

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département de Génie civil et d'Hydraulique
Réf :



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

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Magister en : Hydraulique

Option : Hydraulique Urbaine et Ouvrages

Thème

**INFLUENCE DE PARAMETRES REACTIONNELS
SUR LA STOÛCHIOMETRIE SULFATE
D'ALUMINIUM / SUBSTANCES AROMATIQUES
ACIDES DANS DES EAUX A MINERALISATION
VARIABLE**

Présenté par :

BACHA NAIMA

Soutenu publiquement le :

Devant le jury composé de :

Pr. BARKAT Djamel
Pr. ACHOUR Samia
Pr. YUCEF Leila
Dr. GUERGAZI Saadia

Professeur
Professeur
Professeur
Maitre de conférences A

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur

Université de Biskra
Université de Biskra
Université de Biskra
Université de Biskra

Remerciements

Les travaux de recherche de ce mémoire ont été réalisés au laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS), à l'Université Mohamed Khider de Biskra.

Ce travail n'aurait pu avoir lieu sans l'appui d'un grand nombre de personnes que je vais tâcher de remercier ici, en espérant ne pas oublier trop de monde.

J'exprime, en tout premier lieu, ma profonde gratitude et toute ma reconnaissance envers ma directrice de mémoire, Madame ACHOUR Samia, Professeur à l'Université de Biskra, pour sa patience, ses avis, ses conversations, son soutien et sa confiance, dont j'ai bénéficiés à tout égard. Elle a su se rendre disponible pour répondre à la moindre de mes incertitudes. Ce travail témoigne de sa confiance et de son soutien dans les moments les plus difficiles. Elle m'a soutenue jusqu'à la dernière minute, accordée une attention que je n'oublierai jamais. Je tiens à lui exprimer mes remerciements les plus sincères pour son encadrement infailible et stimulant, pour ses précieux conseils afin de mener à bien ce mémoire.

J'adresse ma gratitude à Monsieur BARKAT DJAMEL, Professeur à l'université de Biskra pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

Je remercie également Mademoiselle GUERGAZI Saadia, Maitre de conférence et Madame YUCEF Leila Professeur à l'université de Biskra pour avoir accepté de juger ce travail et participer au jury de soutenance de ce mémoire.

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.

Je voudrais aussi remercier Monsieur BELOUANES Salim, chef de bureau à la Direction des Ressources Hydrauliques de Biskra, pour son aide précieuse et ses encouragements permanents.

Je tiens à remercier également mes amies REZEG Assia, HECINI Linda, ma cousine BACHA Malika et tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin.

DEDICACE

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

je dédie ce présent mémoire :

A la mémoire des deux êtres les plus précieux et plus chers au monde :

Mon PÈRE et ma MÈRE

A mes chers frères.

A mes chères sœurs.

A tous ceux que j'aime.

RESUME

L'objectif de notre travail est d'apprécier l'influence de divers paramètres réactionnels sur le dosage stœchiométrique coagulant/matière organique au cours de l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. L'expérimentation a été réalisée par le biais d'essais de Jar-test conduits sur des solutions de composés organiques aromatiques dissous dans des solutions d'eau distillée puis dans des eaux naturellement minéralisées. Les composés organiques testés sont l'acide humique et l'acide pyromellitique qui sont des acides présentant des fonctions carboxyliques et/ ou hydroxyles à structure aromatique. Les essais de floculation ont pour but d'évaluer les rendements d'élimination des composés organiques choisis 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. La mise en évidence d'une stœchiométrie des réactions entre chacun des composés organiques et le sulfate d'aluminium a mis en évidence que les lois stœchiométriques dépendaient non seulement de la structure du composé mais aussi du pH et de la minéralisation des eaux. Les mécanismes prédominants dans le processus d'élimination des acides organiques testés seraient des phénomènes de complexation ou d'échanges de ligands avec les espèces aluminiques insolubles ou solubles.

Mots clés :

Acides organiques ; Coagulation-floculation ; sulfate d'aluminium ; pH ; stœchiométrie.

ABSTRACT:

The aim of this study is to appreciate the influence of several reaction parameters on the stoichiometry's mixture coagulant/ organic matter during the removal of organic matter by coagulation-flocculation with aluminium sulphate. Trials of Jar-test have been conducted on synthetic solutions of aromatic organic compounds dissolving into distilled water then on mineralized waters. The organic compounds tested are humic acid and pyromellitic acid which are showed carboxyl and/or hydroxyl functions with aromatic structure. The trials of flocculation have for object to evaluate the removal efficiency of organic compounds by varying several reaction parameters such as dose of coagulant, initial concentration of organic compounds, pH and ionic strength of solutions. The determination of stoichiometry of reactions between each organic compounds and aluminium sulphate has underlined that the stoichiometric laws depended not only of the compound's structure but also on the pH and mineralization of waters. The predominant mechanisms in the process of removing organic acids tested could be phenomena of complexation or ligand exchange with the soluble or insoluble aluminic species.

KEY-WORDS: Organic acids ; Coagulation-flocculation ; aluminium sulphate; pH; Stoichiometry.

ملخص

إن الهدف من هذه الدراسة هو تقدير مدى تأثير بعض عوامل التفاعل على ستوكيوميتريّة التفاعل مركب عضوي/ كمية المخثر أثناء إزالة المادة العضوية عن طريق عملية التخثر-التكتل بواسطة كبريتات الألومنيوم . المركبات العضوية التي تم اختيارها لهذا الغرض هي الأحماض العضوية ذات الوظيفة الكربوكسيلية و الهيدروكسيلية (حمض البيرومليتيك و حمض هيميك). عدة تجارب تم تحقيقها بشأن هذه المركبات المذابة في الماء المقطر فقط، ثم في المياه الطبيعية (مياه جوفية). غيرنا عدة عوامل مؤثرة (pH ، كمية المخثر، المحتوى العضوي و المعدني) ، وسمح هذا بفهم أفضل لآليات التفاعل . تمحور استغلال النتائج المتحصل عليها أساسا حول تعيين القوانين الستوكيوميتريّة في اوساط المياه المعدنية المختلفة وتشير النتائج المتحصل عليها أن كفاءة العملية تتوقف على عدد . أهم الآليات التي ستكون هي التصاق او تبادل الشوائب على سطح مواد الألومنيوم الذائبة او غير الذائبة

الكلمات المفتاحية: أحماض عضوية ; تخثر-تكتل ; سولفات ألومنيوم ; pH ; ستوكيوميتريّة

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
Première partie : Etude bibliographique	
Chapitre I : Qualité physico-chimique et matière organique aquatique	
I.1.Introduction.....	04
I.2. Paramètres organoleptiques et physico-chimiques des eaux.....	04
I .2.1 Paramètres organoleptiques	04
I.2.1.1 Turbidité.....	04
I.2.1.2. Couleur	04
I.2.1.3. Goût-odeur	05
I.2.1.4. Température.....	05
I .2.2. Paramètres minéraux.....	05
I .2.2.1 .Conductivité.....	05
I .2.2.2. pH.....	06
I .2.2.3. La dureté.....	06
I .2.2. 4. Acidité et alcalinité.....	07
I .2.2. 5. Sodium et potassium	07
I .2.2. 6. Les chlorures	07
I .2.2.7 Les sulfates	08
I .2.3. Paramètres organiques globaux.....	08
I .2.3.1. La demande biochimique en oxygène à 5 jours (DBO ₅)	08
I .2.3.2 . La demande chimique en oxygène (DCO).....	08
I .2.3.3. Oxydabilité au permanganate de potassium (KMnO ₄).....	08
I .2.3.4. Carbone organique total (COT).....	09
I .2.3.5. L'absorbance UV	09
I.2.4. Caractéristiques physico-chimiques des eaux algériennes.....	09
I .3. Principales catégories de composés organiques des eaux de surface.....	13
I.3.1. Les substances humiques.....	14

a- Caractérisation.....	14
b- Propriétés chimiques et structures.....	14
c- Caractérisation des groupements fonctionnels	15
I.3.2. Substances non humiques.....	20
I.3.2.1 Les pesticides	20
I.3.2.2. Les hydrocarbures.....	20
I.3.2.3 Les composés de type halométhane.....	21
I.3.2.4. Les acides aminés	21
I.4. Incidence de la matière organique sur la qualité des eaux.....	22
I.5. Conclusion.....	22

Chapitre II : La coagulation-floculation et ses effets sur l'élimination de la matière organique

II.1. Introduction.....	24
II. 2. Généralités sur la coagulation-floculation.....	24
II.2.1. Définition de Coagulation-Floculation	25
II.2.2. Réactions d'hydrolyse du coagulant.....	25
II.3. Synthèse des travaux de l'élimination de la matière organique en eau distillée.....	27
II.3.1. Elimination de substances humiques.....	27
II.3.2. Elimination de substances non humiques.....	28
II.4. Synthèse des travaux de l'élimination de la matière organique en eaux minéralisées.....	30
II.5. Mise en évidence des lois stoechiométriques en milieux à minéralisation variable.....	32
II.6.Conclusion.....	35

Deuxième partie : Etude expérimentale

Chapitre I : Procédure expérimentale

I.1 Introduction.....	36
I. 2. Préparation des réactifs	36
I.2.1. Préparation des solutions de composés organiques.....	36
I.2.1.1.Choix des composés organiques.....	36
I.2.1.2. Milieux de dilution.....	37
I.2.1.3. Préparation du coagulant.....	38
I.3. Méthodes analytiques.....	38
I.3.1. Dosage des composés organiques.....	38
I.3.1.1. Spectrophotométrie.....	38
I.3.1.2. Etalonnage.....	38
I.3.2. Détermination des paramètres physico-chimiques des eaux.....	40
I.4. Description des essais de floculation.....	41
I.5. Conclusion.....	43

Chapitre II: Influence de paramètres réactionnels sur la stoechiométrie sulfate d'aluminium /composé organique dans l'eau distillée

II.1. Introduction.....	44
II.2. Essais de floculation des composés organiques pour des concentrations et des pH variables	44
II.2.1.Résultats.....	44
II.2.2. Discussion	47
II.2.2.1.Essais de floculation des composés organiques pour un pH=4.....	47
II.2.2.2. Essais de floculation des composés organiques pour un pH= 7.....	53
II.2.2.3. Essais de floculation des composés organiques pour un pH = 9.....	59
II. 3. Conclusion.....	62

Chapitre III : Influence de paramètres réactionnels sur la stoechiométrie sulfate d'aluminium /composé organique dans des eaux minéralisées

III.1.Introduction.....	64
III.2. Essais de floculation des composés organiques en eaux minéralisées	64
III.2.1. Résultats	64
III.2.2. Discussion des résultats	70
III.3. Conclusion.....	80
Conclusion Générale.....	82
Références Bibliographiques.....	87

Liste des figures

Titre de la figure	page
Figure 1 : Continuum de tailles et de masses moléculaires de la matière organique dissoute et particulaire dans les eaux naturelles(Petitjean et al.,2004).	13
Figure 2 : Modèle d'un acide humique proposé par Stevenson et Picolo (1982)	18
Figure 3: Modèle de structure des composés humiques (Andreux & Munier-Lamy, 1994)	19
Figure 4 : Diagramme de solubilité des formes hydrolysées de l'aluminium (Degrémont, 2005)	27
Figure 5 : Courbes d'étalonnage de l'acide pyroméllitique en eau distillée et minéralisées ($\lambda=220$ nm)	39
Figure 6 : Courbes d'étalonnage de l'acide humique en eau distillée et minéralisées ($\lambda=254$ nm)	40
Figure 7: Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en acides humiques en fonction de la dose de coagulant (pH= 4 ; 7 ; 9)	45
Figure 8 : Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en acide pyroméllitique en fonction de la dose de coagulant (pH= 4 ; 7 ; 9).	46
Figure 9 : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide humique à pH =4 en eau distillée.	48
Figure 10 : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide pyroméllitique (pH=4) en eau distillée.	51
Figure 11: Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide humique en eau distillée (pH=7).	54
Figure 12 : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide pyroméllitique ; pH=7 en eau distillée.	56
Figure 13 : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide humique en eau distillée (pH=9).	60
Figure 14 : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide pyroméllitique; pH=9 en eau distillée.	60
Figure 15 : Evolution des rendements d'élimination de différentes concentrations d'acides humiques en fonction de la dose de coagulant dans les eaux	65
Figure 16 : Evolution des rendements d'élimination de différentes concentrations d'acide pyroméllitique en fonction de la dose de coagulant et pour une minéralisation	66
Figure 17: Mise en évidence de lois stoechiométriques pour l'acide humique dans les différentes eaux minéralisées testées	73
Figure 18 : Mise en évidence de lois stoechiométriques pour l'acide pyroméllitique dans les différentes eaux minéralisées testées	73
Figure 19 : Evolution du TAC et du pH au cours de la floculation de l'acide humique ($C_0= 5$ mg/l)	77
Figure 20 : Evolution du TAC et du pH au cours de la floculation de l'acide Pyroméllitique ($C_0 = 5$ mg/l)	78

Liste des tableaux

Titre du tableau	page
Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques de certaines eaux souterraines (Eaux de source et de forage) algériennes.	10
Tableau 2 : Charges organiques de quelques eaux de surface algériennes	11
Tableau 3 : Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine source : OMS (2004)	12
Tableau 4 : Composition élémentaire des substances humiques en % (Stevenson, 1982)	15
Tableau 5 : Concentration en groupements fonctionnels oxygénés des substances humiques	17
Tableau 6 : Lois stoechiométriques coagulant / SH pour les différentes eaux de dilution (Achour et Guesbaya,2006)	34
Tableau 7 : Structure chimique de l'acide pyroméllitique (Rezég,2010)	37
Tableau 8 : Caractéristiques des substances humiques étudiées (Achour,2001)	37
Tableau 9 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux minéralisées de dilution.	38
Tableau 10 : Conditions expérimentales des essais de floculation des solutions des composés organiques pour tous les milieux de dilution	43
Tableau 11 : Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des Essais de floculation de l'acide humique à pH = 4 en eau distillée.	47
Tableau 12 : Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide pyroméllitique à pH =4 en eau distillée	50
Tableau 13 : Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide humique à pH = 7 en eau distillée.	53
Tableau 14 : Rendements et doses optimales en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide pyroméllitique à pH = 7 en eau distillée.	56
Tableau15 : Rendements d'élimination à doses optima en sulfate d'aluminium Pour différents teneurs en acide gallique et pyrogallol (Rezég ,2004)	57
Tableau 16 : Rendements et doses optimales en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation d'acide humique et d'acide pyroméllitique à pH = 9 en eau distillée	59

Tableau 17 : Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation d'acides humiques en eau distillée à pH= 4, 7 et 9.	61
Tableau 18 : Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide pyroméllitique à pH = 4,7et 9 en eau distillée.	62
Tableau 19: Valeurs des paramètres physico-chimiques mesurés après coagulation des eaux minéralisées à l'optimum de l'élimination de l'acide humique.	68
Tableau 20 : Valeurs des paramètres physico-chimiques mesurés après coagulation des eaux minéralisées à l'optimum de l'élimination de l'acide pyroméllitique.	69
Tableau 21: Rendements à doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide humique et de l'acide pyroméllitique en eaux minéralisées	71
Tableau 22 : Lois stoechiométrique pour les différentes eaux testées	72
Tableau 23 : Élimination d'acides organiques (5mg/l) en eau minéralisée (E.Djamorah) en absence de coagulant (Rezeg,2004)	76

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'eau est le composé le plus abondant sur la surface du globe (Eisemberg, 1969).

Un des facteurs majeurs qui gouvernent le développement de sociétés humaines est la préoccupation d'obtenir et de maintenir une provision adéquate d'eau. Cependant, les augmentations des populations ont poussé à puiser de façon intensive dans les sources en surface de bonne qualité mais qui sont en quantité limitée ou les ont contaminées ou ont laissé perdurer des gaspillages humains qui ont amené à détériorer la qualité de l'eau. La conséquence inévitable de l'augmentation de la population et du développement économique est le besoin de concevoir des installations de traitement de l'eau pour fournir une eau de qualité acceptable issue de sources en surface contaminées (Montgomery,1985).

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.

Le principal objectif d'une station de production d'eau potable est de fournir un produit qui satisfait à un ensemble de normes de qualité à un prix raisonnable pour le consommateur. Pour atteindre l'objectif souhaité, l'exploitant devra d'une part respecter certains principes élémentaires pour assurer le contrôle du processus de traitement et le contrôle de l'eau traitée, et d'autre part disposer d'un certain nombre de moyens techniques et humains (Valentin,2000).

Il est apparu que l'unité de coagulation-floculation était une étape clé dans la production de l'eau potable. Elle permet d'éliminer les particules colloïdales qui sont des sources de contamination par la suite. La dose de coagulant à injecter est la variable principale utilisée pour conduire une unité de coagulation. Actuellement, le dosage est le plus souvent déterminé par une analyse chimique effectuée en laboratoire appelée « Jar-test ». Un surdosage de coagulant amène

Introduction générale

à des surcoûts accrus de traitement, tandis qu'un sous-dosage conduit à un non-respect des spécifications en terme de qualité de l'eau produite en sortie de la station.

Les substances humiques constituent la majeure partie de la matière organique d'origine naturelle présente dans les eaux de surface (soit 40 à 60%), (Thurman et Malcolm, 1983). Ce sont des macromolécules naturelles ayant la possibilité de dégrader la qualité organoleptique des eaux et d'engendrer d'autres problèmes liés essentiellement à la formation de composés organohalogénés potentiellement toxiques (Le Curieux et al., 1996 ; Achour et Moussaoui, 1993).

Une diminution notable de ces substances a été observée au cours de divers travaux d'optimisation de la coagulation-floculation (Achour et Guesbaya, 2005 ; Lefebvre, 1990). Selon l'ensemble de ces études, le meilleur rendement est obtenu entre un pH 4 et 5 pour le fer et entre 5 et 6 pour l'aluminium. Une relation entre ces composés organiques et la dose optimale de coagulant est généralement établie. La valeur de cette « stœchiométrie » dépend du pH, du type de coagulant ainsi que de l'origine des substances humiques.

Par ailleurs et pour permettre une meilleure explication des mécanismes intervenant entre ces substances et les coagulants, divers travaux de recherche ont porté sur des molécules organiques simples dont la structure chimique se rapproche le plus de la structure de base des substances humiques et ce selon les modèles structuraux proposés (Christman et Ghassemi, 1966 ; Schnitzer et Khan, 1972). En effet, les substances humiques sont définies comme des mélanges complexes de matières organiques naturelles incluant dans leurs structures des parties aromatiques et aliphatiques et leurs propriétés chimiques sont directement associées à leur forte teneur en groupements fonctionnels oxygénés, notamment les hydroxyles et les carboxyles.

Dans le présent travail, notre objectif est d'apprécier l'influence de divers paramètres réactionnels sur le dosage stœchiométrique coagulant/ Matière organique aquatique au cours de l'élimination de cette matière organique par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. A partir des résultats obtenus, il s'agit, en particulier, de tenter d'extraire des facteurs explicatifs de la mise en évidence des lois stœchiométriques dans les eaux naturelles lorsque les molécules testées sont des substances humiques (acide humique commercial) ainsi que l'acide pyromellitique qui est un composé susceptible d'être un monomère dans la structure des substances humiques. Notre étude est structurée en deux grandes parties :

Introduction générale

* L'étude bibliographique qui sera présentée dans la première partie, 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. Les différents aspects théoriques et pratiques de la coagulation-floculation et ses effets sur l'élimination de la matière organique seront aussi exposés.

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

L'exploitation des résultats obtenus sera axée sur la détermination de lois stœchiométriques coagulant/composé organique.

1^{ère} PARTIE

Etude bibliographique

CHAPITRE I

Qualité physico-chimique et matière organique aquatique

I. 1. Introduction

Les eaux naturelles contiennent de nombreuses substances et à des concentrations diverses, à l'état de suspension ou dissous. Les eaux de surface contiennent des matières organiques (MO) d'origines très variées. L'expression de Matière Organique (MO) est utilisée pour désigner l'ensemble des composés hydrocarbonés d'origine naturelle (autres que les organismes vivants) et anthropique d'un écosystème.

Par ailleurs, la matière organique participe à beaucoup de paramètres de qualité de l'eau tels que la turbidité, la couleur, sous produits de désinfection, odeurs, saveurs...

Après un bref rappel des principales caractéristiques organoleptiques et physico-chimiques des eaux, nous présenterons donc, au cours de ce chapitre, un état de connaissances sur la matière organique existante dans les eaux comme nous passerons en revue les principaux problèmes dus à la présence de cette pollution.

I.2. Paramètres organoleptiques et physico-chimiques des eaux

En plus de la qualité biologique des eaux, l'appréciation de la qualité des eaux et notamment superficielles se base sur la mesure de paramètres organoleptiques et physico-chimiques. L'ensemble de ces éléments permet d'évaluer le degré de pollution des cours d'eau et d'apprécier leur capacité à s'auto-épurer.

I.2.1 Paramètres organoleptiques

I.2.1.1 Turbidité

La turbidité est la réduction de la transparence d'un liquide et elle est due à des particules en suspension dans l'eau qui diffusent la lumière. Leur origine peut être extrêmement variable : érosion des roches, entraînement des matières minérales ou organiques du sol, déversement d'eaux usées domestiques ou industrielles riches en matières en suspension grossières. Les eaux convenablement filtrées et désinfectées ont des turbidités inférieures à 0,5 NTU (Rodier, 2005).

I.2.1.2. Couleur

La coloration des eaux peut être due à certaines impuretés telles que le fer (couleur rouille) et le manganèse (couleur noire) mais également à certaines matières organiques en particulier provenant de la dégradation de végétaux (substances humiques, tannins, lignine).

L'unité de couleur (unité HAZEN) correspond 1mg/l de platine (sous forme de $K_2 Pt Cl_6$). On l'appelle encore unité platino-cobalt ou unité de couleur vraie (UCV). Pour l'eau potable, le degré de couleur maximale acceptable est de 15 UCV (Tardat-Henry et Beaudry, 1984; Rodier, 2005).

I.2.1.3. Goût-odeur

Selon les normes, les eaux de consommation doivent posséder un goût et une odeur non désagréables. Ces deux propriétés, purement organoleptiques sont extrêmement subjectives et il n'existe aucun appareil pour les mesurer.

Elles sont causées par la présence des substances relativement volatiles dans l'eau comme le chlore, le bioxyde de soufre (SO_2) ou le sulfure d'hydrogène (H_2S) ou organiques comme les esters, les alcools, les dérivés aromatiques et des composés plus ou moins bien identifiés résultant de la décomposition de matières animales ou végétales, comme les algues ou encore dus à la pollution.

Dans le cas d'une eau potable, l'apparition ou le changement de gout et d'odeur peuvent être signe d'activité microbienne et de lacunes dans le traitement ou de contamination dans le réseau de distribution (Tardat-Henry et Beaudry, 1984 ; Rodier, 2005).

I.2.1.4. Température

Dans les eaux naturelles et au dessus de $15^\circ C$, il y'a risque de croissance accélérée de micro-organismes, d'algues entraînant des goûts et des odeurs désagréables ainsi qu'une augmentation de couleur et de turbidité. De plus, comme la solubilité des gaz diminue quand la température augmente, la teneur en oxygène dissous diminue. Inversement, une eau très froide se prête moins bien aux divers traitements en vue de la rendre potable, ainsi la coagulation-floculation et la chloration pourraient être moins efficaces à basse température et le temps de contact entre l'eau et l'agent coagulant ou désinfectant doit être prolongé. (Tardat-Henry et Beaudry, 1984 ; Degremont, 2005)

I.2.2. Paramètres minéraux de base

I.2.2.1 . Minéralisation totale et Conductivité

La minéralisation d'une eau correspond à l'ensemble des sels minéraux dissous dans l'eau et dont la nature dépend des terrains traversés. L'eau contient beaucoup d'ions dissous dont les principaux sont le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le sodium (Na^+), le potassium (K^+), les bicarbonates (HCO_3^-), les sulfates (SO_4^{2-}) et les chlorures (Cl^-). Certains éléments, à plus

faible concentration, peuvent créer soit un désagrément pour le consommateur soit des effets négatifs sur la santé (Degrémont, 2005). Ils proviennent pour l'essentiel du lessivage des sols par les eaux de pluie.

La conductivité nous permet de déduire la minéralisation totale en sels minéraux d'une eau donnée par une relation simple : Minéralisation (mg/l) = $k \cdot C_{20}$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$) où k est un coefficient dépendant de la gamme de concentration (Rodier, 2005).

I.2.2.2. pH

Le pH est une mesure de l'acidité de l'eau c'est-à-dire de la concentration en ions d'hydrogène (H^+). $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$.

Le pH d'une eau naturelle peut varier de 4 à 10 en fonction de la nature acide ou basique des terrains traversés. 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 de pH.
- L'efficacité et les mécanismes de certains traitements (coagulation, adoucissement, contrôle de la corrosion, chloration) (Rodier, 2005).

I.2.2.3. La dureté

La dureté ou titre hydrotimétrique (TH) correspond à la concentration totale en ions calcium (Ca^{2+}) et en ions magnésium (Mg^{2+}). Ils proviennent de la dissolution à partir des roches calcaires ou dolomitiques (Tardat-Henry et Beaudry, 1984). La présence de CO_2 dans l'eau favorise cette dissolution.

On distingue :

La dureté totale $\text{TH} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = \text{la dureté calcique } \text{TH}_{\text{Ca}} + \text{la dureté magnésienne } \text{TH}_{\text{Mg}}$

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 calcium et magnésium sont liés aux bicarbonates HCO_3^- .

-Dans le cas de la dureté permanente les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont liés généralement aux ions Cl^- et SO_4^{2-} .

La dureté calcique et la dureté magnésienne peuvent s'exprimer en mg/l de calcium et en mg/l de magnésium. Ces diverses 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. On peut utiliser la normalité (éq/l) ou plutôt le milliéquivalent par litre (méq/l) ou alors le mg/l de CaCO₃ équivalent et le degré français. La mesure de dureté se fait par une réaction de complexation entre les ions Ca²⁺ et Mg²⁺ et une substance (EDTA) par titration en présence d'un indicateur coloré (noir ériochrome T) (Rodier, 1996).

I.2.2.4. Acidité et alcalinité

Les eaux naturelles ont le plus souvent un pH supérieur à 4,5 et l'acidité forte est nulle. Dans les eaux naturelles, l'acidité est due essentiellement au CO₂ libre (Tardat-Henry et Beaudry, 1984)

Par convention, l'alcalinité totale d'une eau est mesurée par la quantité d'acide nécessaire pour abaisser son pH jusqu'à cette valeur (jusqu'au point de virage du méthyl-orange) (Rodier, 1996). 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 phénolphthaléine qui est une mesure des bases fortes carbonates et alcalis (TA). L'alcalinité au méthyl-orange ou totale (TAC) qui est une mesure des bases fortes et des bases faibles (bicarbonates) (Rodier, 1996).

La plupart des eaux naturelles ont un pH compris entre 4,5 et 8,3 et leur alcalinité est attribuable essentiellement aux bicarbonates (HCO₃⁻) (Rodier, 1996).

I.2.2.5. Sodium et potassium

Le sodium et le potassium, les 6^{ième} et 7^{ième} éléments les plus abondants à l'état naturel sont en proportions très variables.

Le sodium joue un rôle important en agriculture, pour l'irrigation, du fait de son action sur la perméabilité des sols.

Le potassium, beaucoup moins abondant que le sodium, et rarement présent dans l'eau à des teneurs supérieures à 20 mg/l. Il ne représente aucun inconvénient particulier bien que le K soit une des sources possibles de radioactivité de l'eau (Tardat-Henry et Beaudry, 1984).

Ils peuvent être mesurés par photométrie de flamme après établissement de courbes d'étalonnage (Rodier, 2005).

I.2.2.6. Les chlorures

L'eau contient presque toujours des chlorures mais en proportions très variables. Ainsi, les eaux provenant de régions granitiques sont pauvres en chlorures, alors que les eaux des régions sédimentaires en contiennent davantage. D'ailleurs, la teneur en chlorures augmente généralement avec le degré de minéralisation d'une eau. La méthode de mesure la plus utilisée

est celle de « MOHR ». Les ions chlorures réagissent quantitativement avec le nitrate d'argent, avec formation de chlorure d'argent, sel très peu soluble (Tardat-Henry et Beaudry, 1984).

I.2.2.7. Les sulfates

Les eaux naturelles contiennent pratiquement toujours des sulfates, en proportions variables. Leur présence résulte de la légère solubilité de sulfate calcium des roches gypseuses et de l'oxydation des sulfures répandus dans les roches (comme par exemple les pyrites). Les eaux traitées au sulfate d'aluminium sont, par la même, enrichies en sulfate. On peut donc vérifier les quantités de sulfate d'aluminium ajouté lors du traitement en mesurant la teneur en sulfates avant et après la coagulation, bien qu'une légère fraction d'ions SO_4^{2-} soit entraînée par adsorption avec le floc (Tardat-Henry et Beaudry, 1984)

Le dosage des sulfates est basé sur la réaction, en milieu acide, entre l'ion sulfate et le chlorure de baryum, qui conduit quantitativement à la formation de sulfate de baryum, sel très peu soluble.

I.2.3. Paramètres organiques globaux

La teneur d'une eau en matière organique est généralement estimée au moyen de paramètres globaux suivants :

I.2.3.1. La demande biochimique en oxygène à 5 jours (DBO₅)

Elle correspond à la quantité d'oxygène qu'il faut fournir à un échantillon d'eau pour minéraliser la matière organique par voie biologique. La durée d'incubation de l'échantillon est de 5 jours à une température de 20°C. La mesure de cette DBO permet d'évaluer le contenu d'une eau en matières organiques biodégradables (Tardat-Henry et Beaudry, 1984).

I.2.3.2. La demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO est une mesure de toutes les matières organiques (ou presque) contenues dans les eaux naturelles ou usées, qu'elles soient ou non biodégradables.

Elle correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour dégrader la totalité de la matière organique par voie chimique. Elle se fait sous l'action d'un oxydant puissant (bichromate de potassium) en milieu acide fort (H_2SO_4) et au reflux pendant 2 heures (Rodier, 2005).

I.2.3.3. Oxydabilité au permanganate de potassium (KMnO₄)

L'oxydabilité (ou indice de permanganate) correspond à l'oxydation des matières organiques par du permanganate de potassium de concentration connue en milieu acide selon un

protocole normalisé (10 minutes à ébullition). Le résultat est exprimé en mg /l d'O₂. Les eaux de surface présentent en général une oxydabilité comprise entre 3 et 12 mg/l d'O₂. C'est une analyse dont la mise en œuvre est simple.. Le seul inconvénient de KMnO₄ est qu'il est moins puissant que K₂Cr₂O₇ (Tardat-Henry et Beaudry, 1984)

I.2.3.4. Carbone organique total (COT)

Certains composés organiques résistent à l'oxydation chimique et n'interviennent donc pas dans la DCO. Il faut une méthode encore plus énergique pour les oxyder complètement.

On utilise actuellement des appareils dans lesquels les échantillons subissent une combustion totale à 950°C environ, et sous l'action de l'oxygène gazeux .On mesure le carbone total c'est-à-dire la somme du carbone organique (COT) et du carbone minéral (ou inorganique) des bicarbonates et des carbonates (Tardat-Henry et Beaudry,1984) .

I.2.3.5. L'absorbance UV

Cette méthode de mesure est très pratique, mais certains éléments minéraux représentent une source d'interférences ; en outre, les résultats peuvent dépendre de la nature de la matière organique analysée. Une densité optique de 1 pour des cuves de 1 cm équivaut à une valeur approximative de 30 à 45 mg O₂/l de l'oxydabilité au KMnO₄ en milieu acide.

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

I.2.4. 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.

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 (1) présente les caractéristiques physico-chimiques de quelques eaux souterraines algériennes (eaux de sources et de forages). Le tableau (2) présente les caractéristiques physico-chimiques de certaines eaux de surface algériennes.

En faisant une rapide comparaison de cette qualité avec les normes de l'OMS (2004) (tableau 3), 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). Les eaux du sud algérien présentent donc une composante minérale variée et à des teneurs dépassant souvent les normes (Achour, 2001).

Dans les eaux de surface, nous pouvons remarquer que les valeurs de la charge organiques sont élevées 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.

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques de quelques eaux souterraines algériennes

Paramètres Eau	pH	TAC (°F)	TH (°F)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Conductivité (ms/cm)	Référence
Eau de Chetma	7,77	15	116	320	86,4	988	485	1,990	Hecini,2008
Eau de Drouh	8,09	19,2	92	192	106	99,96	600	0,92	Rezeg,2004
Eau de Djemorrah	7,51	24	102	184	134	240	400	1,61	Rezeg, 2004
Eau de Biskra (El-Alia)	7,98	22	204	400	250	730	980	4,75	Rezeg, 2004
Eau Ifri	7,34	24	48	144	29	70	42	0,64	Hecini, 2008
Eau Youkous	7,03	12,6	38	96	33,6	49,63	53	0,672	Ounoki, 2012

Tableau 2: Charges organiques de quelques eaux de surface algériennes

Eaux de surface	COT (mgC/l)	Ox.KMnO ₄ (mgO ₂ /l)	UV ₂₅₄	SH (mgSH/l)	Référence
Barrage deZardezas	5,27	7,53	0,283	7,32	Achour,2005
Barrage de Ain-Zada	6,42	9,10	0,255	7,88	Achour,2005
BarrageHammamGhrouz	8,92	12,60	0,308	9,85	Achour,2005
Barrage foug elGherza	3,01	4,25	0,149	4,05	Achour,2005
Barrage Fontaine des Gazelles	2,65	3,79	0,127	3,33	Achour,2005
Barrage Cheffia	-	9,4	0,208	11,25	Harrat,2007
Barrage Mexa	-	15,88	0,410	27,41	Harrat,2007
Barrage Beni Zid	-	4,95	0,082	3,94	Harrat,2007

Tableau 3 : Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine source : OMS (2004)

Paramètres	Limite de qualité	Unité
Paramètres physico-chimiques		
Température	25	°C
pH	6.5-9	Unité pH
Conductivité	180-1000	µS / cm
Turbidité	1	NTU
DBO	Eau naturelle pure < 1 Rivière légèrement polluée >1 et < 3	mg /l d'O ₂
DCO	1.5 à 2 fois la DBO ₅	mg /l d'O ₂
Chlorures	200	mg/l
Sulfates	250	mg/l
Magnésium	50	mg/l
Sodium	150	mg/l
Potassium	12	mg/l
Aluminium total	200	µg/l
Paramètres concernant des substances indésirables		
Nitrates	50	mg/l
Nitrites	0.5	mg/l
Ammonium	0.1	mg/l
Azote kjeldahl	1	mg/l
Fer	200	µg/l
Manganèse	0.5	mg/l
Cuivre	2	mg/l
Zinc	5	mg/l
Phosphore	5	mg/l
Argent	10	µg/l
Fluor	1500 (pour T: 8-12 °C)	µg/l
Fluor	700 (pour T : 25-30 °C)	µg/l
Paramètres concernant des substances toxiques		
Arsenic	10	µg/l
Cadmium	3	µg/l
Baryum	0.7	mg/l
Benzene	1	µg/l
Bore	1	mg/l
Bromates	10	µg/l
Chrome	50	µg/l
Chlorures de vinyle	0.5	µg/l
Cyanures totaux	50	µg/l
Hydrocarbures aromatiques	0.1	µg/l
Mercure total	1	µg/l
Nickel	20	µg/l
Plomb	10	µg/l
sélénium	10	µg/l

I.3. Principales catégories de composés organiques des eaux de surface

La matière organique est un terme générique qui ne correspond pas à un constituant particulier mais comprend plutôt une multitude de molécules d'origine organique. La matière organique des eaux superficielles englobe les cellules vivantes ou mortes, animales ou végétales et toutes les molécules résultant de la décomposition de ces cellules. Il faut y ajouter les molécules organiques de synthèse dont font partie les produits phytosanitaires et les métabolites associés. C'est la fraction microscopique de cette matière organique qui est problématique pour les producteurs d'eau potable, les grosses particules organiques étant relativement facilement filtrées ou décantées lors du traitement dans les stations.

La matière organique, présente naturellement dans les eaux mais dont les teneurs pourraient varier suivant les activités anthropiques pose des problèmes réels pour le traitement et la mise à disposition d'eau potable.

Dans les eaux naturelles, la matière organique se présente sous forme d'un continuum d'espèces de tailles et de masses moléculaires (fig. 1)

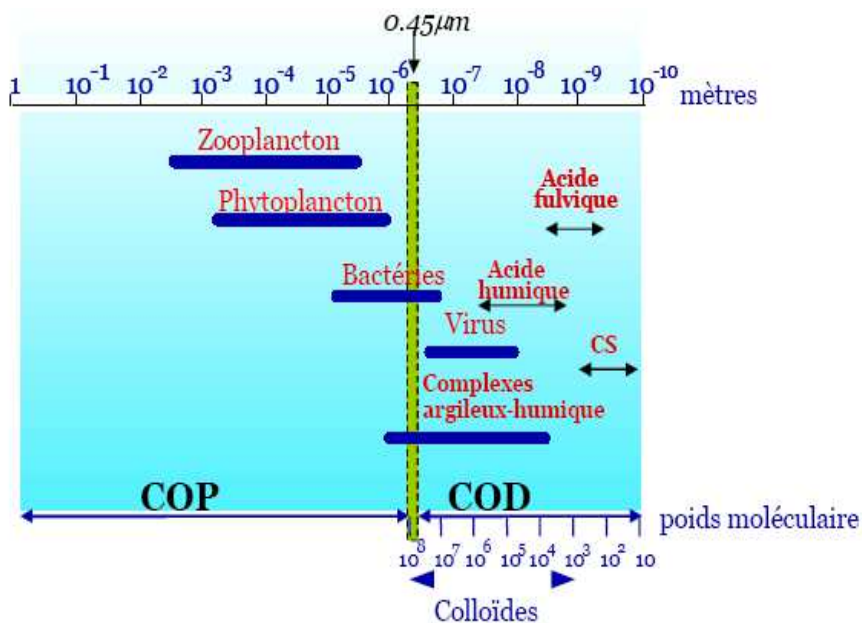


Figure 1 : Continuum de tailles et de masses moléculaires de la matière organique dissoute et particulaire dans les eaux naturelles (Petitjean et al.,2004).

En considérant la diversité des processus de synthèse et de dégradation de la MO dans les eaux naturelles, le nombre de constituants de la MOD (matière organique dissoute) peut être considéré comme excessivement grand. Il en résulte une telle variété de propriétés de la MO qu'il est impossible de prédire (Filella, 2008). Suite à cette multitude de constituants, il semble également difficile voire impossible de correctement les séparer (Buffle, 1988). En conséquence, une majorité d'études de la MOD repose non pas sur une caractérisation exacte par des composés définis mais sur une caractérisation par des groupes de constituants de propriétés voisines. Il est mis en évidence les trois classes suivantes :

I.3.1. Les substances humiques

a) Caractérisation

Les substances humiques, composés organiques naturels macromoléculaires issus de la polymérisation de composés liés aux processus de dégradation biologique et d'oxydation chimique de déchets végétaux et animaux, représentent en moyenne 30 à 50 % du carbone organique dissous (Thurman, 1985).

Les substances humiques sont alors définies comme la fraction organique qui s'adsorbe sur la résine XAD à pH acide, les acides organiques non retenus sont appelés acides hydrophiles (Leenher, 1981).

D'après une étude réalisée sur plusieurs eaux de surface algériennes, les teneurs en ces substances sont évaluées entre 6,3 et 12,3 mg/l. Ces valeurs représentent 60 à 90 % du COT relatif à ces eaux (Achour et Moussaoui, 1993).

b) Propriétés chimiques et structures

Les substances humiques dans les eaux naturelles sont des macromolécules chargées négativement (Kim et al., 1989). Elles sont divisées arbitrairement en deux entités : Les acides humiques qui précipitent en milieu acide (pH = 1) et les acides fulviques solubles à pH acide (Thurman et Malcolm, 1981). Les acides fulviques représentent toujours la fraction la plus importante (Thurman, 1985).

Les masses moléculaires apparentes des substances humiques déduites des procédés d'ultrafiltration et de perméation sur gel sont généralement inférieures à 10 000 Daltons (Gjessing et Lee, 1967 ; Aiken, 1984). Par diffraction aux rayons X, Thurman et Malcolm (1983) ont montré que la masse moléculaire des acides fulviques (500 à 2 000 Daltons) est généralement plus faible que celle des acides humiques (2 000 à 5 000 Daltons).

La composition élémentaire moyenne des substances humiques est fonction du milieu aquatique mais aussi des saisons (Visser, 1983). Selon (Stevenson, 1982), la composition élémentaire des acides humiques et fulviques est reprise dans le tableau 4.

Tableau 4 : Composition élémentaire des substances humiques en % (Stevenson, 1982)

Elément	C	O	H	N	S
acides fulviques	40-50	44-50	4-6	<1-3	0-2
acides humiques	50-60	30-35	4-6	2-6	0-2

L'oxygène, principal élément après le carbone est intégré le plus souvent au sein de groupements carboxyles (4 à 6,8 mg/g SH) carbonyles et hydroxyles (0,7 à 3,8 meq OH alcools et composés phénoliques/g SH) (Oliver et Thurman, 1983 ; Thurman, 1985) ; groupements qui conditionnent les propriétés chimiques des matières humiques. Les substances humiques incluent dans leur structure des sites aliphatiques et aromatiques. La partie aliphatique, majoritaire, reste très mal caractérisée. Elle engloberait vraisemblablement des composés comme des protéines, des acides aminés, des sucres (Thurman, 1985 ; Bruchet, 1985).

Les sites aromatiques peuvent représenter jusqu'à 30 % du carbone organique (Thurman, 1985). Ils sont représentés par des noyaux aromatiques simples (substitués par des chaînes alkyles et des groupements carboxyles, cétones et hydroxyles) et des structures polycycliques (polyaromatiques et composés de type furane et pyridine) (Liao et al., 1982)

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 et Khan, 1978) et indirectement leur pouvoir complexant. Grâce aux liaisons hydrogènes, et de Van der Waals, les molécules s'articulent et prennent des structures hélicoïdales.

c) Caractérisation des groupements fonctionnels

Les méthodes d'analyse des groupements fonctionnels ont permis d'observer une grande diversité de fonctions dans les SH tels que des groupements carboxyliques, phénoliques, alcooliques, énoliques, quinones et hydroxyquinones. La distribution relative de ces groupements varie selon les types de substances. On a pu toutefois attribuer des caractéristiques spécifiques

aux acides humiques et fulviques. Le tableau 5 récapitule les données bibliographiques concernant les concentrations en groupements fonctionnels des acides humiques et fulviques. Ainsi l'acidité totale des acides fulviques est supérieure à celle des acides humiques. Les acides fulviques comportent plus d'atomes d'oxygène par unité de masse que les acides humiques, ce qui coïncide avec un plus grand nombre de groupements carboxyles COOH, hydroxyles OH, aldéhydes et cétones C=O (Schnitzer et Khan , 1978). La réactivité des SH est en partie due à la présence d'oxygène dans les groupements fonctionnels carboxyliques, phénoliques ou alcooliques.

De plus, parmi les groupements contribuant aux caractères acides des substances humiques, les acides carboxyliques (-COOH) sont plus importants que les fonctions alcooliques (-OH). 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 et Khan, 1978). Toutefois, le carbone engagé dans des cycles aromatiques pourrait ne pas dépasser 50% du carbone total (Mac Carty 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).

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 5).

Tableau 5: Concentration en groupements fonctionnels oxygénés des substances humiques

Fonctions	Méthodes de dosage	Concentration en méq/g SH		Références
		A. fulvique	A. humique	
Carboxyles	Titration	6,4	4,7	Malcolm,1985
	RMN-C ¹³ sol	6,8	6,8	Malcolm,1985
	Titration	5,0 à 6,2	4,0 à 4,5	Oliver et Thurman,1983
	Titration	3,8 à 6,3	4,7 et 5	Thurman et Malcolm,1983
	Titration	6,0		Thurman et Malcolm,1983
	RMN-C ¹³ sol	6,2		Thurman,1985
	Titration	5,2 à 6,9		Legube et al,1990
	Titration	6,5	5,2	Achour,2001
Hydroxyles des Composés phénoliques	Titration	0,8 à 2,1	2 et 2,5	Thurman,1985
	RMN-C ¹³ sol	1 à 1,8	2 et 2,2	Thurman,1985
	Titration	0,7 à 3,8	1,1 et 1,8	Oliver et Thurman,1983
	Titration	1,6	1,9	Malcolm,1985
	RMN-C ¹³ sol	2,1	3,9	Malcolm,1985
	Titration	1,2 à 1,8		Croué,1987
	Titration	1,8	1,9	Achour,2001

Malgré de nombreuses études (Schnitzer and Khan, 1972; Stevenson, 1982), la structure des substances humiques reste mal définie et il est difficile de la représenter par une formule

moléculaire. 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 2). 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.

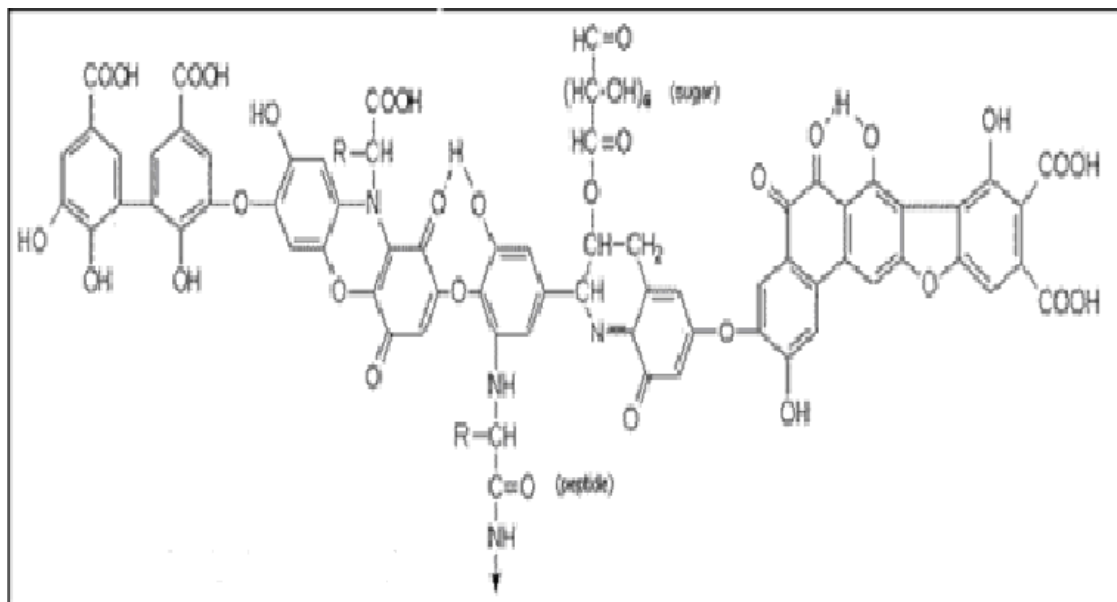


Figure 2 - Modèle d'un acide humique proposé par Stevenson et Picolo (1982)

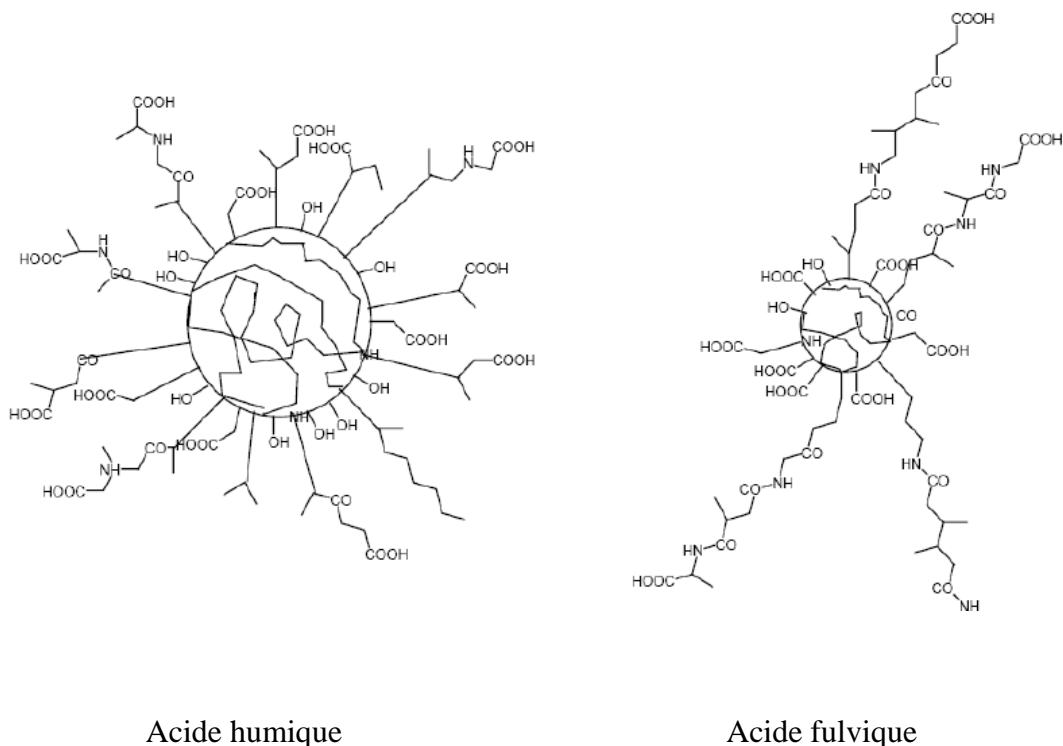


Figure 3 : Modèle de structure des composés humiques (Andreux & Munier-Lamy, 1994)

La représentation d'Andreux et Munier-Lamy (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 3). 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 (acidité carboxylique plus importantes dans les structures fulviques).

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.

I.3.2. Substances non humiques

Elles représentent une classe de composés qui inclut les carbohydrates, protéines, peptides, acides aminés, graisses et autres substances organiques de faibles poids moléculaires (Legube, 1996). Ces substances sont présentes dans l'eau à de faibles concentrations, de l'ordre du $\mu\text{g/l}$ et elles sont généralement labiles et relativement faciles à métaboliser et/ou à dégrader par les enzymes hydrolytiques produites par les microorganismes (Thurman et Malcolm, 1983).

D'autres composés proviennent essentiellement des rejets agricoles, industriels et urbains (pesticides, acides aminés, hydrocarbures) (Thebault, 1978 ; Lefebvre, 1990) ou sont engendrés par le traitement lui-même (halométhane) (Croué, 1987 ; Douglas, 1995 ; De Laat et al, 1982).

I.3.2.1 Les pesticides

Appelés aussi « produits phytosanitaires », ce sont des substances chimiques minérales ou organiques de synthèse utilisées à vaste échelle contre les ravageurs des cultures. Ils sont présents dans l'eau à des concentrations comprises entre 1 ng/l et 1 $\mu\text{g/l}$. Leur dosage direct n'est pas réalisable ; il est nécessaire de procéder préalablement à une concentration et à une séparation (Rodier, 1996).

La méthode la plus utilisée est une chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrographie de masse. On peut citer dans la classe des pesticides, les pesticides organochlorés, les pesticides organo-phosphorés, les pesticides inorganiques à base de mercure, d'arsenic, de borates ou de fluorures (Degrémont, 1989).

I.3.2.2. Les hydrocarbures

Ils proviennent essentiellement des rejets de produits pétroliers, d'effluents de différentes industries ou d'usines à gaz, de fumées de cheminées, etc (Degrémont, 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 cancérogènes et mutagènes (Degrémont, 1989).

Les composés phénolés et leurs dérivés peuvent être présents dans cette classe. Ils représentent l'indice d'une pollution industrielle. Ils peuvent aussi apparaître par dégradation des pesticides, fongicides et herbicides. Leur nuisance la plus marquante est le goût de chlorophénol qui apparaît dans l'eau en présence de chlore même pour des teneurs extrêmement faible. (Achour, 1992)

I.3.2.3 Les composés de type halométhane

Il s'agit là encore de micropolluants organiques mais ceux-ci apparaissent dans l'eau au cours du traitement. En fait, lors de la chloration d'une eau, le chlore réagit sur certaines fonctions des matières organiques naturelles (substances humiques) pour libérer des composés de faibles masses molaires dits haloformes, chlorés et/bromés (Croue ,1987; De Laat et al,1982) .Ces composés sont indésirables dans l'eau traitées car ils sont suspectés d'être mutagènes et/ou cancérogènes (De Laat et al ,1982 ; Achour et Moussaoui, 1993).Les plus douteux pour la santé sont les trihalométhanes (THM) tels que :

-CHCL ₃	Chloroforme
- CHBr ₃	Bromoforme
- CHBrCl ₂	Dichlorobromométhane
-CHBr ₂ Cl	Chlorodibromométhane

Des recherches ont montré que les organochlorés sont très mal éliminés par coagulation-floculation, mais il est possible d'empêcher ou de limiter leur formation ;deux solutions ont été proposées (Mouchet ,1991) :

- Remplacer le chlore par un autre oxydant(ozone ou bioxyde de chlore).
- Déplacer le point d'injection du chlore après élimination aussi poussée que possible des précurseurs de THM(les substances humiques) ;ce résultat peut être obtenu par une clarification bien conduite .Il semble donc intéressant d'examiner la capacité des filières classiques(coagulation-floculation)pour abattre ces précurseurs d'haloformes dans les conditions optimales de fonctionnement.

I.3.2.4. Les acides aminés

Ils sont de formule générale R-CH 

Ils proviennent de la dégradation de plantes, d'algues ainsi que des rejets urbains, agricoles et industriels (Thurman ,1985 ; Rodier, 2005).

Ces petites molécules sont présentes dans les eaux de surface à des concentrations comprises entre 1µg/l et un 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.

En 1985, Thurman a identifié 20 acides aminés dans les substances humiques extraites de la rivière de Suwannee, il les a classés 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.

I.4. Incidence de la matière organique sur la qualité des eaux

La présence de matière organique dans les eaux alimentaires pose divers problèmes. La matière organique des eaux de surface est souvent à l'origine de colorations et/ou de mauvais goûts rebutants pour le consommateur. Elle peut également servir de nutriment ou de support aux microorganismes présents dans les réseaux de distribution (Petitjean et al., 2004). La réactivité des substances organiques, au cours de la chloration des eaux, peut également aboutir à la formation de sous produits chlorés potentiellement toxiques, principalement des trihalométhanes et des acides haloacétiques (Mills et al., 1998 ; Rook, 1974 ; Krasner et al., 1989) . La coagulation-floculation apparaît de plus en plus comme non seulement un procédé de clarification mais également comme un traitement d'élimination spécifique de la matière organique dissoute (Christian et al., 2000).

I.5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu observer qu'une eau naturelle est caractérisée par divers paramètres. Les caractéristiques essentielles concernent les paramètres généraux (Turbidité, pH, dureté alcalinité, conductivité...) et spécifiques (anions et cations prédominants). Les eaux naturelles et en particulier les eaux superficielles contiennent à des concentrations variées des composés organiques de structures chimiques diverses. La catégorie la plus importante correspond aux substances humiques dont les teneurs peuvent atteindre jusqu'à 90% du carbone organique total (COT) d'une eau naturelle. Ces substances sont définies comme un mélange complexe de molécules organiques hétérogènes qui incluent dans leurs structures des chaînes aliphatiques et aromatiques portant des groupements oxygénés (COOH, OH). Ces substances exigent d'être éliminées car elles sont susceptibles de provoquer aussi bien des problèmes organoleptiques (couleur, goût,...) que des problèmes de santé publique par rétention ou formation de produits toxiques (pesticides, métaux, organohalogénés,...). En conséquence, plusieurs chercheurs ont admis que l'optimisation de la coagulation-floculation peut être la bonne solution pour éliminer au mieux la matière organique responsable de l'instabilité de l'eau dans le temps.

En Algérie, les eaux algériennes sont globalement de qualité médiocre et nécessitent dans tous les cas un traitement poussé de potabilisation. Les valeurs de la charge organiques sont élevées et en particulier celles des SH, indiquant ainsi que la décomposition biologique de la matière organique est peu importante.

Aujourd'hui, le degré de pollution de certaines ressources hydriques atteint parfois des proportions alarmantes et représente une menace pour la santé publique .Il y'a lieu de signaler que la protection de l'eau a été prise en charge par un certain nombre de textes réglementaires mais l'action préventive parait de loin la plus nécessaire.

CHAPITRE II

La coagulation-floculation et ses effets sur l'élimination de la matière organique

La coagulation-floculation et ses effets sur l'élimination de la matière organique

II.1. Introduction

La coagulation-floculation permet, par un processus physico-chimique, de transformer la suspension colloïdale ainsi que la matière organique dissoute en des particules plus importantes aptes à sédimenter. 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. Les principales études publiées ont porté surtout sur l'effet du pH et de la dose de coagulant (Lefebvre, 1990 ;Semmens et Field,1980 et Vanbreemen et al,1979).

La nature des interactions entre la matière organique et les coagulants a été expliquée par des réactions de complexation entre les matières à éliminer et les formes hydrolysées solubles des métaux ou par des réactions de complexation ou d'adsorption des matières organiques sur des hydroxydes métalliques formés par l'hydrolyse.

Ce chapitre sera consacré principalement aux principaux travaux réalisés en solutions synthétiques sur l'élimination des acides humiques ainsi que des composés organiques simples par coagulation-floculation.

II. 2. Généralités sur la coagulation-floculation

Le principe de la technique de la coagulation-floculation est basé sur la déstabilisation par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques afin de favoriser leur agglomération et de permettre leur décantation.

Les particules en suspension les plus difficiles à éliminer dans les eaux à traiter sont celles qui possèdent une très petite taille (particules colloïdales causant la turbidité) et celles qui sont dissoutes (matières organiques causant la coloration). Ces colloïdes portent habituellement une charge électrique négative qui empêche les particules de s'agglomérer les unes aux autres pour former des particules plus volumineuses (flocs) et faciliter leur élimination par sédimentation et filtration. Le but de la coagulation est de neutraliser les charges de ces particules afin de favoriser la formation d'un agglomérat. Pour ce faire, on introduit habituellement dans l'eau à traiter un produit chimique nommé « coagulant », le plus souvent des sels d'aluminium ou de fer (Thebault ,1978).

Les mécanismes conduisant à la déstabilisation des colloïdes ont été largement étudiés (Amirtharajah, 1988) et peuvent être récapitulés comme suit : la neutralisation des charges repose sur l'ajout suffisant de cations afin de neutraliser la charge négative des particules stables. Ce mécanisme de coagulation ne se rencontre qu'à pH très acide (<5,5) où les espèces dominantes du coagulant sont chargées positivement $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Par contre, la surdose de coagulant, source de cations, peut causer une adsorption trop importante de cations et inverser la charge des particules qui devient alors positive. Les particules seraient ainsi restabilisées (Amirtharajah et O'melia, 1990).

L'emprisonnement et l'adsorption des colloïdes sur des floes d'aluminium se font lorsque des quantités suffisantes de $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O})$ sont ajoutées. Il se forme ainsi, en fonction du pH, un précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$, la forme floculante du coagulant, possédant généralement des propriétés intéressantes d'adsorption. Le pH de l'eau à traiter doit se situer dans une plage du pH optimum où on a une coexistence entre les formes coagulantes et la forme floc. Le précipité formé, appelé floc, entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne. Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation.

II.2.1. Définition de Coagulation-Floculation

Le mot coagulation vient du latin *coagulare* qui signifie « agglomérer » (Ruthven, 1984). La couleur et la turbidité d'une eau de surface sont dues à la présence de particules de très faible diamètre : les colloïdes. Leur élimination ne peut se baser sur la simple décantation. En effet, leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible. Le temps nécessaire pour parcourir 1 m en chute libre peut être de plusieurs années.

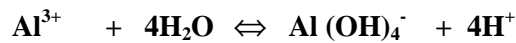
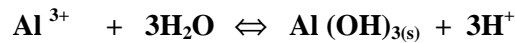
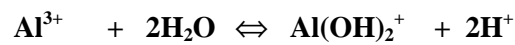
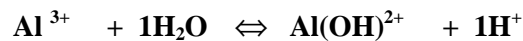
La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent l'élimination des colloïdes. La coagulation consiste à les déstabiliser. Il s'agit de neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre. La floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par décantation et/ou filtration (Cardot, 1999).

II.2.2. Réactions d'hydrolyse du coagulant

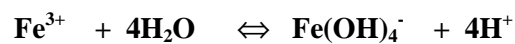
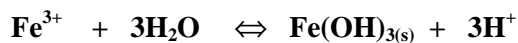
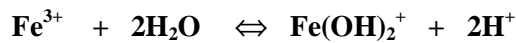
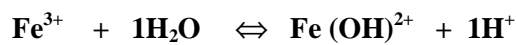
Dans le domaine de la coagulation, on compte parmi les coagulants plusieurs familles dont les principales sont les sels métalliques, les polyamines, les polyDADMAC, les résines dicyandiamides ou les résines mélanine formaldéhyde. Ces coagulants sont minéraux ou organiques, toujours cationiques à forte densité de charge, de faible poids moléculaire et sous forme liquide essentiellement (Baudin et al, 2005). Cependant, les coagulants les plus employés sont les sels de fer et d'aluminium.

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).

Hydrolyse d'aluminium



Hydrolyse de fer



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

Le degré d'hydrolyse devient généralement plus important avec l'augmentation du pH. Il en résulte ainsi une série de complexes hydroxy-alumineux et il en est de même pour les produits d'hydrolyse du fer. (Dentel, 1991 ; O'melia, 1972 ; Van Benschoten et Edzwald, 1990).

Pour chaque sel, la forme insoluble prédomine à un pH déterminé pour lequel aucune charge ne peut être mesurée sur le composé obtenu. Ce pH correspond au point de charge nulle ou encore appelé pH de point isoélectrique ($\text{pH}_{\text{P-i-e}}$). En conséquence, lorsqu'un polymère est formé dans une zone inférieure au $\text{pH}_{\text{P-i-e}}$ c'est la prédominance des polymères cationiques tandis que les polymères anioniques se forment dans une zone de pH supérieur au $\text{pH}_{\text{P-i-e}}$ (Stumm et Morgan, 1981).

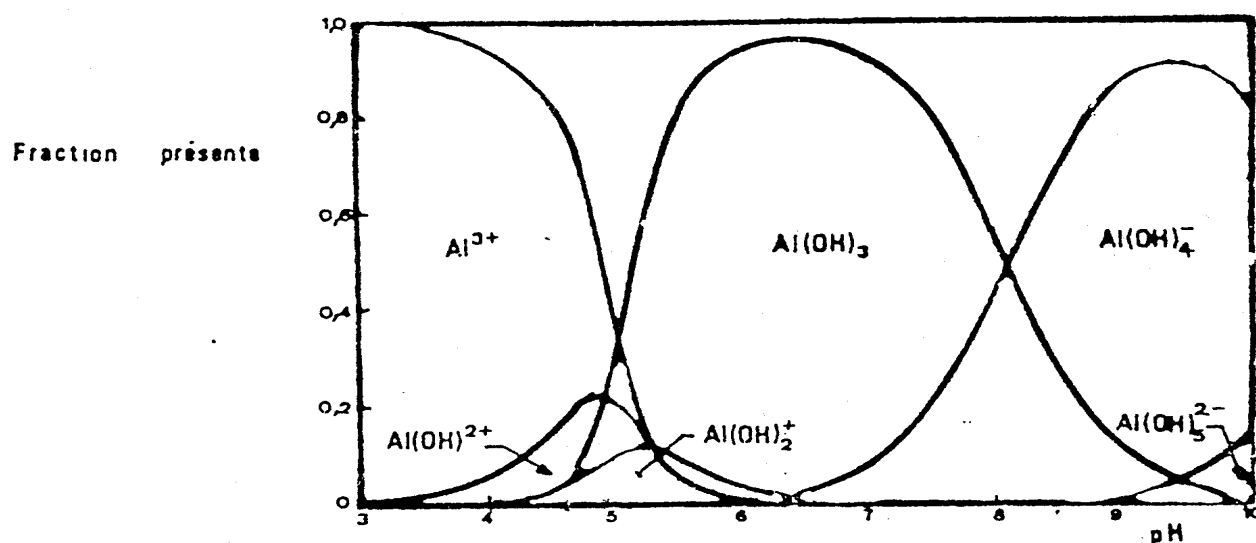


Figure 4 : Diagramme de solubilité des formes hydrolysées de l'aluminium (Degrémont, 2005)

Il faut également signaler que la coagulation entraîne une acidification du milieu puisque la réaction d'hydrolyse libère 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).

II.3. Synthèse des travaux de l'élimination de la matière organique en eau distillée

II.3.1. Elimination de substances humiques

Les recherches conduites sur des solutions synthétiques utilisant des SH commerciales ou naturelles, ont montré que :

- Le pH optimal pour l'élimination des SH est acide, plus acide pour le fer que pour l'aluminium.

Van Breemen et al (1979) soulignent que le meilleur abattement des SH est obtenu pour un pH de 4 à 5 avec le fer tandis qu'avec l'aluminium, il se situe à un pH de 5 à 6.

- La structure chimique des SH joue un rôle important dans la coagulation-floculation.

Babcock et Singer (1979) ont rapporté que les acides fulviques sont plus difficilement éliminés que les acides humiques lesquels se caractérisent par des masses moléculaires plus élevées rendant plus rapide leur précipitation.

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.

Van Breemen et al (1979) ont constaté que les acides fulviques comportant beaucoup de groupements carboxyliques sont préférentiellement éliminés par la coagulation.

- Il y'a souvent une relation entre la concentration initiale en SH et la dose optimale en coagulant.

La valeur de cette stœchiométrie dépend du pH, du type du coagulant et de l'origine de la matière organique .

Randtke et Jespen (1981) suite à des essais réalisés sur différents SH avec deux coagulants $Fe_2(SO_4)_3$ et $Al_2(SO_4)_3$ à pH=6 , ont confirmé que les acides humiques requièrent moins de coagulant que les acides fulviques .

Jeckel (1985) a mis en évidence que les fractions de hautes masses moléculaires sont mieux éliminées que les petites.

Kim et al (1989) ont réalisé que l'abattement de l'acide fulvique nécessite plus de coagulant que l'acide humique.

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.

II.3.2. Elimination de substances non humiques

Bien que la part des micropolluants soit minime (du type phtalates, pesticides, hydrocarbures etc.) en comparaison à la charge organique des eaux de surface, leur élimination a fait l'objet de plusieurs études mais qui sont moins approfondies que celles portant sur la coagulation des SH.

Au cours de ces différentes études, les pesticides sont généralement faiblement éliminés par la coagulation-floculation : moins de 10 % vis à vis de l'aldrine, la dieldrine, le lindane (Semmens, 1979), entre 50% à 30% pour les herbicides de type phénylamide et ne dépassant pas les 30% pour les pesticides biodégradables de type malathion (Whitehouse, 1967). Thébault(1978) a testé l'élimination par coagulation, en utilisant différents coagulants (sulfate d'aluminium, chlorure ferrique, WAC et PCBA) de composés de type phtalate. Ses résultats ont abouti à des rendements qui ne dépassaient pas les 30%. Alors qu'en coagulant par le sulfate d'aluminium le même type de composés (dibutylphtale et di-2-éthylhexyl-

phtalates), Morita (1974) observe une élimination qui peut être parfois importante (30% à 80%) sur des eaux qu'il avait artificiellement polluées.

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

Lefebvre et 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.

Guesbaya (1998) et Achour (2001), d'après des essais conduits en eau distillée sur l'élimination du phénol et du résorcinol par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, mentionnent que les composés organiques simples testés sont apparus comme faiblement éliminés quelque soit la dose de coagulant et la concentration initiale du composé. Une

meilleure élimination a été observée entre un pH 5 et 7 lorsque les composés ne sont pas dissociés, favorisant un phénomène d'adsorption sur les floes d'hydroxydes d'Aluminium.

Les fonctions OH et leur position en méta expliqueraient les faibles rendements d'élimination. Rezeg (2004) a étudié l'élimination de plusieurs acide organiques en eau distillée par coagulation au sulfate d'aluminium. Les résultats obtenus indiquent que l'élimination d'une molécule organique dépend de la nature, du nombre et de la position des groupements acides l'un par rapport à l'autre. Le comportement des composés aromatiques éliminables semble être fonction du pH et de leur concentration initiale.

Hecini et Achour (2008) suggèrent que l'efficacité de l'élimination des composés organiques à fonctions phénoliques (phénol et catéchol) par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium en eau distillée dépend du nombre et de la position des groupements phénoliques sur les molécules. Les principaux mécanismes seraient ou bien une adsorption physique, ou bien un échange de ligands ou encore une complexation à la surface des floes d'hydroxydes d'Aluminium.

Rezeg(2004) en travaillant sur des composés aromatiques simples a pu mettre en évidence que l'acide pyroméllitique lequel possède 4 fonctions carboxyliques en position ortho est mieux éliminé par coagulation-floculation.

II.4. Synthèse des travaux de l'élimination de la matière organique en eaux minéralisées

De toutes les études abordées sur l'influence 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. En effet, Miller en 1925 (cité par Bazer –Bachi, 1990) anticipa déjà quant il suggère que ce sont les sels constituant le milieu aqueux et particulièrement les anions qui sont responsables du décalage des zones optimales du pH de coagulation.

De Hek et al (1978) et Letterman et al (1979,1983) suggèrent que selon la concentration et le pH du milieu réactionnel, l'action du coagulant peut s'effectuer soit par balayage (sweep-flocculation) vers les pH basiques soit par adsorption –déstabilisation à pH plus bas. Or, des déplacements de frontières entre ces différentes zones peuvent être observés.

Edward et Amirtharajah (1985) ont noté que l'ajout des matières minérales permet d'améliorer le rendement d'élimination des substances organiques.

Hundt et O'melia, (1988) ont rapporté que l'élimination des substances organiques est favorisée plus particulièrement par l'augmentation de la concentration de l'ion calcium lequel a fait l'objet de la plupart des travaux portant sur l'influence des sels minéraux .

(Jeckel,1986 ;Mazet et Wais mosa, 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 effet :

— L'effet promoteur du Ca^{2+} et du 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 Ca^{2+} sur les floccs d'hydroxyde préformés crée de nouveaux sites ce qui entraine 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 entraine une inversion de la charge d'où l'effet inhibiteur de ces anions.

Divers travaux ont été menés au niveau du laboratoire LARHYSS à l'université de Biskra au vu desquels, il s'avère que le paramètre minéralisation influence le processus de coagulation-floculation.

Achour et al(2002) ont réalisé des essais des 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$.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.

Achour et Guesbaya (2006) ont montré également que la composante minérale de différentes eaux étudiées (eau de Chiffa , Drouh , Hamiz, Caiba et Ifri) dopées en SH , semble influencer sur la dose du coagulant ainsi que sur le pourcentage d'élimination .

Achour et Guesbaya (2006), au vu des essais de coagulation au sulfate d'aluminium, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées, ont rapporté que pour toutes les concentrations testées en SH, les résultats obtenus prouvent que le pourcentage d'abattement est important bien que le pH des eaux minéralisées étudiées (7,65 à 8,3) ne correspond pas au pH optimal d'élimination des SH (4 à 5). En fait, la composition chimique pourrait compenser la diminution du rendement à un pH supérieur au pH optimal.

II.5. Mise en évidence des lois stœchiométriques en milieux à minéralisation variable.

Au cours de la coagulation, la stœchiométrie est une loi liant la dose optimale de coagulant à mettre en œuvre et la concentration initiale de la matière organique à éliminer.

La mise en évidence de lois stœchiométriques entre les concentrations en matière organique et la dose optimale de coagulant présente un intérêt certain du point de vue pratique. La détermination du coefficient stœchiométrique et donc la dose optimale de coagulant à mettre en œuvre en station de traitement des eaux dépendra de plusieurs paramètres réactionnels (pH, nature et concentration initiale du composé organique, caractéristiques physico-chimiques de l'eau et en particulier des paramètres minéraux) (Achour et Guesbaya, 2006).

La dose de coagulant appliquée au traitement présente une influence importante sur l'élimination de la matière organique. Il y'a souvent une relation entre la concentration initiale en substance humique et la dose optimale du coagulant.

Diverses études (Van Breemen et al., 1979; Lefebvre et Legube, 1990; Van Benschoten et Edzwald, 1990) ont permis de mettre en évidence que la coagulation-floculation est une réaction stœchiométrique pour laquelle le coefficient stœchiométrique coagulant/matière organique dépend du pH, du type de coagulant et la teneur en substances humiques des eaux de surface brutes. De plus, les réactions entre les réactifs coagulants et la matière organique sont souvent expliquées par un mécanisme de neutralisation de charge lequel se produit notamment à pH acide, entre les particules polyanioniques solubles ou colloïdales et les espèces hydrolysées polycationiques solubles des ions métalliques. Ce mécanisme se traduit souvent par une relation stœchiométrique entre la dose de coagulant et la teneur initiale en matière organique.

Les dosages stœchiométriques observés, au cours d'expériences conduites à pH constant, sont généralement voisins de 2 mg Fe / mg COT pour les sels de fer, et de 1 mg Al / mg COT pour les sels d'aluminium (Paillard et al., 1988 ; Aguiar, 1989).

En travaillant sur un humate de sodium (JANSEN CHIMICA) de propriétés proches de la fraction d'acide fulvique soluble, Guesbaya (1998) ainsi qu'Afoufou (2002) ont pu aboutir, pour un pH non ajusté, à un rapport massique de 2 mg de sulfate d'aluminium par mg d'humate de sodium. Alors que Rezeg, (2010) et toujours pour un pH non ajusté a abouti à un rapport massique de 1 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide humique. Cela est confirmé par Babcock et Singer (1979) en soulignant que la coagulation des acides fulviques nécessite des doses plus importantes en coagulant que les acides humiques lesquels se caractérisent par des masses moléculaires plus élevées rendant plus rapide leur précipitation.

Pour Jeckel (1986), le mécanisme d'interaction entre les humates anioniques et les polycations d'aluminium dissous est une réaction stœchiométrique pour un pH de 5 à 5,5. Quant à Bernhardt et al (1985), ils soulignent que la réaction entre la matière organique extraite d'algues et le fer ferrique est stœchiométrique et qu'il existe un rapport Fe /carbone organique dissous optimal de 3 pour des zones de pH comprises entre 6,4 et 6,6.

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. Les auteurs suggèrent que chaque atome de Fe(III) réagit avec un groupement carboxyle sur l'acide fulvique .

Rezeg (2010), pour un pH =7, a abouti à un rapport massique de 2 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide humique. Le dosage stœchiométrique s'est révélé ainsi plus élevé à pH=7 qu'aux pH acides .

Selon Van Benschoten et Edzwald, (1990), de bons rendements d'élimination des SH peuvent être obtenus à pH=7 à condition d'employer des dosages beaucoup plus importants en coagulant.

Lefebvre (1990) avait également mis en évidence au cours de la floculation des acides fulviques par Fe(III) que le dosage stœchiométrique est plus important à pH=7,5 (2,66 à 3,34 Fe/mg COT) qu'à pH= 5,5 (2 mg Fe/ mg COT). Ces mêmes résultats sont confirmés par Edzwald et al, (1977 ; 1979) lesquels évoquent l'existence d'une stœchiométrie entre la dose de coagulant et la concentration en acide humique dans la zone du pH de 4 à 6 et qu'à rendement d'élimination égal, de hautes doses d'aluminium sont nécessaires au dessus du pH=6 .

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 6) qui sont

variables en fonction des caractéristiques des eaux testées et valables pour des concentrations des SH entre 3 et 15 mg/l.

Tableau 6 : 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

Concernant les composés organiques non humiques, 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 pyroméllitique. 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 portant sur des essais de floculation par le sulfate d'aluminium Rezeg et Achour (2004), avait 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.

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.

Guesbaya(1998) en expérimentant l'élimination du phénol et du résorcinol par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, a signalé qu'aucune stœchiométrie n'a pu être mise en évidence entre la dose de sulfate d'aluminium et la concentration initiale du composé organique.

II.6. Conclusion

L'ensemble des études examinées montrent que l'efficacité de l'élimination de la matière organique, surtout dissoute peut être atteinte par l'optimisation de l'étape de coagulation-floculation. 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.

Une relation stœchiométrique peut parfois être établie entre la concentration initiale des matières organiques et la dose optimale du coagulant. Le nombre et la position des fonctions acides (carboxyliques et OH- phénoliques) semble jouer également un rôle sur le rendement d'élimination. La minéralisation marque son effet promoteur par addition des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et inhibiteur par les bicarbonates, sulfates et phosphates.

Parmi les mécanismes d'élimination de la matière organique, les plus cités sont la formation de complexes insolubles entre les monomères ou les polymères métalliques cationiques et / ou anionique ainsi que l'adsorption des substances organiques à la surface des précipités amorphes d'hydroxyde métallique.

2^{ème} PARTIE

Etude expérimentale

CHAPITRE I

Procédure expérimentale des essais coagulation-floculation en vue d'élimination de l'acide pyroméllitique et l'acide humique

Procédure expérimentale

I.1 Introduction

Nous allons au cours de ce présent chapitre décrire les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude.

Les composés organiques choisis pour l'expérimentation seront identifiés ainsi que les milieux de leur dilution.

Nous présenterons également, les méthodes de dosage de différents paramètres physico-chimiques, ainsi que le protocole expérimental de la méthode de coagulation-floculation par les essais de jar-test.

I. 2. Préparation des réactifs

I. 2.1. Préparation des solutions de composés organiques

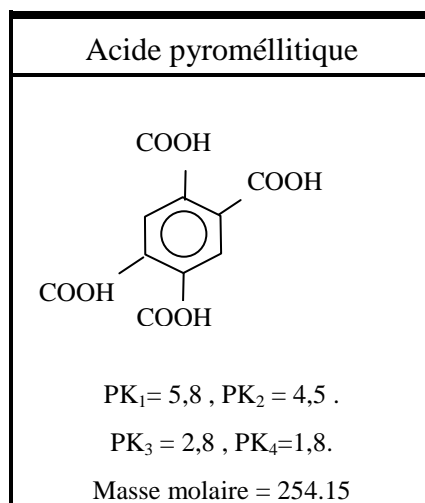
Pour chaque milieu de dilution, nous avons préparé une solution mère de 100 mg/l de chacun des composés organiques testés. Celles-ci ont servi d'une part dans la préparation des solutions étalons et d'autre part lors des essais en solutions synthétiques.

I.2.1.1. Choix des composés organiques

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

a) Composé aromatique simple représenté par l'**acide pyroméllitique**, susceptible d'être un monomère dans la structure des substances humiques. Nous nous sommes également intéressés à ce composé du fait du grand nombre des fonctions carboxyliques sur le noyau aromatique et à leurs positions respectives ; ce qui lui confère une structure assez proche de celles des substances humiques. Les principales caractéristiques de l'acide pyroméllitique sont récapitulées dans le tableau (7).

b) Acide humique : Composé de structure plus complexe, en l'occurrence des SH, contenant des fonction hydroxyles et carboxyles. Pour les besoins de notre étude nous avons utilisé des produits commercialisés par Aldrich. Le tableau (8) présente les caractéristiques des SH étudiées.

Tableau 7 : Structure chimique de l'acide pyroméllitique (Rezég,2010)**Tableau 8** : Caractéristiques des substances humiques étudiées (Achour,2001)

	C	H	N	O	Na
Analyse élémentaire (%)	51,5	4,6	0,7	29,3	0,7
Fonctions carboxyles (méq.g ⁻¹ SH)	3,4				
Fonctions hydroxyles (méq.g ⁻¹ SH)	0,8				

Ces solutions sont reproduites dans les différents milieux minéralisés et elles sont maintenues sous agitation magnétique pendant une heure.

A partir des solutions mères, des solutions filles, ont été à chaque fois préparées pour le tracé des courbes d'étalonnage.

I. 2.1.2 Milieux de dilution

Tous les essais de coagulation-floculation ont été conduits sur des solutions préparées par dissolution de composés organiques préalablement choisis dans de l'eau distillée d'une conductivité voisine de 2 à 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et d'un pH compris entre 6,07 et 6,79 .

Pour étudier l'impact de la minéralisation sur le rendement de la coagulation-floculation, nous avons utilisé trois eaux souterraines. Les principales caractéristiques physico-chimiques de différentes eaux sont récapitulées dans le tableau (9).

Tableau 9 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux minéralisées de dilution.

Eau de dilution Caractéristiques	Eau Drouh	Eau Oued Biskra	Eau Jardin Ben Nacer
Température (°C)	16	19,5	18
pH	7,63	7,77	7,59
TH (°F)	70	85	95
TAC (°F)	10,7	20	30
Ca ²⁺ (mg/l)	124	196	216
Mg ²⁺ (mg/l)	93	86	96
Cl ⁻ (mg/l)	444,68	678	720
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	33,5	720	610
NO ₃ ²⁻ (mg/l)	3,54	19,5	22,15
Na ⁺ (mg/l)	60,46	673,39	483,81
K ⁺ (mg/l)	2,33	8,7	8,7
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	2,75	0,078	0,13
Conductivité (ms/cm)	1,26	2,81	3,58

I.2.1.3. Préparation du coagulant

Nous avons utilisé le réactif sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$) comme coagulant pour tous les essais de coagulation-floculation. Une solution mère est périodiquement préparée par dissolution de 10 g/l de ce réactif dans de l'eau distillée.

I.3. Méthodes analytiques

I.3.1. Dosage des composés organiques

I.3.1.1. Spectrophotométrie

Le dosage des composés organiques testés a été réalisé sur un appareil UV – visible JENWAY 6305UV/Vis, le trajet optique étant de 1 cm avec des cuves en quartz. Les longueurs d'ondes utilisées sont de 254 nm et 220 nm respectivement pour les SH et l'acide pyroméllitique (Rezeg, 2010).

I.3.1.2. Etalonnage

Pour les composés testés et pour tous les milieux de dilution, des solutions filles ont été préparées à partir des solutions mères et ce pour pouvoir tracer les courbes d'étalonnage nécessaires pour l'exploitation des résultats expérimentaux. L'étalonnage est refait avant chaque série d'essais. Les figures 5 et 6 représentent l'étalonnage des composés organiques en eau distillée et en eaux minéralisées.

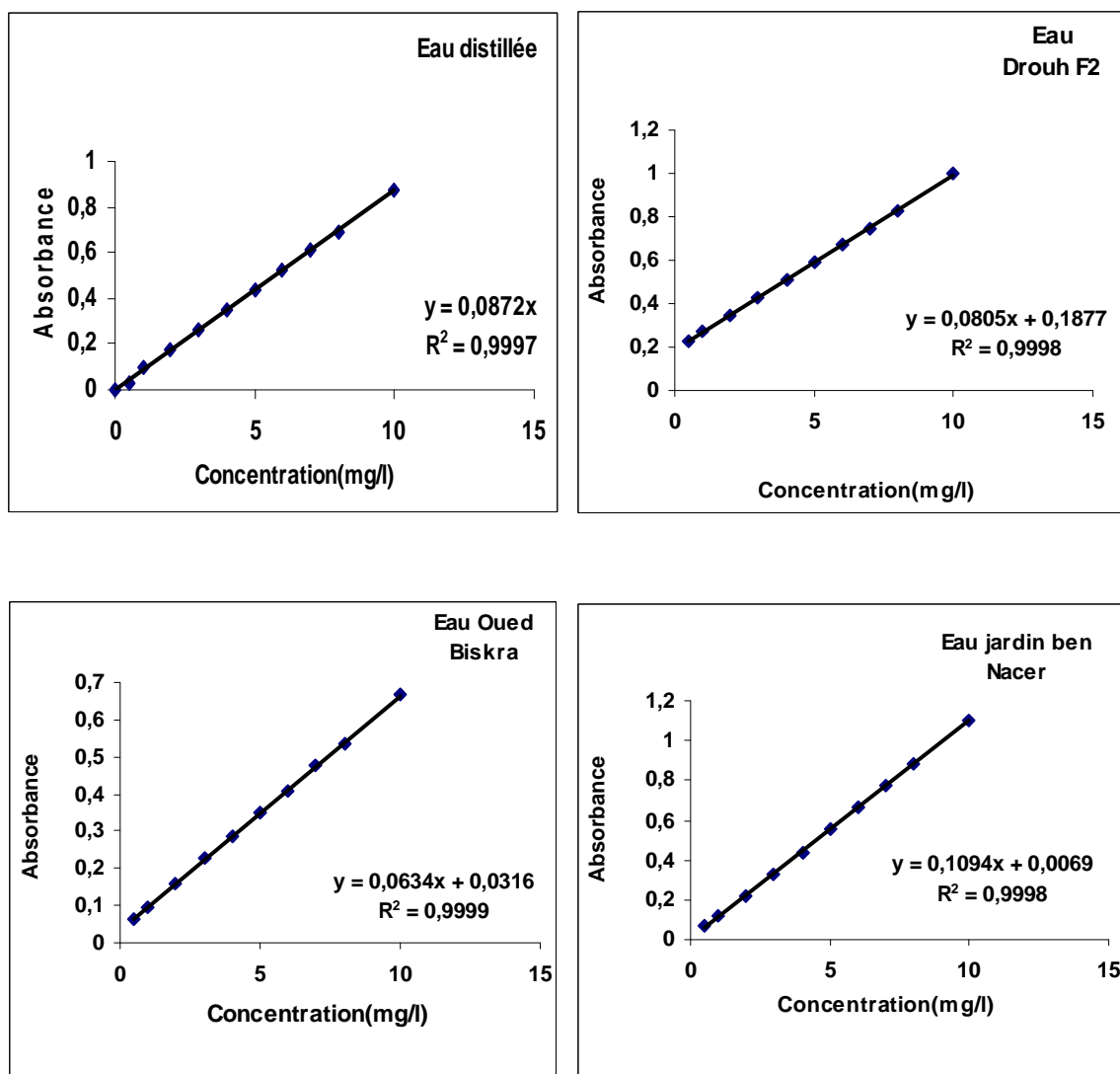


Figure 5 : Courbes d'étalonnage de l'acide pyroméllitique en eau distillée et minéralisées ($\lambda=220$ nm)

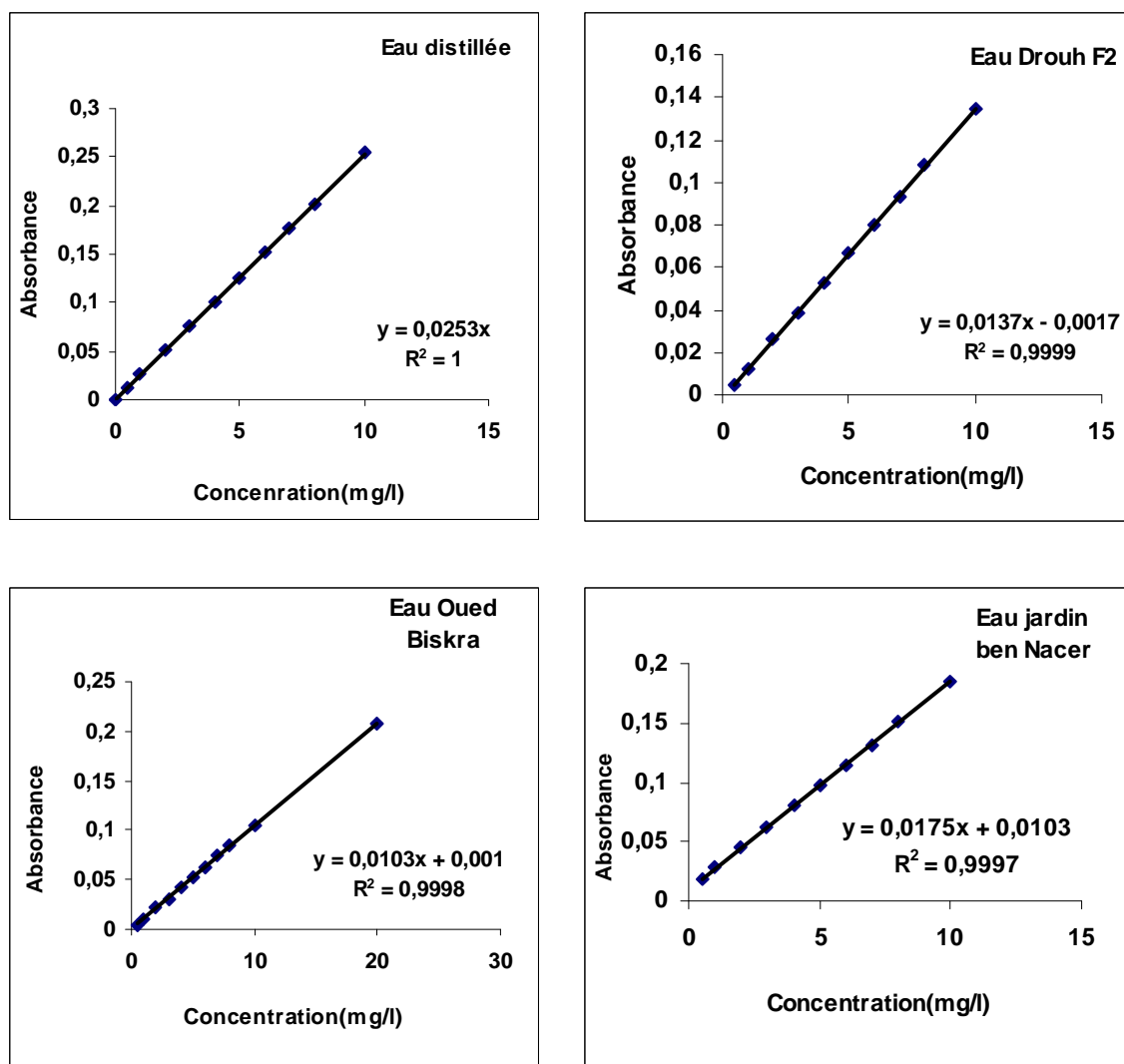


Figure 6 : Courbes d'étalonnage de l'acide humique en eau distillée et minéralisées ($\lambda=254\text{nm}$)

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

Les méthodes de dosage utilisées au cours de notre travail sont décrites par Rodier (1996,2005) » et « Tardat et Beaudry(1984) » ou par les catalogues de l'appareillage utilisé.

- Le pH : est mesuré par un pH mètre digital, l'étalonnage est effectué avant chaque essai avec des solutions tampon 4,01 et 7,00.
- La conductivité est mesurée par un conductimètre électrique de type « WTWD 8 WEILH » donnant des mesures en $\mu\text{s} / \text{cm}$ et ms / cm .
- Alcalinité : le titre alcalimétrique complet (TA) déterminé selon Rodier (1996,2005) :

TAC : Neutralisation de l'échantillon par H_2SO_4 en présence de méthyle orange.

- La dureté totale ; le titre hydrotimétrique (TH) est déterminé par complexométrie à l'EDTA en présence du Noir Eriochrome T.
- Dosage du Calcium est déterminé par complexométrie à l'EDTA en présence de Murexide ;
- Dureté magnésienne : c'est la différence entre la dureté totale et calcique.
- Les Sulfates sont dosés par colorimétrie en utilisant un photomètre du type « PALINEST PHOTOMETER 5000 ».
- Les Chlorures sont dosés par la méthode de Mohr , titrage avec nitrate d'argent en présence de chromate de Potassium .
- Na^+ et K^+ : sont mesurés à l'aide d'un appareil de type : FLAME PHOTOMETER JENWAY CLINICAL PFP7.
- Nitrates et Phosphates: sont mesurés à l'aide d'un photomètre du type « HANNA C100 multiparameter ion specific meter ».

I.4. Description des essais de floculation.

Tous les essais de coagulation-floculation ont été conduits selon le protocole de « Jar-Test » sur un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Ficher 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.

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

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

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

3 - Phase de décantation pendant 30 minutes après laquelle le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane OSMONICS INC de porosité 0,45 μm . Le filtrat est ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre .Au cours de nos manipulations , 3 minutes d'agitation rapide ont été nécessaires du fait que l'ajustement du pH à l'aide de solution de soude et d'acide chlorhydrique a été effectué au cours de cette phase rapide (Guesbaya,1998) L'ajout du tampon phosphate ou autre a été volontairement évité pour ne pas provoquer de réactions secondaires avec l'aluminium .

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 .

Pour essayer d'établir des corrélations entre la teneur initiale en ces composés organiques et la dose de coagulant à appliquer, chacun des composés organiques a été dissous à raison de (1, 2, 5, 10 et 20) mg / l d'eau distillée puis coagulés par des doses croissantes en sulfate d'aluminium.

Le pH est ensuite ajusté aux valeurs (4, 7 et 9), par ajout de solution de soude ou d'acide chlorhydrique (0,1 N). Les rendements d'élimination sont ensuite évalués.

L'influence de la minéralisation a été étudiée, dans un second temps, dans des solutions synthétiques en chacun des composés organiques dissous à raison de (1, 2,5, 10 et 20) mg/l en eaux minéralisées (eau de Drouh, Oued Biskra et jardin Bennacer) puis coagulées avec des doses croissantes de sulfate d'aluminium.

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

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

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

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

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. Le tableau 10 récapitule les conditions expérimentales pour tous les milieux de dilution.

Tableau 10 : Conditions expérimentales des essais de floculation des solutions des composés organiques pour tous les milieux de dilution

Composés organiques	Milieux de dilution	Paramètres		
		Concentration initiale C_0 (mg/l)	Dose de sulfate d'aluminium (mg/l)	pH
Acide humique	Eau distillée	1 à 20	0 à 100	4 à 9
	Eau Drouh		0 à 100	7,63
	Eau oued Biskra		0 à 100	7,77
	Eau jardin ben Nacer		0 à 100	7,59
Acide pyroméllitique	Eau distillée	1 à 20	0 à 700	4 à 9
	Eau Drouh		0 à 800	7 ;63
	Eau oued Biskra		0 à 800	7,77
	Eau jardin ben Nacer		0 à 800	7,59

1.5 Conclusion

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

Nous avons décrit ainsi la préparation des réactifs et les différents procédés analytiques nécessaires à nos essais. 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 II

Influence de paramètres réactionnels sur la stoechiométrie sulfate d'aluminium/composé organique dans l'eau distillée.

Influence de paramètres réactionnels sur la stoechiométrie sulfate d'aluminium/composé organique dans l'eau distillée.

II.1. Introduction

Il s'agit d'apprécier l'effet de divers paramètres réactionnels au cours de l'élimination des composés organiques choisis (acide humique et acide pyroméllitique) par coagulation-floculation. Les essais sont tous réalisés en eau distillée dopée en composés organiques et coagulée par le sulfate d'aluminium, et différents paramètres réactionnels sont pris en compte tels que la dose de coagulant, la concentration initiale du composé organique et le pH des solutions. Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles et les lois stœchiométriques ainsi établies.

II.2. Essais de floculation des composés organiques pour des concentrations et des pH variables

II.2.1. Résultats

L'eau distillée est enrichie par des concentrations croissantes en composés organiques cités précédemment (1, 2, 5, 10 et 20) mg/l et coagulée par des doses variables en sulfate d'aluminium. Le pH des solutions varie dans une gamme de 4 à 9. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (7) et (8).

A partir des résultats de coagulation- floculation de toutes les concentrations testées en composés organiques choisis et pour tous les pH étudiés, nous pouvons faire les observations suivantes :

- La même allure des courbes d'évolution du rendement est obtenue pour chaque concentration en composés organiques testés et pour tous les pH. Toutefois les doses optimales de coagulant augmentent avec la concentration initiale des composés choisis et les rendements optima sont variables non seulement en fonction des concentrations initiales mais selon le pH du milieu.
- Le rendement ainsi que la demande en coagulant augmentent avec l'accroissement de la concentration initiale en composés organiques.
- Pour l'acide humique, le rendement est plus significatif à pH acide (pH=4) qu'à pH neutre (pH=7) ou basique (pH= 9). Alors que pour l'acide pyroméllitique, le rendement est plus significatif à pH neutre (pH=7) qu'à pH acide (pH=4) ou basique (pH=9).

• Il y'a lieu de remarquer que pour toutes les concentrations initiales testées, il existe une dose optimale de coagulant au-delà de laquelle les rendements se stabilisent. Néanmoins, les doses de coagulant nécessaires pour obtenir les meilleurs rendements sont plus importantes en passant du pH= 4 à pH=9.

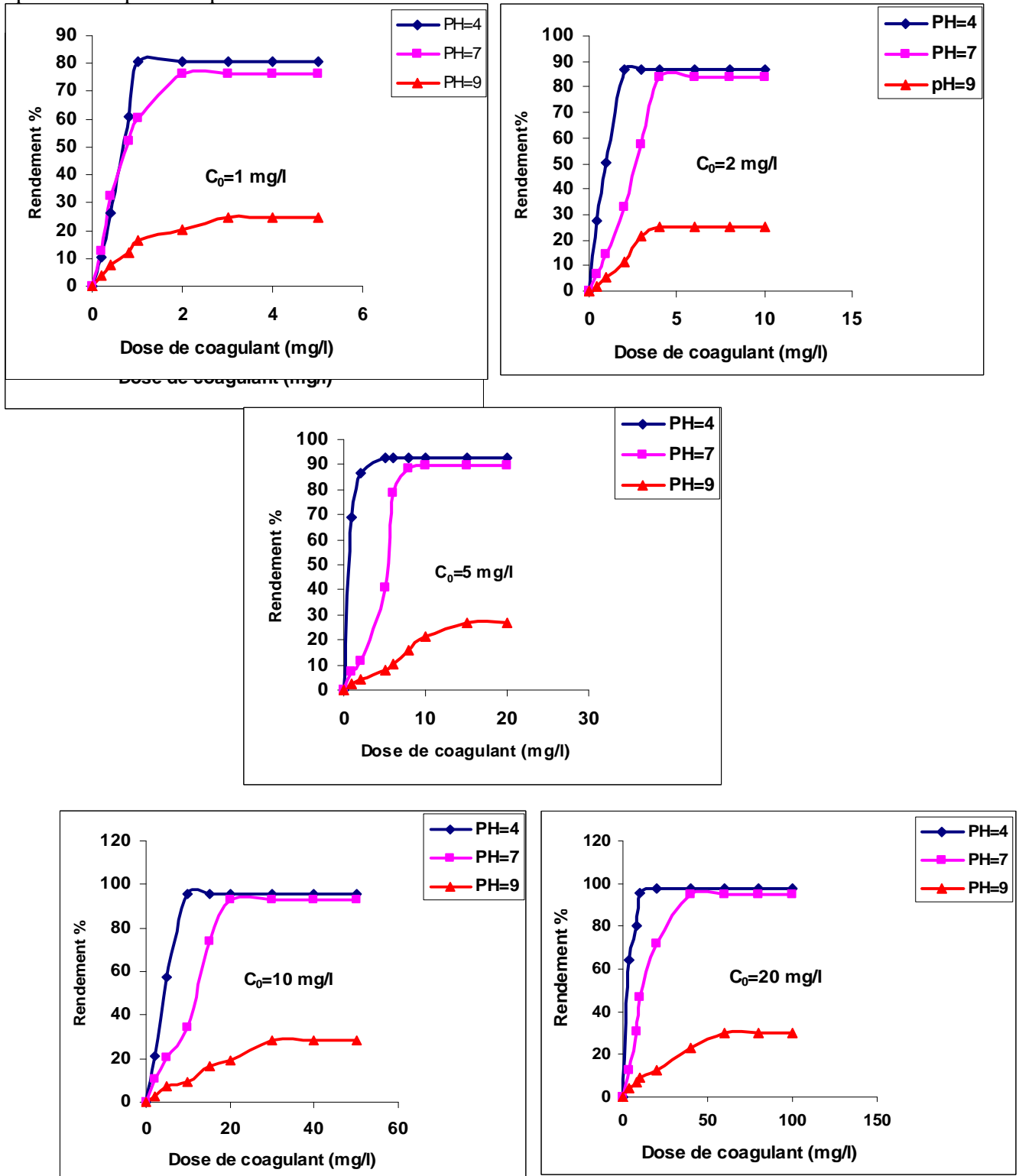


Figure 7 : Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en acides humiques en fonction de la dose de coagulant (pH= 4 ; 7 ; 9)

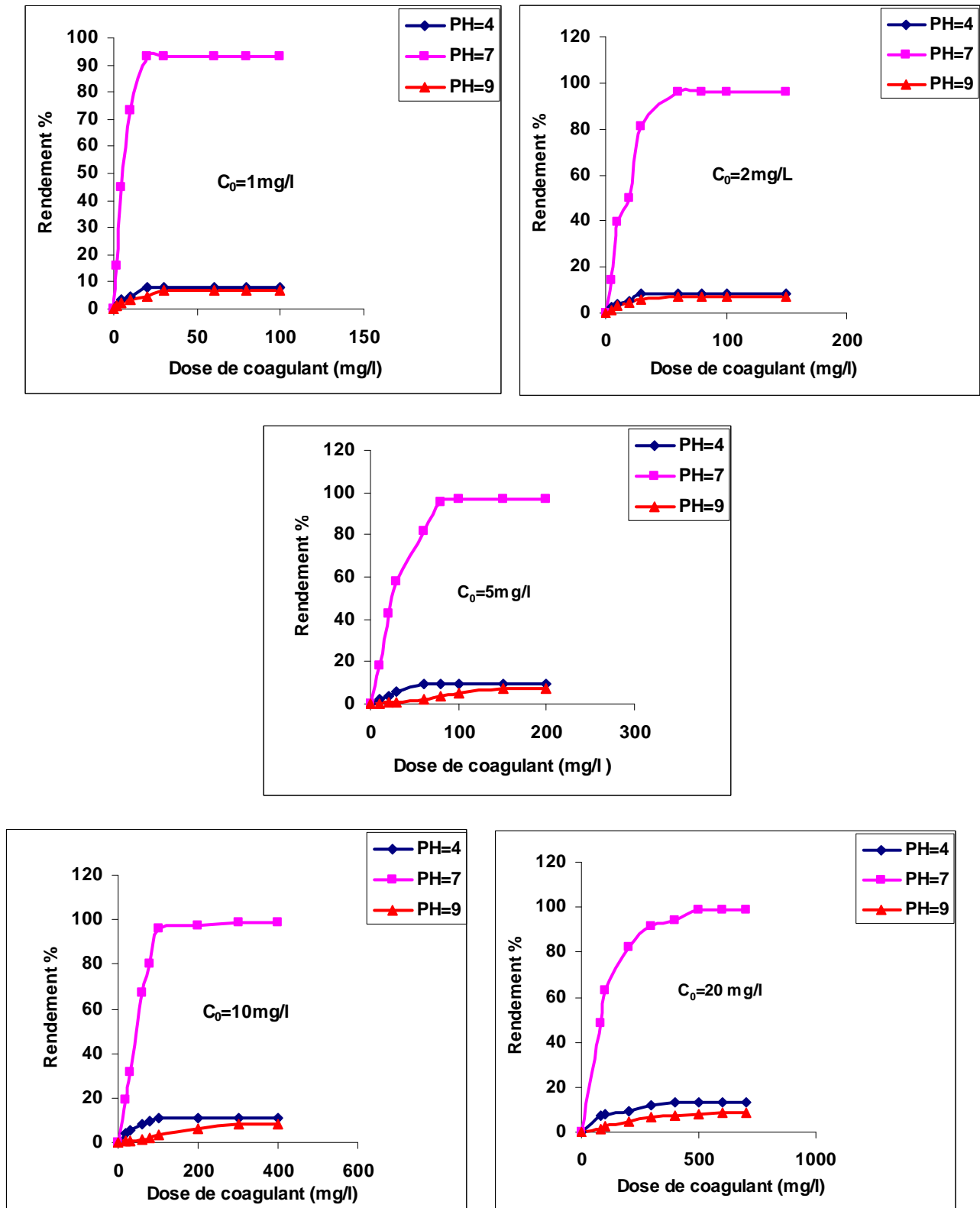


Figure 8 : Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en acide pyromellitique en fonction de la dose de coagulant (pH= 4 ; 7 ; 9).

II.2.2. Discussion des résultats

Rappelons que tous nos essais ont été menés à pH ajusté et ce paramètre peut s'avérer important dans la mesure où il conditionne d'une part la dissociation des groupements fonctionnels existant dans la structure du composé organique, et d'autre part les formes hydrolysées de coagulant, nous discuterons alors les trois cas du pH étudiés.

II.2.2.1. Essais de floculation des composés organiques pour un pH= 4

a) Acide humique

Tel qu'il apparaît sur la figure (7), l'élimination de l'acide humique par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium à pH= 4 et pour toutes les concentrations testées (1, 2, 5, 10 et 20) mg/l est très importante. Elle peut être attribuable aux dimensions et poids molaires élevés des différentes fractions de ces substances (Achour et Guesbaya, 2005). Les propriétés se rapportant à la structure des SH leur confèrent une bonne élimination. Le pourcentage d'abattement de l'acide humique est appréciable et il s'accroît, de même que la demande en coagulant, avec la teneur initiale en acide humique. Il y'a lieu de remarquer, pour toutes les concentrations testées en acide humique, qu'il existe une dose optimale en sulfate d'aluminium à partir de laquelle le rendement se stabilise.

D'autre part, nous avons pu remarquer que l'acide humique est coagulé selon un dosage stœchiométrique. Une loi linéaire est mise en évidence entre les doses optimales de coagulant et les teneurs initiales en acide humique. La figure (9) énonce qu'au rendement optimum pour l'élimination de 1 mg en acide humique, la dose de coagulant nécessaire est de 1mg lorsque le pH des solutions est ajusté à 4.

Le tableau (11) récapitule les résultats obtenus à l'optimum pour les différentes concentrations testées en acide humique.

Tableau 11 : Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des Essais de floculation de l'acide humique à pH = 4 en eau distillée.

Concentration initiale en Acide humique (mg / l)	Dose optimale en Coagulant (mg / l)	Rendement%
1	1	80,545
2	2	86,641
5	5	92,647
10	10	95,652
20	20	97,551

L'existence d'une stœchiométrie : Dose de coagulant/Concentration de l'acide humique 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.

En travaillant sur un humate de sodium (JANSEN CHIMICA) de propriétés proches de la fraction d'acide fulvique soluble, (Guesbaya ,1998) ainsi que (Afoufou ,2002) ont pu aboutir, pour un pH non ajusté, à un rapport massique de 2 mg de sulfate d'aluminium par mg d'humate de sodium.

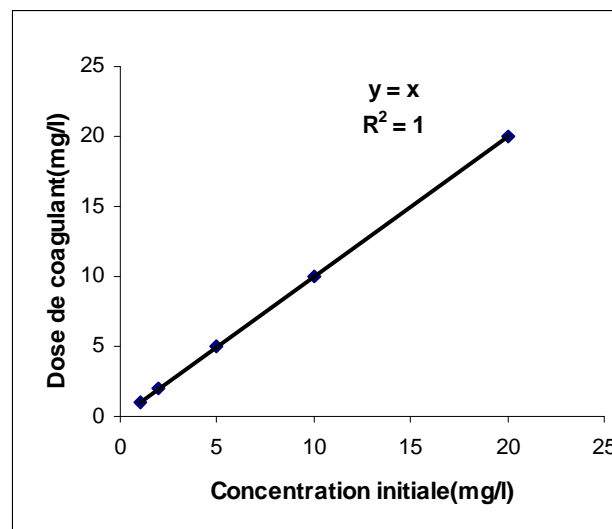


Figure 9: Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide humique à pH =4 en eau distillée.

$$\text{Dose optimale de coagulant (mg/l)} = C_o \text{ (mg acide humique/l)}$$

Babcock et Singer (1979) soulignent que la coagulation des acides fulviques nécessite des doses plus importantes en coagulant que les acides humiques qui se caractérisent par des masses moléculaires plus élevées rendant plus rapide leur précipitation.

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. 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. En effet, la structure chimique des SH et notamment le nombre et la position de fonctions phénoliques et carboxyliques pourraient conditionner l'efficacité du procédé de floculation de ces substances. Nos résultats sont confirmés par (Edzwald , 1977 et 1979) lequel évoque

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.

En travaillant sur des acides humiques (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.

Par ailleurs et selon (Achour et Guesbaya, 2005), les composés simples à groupements phénoliques 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.

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.

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

A pH= 4, les espèces hydrolysées prépondérantes de l'aluminium seraient des complexes solubles cationiques tels que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ qui pourraient conditionner les mécanismes de coagulation-floculation. Dans nos conditions expérimentales (pH=4), un mécanisme de complexation conduirait à la formation des complexes insolubles entre les acides humiques et les composés hydroxo-aluminiques solubles.

Ajoutons que la forme monomère Al^{3+} peut également exister en milieu très acide (Parker et al., 1989). Cet ion a la possibilité de pouvoir former des complexes avec de nombreuses molécules organiques : acide acétique ou oxalique (Couturier et al., 1984; Thomas et al., 1990), pyrocatechol (Sikora et McBride, 1989), acide salicylique (Rakotonaviro et al., 1989) et acides humiques (Backes et Tipping, 1987; Tipping et al., 1988).

Par ailleurs un dosage stoechiométrique entre la concentration initiale en acide humique et la dose optimale de coagulant a pu être mis en évidence. La loi $Y = X$, établie à partir de nos résultats expérimentaux (Tableau 11 et figure 9) est confirmée par l'étude conduite par (Rezeg, 2010) sur la coagulation des acides humiques à pH non ajusté acide. pour différentes teneurs en SH (0.5, 2, 5, 7 et 10 mg/l).

b) Acide pyroméllitique

Toutes les courbes ainsi illustrées sur la figure (8) montrent que pour les différentes concentrations testées (1,2,5 ,10 et 20 mg/ l) les rendements augmentent avec l'accroissement de la dose de coagulant .Comparé aux acides humiques, l'acide pyroméllitique est faiblement éliminé à pH=4 car d'une façon générale, la masse moléculaire de l'acide pyromellitique est nettement moins élevée que celle des substances humiques et vu son état complètement dissous. Dans nos conditions expérimentales (pH=4), un mécanisme de complexation peut aussi conduire à la formation des complexes insolubles entre l'acide pyroméllitique et les composés hydroxo-aluminiques solubles. A pH=4, l'acide pyroméllitique est partiellement dissocié, autrement dit, seulement les fonctions COOH de pK_a respectivement (2,8 et 1,8) qui seront dissociées.

Tableau 12: Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide pyroméllitique à pH =4 en eau distillée.

Concentration initiale en acide pyroméllitique (mg/l)	Dose optimale en coagulant (mg/l)	Rendement %
1	20	8,14
2	30	8,392
5	60	9,174
10	100	10,885
20	400	13,436

Afin de mettre en évidence une loi stœchiométrique entre la dose optimale de sulfate d'aluminium et la concentration initiale de l'acide pyroméllitique, nous avons exploité les résultats récapitulés dans le tableau (12). L'ajustement des couples de valeurs des deux paramètres précités par la méthode des moindres carrés linéaires permet d'aboutir à une relation stœchiométrique qui est représentée sur la figure (10).Elle indique une stœchiométrie de 17,698 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide pyroméllitique.

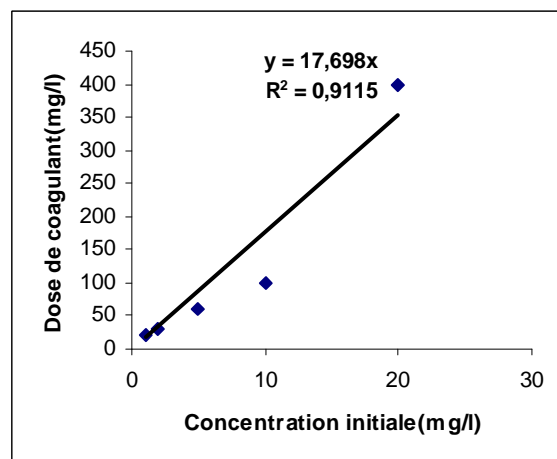


Figure 10 : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide pyroméllitique (pH=4) en eau distillée.
Dose optimale de coagulant (mg/l)=17,698 Co (mg acide pyroméllitique /l)

y : dose optimale en coagulant (mg/l)

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

En se référant aux données bibliographiques, l'élimination de l'acide pyroméllitique ne peut être apparemment expliquée que par le mécanisme qui prend en compte les réactions entre la matière organique et les formes solubles hydrolysées métalliques pour conduire à la formation d'un précipité, mais le pH = 4 a complètement limité sa réactivité.

En travaillant sur cinq composés organiques simples (pyrogallol, acide gallique phloroglucinol, acide salicylique et l'acide pyroméllitique (Rezeg, 2004) a rapporté qu'à pH non ajusté (4 à 6) et pour une concentration initiale de composé organique testé, l'acide salicylique et pyroméllitique sont peu affectés par la variation de la dose de coagulant. Alors qu'à pH = 5,5, l'augmentation de la concentration initiale (0,5, 2, 5,8 et 10 mg/l) de l'acide pyroméllitique aboutit à une amélioration au niveau des rendements et une demande plus importante de coagulant.

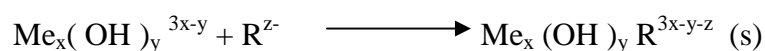
Par ailleurs selon (Lefebvre, 1990), la présence de deux fois deux groupements acides (COOH ou OH) contigus sur ces composés semble leur conférer un comportement semblable aux substances humiques.

Ainsi, selon le degré d'ionisation des groupements fonctionnels et donc du pH du milieu, l'ajout de sels de fer ou d'aluminium aux molécules organiques peut entraîner la formation d'un complexe organique/espèces hydrolysées métalliques (Rakotonaviro et al, 1989).

Signalons que cette première phase de l'étude a été réalisée sur des solutions aqueuses à pH ajusté à 4. De ce fait, les espèces hydrolysées prépondérantes de l'aluminium seraient des complexes solubles cationiques qui pourraient conditionner les mécanismes de la coagulation-floculation. La formation des oxo-hydroxydes métalliques solides serait peu favorisée et la part prise par l'adsorption purement physique serait faible à ce pH.

Le pH du milieu influe donc directement à la fois sur la dissociation des groupements fonctionnels acides des acides organiques et la nature des espèces hydrolysées prédominantes du métal. Ainsi, dans le cas de l'acide pyroméllitique, le pH très acide (pH =4) a pu jouer un rôle déterminant et limiter sa réactivité avec le sulfate d'aluminium malgré sa structure chimique (deux fois deux groupements COOH contigus).

Compte tenu de ces aspects, l'élimination de l'acide pyroméllitique à pH = 4 par coagulation- floculation au sulfate d'aluminium s'effectue principalement par un mécanisme qui suppose la formation d'un sel insoluble entre les monomères ou les polymères métalliques solubles cationique et la matière organique



R^{z-} : matière organique

Me : Al ou Fe

De sa part (Rezeg , 2004), pour un pH = 5,5, suggère que le mécanisme d'interaction entre l'acide pyroméllitique et les polycations d'aluminium dissous est une réaction stoechiométrique . Elle indique une stoechiométrie de 20 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide pyroméllitique.

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

Au cours de nos essais, l'acide pyroméllitique a présenté des propriétés très proches de celles des acides humiques vis à vis de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium. En effet, les réactions sont stoechiométriques entre la teneur du composé

organique et le taux de coagulant et les rendements d'élimination augmentent en même temps que la concentration initiale du composé.

II.2.2.2. Essais de floculation des composés organiques pour un pH=7

a) Acide humique

A partir des résultats de coagulation-floculation de différentes concentrations testées en acide humique (1, 2, 5, 10 et 20 mg / l) par des doses croissantes en sulfate d'aluminium illustrés sur la figure (7), nous pouvons constater que les pourcentages d'abattement des acides humiques sont aussi importants à pH= 7 bien que les rendements soient légèrement inférieurs à ceux des essais réalisés à pH= 4. Nous pouvons également observer que l'augmentation de la concentration initiale en acide humique, aboutit à une amélioration au niveau des rendements et une demande plus importante en coagulant.

Chaque concentration testée en acide humique requière une dose optimale en coagulant pour laquelle les rendements se stabilisent. Le tableau (13) présente pour chaque concentration testée en acide humique, les résultats des rendements aux doses optimales en sulfate d'aluminium.

Tableau 13 : Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide humique à pH = 7 en eau distillée .

Concentration initiale en Acide humique (mg / l)	Dose optimale en Coagulant (mg / l)	Rendement%
1	2	76,096
2	4	83,74
5	10	89,844
10	20	93,117
20	40	95,085

L'ajustement des couples de valeurs (concentration en acide humique, dose optimale de coagulant) par la méthode des moindres carrés linéaires permet d'aboutir à la relation de 2 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide humique (figure 11).

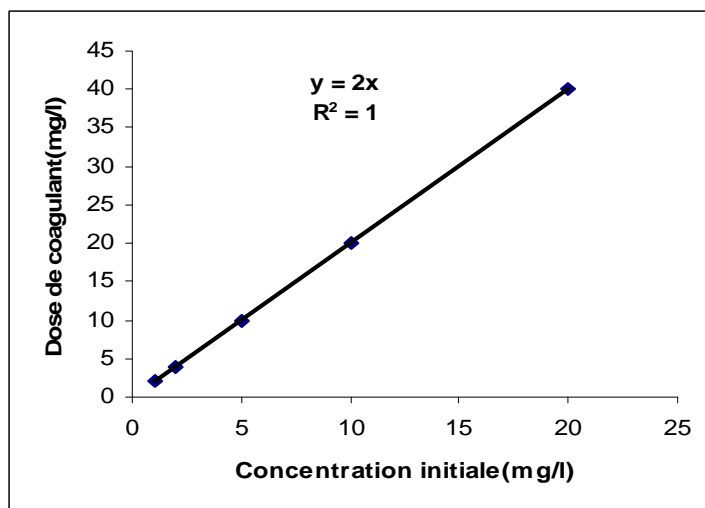


Figure 11 : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide humique en eau distillée (pH=7).
 Dose optimale de coagulant (mg/l)=2Co (mg acide humique /l)

Le dosage stœchiométrique s'est révélé ainsi plus élevé à pH=7 qu'à pH = 4.

Selon (Van Benschoten et Edzwald ,1990), de bons rendements d'élimination des SH peuvent être obtenus à pH =7 à condition d'employer des dosages beaucoup plus importants en coagulant.(Lefebvre ,1990) avait également mis en évidence au cours de la floculation des acides fulviques par Fe(III) que le dosage stœchiométrique est plus important à pH=7,5 → (2.66à3.34Fe/mg COT) qu'à pH=5.5 → (2mg Fe/mg COT). Ces mêmes résultats sont confirmés par Edzwald (1977 et 1979) lequel évoque l'existence d'une stœchiométrie 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.Selon (Jeckel , 1986) , la coagulation des SH par l'aluminium à pH =7 est une compétition entre la complexation de surface par les SH et les réaction de polymérisation de l'hydroxyde d'aluminium .

Nous avons aussi pu constater de nos résultats que le rendement diminue en passant de pH=4 à pH= 9 .Ceci est confirmé par de nombreux auteurs. (Rezeg ,2010) , en travaillant sur des acides humiques tout en faisant varier le pH pour une dose constante de coagulant, a pu observer que les rendements d'élimination des SH diminuent vers des pH basiques . (Van Benschoten et Edzwald ,1990) évoquent que les réactions d'hydrolyse d'aluminium vers les formes $Al(OH)_3$ pourraient être favorisées au dépens des réactions de complexation avec la matière organique . En outre, les ions OH^- du milieu et qui fixent le pH peuvent aussi être

considérés comme des ligands pouvant complexer l'aluminium (Chou, 1992). Ce qui expliquerait la demande plus importante en coagulant à pH plus élevé.

Compte tenu qu'à pH=7, les espèces hydrolysées de l'aluminium seraient des floccs comportant un mélange de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe et d'espèces solubles cationiques chargées positivement tels que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})^+$, qui pourraient conditionner les mécanismes de la coagulation-floculation, mais il est souvent difficile d'estimer la part prise par chaque type d'interaction. Ajoutons également que, dans nos conditions expérimentales (pH=7), les teneurs résiduelles en aluminium que nous avons mesurées sont très faibles, voire nulle. Par conséquent, cela est en faveur de la formation prédominante de produits organo-aluminiques insolubles par des réactions en surface avec les précipités amorphes d'hydroxyde d'aluminium. Cela permet de penser que dans nos conditions expérimentales, le mode d'action de sulfate d'aluminium à pH=7, pourrait être une compétition entre la formation de complexes insolubles entre les acides humiques et les composés hydroxo-aluminiques solubles. Et une adsorption des acides humiques sur des floccs de $\text{Al}(\text{OH})_3$ préformés, qui pourrait se faire selon deux mécanismes : le premier de type électrostatique, le second consistant à une réaction d'échange de ligand entre les groupements anioniques des acides humiques et les ions hydroxydes sur les floccs (adsorption spécifique). Bien que minime, une adsorption physique de type Van Der Waals pourrait intervenir simultanément à ce pH. D'autre part, du fait que nous avons constaté, dans le cas de notre étude que la coagulation-floculation de l'acide humique est une réaction stœchiométrique, nous pouvons dire que l'adsorption est loin d'être purement physique et que l'adsorption spécifique pourrait être le mécanisme prédominant.

b) Acide pyroméllitique

Par analogie avec les expérimentations réalisées sur l'acide humique, les manipulations de floculation de l'acide pyroméllitique sont conduites à pH = 7.

La figure (8) regroupe les résultats relatifs aux différentes concentrations testées (1, 2, 5, 10 et 20) mg/l. Les courbes des rendements qui sont illustrées montrent une évolution comparable à celles obtenue au cours des essais de floculation de l'acide humique. En d'autre terme, l'augmentation de la concentration en acide pyroméllitique 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 (14) et la figure (12) mettent en évidence des rapports massiques : dose de sulfate d'aluminium/ concentration initiale d'acide pyroméllitique de 25,736.

Tableau 14 : Rendements et doses optimales en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide pyroméllitique à pH = 7 en eau distillée.

Concentration initiale en acide pyroméllitique (mg/l)	Dose optimale en coagulant (mg/l)	Rendement %
1	20	93,08
2	60	96,027
5	100	96,756
10	300	98,655
20	500	98,44

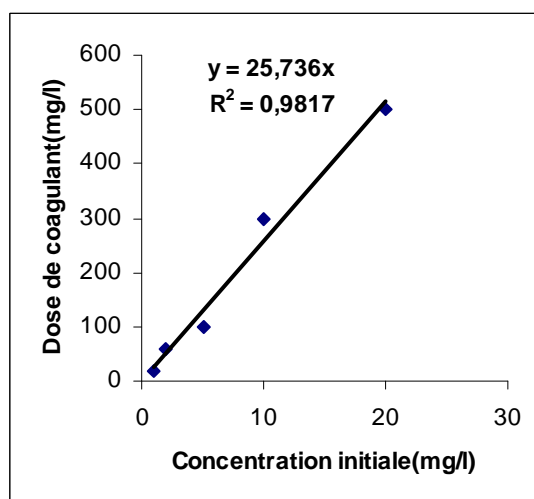


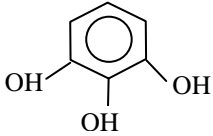
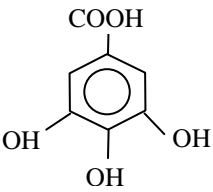
Figure 12 : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide pyroméllitique ; pH=7 en eau distillée.

$$\text{Dose optimale de coagulant (mg/l)} = 25,736 \text{ Co (mg acide pyroméllitique/l)}$$

Tout comme pour l'acide humique, les rendements d'élimination de l'acide pyroméllitique à pH=7 augmentent de même que la dose de coagulant, avec les différentes concentrations initiales testées. Le dosage stoechiométrique ainsi obtenu, pourrait être lié à la présence de groupements carboxyliques conduisant aux mécanismes réactionnels spécifiques. Lefebvre (1990), suite à une étude réalisée sur plusieurs acides fulviques aquatiques de structures chimiques différentes, a démontré qu'aux taux optima de coagulant, le rendement d'élimination est lié à la teneur en fonctions carboxyles de l'acide fulvique, l'élimination est d'autant meilleure que la teneur en fonctions carboxyles de l'acide fulvique est plus importante. Il suggère que les fonctions carboxyles des SH réagissent avec les polymères cationiques solubles d'hydroxyde ferrique pour conduire à la formation de complexe.

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 15). Aucune stoechiométrie n'a pu être mise en évidence dans le cas du pyrogallol, les doses optimales de sulfate d'aluminium restent faibles et ne dépassent pas (5 mg/l). Toutefois, un semblant de stoechiométrie semble apparaître entre la concentration initiale en acide gallique et la dose optimale de coagulant. La pseudo-stoechiométrie 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.

Tableau 15: 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
	Dose optimale (mg/l)	25	25	90	100
 Acide gallique Masse molaire = 172.12	Rendement optimal %	86,690	81,739	72,785	66,482
	PH au rendement optimal	4,34	4,41	4,37	4,08

Notons que l'évolution de l'acide pyroméllitique en eau distillée, a présenté des propriétés très proches de celles des SH 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 simple à savoir leur état dissous, leur faible dimension et leur faible masse moléculaire soient la raison pour laquelle la sollicitation en coagulant est importante. Cette hypothèse est confirmée par (Lefebvre, 1990) qui a mentionné que la coagulation par complexation entre espèces solubles pour conduire à une précipitation ne peut être effective que si la masse molaire des complexes formés est suffisamment importante. Dans le cas contraire (masse molaire de composé organique faible), le complexe reste en solution et peut conduire à l'apparition d'un résiduel en métal dans la solution clarifiée. Les fractions de hautes masses moléculaires offrent une meilleure précipitation ce qui expliquerait la demande moins importante en coagulant pour l'acide humique comparativement à l'acide pyroméllitique.

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

A pH=7, les formes hydrolysées de l'aluminium peuvent être constituées par des floccs comportant un mélange de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe et d'espèces chargées positivement tels que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})^+_{2}$. Par ailleurs, nous avons pu observer que les pKa des quatre fonctions carboxyliques de l'acide pyroméllitique sont inférieurs à pH=7 ($\text{PK}_1= 5,8$, $\text{PK}_2 = 4,5$, $\text{PK}_3 = 2,8$, $\text{PK}_4=1,8$). donc toutes les fonctions seront dissociées. Ajoutons également que, dans nos conditions expérimentales (pH=7), les teneurs résiduelles en aluminium que nous avons mesurées sont très faibles, voire nulle. Par conséquent, cela est en faveur de la formation de produits organo-aluminiques insolubles par des mécanismes de complexation avec les formes cationiques du coagulant ou des réactions en surface avec les précipités amorphes d'hydroxyde d'aluminium.

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 flocc (adsorption spécifique). Tout comme pour l'acide

humique, et du fait que la coagulation-floculation de l'acide pyroméllitique est une réaction stoechiométrique, le mécanisme prédominant serait une adsorption spécifique.

II.2.2.3. Essais de floculation des composés organiques testés pour un pH=9

De même qu'à pH= 4 et pH= 7, les essais de coagulation-floculation à pH= 9, ont été conduits à partir des concentrations initiales croissantes en acide humique et pyroméllitique (1, 2, 5, 10 et 20) mg / l et avec des doses variables de sulfate d'aluminium. Les figures (7) et (8) illustrent les différents résultats expérimentaux.

De l'ensemble de ces courbes, il ressort que les deux acides testés sont faiblement éliminés, le rendement optimum varie entre (24,686 et 30,120) % pour l'acide humique et (6,868 et 8,392)% pour l'acide pyroméllitique malgré que la dose de coagulant soit plus importante que celle requise à pH= 4 et pH = 7.

Par ailleurs, nous pouvons constater d'après les différentes courbes illustrées sur la figure (7) et (8) que pour toutes les concentrations testées en acides choisis, il existe toujours une dose optimale de sulfate d'aluminium à partir de laquelle, les rendements se stabilisent. Le tableau (16) récapitule les rendements aux doses optimales pour l'acide humique et l'acide pyroméllitique.

Tableau 16 : Rendements et doses optimales en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation d'acide humique et d'acide pyroméllitique à pH = 9 en eau distillée

Composé organique Concentration (mg/l)	Acide humique		Acide pyroméllitique	
	Dose optimale (mg/l)	Rendement %	Dose optimale (mg/l)	Rendement %
1	3	24,686	30	6,868
2	6	25,197	60	7,21
5	15	26,984	150	7,532
10	30	28,063	300	8,014
20	60	30,120	600	8,392

L'ajustement des couples de valeurs (concentration en acide testé, dose optimale de coagulant) par la méthode des moindres carrés linéaires permet de conclure que la coagulation-floculation des composés testés est une réaction stoechiométrique. Elle est de 3

mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide humique (figure 13) et elle est de 30 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide pyroméllitique (figure 14).

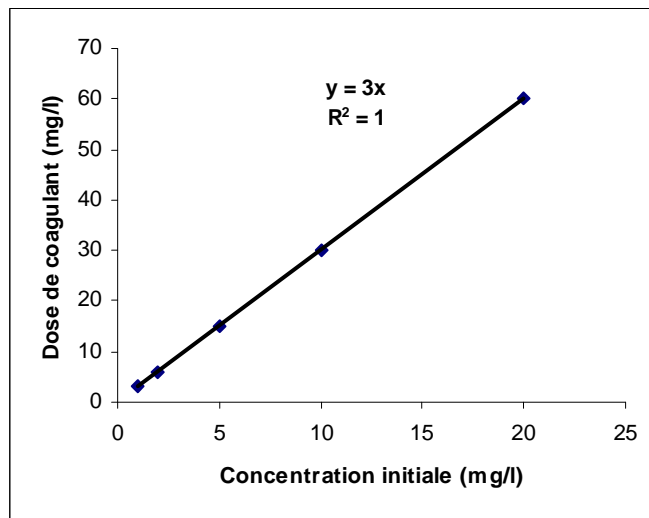


Figure 13 : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide humique en eau distillée (pH=9).
Dose optimale de coagulant (mg/l)=3Co (mg acide humique /l)

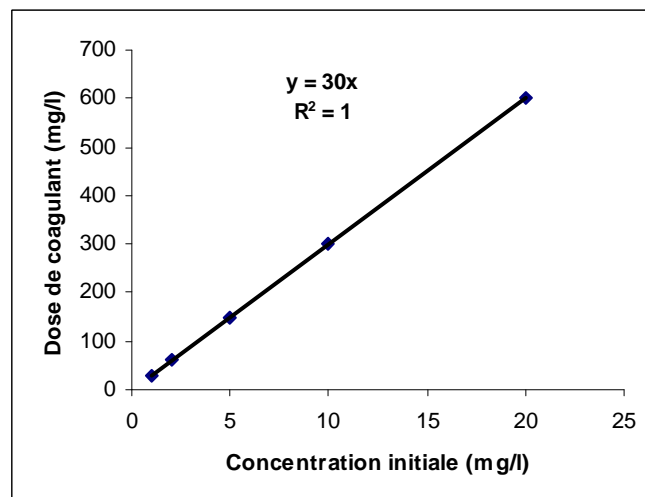


Figure 14 : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide pyroméllitique; pH=9 en eau distillée.
Dose optimale de coagulant (mg/l)=30 Co (mg acide pyroméllitique/l)

Nous avons pu observer, que les rendements d'élimination de l'acide humique ainsi que l'acide pyroméllitique diminuent alors que le dosage stoechiométrique augmente vers des pH basiques (Cas de pH= 9).

Nous avons aussi pu constater de nos résultats que le rendement diminue en passant de pH=4 à pH= 9 .Ceci est confirmé par nombreux auteurs. (Rezég ,2010), en travaillant sur des acides humiques tout en faisant varier le pH pour une dose constante de coagulant, ont pu observer que les rendements d'élimination des SH diminuent vers des pH basiques .

A pH=9, les espèces hydrolysées prépondérantes de l'aluminium seraient des complexes solubles anioniques tels que $Al(OH)^{-}_4$ et $Al(OH)^{2-}_5$ et la formation minime de l'hydroxyde d'aluminium. Les molécules des deux composés organiques testés seront largement dissociées , donc chargées négativement alors une répulsion entre les deux espèces aurait lieu .Pour cette raison , les rendements d'élimination des SH diminuent considérablement par rapport à ceux obtenus à pH=4 et à pH=7 . Ceci peut s'expliquer d'une part par une complexation compétitive des OH^- du milieu avec l'aluminium. Ajoutons également que les teneurs résiduelles en aluminium que nous avons mesurées sont faibles, voire nulles. Par conséquent, cela est en faveur de la formation de produits organo-aluminiques plutôt insolubles par des mécanismes de complexation des composés organiques avec les formes solubles anioniques ou solides de l'aluminium.

Les tableaux (17) et (18) permettent de récapituler tous nos résultats de floculation de l'acide humique et l'acide pyroméllitique en eau distillée.

Tableau 17 : Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de Floculation d'acides humiques en eau distillée à pH= 4, 7 et 9.

Concentration initiale en acide humique (mg / l)	pH					
	4		7		9	
	Dose optimale (mg/l)	Ropt %	Dose Optimale en coagulant (mg/l)	Ropt %	Dose Optimale en coagulant (mg/l)	Ropt %
1	1	80,545	2	76,096	3	24,686
2	2	86,641	4	83,74	6	25,197
5	5	92,647	10	89,844	15	26,984
10	10	95,652	20	93,117	30	28,063
20	20	97,551	40	95,085	60	30,120

Tableau 18: Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide pyroméllitique à pH = 4,7 et 9 en eau distillée.

Concentration Initiale en acide pyroméllitique (mg/l)	pH					
	4		7		9	
	Dose Optimale en coagulant (mg/l)	Ropt %	Dose Optimale en coagulant (mg/l)	Ropt %	Dose Optimale en coagulant (mg/l)	Ropt %
1	20	8,14	20	93,08	30	6,868
2	30	8,392	60	96,027	60	7,21
5	60	9,174	100	96,756	150	7,532
10	100	10,885	300	98,655	300	8,014
20	300	13,436	500	98,44	600	8,392

II. 3. Conclusion

L'objectif de notre étude était d'étudier la possibilité d'élimination des acides humique et pyroméllitique en eau distillée par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium et d'établir ensuite des lois stoechiométriques entre la concentration des composés organiques testés et la dose optimale de coagulant tout en observant l'influence de paramètres réactionnels sur le dosage stoechiométrique .

Les essais réalisés nous ont permis de conclure que les pourcentages d'élimination des acides choisis s'améliorent lorsque la concentration initiale de ces substances et les doses de coagulant augmentent.

Les résultats obtenus et leur interprétation présentés dans ce chapitre, montrent que :

- Le meilleur rendement d'élimination de l'acide humique est obtenu à pH= 4, le mode d'action du coagulant se traduit par une complexation entre l'acide humique et les composés hydroxo-aluminiques solubles. De bons rendements d'élimination aux doses optimales en coagulant ont été aussi observés à pH= 7. Cependant, la demande en coagulant semble être plus importante qu'à pH =4. En effet, les réactions d'hydrolyse de l'aluminium vers les formes $Al(OH)_3$ pourraient être favorisées au dépens des réactions de complexation avec l'acide humique . D'autre part, les ions OH^- du milieu et qui fixent le pH peuvent également être considérés comme des ligands pouvant complexer l'aluminium.

- Le meilleur rendement d'élimination de l'acide pyroméllitique est obtenu à pH=7 alors que le pH=4 a limité sa réactivité.
- Par ailleurs, il s'est avéré qu'à pH= 9, le rendement d'abattement des deux acides choisis est généralement faible et l'influence du taux de traitement est peu significative. Les réactions d'hydrolyse de l'aluminium vers les formes anioniques solubles, pourraient conduire à une mauvaise coagulation-floculation .
- Les résultats présentés et leur discussion ont mis en évidence l'influence des paramètres réactionnels (dose de coagulant, concentration initiale et pH) sur le dosage stoechiométrique composé organique /sulfate d'aluminium et ont montré que pour les deux composés choisis, le dosage stoechiométrique augmente en passant du pH=4 à pH=9 .

CHAPITRE III

**Influence de paramètres réactionnels sur la
stœchiométrie sulfate d'aluminium /composé
organique dans des eaux minéralisées**

Influence de paramètres réactionnels sur la stœchiométrie sulfate d'aluminium /composé organique dans des eaux minéralisées

III.1. Introduction

Dans le but d'apprécier l'effet de divers paramètres réactionnels (dose de coagulant , pH , concentration initiale) sur le dosage stoechiométrique sulfate d'aluminium/composé organique , et afin de mettre en exergue l'impact de la composante minérale des eaux de dilution, les essais se déroulent sur des eaux souterraines naturellement minéralisées dopées en acides choisis (acides humique et pyromellitique) et coagulées par le sulfate d'aluminium.

III. 2. Essais de floculation des composés organiques en eaux minéralisées

Dans le but d'évaluer les pourcentages d'élimination des composés organiques 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 exemptes de matières organiques et présentant des caractéristiques physico-chimiques différentes (cf. Tableau 9)

Les solutions d'eaux sont dopées par les concentrations initiales (1, 2, 5, 10 et 20) mg / l en composés organiques choisis (acide humique et acide pyroméllitique) et 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 floclé sans ajout de coagulant (bécher témoin).

III.2.1. Résultats

Les résultats des essais de floculation réalisés sur les trois types d'eaux testées, sont illustrés sur les figures (15) et (16).Ces figures représentent l'évolution des rendements d'élimination, dans des eaux de minéralisation variable, des deux acides testés.

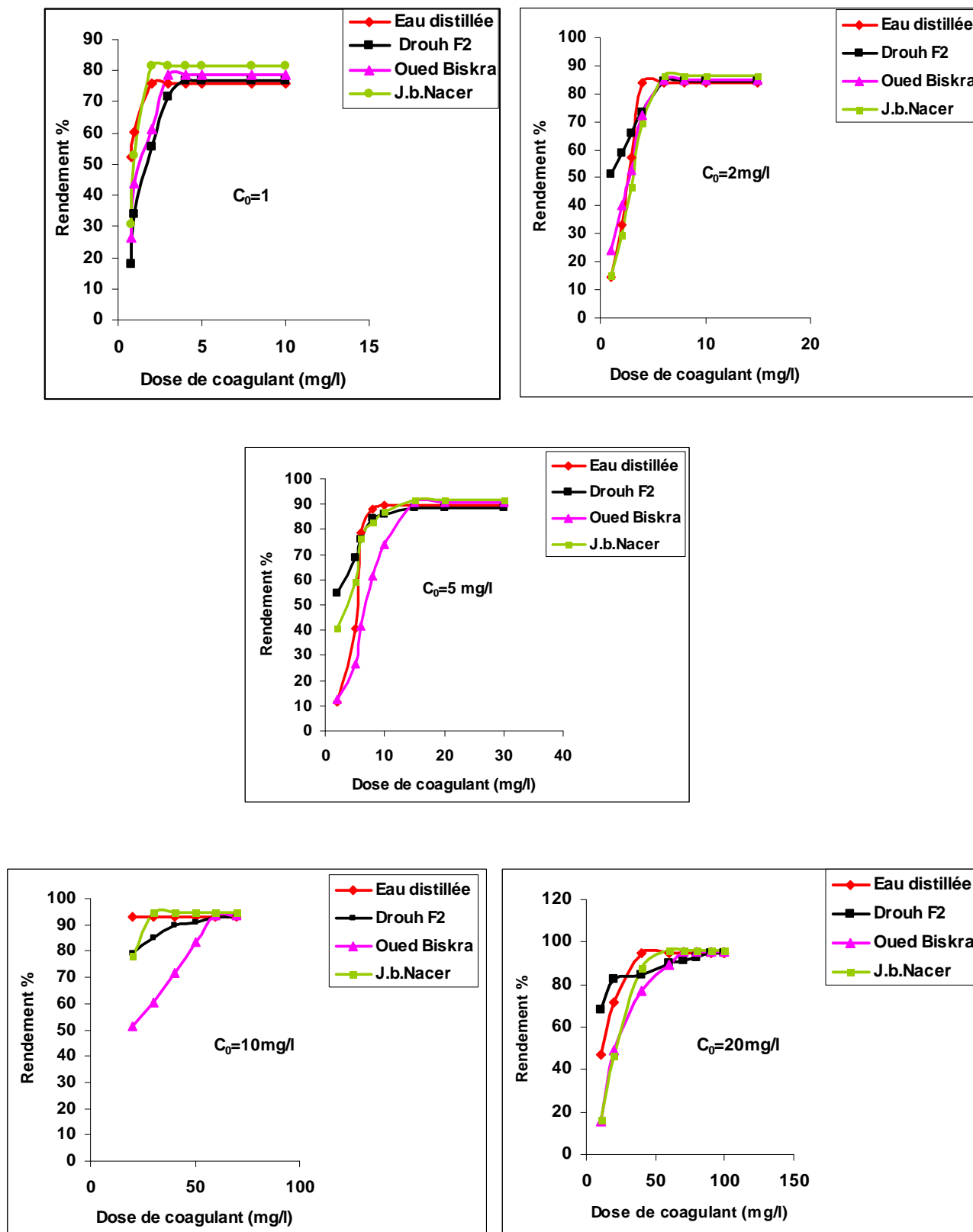


Figure 15 : Evolution des rendements d'élimination de différentes concentrations d'acides humiques en fonction de la dose de coagulant et pour une minéralisation variable.

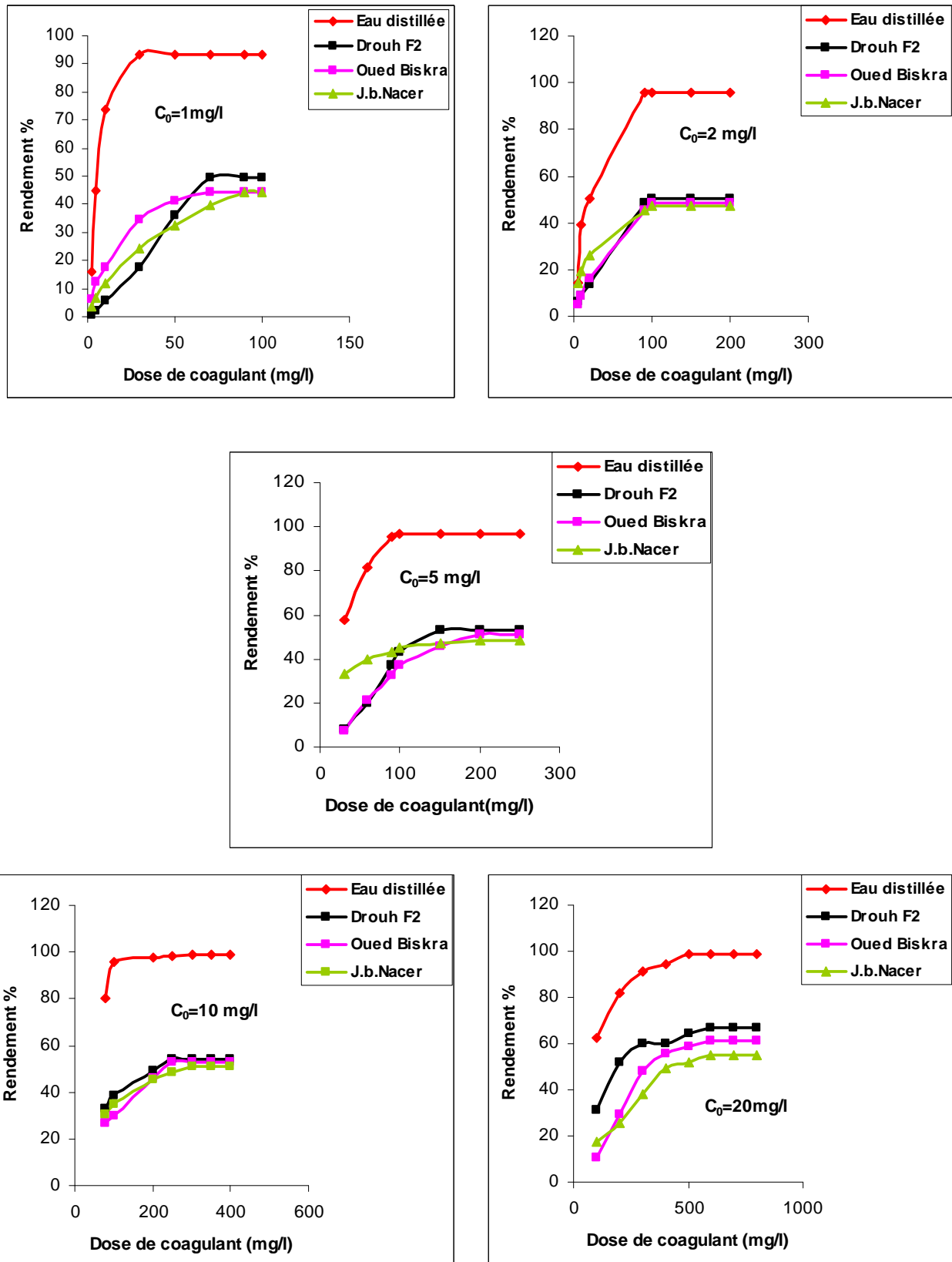


Figure 16 : Evolution des rendements d'élimination de différentes concentrations d'acide pyroméllitique en fonction de la dose de coagulant et pour une minéralisation variable.

Comparés aux résultats en eau distillée (cf. chapitre II), nous pouvons constater que la minéralisation des milieux de dilution semble modifier l'élimination des composés organiques par coagulation-floculation. Il y'a lieu d'observer que l'effet des sels minéraux présents apparaît comme bénéfique au cours de l'élimination de l'acide humique. Par contre, dans le cas de l'acide pyroméllitique, la minéralisation de l'eau semble plutôt réduire les rendements d'élimination de ce composé par floculation par rapport à l'eau distillée. (Dans le cas de l'acide pyroméllitique l'accroissement de la minéralisation de l'eau a un effet inhibiteur).

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. Nous pouvons constater que pour les trois types d'eaux, les rendements augmentent avec la concentration initiale en acides choisis tout comme en eau distillée.

La minéralisation des milieux de dilution influence l'élimination de l'acide humique et l'acide pyroméllitique par coagulation-floculation, mais le paramètre 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. Or, pour l'acide humique, nous pouvons remarquer que le rendement est meilleur pour les eaux présentant une minéralisation, une dureté totale et une alcalinité importante alors que pour l'acide pyroméllitique est meilleur pour les eaux présentant une minéralisation, une dureté totale et une alcalinité faible .

Les tableaux (19) et (20) présentent les valeurs du TH, de la conductivité et de l'aluminium résiduel mesurés après coagulation des eaux minéralisées à la dose optimale respectivement pour l'acide humique et l'acide pyroméllitique.

Tableau 19: Valeurs des paramètres physico-chimiques mesurés après coagulation des eaux minéralisées à l'optimum de l'élimination de l'acide humique.

Eau Drouh F2						
Concentration initiale (mg/l)	0	1	2	5	10	20
pH	7,63	7,56	7,05	7,51	7,34	7,18
Conductivité (mS/cm)	1,26	1,25	1,22	1,22	1,25	1,23
TAC (°F)	10,7	8,6	6,5	8,4	9	8,3
TH (°F)	70	62	62	59,6	58	56
Aluminium résiduel (mg/l)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Eau Oued Biskra						
Concentration initiale (mg/l)	0	1	2	5	10	20
pH	7,77	7,57	6,92	7,47	7,05	6,99
Conductivité (mS/cm)	2,81	2,09	2,13	2,21	2,10	2,13
TAC (°F)	20	18	14	18	17	17
TH (°F)	85	78,4	78	77	76	83
Aluminium résiduel (mg/l)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Eau jardin Ben Nacer						
Concentration initiale (mg/l)	0	1	2	5	10	20
pH	7,59	7,52	7,39	7,49	7,46	7,24
Conductivité (mS/cm)	3,58	3,31	3,30	3,26	3,31	3,31
TAC (°F)	30	24	27	26	28	27
TH (°F)	95	88	88	84	92	85,6
Aluminium résiduel (mg/l)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,08

Tableau 20 : Valeurs des paramètres physico-chimiques mesurés après coagulation des eaux minéralisées à l'optimum de l'élimination de l'acide pyroméllitique.

Eau Drouh F2						
Concentration initiale (mg/l)	0	1	2	5	10	20
pH	7,63	6,87	7,32	7,32	6,22	5,85
Conductivité (mS/cm)	1,26	1,23	1,22	1,25	1,26	1,25
TAC (°F)	10,7	3,5	4,3	5,1	4,3	2,4
TH (°F)	70	62	62	64	62,8	64
Aluminium résiduel (mg/l)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Eau Oued Biskra						
Concentration initiale (mg/l)	0	1	2	5	10	20
pH	7,77	7,41	7,18	6,87	6,98	6,03
Conductivité (mS/cm)	2,81	2,78	2,00	2,23	2,25	2,19
TAC (°F)	20	17	17	18	18	18
TH (°F)	85	76,2	76,4	78	74	76
Aluminium résiduel (mg/l)	0,00	0,15	0,00	0,00	0,15	0,54
Eau jardin Ben Nacer						
Concentration initiale (mg/l)	0	1	2	5	10	20
pH	7,59	7,07	7,15	6,69	6,55	6,64
Conductivité (mS/cm)	3,58	3,25	3,24	3,20	3,21	3,13
TAC (°F)	30	23	16	17	20	21
TH (°F)	95	86	88	88,8	88	80
Aluminium résiduel (mg/l)	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,75

III.2.2. Discussion des résultats

Les résultats illustrés sur la figure (15) montrent que les rendements d'élimination d'acide humique par coagulation-floculation sont globalement voisins à l'optimum en eaux minéralisées qu'en eau distillée (à pH= 7) mais avec des doses en coagulant plus importantes. L'observation principale est que le rendement d'élimination d'acide humique est meilleur en eaux minéralisées qu'en eau distillée et que les rendements s'améliorent en passant de l'eau la moins minéralisée (eau de Drouh F2) vers l'eau la plus minéralisée (eau de jardin Ben Nacer).

Les résultats illustrés sur la figure (16), permettent d'apprécier l'effet d'une minéralisation croissante sur l'efficacité de l'élimination de l'acide pyroméllitique 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 Jardin Ben Nacer). Nous pouvons aussi remarquer que les doses de coagulant nécessaires pour obtenir les meilleurs rendements sont plus importantes en eaux minéralisées qu'en eau distillée pour les deux acides testés. L'élimination de l'acide pyroméllitique semble fortement dépendre des interactions possibles entre la matrice minérale des eaux et les groupements acides carboxylés en présence. En eau distillée le principal mécanisme d'élimination de l'acide pyroméllitique était une complexation entre les groupements COOH et les formes cationiques solubles de l'aluminium ; Alors qu'en eau minéralisée, les mécanismes prédominants d'élimination d'acide pyroméllitique serait une adsorption ou un échange de ligands à la surface des $Al(OH)_3$ formés

Le tableau (21) 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 choisis.

Tableau 21: Rendements à doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide humique et de l'acide pyroméllitique en eaux minéralisées

Acide humique						
Concentration initiale (mg/l)	Eau de dilution					
	Eau de Drouh F2		Eau de oued Biskra		Eau de jardin ben Nacer	
	Dose optimale (mg/l)	Ropt %	Dose optimale (mg/l)	Ropt %	Dose optimale (mg/l)	Ropt %
1	4	76,882	3	78,613	2	81,752
2	6	84,307	6	84,936	6	86,571
5	15	88,714	15	90,534	15	91,86
10	60	92,97	50	83,471	30	94,507
20	90	94,919	70	95,631	60	96,099
Acide pyroméllitique						
Concentration initiale (mg/l)	Eau de dilution					
	Eau de Drouh F2		Eau de oued Biskra		Eau de jardin ben Nacer	
	Dose optimale (mg/l)	Ropt %	Dose optimale (mg/l)	Ropt %	Dose optimale (mg/l)	Ropt %
1	70	49,536	70	44,164	90	44,139
2	100	50,065	100	48,418	100	47,349
5	150	52,958	200	50,795	200	48,611
10	250	53,376	250	53,086	300	51,045
20	600	66,569	600	61,142	600	54,995

Nous avons exploité les résultats de la floculation de l'acide humique et de l'acide pyroméllitique en milieux minéralisés afin de mettre en évidence des lois stoechiométriques entre la dose optimale de coagulant et la concentration initiale des composés testés.

L'ajustement des couples de valeurs des deux paramètres précités par la méthode des moindres carrés linéaires permet d'aboutir à plusieurs lois, variables selon les caractéristiques minérales de chaque eau et valables pour des concentrations en acides choisis entre 1 et 20 mg/l. (tableau 22).

La figure (17) montre que pour l'acide humique, le dosage de coagulant augmente lorsque la dureté totale diminue. Par contre, La figure (18) montre que pour l'acide pyroméllitique, le dosage de coagulant augmente lorsque la dureté totale augmente.

Tableau 22 : Lois stoechiométrique pour les différentes eaux testées

Acide humique								
Eau de dilution								
Drouh F2			Oued Biskra			Jardin Ben Nacer		
Loi	TH (°F)	Conductivité (mS/cm)	Loi	TH (°F)	Conductivité (mS/cm)	Loi	TH (µs/cm)	Conductivité (mS/cm)
Y=4,511X	70	1,26	Y=3,755X	85	2,81	Y=2,998X	95	3,58
Acide pyroméllitique								
Eau de dilution								
Drouh F2			Oued Biskra			Jardin Ben Nacer		
Loi	TH (°F)	Conductivité (mS/cm)	Loi	TH (°F)	Conductivité (mS/cm)	Loi	TH (µs/cm)	Conductivité (mS/cm)
Y=29,283X	70	1,26	Y=29,755X	85	2,81	Y=30,736X	95	3,58

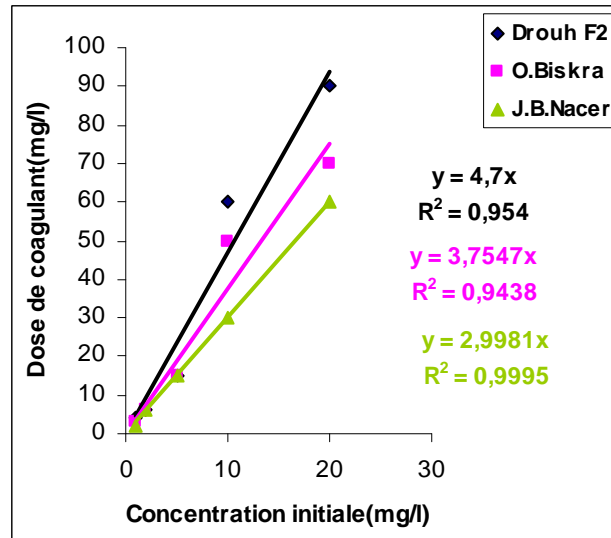


Figure 17: Mise en évidence de lois stoechiométriques pour l'acide humique dans les différentes eaux minéralisées testées

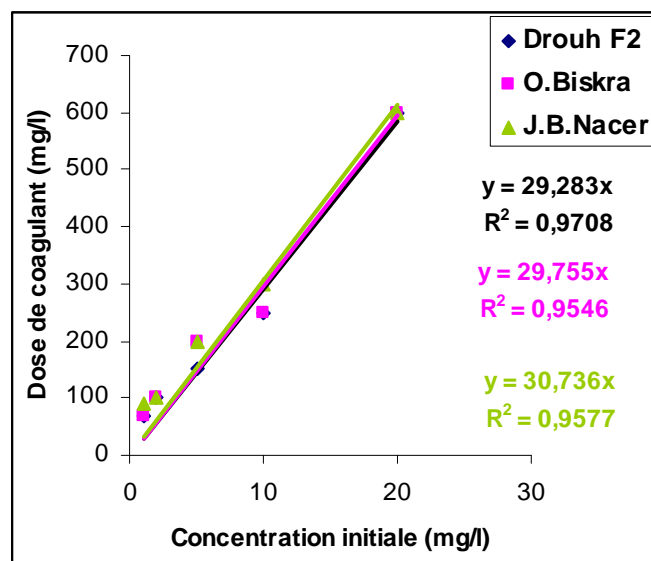


Figure 18: Mise en évidence de lois stoechiométriques pour l'acide pyroméllitique dans les différentes eaux minéralisées testées

Il est donc évident que la composition minérale de ces eaux a contribué à la variation des demandes en coagulant, impliquant probablement des mécanismes de floculation de l'acide humique et de l'acide pyroméllitique différents selon la nature et les proportions relatives en éléments caractéristiques de la dureté carbonatée et/ou permanente. Toutefois, compte tenu du nombre réduit d'échantillons testés, il serait prématuré de conclure à une corrélation nette entre les coefficients stœchiométriques et tel ou tel autre paramètre minéral. L'établissement de lois quantitatives précises et la détermination de modèles mathématiques décrivant la variation des coefficients stœchiométriques en fonction des caractéristiques physico-chimiques d'une eau, nécessiteront assurément une étude plus détaillée sur une gamme étendue et variée de duretés et de minéralisations des eaux considérées. Néanmoins, il est possible d'affirmer que les coefficients stœchiométriques et donc les doses optimales de coagulant à mettre en œuvre en station dépendront non seulement de la turbidité, du pH, de la nature et la teneur en matières organiques mais aussi de la présence d'éléments minéraux promoteurs ou inhibiteurs et de leurs effets synergiques sur la floculation.

Les mécanismes de coagulation – floculation des acides 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.

La littérature montre que l'élargissement de la zone optimale du pH de coagulation en eaux minéralisées est surtout liée à l'affinité des anions minéraux envers les sels d'aluminium entre autres, les sulfates, les phosphates et les chlorures qui peuvent être considérés comme des ligands concurrents des ions hydroxydes, ils peuvent interférer sur la précipitation des hydroxydes d'aluminium en déplaçant les ions OH^- (Clément et al., 1983 ; Guesbaya, 1998). Cet effet est d'autant important que la concentration en sels minéraux augmente d'où la demande en coagulant plus élevée en milieux minéralisés.

Divers auteurs (Achour, 2001 ; Ben Alia et Amrane, 2002 ; Guesbaya, 1998 ; Hecini et Achour, 2008) 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 humique . 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 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 3 eaux étudiées, la demande en coagulant augmente ce qui laisse penser qu'aucune coagulation par les ions de calcium ou magnésium n'a pu être existée. 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 pyroméllitique pourraient avoir un effet inhibiteur de la coagulation-floculation en eaux minéralisées ; dont le principal mécanisme d'élimination en eau distillée était une complexation entre les COOH et les formes solubles cationiques de l'aluminium.

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

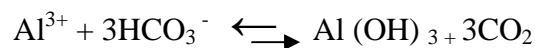
Le tableau (23) présente les résultats des essais de floculation en absence de coagulant réalisés sur des échantillons d'eau de Djamorah dopés par 5 mg/l d'acides organiques ,à travers lequel nous observons que les rendements enregistrés montrent qu'à l'état naturel le phénomène de floculation existe même en absence de sulfate d'aluminium pour tous les composés testés sauf pour l'acide pyroméllitique .

Tableau 23 :Élimination d'acides organiques (5mg/l) en eau minéralisée (E.Djamorah)
en absence de coagulant (Rezeg,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 pyroméllitique	0	7.61

Par ailleurs, nous pouvons constater que la coagulation entraîne une diminution du pH et du (TAC) (figures 19 et 20). Elle serait due à la contribution des ions OH^- provenant des ions bicarbonates HCO_3^- dans la formation de l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

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 :



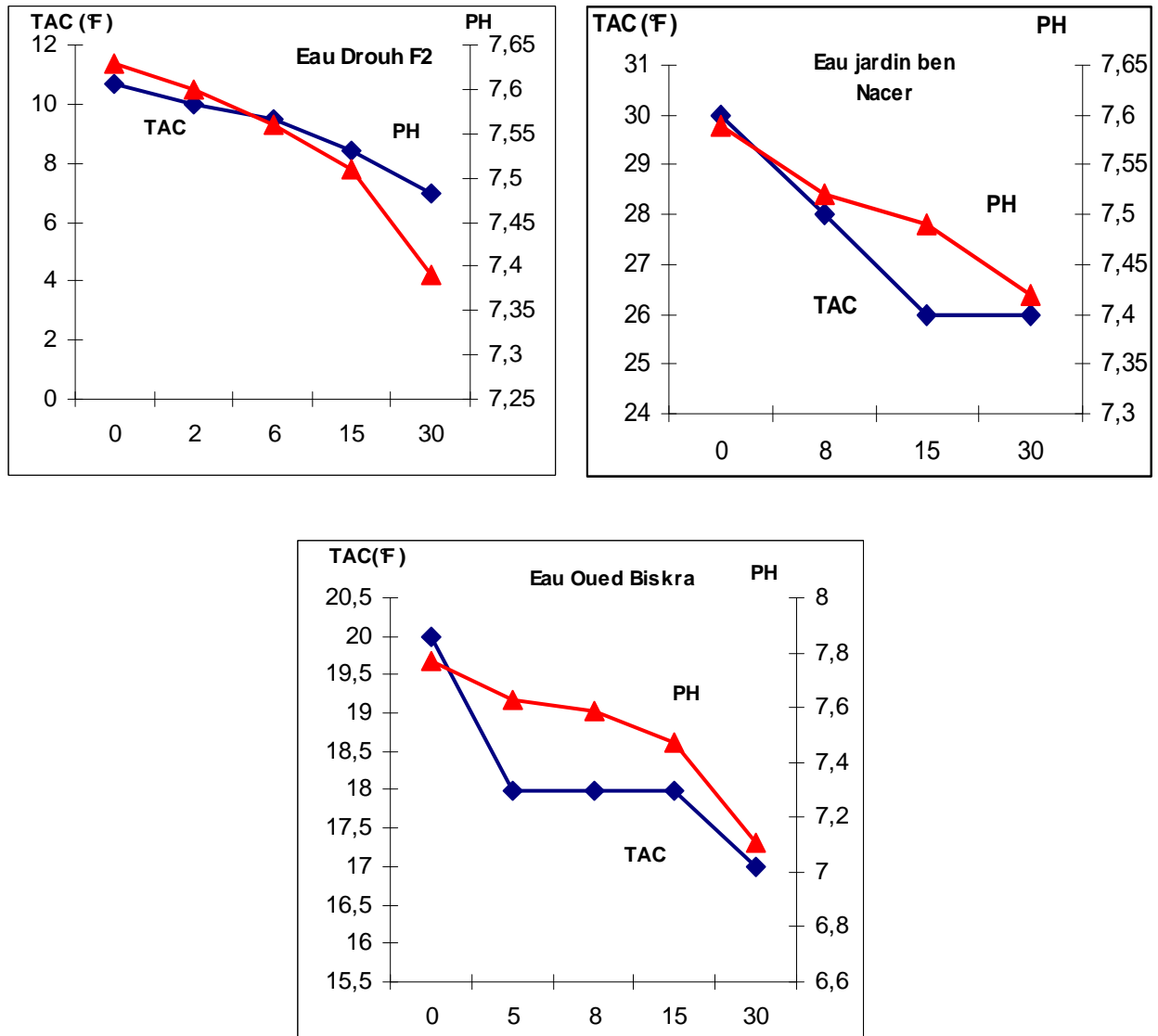


Figure 19 : Evolution du TAC et du pH au cours de la floculation de l'acide humique ($C_0= 5\text{mg/l}$)

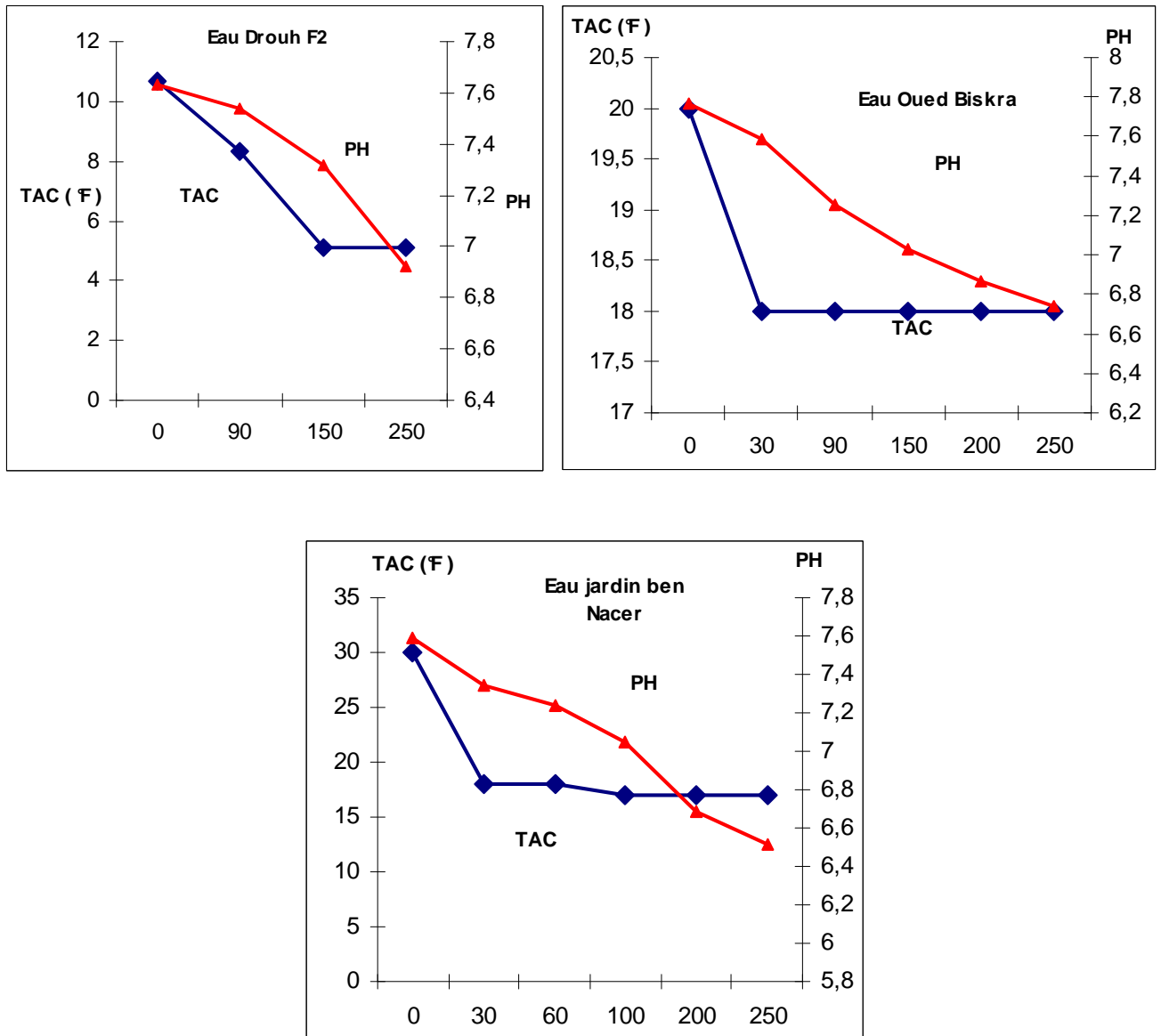


Figure 20 : Evolution du TAC et du pH au cours de la floculation de l'acide Pyroméllitique ($C_0 = 5 \text{ mg/l}$)

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

Divers auteurs (Achour, 2001 ; Guesbaya, 1998) ont ainsi proposé qu'une coagulation naturelle entraînée par la présence des ions calcium et magnésium puisse coexister avec une coagulation au sulfate d'aluminium.

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

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

Les composés hydroxy-aluminiques formés après hydrolyse du coagulant peuvent être de plusieurs natures. Compte tenu de cet aspect, les mécanismes de coagulation de l'acide humique et l'acide pyroméllitique peuvent comprendre à la fois des réactions avec les composés métalliques solubles et des réactions avec les complexes solides de l'aluminium.

Les mécanismes de coagulation-floculation des acides humiques en présence d'eaux minéralisées pourraient sensiblement différer de ceux observés en eau distillée.

Le principal mécanisme d'élimination de l'acide pyroméllitique en eau distillée était une complexation entre les COOH et les formes solubles cationiques de l'aluminium.

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

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

Ajoutons également qu'en eaux minéralisées, les teneurs d'aluminium résiduel indiquent des valeurs faibles, voire nulle aussi bien pour l'acide péroméllitique que pour

l'acide insolubles essentiellement par des réactions de surface avec les précipités amorphes d'hydroxyde d'aluminium humique . Par conséquent, cela est en faveur de la formation de produits organo-aluminiques .

III.3.Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons entamé un aspect fondamental de notre étude, il s'agit d'établir des relations entre la composition chimique des eaux et la variation du rendement, d'une part et les lois stoechiométriques d'autre part.

En milieux aqueux minéralisés, l'évolution de l'acide humique et l'acide pyroméllitique par floculation au sulfate d'aluminium montre que les doses de coagulant requises en ces milieux sont beaucoup plus importantes .L'efficacité d'élimination de la matière organique en eaux minéralisées serait étroitement liée à la présence de sels minéraux et leurs proportions relatives entre éléments promoteurs et inhibiteurs tels que les sulfates ,les phosphates ou les chlorures peuvent être considérer comme des ligands concurrents pouvant interférer sur la précipitation des hydroxydes d'aluminium en déplaçant les ions OH^- et ceci peut expliquer les demandes plus élevées en coagulant en milieux minéralisés.De même ces anions ,minéraux peuvent fortement entrer en compétition avec les fonctions carboxyles dans la structure de l'acide pyroméllitique vis-à-vis de la complexation de l'ion aluminium d'où l'effet inhibiteur de la minéralisation sur l'élimination de l'acide pyroméllitique par floculation au sulfate d'aluminium.Une diminution nette des rendements d'élimination de ce composé a été constatée en passant de l'eau distillée à l'eau la plus minéralisée (eau Jardin Ben Nacer).

Cependant l'évolution de l'acide pyroméllitique en eau distillée a présenté des propriétés très proche de celles de SH vis-à-vis du traitement de floculation par le sulfate d'aluminium (pH optimal acide,réaction stoechiométrique entre la teneur du composé et les doses optima en sulfate d'aluminium).Cette évolution similaire vis-à-vis de la floculation entre l'acide pyroméllitique et l'acide humique peut réconforter l'hypothèse qu'en eaux faiblement minéralisées ,les fonctions acides carboxyles dans la structure des acides humiques jouent un rôle déterminant dans les mécanismes d'élimination de l'acide humique.

Concernant les lois stoechiométriques dose optimale de coagulant /concentration initiale des composés organiques ,les relations établies ont mis en évidence des coefficients stoechiométriques variables selon la dureté totale des eaux testées.

Il semble donc que l'efficacité d'élimination des composés organiques et les dosages de coagulant à adopter soient en rapport direct avec les duretés des eaux testées.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

La coagulation-floculation présente un intérêt qui va au-delà de la simple clarification d'une eau puisqu'elle peut éliminer, si elle est optimisée, un pourcentage important de la matière organique dissoute et rivaliser ainsi avec les traitements plus coûteux et de mise en œuvre plus complexe (adsorption, ozonation,...).

L'objectif de notre travail a été d'apprécier l'influence de divers paramètres réactionnels, au cours de l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, sur le dosage stœchiométrique coagulant/matière organique. Les composés testés sont deux molécules organiques aromatiques hydroxylées et/ou carboxylées (acide humique et acide pyroméllitique). Rappelons que la deuxième molécule est susceptible d'être un monomère dans la structure des acides humiques lesquelles constituent la principale partie de la charge organique naturelle des eaux de surface.

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 les principales catégories de matières organiques existant dans les eaux naturelles ou usées et tout particulièrement les substances aromatiques à fonctions acides. Les différents aspects théoriques et pratiques de la coagulation-floculation et ses effets sur l'élimination de la matière organique ont aussi été exposés. L'influence de plusieurs paramètres sur les mécanismes d'élimination des composés organiques a été évoquée. En particulier, il a été mis en évidence que la coagulation-floculation peut être parfois une réaction stœchiométrique pour laquelle le coefficient stœchiométrique coagulant/matière organique semble dépendre de différents paramètres réactionnels.

La seconde partie a porté sur l'expérimentation et elle a été présentée en trois chapitres. Dans cette étude expérimentale nous avons décrit dans le premier chapitre les différents protocoles expérimentaux mis en œuvre au cours des essais. Ces essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques des composés organiques précédemment cités et dissous dans des milieux de minéralisation variable (eau distillée et eaux naturelles minéralisées 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

Conclusion générale

dépendance de la nature du composé (simple ou polyaromatique) et 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 les pourcentages d'élimination des acides choisis s'améliorent lorsque la concentration initiale de ces substances et les doses de coagulant augmentent.

- Le meilleur rendement d'élimination de l'acide humique est obtenu à pH= 4, le mode d'action du coagulant se traduit par une complexation entre l'acide humique et les composés hydroxo-aluminiques solubles
- Le meilleur rendement d'élimination de l'acide pyroméllitique est obtenu à pH=7 alors que le pH=4 a limité sa réactivité.
- Par ailleurs, il s'est avéré qu'à pH= 9, le rendement d'abattement des deux acides choisis est généralement faible et l'influence du taux de traitement est peu significative. Les réactions d'hydrolyse de l'aluminium vers les formes anioniques solubles, pourraient conduire à une mauvaise coagulation-floculation .
- Le comportement de l'acide pyroméllitique en eau distillée semble donc très proche de celui des substances humiques et conforte l'hypothèse que les groupements COOH joueraient un rôle important dans les mécanismes de complexation de l'aluminium par les substances humiques .La relation mise en évidence entre la concentration initiale de chacun des composés organiques testés et la dose du coagulant a montré que la coagulation-floculation des composés précédemment cités est une réaction stœchiométrique qui dépend fortement du pH des solutions.
- Les résultats présentés et leur discussion ont mis en évidence l'influence des paramètres réactionnels (dose de coagulant, concentration initiale et pH) sur le dosage stœchiométrique composé organique /sulfate d'aluminium et ont montré que pour les deux composés choisis, le dosage stœchiométrique 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).

→17,698 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide pyroméllitique (pH = 4).

→25,736 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide pyroméllitique (pH = 7).

→30 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide pyroméllitique (pH = 9).

Conclusion générale

La demande importante en coagulant à pH plus élevé en eau distillée s'expliquerait par une compétition entre les réactions de polymérisation de l'hydroxyde d'aluminium et les réactions de complexation par les acides testés. En effet, les mécanismes proposés dans le processus d'élimination des acides testés 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. D'autre part, les ions OH^- du milieu et qui fixent le pH peuvent également être considérés comme des ligands pouvant complexer l'aluminium.

- Mais d'une façon générale, l'évolution de l'acide pyroméllitique en eau distillée a présenté des propriétés très proches de celles de SH vis-à-vis du traitement de floculation par le sulfate d'aluminium (pH optimal, réaction stoechiométrique entre la teneur du composé et les doses optima en sulfate d'aluminium). Cette évolution similaire vis-à-vis de la floculation entre l'acide pyroméllitique et l'acide humique peut conforter l'hypothèse qu'en eaux faiblement minéralisées, les fonctions acides carboxyles dans la structure des acides humiques jouent un rôle déterminant dans les mécanismes d'élimination de l'acide humique.
- La seconde phase de notre étude expérimentale a porté sur l'étude de l'influence de la composition minérale d'eaux naturelles (eaux souterraines de la région de Biskra) sur la floculation des composés organiques testés et notamment le dosage stoechiométrique.
- Lorsque ces composés organiques ont été dissous dans des eaux souterraines exemptes initialement de toute matière organique, les résultats obtenus ont montré que la minéralisation de ces eaux pouvait notablement influencer sur le processus de coagulation-floculation de ces composés. Comparé aux résultats des essais en eau distillée, ils ont montré que la minéralisation de l'eau pouvait avoir un effet promoteur ou inhibiteur selon la structure du composé organique testé et la qualité de l'eau de dilution.
- Ainsi, les rendements d'élimination des acides humiques ont augmenté en passant de l'eau de Drouh F2 (Conductivité=1.26 ms/cm ; TH=85°F) à l'eau de Jardin Ben Nacer la plus minéralisée (Conductivité =3.58ms/cm ; TH= 95 °F).
- Par contre, la minéralisation croissante a semblé inhiber l'élimination de l'acide pyroméllitique. Une diminution nette des rendements d'élimination de ce composé a été constatée en passant de l'eau distillée à l'eau la plus minéralisée (eau Jardin Ben Nacer).

Conclusion générale

- Bien que la présence de sels de calcium ou de magnésium puisse, par des effets de pontage ou de complexation avec le composé organique, faciliter les interactions avec l'aluminium, la présence en quantités importantes d'anions minéraux peut notablement diminuer l'efficacité de la coagulation-floculation. Des ions tels que les sulfates, les phosphates ou les chlorures peuvent en effet entrer en compétition avec les COOH des composés organiques et complexer l'aluminium. Ils gêneraient donc considérablement la réaction de formation de l'hydroxyde d'aluminium qui devrait être le principal produit de l'hydrolyse du coagulant aux pH des eaux naturelles testées.

En eaux minéralisées, le mécanisme d'adsorption sur les floccs d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ pourra donc expliquer l'élimination de l'acide humique et de l'acide pyroméllitique. En milieux aqueux minéralisés, la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de l'acide humique et de l'acide pyroméllitique montre que les doses de coagulant requises en ces milieux sont beaucoup plus importantes.

- En milieux aqueux minéralisés, la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de l'acide humique et de l'acide pyroméllitique montre que les doses de coagulant requises en ces milieux sont beaucoup plus importantes.

- Concernant les lois stœchiométriques dose optimale de coagulant /concentration initiale des composés organiques, les relations établies ont mis en évidence des coefficients stœchiométriques variables selon la minéralisation totale et la dureté totale des eaux testées.

- Le dosage stœchiométrique diminue en passant de l'eau de Drouh F2(moins minéralisée) à l'eau de Jardin Ben Nacer (la plus minéralisée) dans le cas de l'acide humique alors qu'il augmente en passant de l'eau de Drouh F2(moins minéralisée) à l'eau de Jardin Ben Nacer (la plus minéralisée) dans le cas de l'acide pyroméllitique .

→4,511 mg de sulfate d'aluminium par mg de SH (eau Drouh F2).

→ 3,755 mg de sulfate d'aluminium par mg de SH (eau Oued Biskra).

→2,998 mg de sulfate d'aluminium par mg de SH (eau Jardin Ben Nacer).

→29,283 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide pyroméllitique (eau Drouh F2).

→ 29,755 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide pyroméllitique (eau Oued Biskra).

→30,736 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide pyroméllitique (eau Jardin Ben Nacer).

Il semble donc que l'efficacité d'élimination des composés organiques et les dosages de coagulant à adopter soient en rapport direct avec les paramètres minéraux des eaux testées.

Conclusion générale

Ainsi, une certaine corrélation semble apparaître entre l'évolution des coefficients stœchiométriques et les paramètres tels que la conductivité, la dureté ou encore le TAC.

De ce fait, il est possible de conclure que le dosage optimal de coagulant dans une station de traitement dépendra non seulement des paramètres conventionnels tels que la turbidité, le pH, la quantité en matière organique mais aussi de la structure chimique des substances organiques, de la matrice minérale en présence, de sa composition et les proportions diverses en éléments soit inhibiteurs soit promoteurs du procédé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- Achour S. (1992)**, La chloration des eaux de surface et ses effets sur la formation de composés organohalogénés toxiques, Thèse de Magister, ENP, Alger.
- Achour S., Moussaoui K. (1993)**, Effet de la chloration sur quelques types d'eaux en Algérie, Tribune de l'Eau, 564, 31-34.
- 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., 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.
- 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, 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. Thèse de Magister, E.N.S.H., Blida.
- Aguiar A. (1989)**, Elimination de la matière organique avec du fer : cas des eaux faiblement minéralisées, DEA de chimie et microbiologie de l'eau, Université de Poitiers.
- Aiken G.R. (1984)**, Evaluation of ultrafiltration for determining molecular weight of fulvic acid. *Envir. Sci. Technol.*, 18, 978-981.
- Amirtharajah A. (1988)**, Some theoretical views of filtration. *J. Am. Water. Wks. Ass.*, 146, 36-46.
- Amirtharajah A., O'melia C.R. (1990)**, Coagulation Processes: Destabilization, Mixing, and Flocculation. Chapitre 4 dans *Water Quality and Treatment : a Handbook of Community Water Supplies*. *J. Am. Water. Wks. Ass.* 4e édition, p. 269-365.
- Andreu F., Munier-Lamy C. (1994)**, Génèse et propriétés des substances humiques, In *Constituants et Propriétés des sols Vol. 2*. M. Bonneau et B. Souchier eds., pp. 109-134, Masson eds, Paris.
- Babcock, D.B., singer, P.C. (1979)**, Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids, *J. Am. Water. Wks. Ass.*, 71, 3, 149-152.
- Backes C. A., Tipping E. (1987)**, Aluminium complexation by an aquatic humic fraction under acidic conditions.- *Wat. Res.* 21, (2), 211-216.
- Baudin, I., Rodreguez, J.M., Huet, S., (2005)**, Optimisation du procédé de clarification. Utilisation des polymères cationiques. Agence de l'eau Seine Normandie, Suez.
- Bazer-Bachi A. (1990)**, Modélisation mathématique du taux de coagulant dans une station de traitement d'eau, *Rev. Sci. Eau*, 3, 4, 377-397.
- Ben Alia Y., Amrane N. (2002)**, Influence de la dureté de l'eau sur l'élimination de composés organiques par floculation, Mémoire d'ingénieur en Hydraulique, Université de Biskra

- Bernhardt H., Hoyer O., Schell H., Lusse B. (1985)**, Reaction mechanisms involved in the influence of algogenic organic matter on the flocculation. *Z. Wass.-Abwass. Forsch.*, 18, 6-17.
- Bernhardt H., Lusse B. Hoyer O. (1986)**, The addition of calcium to reduce the impairment of flocculation by algogenic matter-Z. *Wass-Abwass. Forsch.*, 19, 219-228.
- Bruchet A. (1985)**, Applications de la technique de pyrolyse CG-SM à l'étude des matières organiques non volatiles des eaux naturelles ou en cours de traitement. Doctorat de 3e Cycle, Université de Poitiers, n°1Û50.
- Buffle J. (1988)**, Complexation reactions in aquatic systems, *Analytical Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, , 692p.
- Cardot C. (1999)**, Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques. Ellipses Edition Marketing S.A.
- 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.
- Chow m. (1992)**, Behavior of aluminum and its ecological significance in natural waters, *waters supply*, 10, 4, 1-10.
- Christian V., Kimberly B., Eva I., Debbis, V. (2000)**, Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and biodegradable fraction in drinking water, *Wat. Res.* 34, 12, 3247-3257.
- Christman, r.f., Ghassemi, m. (1966)**, Chemical nature of organic colors in water, *j. am. Water. Wks. ass.*, 59, 6, 723-741.
- Clément M., Seux R., Moussa B. (1983)**, Etudes des facteurs déterminant la fuite en aluminium dans les eaux d'alimentation préparées à partir d'eaux clarifiées par des sels de ce métal, *Trib. Cebedeau*, 480, 336, 469-481. Liège, Belgique.
- Couturier Y., Michard G. and Sarazin G. (1984)**, Constantes de formation des complexes hydroxylés de l'aluminium en, solution aqueuse de 20 ~ 70°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 649-659.
- Croué 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.
- Degremont (1989)**, Mémento technique de l'eau, 9eme édition, Ed. Lavoisier. Paris, Tome1, 131-145.
- Degremont (2005)**, Mémento technique de l'eau, 10eme édition, Ed. Lavoisier. Paris, Tome1, 131-145.
- de Hek h., stol j.r., bruyn p.l. (1978)**, Hydrolysis precipitation studies of Al (III) solutions 3. The role of sulfate ions, *J. Col. Int. science*, 64, 1, 72-89
- De Laat J. , Merlet N. , Dore M. (1982)** , Chloration de composés organiques demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation de trihalométhanes, *Wat.Res* , 16,1437-1450.
- Dentel S.K. (1991)**, Coagulant control in water treatment, *Crit. Rev. Environ. Control.*, 21, 1, 41-135.
- Douglas M. O. (1995)**, Natural organic matter characterization and treatability. *j. am. Water. Wks. ass.*, 1, 46-63.

- 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, *Water, 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.
- Eisenberg D., Kauzman W.(1969)**, *The structure and Properties of Water*. Oxford University Press, New York and London, 1969.
- Filella M. (2008)**, "Freshwaters: which NOM matters," *Environmental Chemistry Letters* 10.1007/s10311-008-0158-x.
- Gjessing E.T., Lee G.F. (1967)**, Fractionation of dissolved organic matter in natural waters on sephadex columns. *Environ. Sci. Technol.*, 1: 631-638.
- Greenland, D.J. (1971)**, Interaction between humic and fulvic acids and clays, *Soil Sci.*, 111, 1, 34-41.
- Guesbaya, N. (1998)**, *Elimination des composés organiques par le procédé de coagulation-floculation*, Thèse de magister, Université de Biskra.
- Hall E.S., Packham R.F. (1965)**, Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants, *J. Am. Water. Wks. Ass.*, 57, 9, 1149-1166.
- Harrat, N. (2007)**, *Qualité des eaux de surface de l'Est algérien et leur réactivité vis-à-vis du chlore*, Mémoire de Magister en Géologie(Hydrochimie), Université d'Annaba.
- Hecini L., Achour S. (2008)**, *Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium*, *Larhyss Journal*, 07, 47-57. Biskra, Algérie.
- Hong-Xiao, T., Stumm, W. (1987a)**, The coagulating behaviors of Fe (III) polymeric species- I Preformed polymers by base addition, *Wat. Res.*, 21,1,115-121.
- Hong-Xiao T., Stumm, W. (1987 b)**, The coagulating behaviours of Fe (III) polymeric species- I Preformed polymers in various concentrations, *Wat. Res.*, 21, 1, 123-128.
- Hundt, T.R., O'melia, C.R. (1988)**, Aluminum fulvic acid interaction-Mechanism and application, *J. Am. Water. Wks. Ass.*, 80, 4, 176-186.
- Jeckel M. (1985)**, Removal of humic substances in ground water treatment. *Wat. Supply* 3, 61-66.
- Jeckel M. (1986)**, Interactions of humic acids and aluminum salts in flocculation process, *Wat. Res.*, 20, 1535-1542.
- 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, *Water. Res.* 28, 12, 2567-2574.
- Kim, J.S. Chian, E.S.K., Saunders F.M., Perdue, E.M., Giabbai, M.F. (1989)**, Characteristics of humic substances and their removal behavior in treatment in - "Aquatic humic substances: Influence on fate and treatment of pollutants", Ed. by Suffet I.H. and Mac Carthy P., *Advances in Chemistry Series 219*, American Chemical Society, Washington, chap. 29, 472-497.
- Krasner S.W., Mcguire M.J., Jacangelo JG.(1989)**, The Occurrence of Disinfection By-products in US Drinking Water, *J. Am. Water. Wks. Ass.*, 81, 8, 41-53.

- Le Curieux F., Marzin D., Brice A., erb f. (1996)** , Utilisation de trois tests de génotoxicité pour l'étude de l'activité génotoxique de composés organohalogénés, d'acides fulviques chlorés et d'échantillons d'eaux en cours de traitement de potabilisation, *Rv. Sci. Eau*, 9, 1, 75-95.
- Lefebvre E. (1990)**, Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux. Effet de la préoxydation, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
- 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. (1993)**, Coagulation–floculation par le chlorure ferrique de quelques acides et phénols en solution aqueuse, *Wat. Res.*, 27, 3, 433-447.
- Leenheer J. A. (1981)**, "Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters". *Environ. Sci. Technol* 15 (5), 578-587.
- Legube B., Xiong F., Croue J.P., Dore M. (1990)**, Etude sur les acides fulviques extrait d'eaux superficielles françaises : Extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore, *Rev. Sci. Eau.*, 3,4, 399-424.
- Legube B. (1996)**, Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable ,Guide technique ,Agence Loire-Bretagne ,France.
- Letterman, R.D., Tabatabaie, M., Ames R.S.Jr, (1979)**, The effect of bicarbonate ion concentration on flocculation with Al sulfate, *j. am. Water. Wks. ass.*, 71, 8, 467-472.
- 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.
- Liao, W., Christman, R.F., Johnson, J.D., Millington, D.S., Hass J.R. (1982)**, Structural characterization of aquatic humic material, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 403-410.
- MacCarthy, P., Clapp C.E., Malcom R.L. and and Bloom P.R. (1990)**, Humic substances in soil and crop sciences: Selected readings. Madison, Wisconsin, Soil Sci. Society of America.
- Malcolm R.L. (1985)**, The geochemistry of stream fulvic and humic substances- Rapport interne de u.s Geological survey.
- 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.
- Mills C.J., Bull RJ., Cantor K.P. (1998)**, Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration dans l'eau potable : rapport d'atelier – Santé Canada.
- Montgomery J(1985)**, *Water Treatment Principles and Design*. John Wiley & Sons, ISBN 0-471-04384-2, USA.
- Morita, H. (1974)**, Phtallic acid ester in water, *Water. Res.*, 781-792.
- Mouchet P. (1991)**, Les modalités de traitement des eaux brutes. *STP. Pharma-pratiques*, 2, 136-148.
- Ogner G. , Schnitzer M. (1970)**, "Humic substances: fulvic acid-dialkyl phthalate complexes and their role in pollution." *Science of The Total Environment* 170: 317- 318.

- Oliver B., Thurman E.M. (1983)**, Influence of aquatic humic substance properties on trihalomethane potential - In "Water chlorination: Environmental impact and health effects", Ed. By JOLLEY R.L., Ann Arbor science Publishers, 4, 237-241.
- 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.
- Ounoki S. (2012)**, Evolution d'acides aminés au cours de procédés physico-chimiques de traitement. Thèse de Doctorat en sciences hydrauliques .Université de Biskra.
- Paillard H., Gouesbet G., Lefebvre, E., Legube, B. (1988)** , Coagulation par les sels de fer dans le traitement des eaux de surface riches en matières organiques : avantages et inconvénients, J.I.E., tome2, Poitiers
- Parker D. R., Kinraide T. B. and Zelazny L. W. (1989), **Soil Sci. Soc. Am. J. 53, 789-796.**
- Petitjean P., Henin O., Gruau G. (2004)**, Dosage du carbone organique dissous dans les eaux douces naturelles. Intérêt, principe, mise en œuvre et précautions opératoires, Cahiers techniques de Géosciences Rennes, n° 3.
- Petitjean P., 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,Centre Armorican de Recherches en Environnement.France.
- 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.
- 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.
- Randtke S. J , Jespen C.P.(1981)** , Chemical pre-treatment for activated carbon adsorption . j. am. Water. Wks. ass, 73,8,411-419.
- Rauzy. S (1980)** , Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par l'utilisation d'argile au cours des traitements de floculation-décantation. Etude de l'élimination des métaux toxiques et des micropolluants organiques, Thèse de Docteur de 3eme cycle, Université de Paris. France.
- Rezeg A. (2004)** , Elimination d'acides organiques hydroxylés et carboxylés par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.Thèse de Magister en sciences hydrauliques .Université de Biskra.
- Rezeg A. (2010)** , Etude des mécanismes d'élimination de la matière organique par un procédé combiné floculation-adsorption en présence de sels et d'oxydes métalliques. Thèse de Doctorat en sciences hydrauliques .Université de Biskra.
- 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.
- Rodier J. (1996)**, L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8ème Ed. Dunod, Paris.

- Rodier, J. (2005)**, L'analyse de l'eau : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 9eme édition, Ed. DUNOD. Paris.
- Rook J.J. (1974)**, Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters - Water treatment and examination, 23, 234-243
- Ruthven D.M. (1984)**, Principles of adsorption and adsorption process, Ed.j.Wiley., New York.
- Schnitzer, M., Khan, S.U. (1972)**, Humic substances in the environment, Marcel DEKKER Inc., New York.
- Schnitzer M., Khan S.U. (1978)**, Soil organic matter. New York, Elsevier scientific publ.
- Semmens M.J. (1979)**, Organics removal by coagulation: A review and Research needs, J. Am. Water. Wks. Ass., 71, 10, 588-603.
- Semmens, M.J., Field, T.K. (1980)**, Coagulation: Experiences in organics removal, J. Am. Water. Wks. Ass., 72, 8, 476-483.
- Sikora F.g., McBride, M.B. (1989)**, Aluminum complexation by catechol as determined by ultraviolet spectrophotometry, Environ. Sci. Technol., 23, 3, 349-356.
- Stevenson, F. J. (1982)**, Humus Chemistry. New York, Wiley.
- Stevenson F.J., Picolo A. (1982)**, Infrared spectra of Cu^{2+} Pb^{2+} and Ca^{2+} complexes of soil humic substances, GEODERMA, 27, 3, 195-208.
- 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 in natural waters- A Wiley Interscience Publication, New York, 780p
- Tardat-Henry M., Beaudry, J.P. (1984)**, Chimie des eaux, Ed. le Griffon d'argile INC, Canada.
- Thebault P. (1978)**, Elimination des matières organiques et des micropolluants contenus dans les eaux de surface: Rôle et efficacité des coagulants, Thèse de Docteur-ingénieur. I.N.P.L., Nancy, France.
- Thomas F., Bottero J. Y., Masion A. and Genevrièr F.S. (1990)**, Mechanism of aluminium III hydrolysis with acetic acid and oxalic acid. Geochemistry of the Earth's Surface and of Mineral Formation, 2nd International Symposium, Aix en Provence, pp. 2-8.
- Thurman E. M. (1985)**, Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters- Ed. by NIJHOFF M., Dr W. JUNK Publishers, DORDRECHT.
- Thurman, E.M., Malcolm, R.L. (1981)**, Preparative isolation of aquatic humic substances, Environ. Sci. Technol., 15, 463-466.
- Thurman E.M., Malcolm R.L. (1983)**, Structural study of humic substances: New approaches and methods, In "Aquatic and terrestrial humic materials"- Ed. by CHRISTMAN R.F. and GJESSING E.T. Ann Arbor Science Publishers, chap. 1, 1-23.
- Tipping E., Woolf C., Backes C. A. and Ohnstad M. (1988)**, Aluminium speciation in acidic natural waters: testing of a model for Al-humic complexation. Wat. Res. 22 (3), 321-326.

Valentin N. (2000), Construction d'un capteur logiciel pour le contrôle automatique du procédé de coagulation en traitement d'eau potable. Thèse de Doctorat, UTC/Lyonnaise des Eaux/CNRS, 2000.

Van Benschoten J.E., Edzwald J.K. (1990), Chemical aspects of coagulation using aluminum salts. ii. Coagulation of fulvic acids using alum and polyaluminum chloride, *Wat. Res.*, 24, 12, 1527-1535.

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.

Visser S.A. (1983), Application of Van Krevelen's graphical-statistical method for the study of aquatic humic material-*Environ.Sci.Technol.*17,17,414-417.

Whitehouse J.D. (1967), A study of the removal of pesticides from water-These, university of Kentucky, Lexington U.S.A.