		70
TAC (° F)	9.9	-	8.3	7.5	6.7	2.7	-
pH	7.66	7.52	7.42	7.34	7.04	6.92	6.40
Aluminium résiduel (mg/l)					0.00		
<i>Catéchol</i>							
Coagulant (mg/l)	0	10	20	30	50	80	100
UV <sub>270</sub>	0.380	0.369	.358	0.354	0.348	0.335	0.344
Rendement %	0	2.89	5.79	6.84	8.42	11.84	9.47
Conductivité (ms/cm)	1.99	1.04	1.03	1.02	1.01	0.96	0.94
TH (° F)	82.4		81.6		80.6		80
TAC (° F)	9.9	9.1		8.5		7.5	5.9
pH	7.66	7.57	7.47	7.45	7.30	7.16	7.10
Aluminium résiduel (mg/l)						0.00	

Concernant l'incidence du rajout de ces composés organiques sur l'évolution de la turbidité, ainsi que celle de la matière organique évaluée par la mesure de l'absorbance en U.V, nous pouvons observer que les doses optimales relatives à ces paramètres sont variables selon le composé organique et selon l'eau de surface considérée (de 10 à 300 mg/l en sulfate d'aluminium). Dans l'eau de barrage de Foum- El-Gherza, la dose optimale de coagulant pour la turbidité reste égale à 50 mg/l, tout comme en eau brute dans le cas des substances humiques et phénylalanine, 300 mg/l dans le cas de l'acide pyromellitique et 80 mg/l dans le

cas du catéchol. Cependant, les rendements d'élimination sont faibles, surtout après rajout de la pénylalanine et du catéchol. Par contre, dans le cas de l'eau de barrage Fontaine des gazelles dopée en phénylalanine et en catéchol, la matière organique semble partiellement éliminée (de l'ordre de 10 à 20%), et la demande en coagulant est plus importante dans le cas de la phénylalanine, elle est de 250 mg/l.

Le comportement de la charge organique des eaux de surface dopées serait celui de composés organiques globalement dissous. Toutefois, le rajout des composés organiques (des substances humiques et l'acide pyromellitique) aux eaux de surface semble améliorer les rendements d'élimination globale de la matière organique par rapport à ceux observés en eaux brutes, sauf dans le cas de l'addition de catéchol. De plus, il est intéressant de noter que le comportement des différents composés organiques testés reste comparable à celui observé au cours des essais en eaux souterraines minéralisées.

La composante minérale des eaux de surface étudiées pourrait donc favorablement influencer l'élimination de composés organiques testés.

#### **VI.4 Conclusion**

Au cours de ce chapitre, l'objectif était d'apprécier l'influence de la minéralisation des eaux naturelles sur l'efficacité de l'élimination des substances humiques d'une part et des composés aromatiques simples (Acide pyromellitique, phénylalanine et catéchol) d'autre part.

Dans un premier temps, les essais de coagulation-floculation de ces composés dissous dans plusieurs eaux souterraines, ont montré qu'une minéralisation croissante du milieu pouvait notablement influencer le procédé. Les pourcentages d'élimination des substances humiques testés, varie d'une eau à l'autre selon l'ordre : Oued Biskra > El Alia > Drouh. Par contre, pour les composés aromatiques simples (Acide pyromellitique et catéchol), le rendement est meilleur pour les eaux présentant une minéralisation, une dureté totale et une alcalinité faible alors que pour la phénylalanine, le rendement est meilleur pour les eaux présentant une minéralisation, une dureté totale et une alcalinité importante. De plus l'acide pyromellitique aboutit en eaux minéralisées à des rendements moindres qu'en eau distillée.

La présence d'un nombre important de fonctions carboxyles dans la structure des composés organiques pourrait avoir un effet inhibiteur sur la coagulation-floculation de ces composés en eaux minéralisées. Par contre, la présence d'un nombre important de fonctions



hydroxyles ou amine dans la structure des composés organiques pourrait avoir un effet promoteur.

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

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

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

*CONCLUSION  
GENERALE*

## *CONCLUSION GÉNÉRALE*

Dans le schéma classique du traitement de potabilisation d'une eau naturelle, la coagulation-floculation est traditionnellement considérée comme un procédé lié à l'élimination des matières en suspension. Cependant, l'efficacité de la coagulation-floculation pourrait être subordonnée aux conditions opératoires et aux variations de la composition chimique globale des eaux à traiter (matrices minérales et organiques).

L'objectif de notre travail a été d'apprécier l'impact de sels minéraux calciques, sulfatés et phosphatés communément présents dans les eaux à traiter sur l'élimination de composés organiques aromatiques au cours du processus de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium. Les composés organiques testés sont des structures plus ou moins complexes, allant de la structure aromatique carboxylique (acide pyromellitique), phénolique (catéchol) et aminée (phénylalanine) à la structure polyaromatique du matériel humique des eaux (substances humiques).

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

L'étude bibliographique divisée en deux chapitres présentés dans la première partie, nous a permis d'effectuer un état de connaissances sur la composition physico-chimique des eaux naturelles et les principales catégories de matières organiques existant dans les eaux et tout particulièrement les substances aromatiques à fonctions acides. Les différents aspects théoriques et pratiques de la coagulation-floculation, ses effets sur l'élimination de la matière organique ainsi que l'effet des sels minéraux sur la coagulation-floculation de composés organiques des eaux ont été aussi exposés.

La seconde partie de la thèse a été consacrée à la présentation et à l'exploitation des résultats d'essais expérimentaux que nous avons réalisés dans le cadre de cette étude. Structurée en quatre chapitres, cette étude expérimentale a permis la description détaillée des réactifs utilisés ainsi que des protocoles expérimentaux suivis au cours des essais. Ces essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques des substances humiques d'une part, et des composés aromatiques simples précédemment cités et dissous dans des milieux de

minéralisation variable d'autre part (eau distillée et eaux naturelles minéralisées de la région de Biskra).

La première étape a consisté à effectuer des essais de coagulation-floculation des acides organiques testés en eau distillée. L'influence de plusieurs paramètres réactionnels a été prise en compte (dose de coagulant, pH, teneur initiale du composé organique). Les résultats obtenus ont mis en évidence la complexité des mécanismes mis en jeu et leur étroite dépendance de la nature du composé (simple ou polyaromatique) ainsi que de la présence plus ou moins importante des fonctions acides substituant le cycle aromatique.

Les essais réalisés en eau distillée, nous ont permis de conclure que la structure chimique des substances humiques et notamment le nombre et la position de fonctions phénoliques et carboxyliques ainsi qu'une fonction amine pourraient conditionner l'efficacité du procédé de floculation de ces substances. Le rendement maxima d'élimination se situe dans une gamme de pH comprise entre 4 et 5 (pH acides). Elles sont coagulées selon un dosage stœchiométrique. Les mécanismes proposés dans le processus d'élimination des substances humiques tendent vers des réactions de complexation entre ces substances et les composés hydroxo-aluminiques solubles sans toutefois négliger les réactions de surface telle qu'une complexation à la surface du précipité amorphe de l'aluminium ou une adsorption avec prédominance d'interactions ioniques.

Le comportement de l'acide pyromellitique en eau distillée semble très proche de celui des substances humiques et conforte l'hypothèse que les groupements COOH joueraient un rôle important dans les mécanismes de complexation de l'aluminium par les substances humiques. La relation mise en évidence entre la concentration initiale de l'acide pyromellitique testé et la dose du coagulant a montré que la coagulation-floculation de ce composé est une réaction stœchiométrique qui dépend fortement du pH des solutions. Les réactions entre les teneurs en composé organique et les doses optima en sulfate d'aluminium, ont été révélées tant pour les essais réalisés où le pH est initialement ajusté à pH 7 que pour un pH ajusté à 5.5.

Contrairement aux substances humiques, les autres composés aromatiques simples (catéchol et phénylalanine) sont moins bien éliminés par coagulation-floculation. A pH compris entre 5 et 7, le pourcentage d'abattement atteint 27 % pour le catéchol et 38.46% pour la phénylalanine. Dans le cas de ces deux composés testés aucune stœchiométrie n'a pas pu être mise en évidence entre la concentration initiale des deux composés choisis et la dose



de coagulant. L'exploitation de nos résultats expérimentaux par les lois empiriques de Freundlich et de Langmuir a indiqué que l'adsorption pourrait être purement physique pour la phénylalanine mais pas pour le catéchol, ce serait alors une adsorption spécifique. De plus ce dernier composé réagirait mieux avec les espèces hydrolysées solubles de l'aluminium.

La deuxième étape de notre étude expérimentale a porté sur l'étude de l'influence des sels calciques, sulfatés et phosphatés sur l'élimination des composés organiques aromatiques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. Pour étudier l'impact individuel de chaque ion, nous avons préféré de travailler en solution synthétique d'eau distillée enrichie par les ions de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et de  $\text{PO}_4^{3-}$  introduits sous différentes formes. Nous nous sommes intéressés à déterminer l'effet des paramètres pH et les teneurs en sels minéraux. Les résultats et discussions apportés au cours de cette étape font ressortir les conclusions suivantes :

- La nature des ions inorganiques présents en solutions synthétiques est un facteur important pour la réactivité de l'aluminium vis-à-vis des molécules organiques. La présence de  $\text{Ca}^{2+}$  et de  $\text{Mg}^{2+}$  serait bénéfique alors que la présence des anions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  serait néfaste.
- Quel que soit le pH de traitement, les cations entraînent une amélioration du rendement d'élimination des composés organiques testés par rapport à ceux en eau distillée dans cet ordre :  $\text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ . Par contre, Un effet inhibiteur des anions testés est observé selon l'ordre :  $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$
- Des ions tels que les sulfates, les phosphates ou les chlorures peuvent entrer en compétition avec les  $\text{COOH}$  et  $\text{OH}^-$  des composés organiques et complexer l'aluminium. Ils gêneraient considérablement la réaction de formation de l'hydroxyde d'aluminium qui devrait être le principal produit de l'hydrolyse du coagulant aux pH des eaux naturelles testées.
- En présence de sels minéraux, le pourcentage d'amélioration des rendements d'élimination est apparu meilleur pour les composés phénoliques que pour les composés à fonctions amines ou aux composés à fonctions carboxyliques.
- En plus des mécanismes proposés en solutions synthétiques d'eau distillée seule, d'autres mécanismes peuvent être suggérés en solutions synthétiques d'eau distillée

enrichies en sels minéraux pour expliquer l'effet bénéfique du calcium et par extension du magnésium. Il peut s'agir d'une formation de complexe Ca/Mg-composé organique, un pontage entre les formes dissociées des composés phénoliques et les espèces chargées négativement du coagulant.

La dernière phase de notre investigation expérimentale a porté sur l'étude de l'influence de la composition minérale d'eaux naturelles (eaux souterraines et de surface) sur la floculation des composés aromatiques testés. Trois types d'eau de forage de la région de Biskra ont été utilisés à savoir l'eau d'El Alia, eau de Oued Biskra et l'eau de Drouh. Lorsque les composés organiques ont été dissous dans des eaux souterraines exemptes initialement de toute matière organique, les résultats obtenus ont montré que la minéralisation de ces eaux pouvait notablement influencer le processus de coagulation-floculation de ces composés. Comparés aux résultats des essais en eau distillée, ils ont montré que la minéralisation de l'eau pouvait avoir un effet promoteur ou inhibiteur selon la structure du composé organique testé.

Les pourcentages d'élimination des substances humiques testés, varie d'une eau à l'autre selon l'ordre : Oued Biskra > El Alia > Drouh. Par contre, pour les composés aromatiques simples (Acide pyromellitique et catéchol), le rendement est meilleur pour les eaux présentant une minéralisation, une dureté totale et une alcalinité faible. Pour la phénylalanine, le rendement est meilleur pour les eaux présentant une minéralisation, une dureté totale et une alcalinité importante. De plus, l'acide pyromellitique aboutit en eaux minéralisées à des rendements moindres qu'en eau distillée. La présence d'un nombre important de fonctions carboxyles dans la structure des composés organiques pourrait avoir un effet inhibiteur sur la coagulation-floculation de ces composés en eaux minéralisées. Par contre, la présence d'un nombre important de fonctions hydroxyles ou amine dans la structure des composés organiques pourrait avoir un effet promoteur.

Enfin, lorsque les essais ont concerné les eaux de surface minéralisées et dopées en composés aromatiques, les résultats ont varié selon la structure du composé. La présence d'une matière organique dissoute en quantité appréciable peut perturber la coagulation-floculation de la fraction colloïdale mesurée par le paramètre de turbidité. Le comportement des différents acides organiques considérés reste globalement comparable à celui observé en eaux souterraines minéralisées. Dans le cas de l'acide pyromellitique, la présence d'une composante organique de type essentiellement humique dans les eaux a semblé favoriser sa réactivité au cours de la coagulation-floculation.

De ce fait, il est possible de conclure que la coagulation-floculation des substances humiques en eau de surface peut mener à des schémas réactionnels complexes du fait de la présence dans leur structure de nombreuses fonctions acides OH  $-NH_3-$  et COOH. Ces dernières peuvent en effet faire l'objet de nombreuses interactions avec des substances minérales ou organiques aussi bien sous forme dissoute que sous forme de suspension. Il y'a lieu donc d'en tenir compte dans l'optimisation du traitement et en particulier des dosages de coagulant dérivant souvent de lois stœchiométriques coagulant/ substances humiques.

*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### A

**AAE., (2006).** Agence européenne pour l'environnement. Problèmes prioritaires pour l'environnement méditerranéen. Rapport AEE/N°:4/2006.

**Achour S. (1992),** La chloration des eaux de surface et ses effets sur la formation de composés organohalogénés toxiques, mémoire de Magister, ENP, Alger.

**Achour S. (1996),** Formation de composés organohalogénés au cours de la chloration de substances humiques, 2ème séminaire national sur l'hydraulique, Biskra, Algérie.

**Achour, S. (2001),** Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de doctorat, Université de Tizi-ouzou.

**Achour S. (1997),** Optimisation des étapes de clarification au cours du traitement des eaux de surface algériennes, Tribune de l'eau (Cebedeau), 587, 3, 35-39.

**Achour, S et Moussaoui, K. (1993) ;** Effet de la chloration sur quelques types d'eaux en Algérie, Tribune de l'Eau, 564, 31-34.

**Achour S., Guergazi S., Guesbaya N., Seghairi N., Youcef I. (2002),** Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Larhyss journal, 1, 107-128. Université de Biskra, Algérie.

**Achour S., Guesbaya N. (2005),** Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques. Larhyss Journal, 04, 153-168, Université de Biskra, Algérie.

**Achour S. , Guasbaya N. (2006) ,** Essais de floculation de substances humiques en milieu aqueux minéralisés, Larhyss Journal, 5, Juin , 171-178.

**Afoufou F. (2002),** Incidence de la préoxydation au chlore et au permanganate de potassium sur l'élimination des substances humiques par floculation. Mémoire de Magister, E.N.S.H., Blida.

**Affoufou F, Guesbaya. N, Achour.S (2007) ;** Effet de la minéralisation des eaux naturelles sur l'élimination de composés organiques aromatiques par coagulation-floculation, Courrier du Savoir – N°08, pp.75-81. Université de Biskra, Algérie.

**AFSA (2008);** Arbitration Foundation of Southern Africa (AFSA), Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food chain on the request from the European Commission to perform a scientific risk assessment on nitrate in vegetables, The EFSA Journal (2008), Journal number, 689, 1-79

**Afssa, (2009):** Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement des limites de qualité des nitrates et des nitrites dans les eaux destinées à la consommation humaine-Fiche 19 Afssa – Saisine n° 2004-SA-0067-55 p.

**Ahamad. M. H. S , Dixit S.G (1992)** Removal of phosphate from waters by precipitation and high gradient magnetic separation. Wat.Res, 26.6, 845-852

**Aiken G. R. , Kaplan L. A. et Weishaar J. (2002).** *Assessment of the relative accuracy in the determination of organic matter concentrations in aquatic systems.* *J. Environ. Monit.*, 4, 70-74.

**Alison, M., Featherstone, E., Butler, C. V. and Barry, V. O'Grady., (2004).** *Seasonal Cycling of Arsenic Species in a Stratified, Microtidal. Estuary (Huon River, Tasmania).* *Estuaries*, Vol. 27, No. 1, p. 18-35

**Amirtharajah A. (1988)** ,*Some theoretical views of filtration.* *J. Am. Water. Wks. Ass*, 146, 36-46.

**Andrés. Y, Faur Brasquet. C, Gérante. C et Le cloirec. P (2007 )** ; *Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau.* *Technique de l'ingénieur (M8000).* pp 1-14.

**Andreux, F. and C. Munier-Lamy (1994).** *"Génèse et propriétés des substances humiques."* *Edologie VI*: 109-134.

**ANRH, (2006)** ; *Bulletin mensuel de la qualité des eaux de barrages.* Ministère des ressources en eau, Algérie.

**Arris S, (2008)** ; *Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales, Thèse de Doctorat , Université de Constantine.*Algérie

**ATSDR. (2003).** *"Management guidelines for phenol."* Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <http://www.atsdr.cdc.gov/mhmi/mmg115.html>

**ATSDR. (2007).** *"Notice of the revised priority list of hazardous substances that will be the subject of toxicological profiles."* Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <http://www.atsdr.cdc.gov/mhmi/mmg115.html>

**Ayral. C (2009),** *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse de Doctorat.* Institut National Polytechnique de Toulouse, Université de Toulouse, France.

## B

**Baalousha, M., Motelica-Heino, M. et Coustumer, P.L. (2006);** *Conformation and size of humic substances: Effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 272(1-2), 48-55.

**Bacha. N (2013),** *Influence de paramètres réactionnels sur la stœchiométrie sulfate d'aluminium /substances aromatiques acides dans des eaux a minéralisation variable.* *Mémoire de Magister, Université de Biskra, Algérie.*

**Bacha. N et Achour. S (2013),** *Influence de paramètres réactionnels sur la stœchiométrie sulfate d'aluminium/acide pyromellitique en eau distillée,* *Larhyss Journal,* pp. 109-123. Université de Biskra, Algérie.

**Back, W., Hanshaw, B.B., (1970),** *Comparison of chemical hydrology of Florida and Yucatan. J. Hydrol. 10: 360-368.*

**Bailly, J.-R. (1985),** *Sur la structure des substances humiques et le rôle des microorganismes dans leur formation., Université Paul Sabatier: Toulouse, France..*

**Barber.L.B, Leenheer. JA, noyes TI, Stiles EA (2001);** *Nature and transformation of dissolved organic matter in treatment wetlands. Environ Sci Technol 35, 4805-4816.*

**Barrios -Martinez- -, A., Barbot, Marrot, B., Moulin, P, et Roche, N. (2006).** "Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR." *Journal of Membrane Science 281(1-2): 288-296,*

**Beaudry. J.P (1984).** *Traitement des eaux, Ed. Le Griffon d'argile INC,Canada.,*

**Beaudry JP (1996),** *traitement des eaux, Edition le Griffon d'argile, Québec. Landre.*

**Beaudry, T., et Tardat Henry, M., (1984).** *Chimie des eaux, édition. Les griffons d'argiles, 1ère, édition, INC Canada,*

**Bechac J.C, Boutin P, Merciers et Nuer P. (1984)** "traitement des eaux usées" Edition Eyrolles.

**Belkhiri. L ; (2011) ;** *Étude de la pollution des eaux souterraines : cas de la plaine d'Ain Azel - Est Algérien ; Thèse de Doctorat, Université de Batna.*

**Bensaci. A et Madjet. A(2012).** *Dénitrification des eaux par des procédés physico-chimiques, mémoire de Master en hydraulique urbaine. Université de Biskra.*

**Bensaid. J (2009) ;** *Contribution à la dépollution des eaux usées par electrocoagulations et par Adsorption sur des hydroxydesvd'aluminium. Thèse de Doctorat d'état. Université Mohammed V - Agdal, Maroc.*

**Bernhardt H., Hoyer O., Lusse B., (1986).** *The addition of calcium to reduce the impairment of flocculation by algogenic organic matter, Z. Wasser.Abwasser. Forsch, 19, 219-228.*

**Biber, M. V. & Stumm, W. (1994)** *An in-situ ATR-FTIR study - The surface coordination of salicylic acid on aluminum and iron(III) oxides. Environmental Science & Technology 28, 763-768.*

**Biernat. J. F., Makuch. B. (2000);** *Polish Journal of Environmental Studies Vol. 9, No. 2, p71-75.*

**Bockris J.O et J. Kim, (1997)** *Journal of Applied Electrochemistry, 27, 623-634.*

**Bollag, J.M., Myers, C.J., and Minard, R.D. (1992).** *biological and chemical interactions of pesticides with soil organic-matter. Science of the Total Environment 123, 205-217.*

**Bontoux J. (1993).** *Introduction à l'étude des eaux douces, eaux naturelles eaux usées, eaux de boisson. Cebedoc ed., Liège, p169.*

**Borah, J. M., Das, M. R. & Mahiuddin, S. (2007)** Influence of anions on the adsorption kinetics of salicylate onto alpha-alumina in aqueous medium. *Journal of Colloid and Interface Science* 316, 260-267.

**Borah, J. M., Sarma, J. & Mahiuddin, S. 2011b** Adsorption comparison at the alphaalumina/water interface: 3,4-Dihydroxybenzoic acid vs. catechol. *Colloids and Surfaces APhysicochemical and Engineering Aspects* 387, 50-56.

**Bouaichi, (2010)** ; *Qualité des eaux de barrages en exploitation, Séminaire Tipaza 11-12 Mai 2010, (EQSEAATN'2010). Les Enjeux de la Qualité dans le Secteur de l'Eau et de l'Assainissement en Algérie, Apport des Techniques Nucléaires. PO.23.*

**Buffle J (1981)**; Calculation of the surface concentration of the oxidized metal during the stripping step. in the anodic stripping techniques and its influence on speciation measurements in natural waters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 125, 273-294

**Buffle. J (1988)**; Complexation reactions in aquatic systems, *Analytical Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, , 692p

**Bubb, J., Lester, J., (1991).** The impact of heavy metals on lowland rivers and the implications for man and the environment. *Science of the Total Environment* 100, 207-233.

**Buffle, J. and Newman, M (1992)**; The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids, and macromolecules. In *Buffle J. and van Leeuwen* , *Environmental particles* Lewis Publishers. 171-230.

**Buffle, J., Wilkinson, K. J., Fillella, M., and Zang, J. (1998)**; A generalized description of aquatic colloidal interactions: the three-colloidal component approach. *Environmental Science & Technology*, 32, 2887-2899.

## C

**Calvet, R. (2003).** *Constituants Organiques. Dans : Le Sol propriétés et fonctions Tome 1 : constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Dunod, 159-218.*

**Carpenter S. R., Caraco N., Correll D. L., Howarth R. W., Sharpley A. N., Smith V.H., (1998)**; Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecol. Applic.* 8, 559-568.

**Cathalifaud G., Wais Mossa M.T., Mazet M. (1993)**; Preformed ferrichydroxide flocs as adsorbents of humic substances. *Water Science and Technology*, 27, 55-60

**Cathalifaud G., Ayele J., Mazet M. (1995)**, Optimisation of micropollutant removal onto powdered activated carbon during the coagulation-flocculation step, *J Water SRT –Aqua* 44, 2, 55-59.

**Cemagref. (2004).** *Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées, Document technique FNDAE n° 29, France.*

**Charles. P (2006)** ; *Elimination par résines des matières organiques sur filières d'eau potable. Solution alternative aux procédés conventionnels. Etude financée par l'Agence de l'Eau Seine Normandie. Technologies de l'eau - Alimentation en Eau Potable – 76p.*



**Chocat B. (1997)**, *Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement*, Ed. Eurydis 92, France.

**Christensen, J.B., Jensen, D.L., and Christensen, T.H. (1996)**. Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater. *Water Research* 30, 3037-3049.

**Cîteau. L (2004)** ; *Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu)* ; Thèse de Doctorat. Institut National D'Agronomie – Paris-Grignon. France.

**Collins, M.R., Amy, G.L., King, P.H. (1985)**. "Removal of Organic Matter in Water Treatment". *Journ. Environ. Eng.*, 111(6):850.

**Commission européenne (2002)** ; *L'eau, c'est la vie. Directive-cadre sur l'eau. Fiche technique*. 2 p. B-1049 Bruxelles.

**Corbridge. D.E.C (1971)**; *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* 94, 271.

**Crathorne, B., Fielding, M., Steel, C.P., Water, C.D. (1984)**; *Organic compounds in water: Analysis with coupled-column HPLC and soft ionization mass spectrometry*, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 10, 797-802

**Cronan, C.S., and Aiken, G.R. (1985)**. chemistry and transport of soluble humic substances in forested watersheds of the adirondack park, new-york. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1697-1705.

**Croue, J. PH. (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 Doctorat, Université de Poitiers.France.

**Croue J.P., Violleau D., Bodaire C. & Legube B. (1999)**. Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin. *Water Science and Technology*, 40, 207-214.

**Croue, J.P., Benedetti, M.F., Violleau, D., and Leenheer, J.A. (2003)**. Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environmental Science & Technology* 37, 328-336.

**Cullington, J.E., Walker, A., (1999)**; Rapid biodegradation of diuron and other phenylurea herbicides by a soil bacterium. *Soil Biology and Biochemistry* 31, 677-686.

## D

**Das, M. R., Borah, J. M., Kunz, W., Ninham, B. W. & Mahiuddin, S. (2010)** Ion specificity of the zeta potential of alpha-alumina, and of the adsorption of p-hydroxybenzoate at the alpha-alumina-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 344, 482-491.

**Das, M. R. & Mahiuddin, S. (2007)** The influence of functionality on the adsorption of phydroxy benzoate and phthalate at the hematite-electrolyte interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 306, 205-215.

**DDASS, (2005)** ; Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales du BAS-RHIN, Service Santé-Environnement, *Qualite des eaux d'alimentation - année 2005, syndicat des eaux de drulingen : Secteur Rimsdorf*, 2 p.

**Dennett K.E., Amirtharajah A., Moran T.F. et Gould J.P. (1996)**; *Coagulation: its effect on organic matter. Journal of American Water Works Association*, 88, 129-141.

**Dentel S.K. (1991)**, *Coagulant control in water treatment, Crit. Rev. Environ. Control.*, 21, 1, 41-135.

**DINEPA (2013)**, *Réactifs utilisés dans le traitement de l'eau de boisson ; fascicule technique/directives techniques/etc 2.5.1 DIT1(projet DINEPA-OIEau-UNICEF 2012/2013.22p. République d'Haïti. Source: <http://www.feralco.com/>*

**Dihang. M.D (2007)**, *Mécanismes de coagulation et de floculation de suspensions d'argiles diluées rencontrées en traitement des eaux. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier. Toulouse III. France.*

**Diop. M. A. (1987)**, *Chromatographie ionique avec detect.. ion par diminution d'absorbance application a l'analyse d'anions au moyen de tampons benzenepolycarboxylates. Thèse de Doctorat. Université Paris 6.France.*

**Domany Z., Galambos I., Vatai G. & Molnar E. (2002)**. *Humic substances removal from drinking water by membrane filtration. Desalination*, 145, 333-337.

**Dossier-Berne, F., Panais, B., Merlet, N., Cauchi, B., Legube, B. (1994)**, *Analyse des acides aminés dissous totaux dans les eaux à potabiliser en cours de traitement. Environ. Technol.* 15, 901-916.

**Douglas. M. O et al (1995)** ; *Natural organic matter characterization and treatability. Journal AWWA*, 1, 46-63.

**Duan J. et Gregory J. (2003)**. *Coagulation by hydrolysing metal salts. Advances in Colloid and Interface Science, Elsevier*, 100-102, 475-502.

**Dupont A. (1981)**, *Hydraulique urbaine : Hydrologie-captage et traitement des eaux, Ed. Eyrolles, tome I.*

**Durif. A. (1995)**; *Crystal chemistry of condensed phosphates; Plenum Press. New York.*

**Du Tremblay J. Boulianne M., 2004**, *Dosage et élimination du phosphate ,Expo-Journal, rapport interne, programme des Sciences de la nature , Cégep de Saint-Félicien, Saint-Félicien, 6 pages.*

**Duursma, E., and Dawson, R. (1981)**. *Evolution, composition, interactions and chemistry of organic matter in seawater, Marine organic chemistry.: Amsterdam - Oxford - New York: Elsevier Oceanography Series.*

## E

**Edeline. F,1993**, *Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565,5 édition CEDEDOC, Liège*

**Edward G.A., Amirtharajah A. (1985)**, *Removing color caused by humic acids, j. am. Water. Wks. ass.*, 77, 3, 50-57.

**Edzwald J.K., HAFT J.D., BOAK J.W. (1977)**, Polymer coagulation of humic acids, waters, jour. Environ. Engineering, Div-ASCE, 103, 989-1000.

**Edzwald J.K. (1979)**, Coagulation of humic substances- AIChE Sym. Series 190, Water 1979, 75, 54-62.

**Edzwald, J.K. (1993)**; "Coagulation in Drinking Water Treatment: particles, organics and coagulants". Water Sci. and Technol., 27(11):21.

**Ehtash M, (2011)** ; Purification Des Eaux Polluées Par Du Phénol Dans Un Pertracteur A Disques Tournants , Thèse de Doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, France

**El Azzouz.E (2013)** ; Processus Physico-chimiques d'Élimination des pesticides dans l'environnement : Cas de l'Imazéthapyr. Thèse de Doctorat. Université Mohammed V – Agdal. Rebat. Maroc.

**ETSC, (2008)** ; "Seuils de toxicité aiguë-phénol." Expertise Toxicologique des Substances Chimiques. RAPPORT D'ÉTUDE N° 06DR058. : INERIS – DRC - ETSC – N° 47021 – 06DR058. 20 pages.France.

**Exall K.N. et Vanloon G.W. (2000)**. Using coagulants to remove organic matter. Journal of American Water Works Association, 92, 93-102.

**Eyheraguibel. B (2004)** ; Caractérisation des substances humiques biomimétiques - effets sur les végétaux. Thèse de Doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse, France.

## F

**Fabregat, A. (2007)**. "Biodegradability enhancement of phenolic compounds by Hydrogen Peroxide Promoted Catalytic Wet Air Oxidation." Catalysis Today 124(3-4): 191-197,

**Ferhat. M (2012)**; Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique. Mémoire de magistère. Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou.

**Fogg, P., Boxall, A.B.A., Walker, A., Jukes, A.A., (2003)**; Pesticide degradation in a bio-bed composting substrate. Pest Management Science. 59, pp 527-537.

## G

**Genders J. D., D. Hartsough et D. T. Hobbs(1996)**, Journal of Applied Electrochemistry, 26, 1-9.

**GLS. (2003)** ; L'élimination du phosphore présent dans les eaux résiduaires urbaines, Memotec n°23.

**Gomez, J. L., B odalo, 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.

**Gomella G, Guerree H. (1983)**, Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ou rurales. II. – Le traitement. 2<sup>ème</sup> Edition, Paris (France).

**Gosselin, B., Brown, H., Hart, J., Lorange, J., Comeau, Y., Gehr, R.,(1996).** Bilan de la déphosphatation chimique des eaux usées au Québec. *Vecteur Environnement*, p.33-41.

**Gregor.JE, Nokes CJ, Fenton. E (1997);** Optimizing natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation. *Water research* 31,2949-2958.

**Gruau, P. Petitjean, T. Panaget (2007)** Evaluation de la qualité "matière organique" des eaux destinées à la consommation humaine. *Eléments plaidant en faveur d'une évolution réglementaire. Note technique du GEPMO N°1, 10p.*

**Gruau G, Monchy A; Panaget T ; (2009) ;** Evolution de la qualité "matière organique" des captages d'eau brute de Bretagne, Incidence du changement d'indicateur réglementaire ; note technique N° 6 ; 20p. Bretagne.

**Guan, X. H., Shang, C. & Chen, G. H. (2006)** ATR-FTIR investigation of the role of phenolic groups in the interaction of some NOM model compounds with aluminum hydroxide. *Chemosphere* 65, 2074-2081.

**Guergazi . S ; Harrat. N ; Achour. S ( 2006);** Paramètres organiques et potentiels de formation du chloroforme d'eaux de surface de l'est algérien. *Courrier du savoir* N°7, Décembre 2006, pp 45-50. Université de Biskra. Algérie.

**Guesbaya N. (1998),** Elimination des composés organiques par le procédé de coagulation-floculation. *Mémoire de Magister, Université de Biskra.*

## H

**Harrat. N et Achour (2011) ;** Qualité et réactivité des eaux de barrage de Zit El-Emba alimentant la station de traitement d'Azzaba. *Courrier du Savoir* N°11, pp.113-117. Université de Biskra. Algérie.

**Haridi A , Taammallah F, Ziouch O, Ounissi M (2012);** Le phosphore dissous dans la rivière-estuaire du Mafrag: Répartition et niveaux de concentrations ; *Nature & Technologie* N° 07 ; Juin 2012 ; pp102-108

**Harold. H et Conia (2002) ;** 'Introduction à la chimie organique' édition DUNOD Paris.

**Harter, R. D. & Naidu, R. ( 1995).** Role of Metal-Organic Complexation in Metal Sorption by Soils. *Advances in Agronomy*, 55, 219-263.

**Harter, R.D. and R. Naidu. (1995);** Role of Metal-Organic Complexation in Metal Sorption by Soils. *Adv. Agron.* 55:219-263.

**Harve, A. Bootsma, N. P. Grift, K. A. Kidd, B. Rosenberg, (2000).** Persistent Chlorinated Pesticides in Air, Water, and Precipitation from the Lake Malawi Area, Southern Africa, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (21), , 4490-4495.

**Hayase, K., and Tsubota, H. (1984).** reversed-phase liquid-chromatography of molecular-weight fractionated sedimentary fulvic-acid. *Journal of Chromatography* 295, 530-532.

**Hébert, S. et Légaré, S, (2000).** Suivi de la qualité des rivières et petits cours d'eau, Québec, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ministère de l'Environnement, envirodoq no ENV-2001-0141, rapport n° QE-123, 24 p.



**Hecini L. (2008)**, Effet de la dureté des eaux sur la coagulation-floculation de composés organiques phénoliques, Mémoire de Magister, Université de Biskra.

**Hecini L., Achour S. (2008)**, Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Larhyss Journal, 07, 47-57. Biskra, Algérie.

**Hecini. l et Achour. s (2014)**, Etude des interactions du sulfate d'aluminium avec des composés phénoliques et incidence de la dureté calcique et magnésienne des eaux. Courrier du savoir n° 18, pp 83-88. Université de Biskra. Algérie.

**Hewitt, D. et Neri, L.C (1980)** ; Development of the "water story- some recent Canadian studies. J. Environ. Pathol. Toxicol., 4, 51.

**Hidber, P. C., Graule, T. J. & Gauckler, L. J. (1997)** Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions. Journal of the European Ceramic Society 17, 239-249.

**Holt P.K., Barton G.W., Wark M. et Mitchell C.A. (2002)**. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. Colloids and Surfaces A, 211,233-248.

**Holt. P.K., Barton G.W, Mitchell C.A (2005)**, The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology, Chemosphere 59 355-367.

Management 84(2): 229-236,

**Huang, Y., Ma, X., Liang, G, et Yan, H. (2008)**."Adsorption of phenol with modified rectorite from aqueous solution." Chemical Engineering Journal 141(1-3): 1-8,

**Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J.M., and Parlanti, E. (2009)**.Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. Organic Geochemistry 40, 706-719.

**Humbert h., Gallard h., Jacquemet v. et Croue j.p. (2007)**. Combination of coagulation and ion exchange for the reduction of fouling properties of a high doc content surface water. water research, 41, 3803-3811.

**Humbert H., Gallard H., Suty H. & Croue J.P. (2008)**. Natural Organic Matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC). Water Research, 42, 1635-1643.

**Hundt, T.R., O'melia, C.R. (1988)**, Aluminum fulvic acid interaction-Mechanism and application, j. am. Water. Wks. ass., 80, 4, 176-186.

**Hureiki, L., Croué, J.P., Legube, B., (1994)**. Chlorination studies of free and combined amino acids, Wat. Res, 28, 12, 2521- 2531.

**Hureiki, L., Gauthier, C., Prevost, M. (1996)**, Etude de l'évolution des acides aminés totaux dans deux filières de traitement d'eau potable. Rev. Sci. Eau, 9, 3, 297-318.

## I

**IAEA, (1997)**; International Atomic Energy Agency, Methodology for the Economic Evaluation of Co-generation/Desalination Options, IAEA Computer Manual Series No. 12, Vienna.

**Idrissi I, 2006;** *Etude et développement de nouvelles méthodes électrochimiques pour la détermination des ions orthophosphate, nitrite, nitrate et ammonium, thèse de doctorat, université Mohammed V Agdal, Rabat, Maroc.*

**Imai, A, Fkushima, T, Matushige, K, and Hwan Kim, Y (2001),** "Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources". *Water Research* 35 (17). 4019-4028.

**INERIS. (2005).**"Phénol: Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques." Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques,

**INRS. (2008).**"Fiche Toxicologique." Institut National de Recherche et de Sécurité. France.

**Ishiwatari, R., Yamamoto, S., and Handa, N. (1995).** *Characterization of sinking particles in the ocean by pyrolysis-gas chromatography mass-spectrometry. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 32.

## J

**Jawich D, (2006) ;** *Etude de la toxicité de pesticides vis-à-vis de deux genres de levures : approche cinétique et moléculaire, Thèse de doctorat, Université saint Joseph de Beyrouth, Liban.*

**Jeckel M. (1986),** *Interactions of humic acids and aluminum salts in flocculation process, Wat. Res., 20, 1535-1542.*

**Jennifer L K,( 2006).** *Nutrient Limitation in the Lower Housatonic River Estuary. Estuaries and coasts* 29: (5), 831-840.

**Jiang, H., Fang, Y., Fu, Y, et Guo, Q-X. (2003).**"Studies on the extraction of phenol in wastewater." *Journal of Hazardous Materials* 101(2): 179-190,

**JORADP (2011).** *Journal Officiel De La République Algérienne N°18. Décret exécutif n° 11-125, du 23 mars 2011, relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.*

**Julien F., Gueroux B., Mazet M. (1994),** *Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floccs d'hydroxyde métallique préformés, Wat. Res., 28, 12, 2567-2574.*

## K

**Kalbitz, K., Geyer, W., and Geyer, S. (1999).** *Spectroscopic properties of dissolved humic substances - a reflection of land use history in a fen area. Biogeochemistry* 47.

**Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J. H., Michalzik, B. & Matzner, E. (2000).** *Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils : a review. Soil Science*, 165, 277-304.

**Kamiya M., Kameyama K. (1998),** *Photochemical effects of humic substances on the degradation of organophosphorus pesticide, Chemosphere, (36), , 2337-2344*

**Kaplan, D. I., Bertsh, P. M., and Ariano, D. C. (1997).** *Mineralogical and physico-chemical differences between mobile and nonmobile colloidal phases in reconstructed pedons. Soil Sci Soc Am J*, 61, 641-649.

**Karlsson H., Muir D., Teixeira C.F, Burniston D A, W. M. J. Strachan, R.E. Hecky, J. M Kavanaugh, M.C. (1978).** "Modified Coagulation for Improved Removal of Trihalomethanes Precursors". *Jour. AWWA*, 11:613.

**Keck. G et Vernus. E (2000);** *Déchets et risques par la santé. Techniques de l'ingénieurs (G2450).pp1-17.*

**Khan S.U. (1980).** *Pesticides in the soils environment. Elsevier scientific publishing company, chap. 2, pp 9.*

**Khemis. M, Tanguy. G, Leclerc. J. P, Valentin. G, and Lopicque. F (2005);** *Electrocoagulation for the treatment of oil suspensions : Relation between the rates of electrode reactions and the efficiency of waste removal, process safety and environmental protection* 83. 50-57.

**Kononova M.M., (1966).** *Soil Organic Matter, Its Nature, Its Role. Soil Formation and Soil Productivity, 2nd Edition.*

**Kostyal E. (1994),** *Organic contaminant survey of drinking waters, mineral waters and natural waters in Eastern and central European countries, J. Water SRT-Aqua, 43, 6, 296-302.*

**Kostyal E., Saski E., Salkinoja-Salonen M. (1994),** *Organic contaminant survey of drinking waters, mineral waters and natural waters in Eastern and central European countries, J. Water SRT-Aqua, vol 43,6, 296-302.*

**Konstantinou I. K., Zarkadis A. K. Albanis T. A. (2001),** *Photodegradation of select herbicides in various naturel waters and soils under environment conditions. J. Environ. Qual., (30), 121-130.*

**Krasner, S.W., Amy, G. (1995).** "Jar-Test Evaluation of Enhanced Coagulation". *Jour. AWWA*, 10:93.

**Ku Y, Lee KC (2000).** *Removal of Phenols from Aqueous Solutions by XAD<sup>4</sup> Resin. J. Hazard Mater. B80:59-68.*

**Kuke, S., Marmodee, B., Eidner, S., Schilde, U. & Kumke, M. U. (2010)** *Intramolecular deactivation processes in complexes of salicylic acid or glycolic acid with Eu(III). Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 75, 1333-1340.

**Kummert, R. et Stumm, W. (1980)** *The surface complexation of organic acids on hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Journal of Colloid and Interface Science* 75, 373-385.

**Kunz A, et Jardim W.F (2000);** *Complexation and adsorption of copper in raw sewage, Water resources. 34: 2061-2068.*

## L

**Labanowski, J. (2004).** *Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de Doctorat. Université de Limoges.France.*

**Lacas J-G., Voltz M., Gouy V., Carluier N., Gril J-J. (2005)** : “Using grassed strips to limit pesticide transfer to surface water: a review”, *Agronomy for Sustainable Development*, 25, 253-266

**Laffont. L (2009)** ; *fractionnement des isotopes stable de mercure boliviène et dans les cheveux de populations humaines exposés. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse. France.*

**Larbi. A. (2004)**, *Contribution à l'étude de la qualité des eaux de barrages de la région centre de l'algérie. Mémoire d'ingénieur, Ecole Nationale Supérieure de l'Hydraulique, Blida, Alger.*

**Le Cloirec-Renaud, C. (1984)**, *Analyse et évolution de la micropollution organique azotée dans les stations d'eau potable, Effet de la chloration sur des acides aminés, Thèse de Docteur Ingénieur, Université de Rennes I, France.*

**Le Cloirec P. (1985)**, *Etude des interactions soluté-charbon actif. Modélisation de réacteurs biotiques et abiotiques, Thèse de Doctorat en sciences physiques, Rennes.France.*

**Le Coarer, J. (2003)**. *Chimie le minimum à savoir. EDP Sciences.*

**Leenheer, J.A. (1981)**. *comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic-carbon from natural-waters and wastewaters. Environmental Science & Technology* 15, 578-587.

**Lefebvre E. (1990)**, *Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux : Effet de la pré oxydation. Thèse Doctorat d'Université, Poitiers, France.*

**Lefebvre, E., Croue, J.P. (1995)**, *Modification de la matière organique lors des traitements conventionnels de potabilisation, Rev. Sci. Eau., 8, 463-479.*

**Lefebvre E., Legube B. (1990)**, *Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : Effet du pH et de la concentration en substances humiques, Wat. Res., 24, 5, 591-606.*

**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., Legube B. (1993)**, *Coagulation-floculation par le chlorure ferrique de quelques acides et phénols en solution aqueuse, Wat. Res., 27, 3, 433-447.*

**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, France.*

**Lenntech. (2014)**; *Water, treatment, solution, Rotterdamseweg, Pays Bas.*

**Letterman R.D., vanerbrook S.G. (1983)**, *Effect of solution chemistry on coagulation with hydrolyzed Al (III) signification of sulfate ion and pH, Wat. Res., 17, 195-204.*

**Lichtfouse E., (2000)**. *Molecular fossils. Applications to microbiology, petroleum geochemistry, agronomy and environment [Fossiles moléculaires d'intérêt microbiologique, pétrolier, agronomique et environnemental]. Actualite Chimique, (4), pp. 5-19.*



**Louelhi. S (2010);** *Suivi et Quantification des Métaux lourds Toxiques (As., Al., Fe., Cd e Pb) dans les Eaux Potables de la ville d'Alger par la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique. Les Enjeux de la Qualité dans le Secteur de l'Eau et de l'Assainissement en Algérie, Apport des Techniques Nucléaires (EQSEAATN'2010). Séminaire Tipaza le 11-12 Mai 2010. PO.4.*

**Lu. Yet Allen. H.E. (2002);** *Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (DOM)-link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg, Wat. Res, 36, 5038-5101*

## M

**Mahugo-Santana. C., Sosa-Ferrera. Z., Torres-Padron. E., Juan. J., RODRIGUEZ. S. (2009),** *Molecules, 14, doi:10.3390/molecules14010298, pp298-320,*

**Marcoen.J.M, (1983) ;** *Cours d'hydrochimie, Faculté des sciences agronomiques de l'état de Gembloux, Belgique.*

**Masschelein, W.J. (1980).** *L'ozonation des eaux: manuel pratique.: Technique et Documentation, 224 p. Paris*  
**Benadda L, Errih M, Chiboub F.A, (2003) ;** *Les sources de la pollution urbaine de la ville de Maghnia. Les incidences et les solutions à envisager, colloque international Oasis, Eau et pollution, 22-23-24 septembre, Biskra, Algérie.*

**Marmodée, B., de Klerk, J. S., Ariese, F., Gooijer, C. & Kumke, M. U. (2009)** *Highresolution steady-state and time-resolved luminescence studies on the complexes of Eu(III) with aromatic or aliphatic carboxylic acids. Analytica Chimica Acta 652, 285-294.*

**Martin B. (1995),** *La matière organique naturelle dissoute des eaux de surface : fractionnement, caractérisation et réactivité. Thèse de Doctorat - Université de Poitiers, France.*

**Mazet M., Wais Mossa, M.T. (1991),** *Influence des sels minéraux sur l'adsorption des acides humiques sur floccs d'hydroxydes de fer préformés, Envir. Techno, 12, 725-730.*

**McKnight, D., Thurman, E.M., Wershaw, R.L., and Hemond, H. (1985).** *biogeochemistry of aquatic humic substances in thoreau bog, Concord, Massachusetts. Ecology 66, 1339-1352.*

**Medfouni.S (2007) ;** *Adoucissement des eaux géothermales de l'oued R'hir, Etude comparative de deux types de chaux (CaO) et Ca(OH)<sub>2</sub>, mémoire de Magister, université de Ouargla.*

**Meire P and al., (2006).** *Long-term change in dissolved inorganic nutrients in the heterotrophic Scheldt estuary. Limnol. Oceanogr., 51(1, part 2), 2006, 409-423*

**Metiche. M, (2004) ;** *Environnement : phénomènes de pollution et techniques de protection. Centre universitaire de Bechar.*

**Milne, C. J., Kinniburgh, D. G. & Tipping, E. (2001).** *Generic NICA-Donnan Model Parameters for Proton Binding by Humic Substances. Environmental Science and Technology, 35, 2049-2059.*

**Miller. LB, (1925);** A study of the effect of anions upon the properties of alum flocs, *Pub health Rep*, 40, 351

**Mohanty, K., Das, D, et Biswas, M. N. (2005 a).**"Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl<sub>2</sub> activation." *Chemical Engineering Journal* 115(1-2): 121-131,

**Montavon, G., Rabung, T., Geckeis, H. & Grambow, B. (2004)** Interaction of Eu(III)/Cm(III) with alumina-bound poly(acrylic acid): Sorption, desorption, and spectroscopic studies. *Environmental Science & Technology* 38, 4312-4318.

**Moreau. P,( 2012)** Etude des interactions entre Eu(III) et des particules d'alumine en présence d'acides phénoliques. *Analytical chemistry*. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France.

## N

**Ndira V (2006) ;** Substances humiques du sol et du compost Analyse élémentaire et groupements atomiques fictifs : Vers une approche thermodynamique, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France

## O

**Ogner.G et Schnitzer. M(1970);** Humique Substances: Fulvic acid-dialkyl phthalate complexes and their role in pollution. *Science* 170; pp317-318.

**O'Melia N. (1972),** Coagulation and flocculation – In "Physicochemical processes for water quality control", Ed. By WEBER W.J., A Wiley Interscience Publication, New York, Chap. 2, 6-107.

**OMS (2004),** guidelines for drinking-water quality, 3rd Ed, vol 1, recommendation World Health Organization, Geneva, 542 p.

**OMS (2006),** Les lignes directrices de l'OMS en ce qui concerne la qualité de l'eau potable, mises à jour en 2006. *Lenntech*.

**Ounoki S. (2012),** Evolution d'acides aminés au cours de procédés physico-chimiques de traitement. Thèse de Doctorat en sciences hydrauliques .Université de Biskra.

**Ouakouak A., Youcef L., Achour S. (2011).** Elimination de la cytosine par adsorption sur charbon actif en poudre. 5<sup>ème</sup> journée scientifique sur le traitement et la réutilisation des eaux, Blida, Algérie.

**Owen, D.M., Amy, G.L., Chowdhury, Z.K., Paode, R., Mccoy, G., Viscosil, K. (1995).** "NOM Characterization and Treatability". *Jour. AWWA*:46.

## P

**Pallier.V (2008) ;** Elimination de l'arsenic par coagulation floculation et electrocoagulation d'eaux faiblement minéralisées. Thèse de Doctorat. Université de Limoges. France.

**Pan, G, et Kurumada, K-I, (2008)** "Hybrid gel reinforced with coating layer for removal of phenol from aqueous solution." *Chemical Engineering Journal* 138(1-3): 194-199.

**Pelmont, J. (2005)** ; *biodégradations et métabolismes : les bactéries pour les technologies de l'environnement*. EDP. Sciences Editions, 10, 11.

**Pereg D., Robertson L. W., Gupta R. C., (2002).** *DNA adduction by polychlorinated biphenyls: adducts derived from hepatic microsomal activation and from synthetic metabolites.* *hemico-Biological Interactions*, 139, 129-144

**Perera F. P., Rauh V., Whyatt R. M., Tang D., Tsai W. Y., Bernert J. T., Tu Y. H., Andrews H., Barr D. B., Camann D. E., Diaz D., Dietrich J., Reyes A., Kinney P. L., (2005).** *A Summary of Recent Findings on Birth Outcomes and Developmental Effects of Prenatal ETS, PAH, and Pesticide Exposures.* *NeuroToxicology*, 26, 573-587

**Petitjean. P et Gruau. G ( 2005)** ; *Matière organique dans les eaux naturelles, dosage et problèmes inhérents. Formation relative à la pollution des rivières de Bretagne par les Matières Organiques*, Novembre 2005

**Piccolo, A. (1996).** *Editor. Humic Substances in Terrestrial Ecosystems.* Elsevier. Amsterdam,

**Piccolo, A., and Stevenson, F.J. (1982).** *infrared-spectra of  $cu^{2+}$ ,  $pb^{2+}$ , and  $ca^{2+}$  complexes of soil humic substances.* *Geoderma* 27, 195-208.

**Pinheiro, J.P., Mota, A.M., and Benedetti, M.F. (2000).** *Effect of aluminum competition on lead and cadmium binding to humic acids at variable ionic strength.* *Environmental Science & Technology* 34.

**Piriou J. Y, Methodes (1996).** *Genie Urbain--Genie Rural. Tech., Sci* 163-169.

**Plancque, G., Maurice, Y., Moulin, V., Toulhoat, P. & Moulin, C. (2005)** *On the use of spectroscopic techniques for interaction studies, part I: Complexation between Europium and small organic Ligands.* *Applied Spectroscopy* 59, 432-441.

**Potelon J. L., Zysman K. (1998).** *Le guide des analyses de l'eau potable, Edition, La Lettre du Cadre Territorial, Voiron, France.*

**Primus, P. A. & Kumke, M. U. (2012)** *Flash photolysis study of complexes between Salicylic acid and Lanthanide ions in water.* *Journal of Physical Chemistry A* 116, 1176-1182.

## R

**Rabung, T., Geckeis, H., Kim, J. I. & Beck, H. P. (1998a)** *The influence of anionic ligands on the sorption behaviour of Eu(III) on natural hematite.* *Radiochimica Acta* 82, 243-248.

**Rakotonaviro, E., Bottero, J.Y., Cases J.M., Fiessinger F (1984),** *Study of the adsorption of long chain alkylsulfonates from aqueous solutions on aluminium hydroxide gels.* *Coll and Surf.*, 9,273-292

**Rakotonaviro, E., Tondre, C., Bottero, J.Y, Mallevalle, J. (1989)** ; *Complexation de l'aluminium(III) polymérisé et hydrolysé par les ions salicylates,* *Wat. Res.*, 23,9,1137-1145.

**Rakitsky V. N., Koblyakov V. A., Turusov V. S., (2000).** *Nongenotoxic (Epigenetic) arcinogens: Pesticides as an Example. A Critical Review. Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis*, 20, 229-240.

**Rahal, S., (2004),** *Chimie des produits naturels et des êtres vivants, Office des publications universitaires, Montréal, Canada.*

**Rahni M. (1994),** *Coagulation-floculation de quelques composés organiques par le fer ferreux en milieu aqueux : Etude de mécanismes et comparaison avec l'adsorption, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.*

**Ramade. F (2000) ;** *Dictionnaire encyclopédique des pollutions, les polluants : de l'environnement à l'homme ISBN 2-84074-165-2, Ediscience international, Paris.*

**Reckhow, D.A., Singer, P.C. (1984).** "Removal of Organic Halide Precursors by Preozonation and Alum Coagulation". *Jour. AWWA*, 76(4):151.

**Remberg, A., (1971).** *Le sodium et la vie, 2<sup>ème</sup> édition, PUF, Paris.*

**Reddy. K. A, Anand. P. S and Dasari. B. D (1989);** *Indian. J. Environ. Health*, 31, 297

**Rezeg A. (2004),** *Elimination d'acides organiques hydroxylés et carboxylés par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. Mémoire 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 science en hydraulique, Université de Biskra, Algérie.*

**Rezeg A., Achour S. (2004),** *Incidence des groupements fonctionnels acides dans les mécanismes d'élimination de la matière organique par coagulation-floculation, Séminaire International "L'Eau et le risque dans le contexte Saharien", 19 au 23 Novembre, Université de Laghouat.*

**Rezeg A., Achour S. (2005),** *Incidence de la minéralisation des eaux dans l'élimination d'acides organiques aromatiques par coagulation-floculation, Proceeding du deuxième congrès sur les ressources en eau dans le bassin méditerranéen, Watmed 2, Marrakech, le 14-17 Novembre.*

**Rice J.A. & McCarthy P. (1991).** *Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. Organic Geochemistry*, 17, 635-648.

**Richard, J. F. (2002).** *Caractérisation de substances humiques-like, comparaison avec des substances humiques naturelles., Institut National Polytechnique. Toulouse. France.*

**Riffaldi, R., Saviozzi, A. & Leviminzi, R. (1990)** *Retention of Coumaric acid by soil and its colloidal components. Water Air and Soil Pollution* 51, 307-314.

**Roberts, D.J., Caserio, M.C, Conia, J.M. (1977),** *Chimie organique moderne, InterEditions, Paris.*

**Rodier J., Legube B., Merlet N., Brunet R., (2009) ;** *L'analyse de l'eau - 9<sup>ème</sup> édition,- Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: Analyse de l'eau, 9<sup>ème</sup> édition, Paris, Dunod.*



**Roger, G. (2010)**; *Structure et dynamique de substances humiques et polyélectrolytes modèles en solution. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie. France.*

**Roques h. (1990).** *Fondements théoriques du traitement chimique des eaux, Vol I, Ed Technique et documentation- Lavoisier, France.*

**Ross, S. M. (1994),** *Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. Dans: Toxic metals in soil-plant systems. Editeur (Ross, S.M.). John Wiley and Sons, 63-153.*

**Rubalcaba, A., Suárez-Ojeda, M.E., Stüber, F., Fortuny, A., Bengoa, C., Metcalfe, I., Font, J., Carrera, J., Fabregat, A. (2007)** "Phenol wastewater remediation: advanced oxidation processes coupled to a biological treatment". *Water Science and Technology*, **55**(12), 221-227.

**Rubin A.J. & Blocksidge H. (1979).** *Coagulation of the bacterium scherichia coli by aluminium nitrate. Environ. Sci. Technol., 2, 358.*

**Ruthven D.M. (1984).** *Principals of adsorption and adsorption processes. John Wiley and Sons.*

## S

**Sabouraut, D., Bourdeaux, A.M., (1985),** *Biochimie, Tome 1, Ed Bréal, France.*

**Scharler U.M and Baird D., (2005).** *The filtering capacity of selected Eastern Cape estuaries, South Africa. Water SA 31:(4),483-489 .*

**Schnitzer, M. and S. U. Khan (1978).** *Soil organic matter. New York, Elsevier Scientific Publ.*

**Schnitzer, M. (1991).** *Soil organic matter-The next 75 years. Soil Science, 151, 41-58.SFC, 2009 "Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux." Société Française de Chimie, 8e Edition.*

**Schulten, H. R., Leinweber, P. (2000),** *New insights into organic-mineral particles: composition, properties and models of molecular structure. Biology and Fertility of Soils, 30, pp. 399-422.*

**Seghairi N. (2007),** *Pouvoir adsorbant de bentonites brutes et activées vis à vis de polluants organiques aromatiques des eaux- comparaison avec différents adsorbants, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider –Biskra.*

**Sekiou F. , Kellil A.(2014 )**; *Caractérisation et classification empirique, graphique et statistique multi variable d'eaux de source embouteillées de l'Algérie. Larhyss Journal, N°20, pp. 225-246. Université de Biskra. Algérie.*

**Sellah S. (1993),** *Optimisation de la floculation au cours du traitement de l'eau de la station de Souk El Djemaa, PFE d'Ingénieur en construction hydraulique. Université de Tizi-Ouzou.*

**Semmens, M.J., Ayers, K. (1985),** *Removal by coagulation of trace organics from Mississippi River, Water, Journal AWWA, 77, 5, 79-84.*

**Seve. M (2011);** *Les acides aminés : Propriétés Physico-chimiques. Chapitre 2 ; Power point, Université Joseph Fourier de Grenoble. France. 29p.*

**Sharp E.L., Parsons S.A. & Jefferson B. (2006a).** *Impact of fractional character on the coagulation of NOM.* *Colloids and Surfaces A*, 286, 104-111.

**Sharp E.L., Parsons S.A. et Jefferson B. (2006b).** *Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment.* *Science of the Total Environment*, 363, 183-194.

**Sierra J.P et al ., (2002).** *Spatial distribution of nutrients in the Ebro estuary and plume.* *Continental Shelf Research* 22 (2002) 361–378

**Sigg L, Stumm W, Behra P (1992) ;** *Chimie des milieux aquatiques*, Ed Masson, Paris, 391p

**Snoeyinc.V.L et Chen. A. S. C (1985) ;** *Removal of organic micropolluants by coagulation and adsorption .* *Sci, Total Env*; 47; 155-167.

**Steelink C., (1985).** *Implications of elemental characteristics of humic substances.* *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*, pp. 457-476.

**Stevens, A.A., Slocum, C.J., Seeger, D.R., Robeck, G.G. (1976).** "Chlorination of Organics in Drinking Water". *Jour. AWWA*, 68(11):615.

**Stevenson F.J. (1982).** *Extraction, fraction and general chemical composition of soil organic matter.* In Stevenson FJ, editor. *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions.* John Wiley and Sons, New York. 443p.

**Stevenson, F. J. (1994).** *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions 2nd Ed.* A Wiley-Interscience Publication.

**Stumm W., Lee G.F. (1960),** *The chemistry of aqueous iron*, *Schweiz. Z. Hydrol.*, 22, 295-319.

**Stumm. W., Morgan J.J. (1962),** *Chemical aspects of coagulation*, *J. Am. Water Wks Ass.*,54,8, 971-994.

**Stumm. W., Morgan J.J. (1981),** *Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria natural*

**Stumm, W. & Morgan, J. J. (1996)** *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters.*

**Sundstrom. D. W, Weir. B. A and Klei H. E (1989);** *Environ. Programmes*, 8 (1), 6-11

**Suresh.S, Srivastava. V.C and Mishra. I.M (2012):** *Adsorption of catechol, resorcinol, hydroquinone, and their derivatives: a review.* *International Journal of Energy and Environmental Engineering.* Springer 3:32. 19 p.

## T

**Tardat-Henry M, Beaudry J.P, (1984);** *Chimie des eaux*, Ed. Le Griffon d'argile INC, Canada.

**Taylor P. A., D. E. Kurath, and R. Guenther. (1993).** *Report NTIS.* 11, 18.

**Tchobanoglous G ; Burton F. L ; Stensel H. D (2003) ;** *Wastwater Engeneering, Traitement and reuse.* Fourth Edition, Edition McGraw-Hill.

**Thevenot, (2005)** ; *Master SGE Module Eau (34U3), Centre d'Enseignement et de la recherche Eau Ville Environnement , Université de Paris , France.*

**Thomas, F., Bottero, J. Y. & Cases, J. M. (1989)** *An experimental study of the adsorption mechanisms of aqueous organic acids on porous aluminas .2. Electrochemical modeling of salicylate adsorption. Colloids and Surfaces 37, 281-294.*

**Thurman, E. M., (1985),** *Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters-* Ed. by NIJHOFF M., Dr W. JUNK Publishers, DORDRECHT.

**Thurman E.M. et Malcolm R.L. (1981).** *Preparative isolation of aquatic humic substances. Environ.Sci. Technol., 15(4), 463-466.*

**Thurman, E.M. and Malcolm, R.L. (1981).** *“Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances”.* *Envir. Sci. Technol. 15, 463-466.*

## V

**Van Breemen AN., Nieuwstad T.J., Van Der Meent-Olieman. (1979),** *The fate of fulvic acids during water treatment, Wat. Res., 13, 8, 771-780.*

**Vacher, L. (2004b).** *Etude par fluorescence des propriétés de la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens. Cas des estuaires de la Gironde et de la Seine., L'Université de Bordeaux I, France.*

**Valiron F. 1989,** *Gestion des Eaux : alimentation en eau - assainissement, Presses de l'école Nationale des ponts et chaussées, Paris, France.*

**Vigouret J.(1985)** ; *Le potentiel Zêta et son application dans le domaine de l'eau potable, TSM, 1985, p : 91,95.*

**Volk c., kimberly b., ibrahim e., verges d., amy g., lechevallier m. (2000),** *Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water. Wat. Res., 34, 12, 3247-3257.*

## W

**Wang G.S., Kang S.F., Yang H.J., Pai S.Y., Chen H.W. (2002).** *Removal of dissolved natural organic matter from source water with alum coagulation. Environmental Technology, 23, 1415-1423.*

**Worrall, F., Parker, A., Rae, J., Johnson, A., (1997);** *A study of the adsorption kinetics of isoproturon on soil and subsoil. Chemosphere 34, 71-86.*

**Wiképidia (2012),** <http://fr.wiképidia.org/wiki/phosphate>

**William et Johnson, A., (2003),** *Invitation à la chimie organique, 1<sup>ère</sup> édition, Ed De Boeck diffusion. Waters A Wiley Interscience Publication, New York, 780p.*

## Y

**Youcef .L, Achour S, (2001);** Défluoruration des eaux souterraines du sud algérien par la chaux et le sulfate d'aluminium. *Courier du savoir*, N°01, pp. 65-71. Université de Biskra, Algérie.

**Youcef .L, Achour S, (2005);** Elimination des phosphates par des procédés physico-chimiques, *Larhyss Journal*, n° 04, pp.129-140. Université de Biskra. Algérie.

### Z

**Zamora. R. M, Schouwenaars. R, Moreno. A. D and Buitron. G (2000);** *Water Sci. Technol*, 42 (5-6), 119

**Zhang, Z., Huang, J., Yu, G., Hong, H., (2004);** Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. *Environmental Pollution* 130, 249-261.