

Classification de la matière organique des eaux naturelles

I.1 Introduction

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

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

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

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

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

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

I.2.1. Définition des principaux paramètres organiques globaux

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

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

1.2.1.1 Le carbone organique total (COT)

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

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

1.2.1.2. La demande biochimique en oxygène (DBO₅)

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

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

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

1.2.1.3. La demande chimique en oxygène (DCO)

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

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

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

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

1.2.1.5. Absorbance UV 254 nm :

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

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

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

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

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

Tableau 3 : Charges organiques de quelques eaux de surface algériennes

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

I.3. Les grandes classes de composés organiques

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

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

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

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

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

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

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

I.3.2 Les Substances humiques :

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

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

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

I.3.2.1. Classification des substances humiques

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

- **Humus :**

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

- **Acide humique :**

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

- **Acide fulvique :**

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

I.3.2.2. Structure des substances humiques

▪ **Structure élémentaire :**

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

Tableau 5: Composition élémentaire moyenne de substances humiques.

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

▪ **Analyse fonctionnelle des substances humiques :**

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

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

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

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

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

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

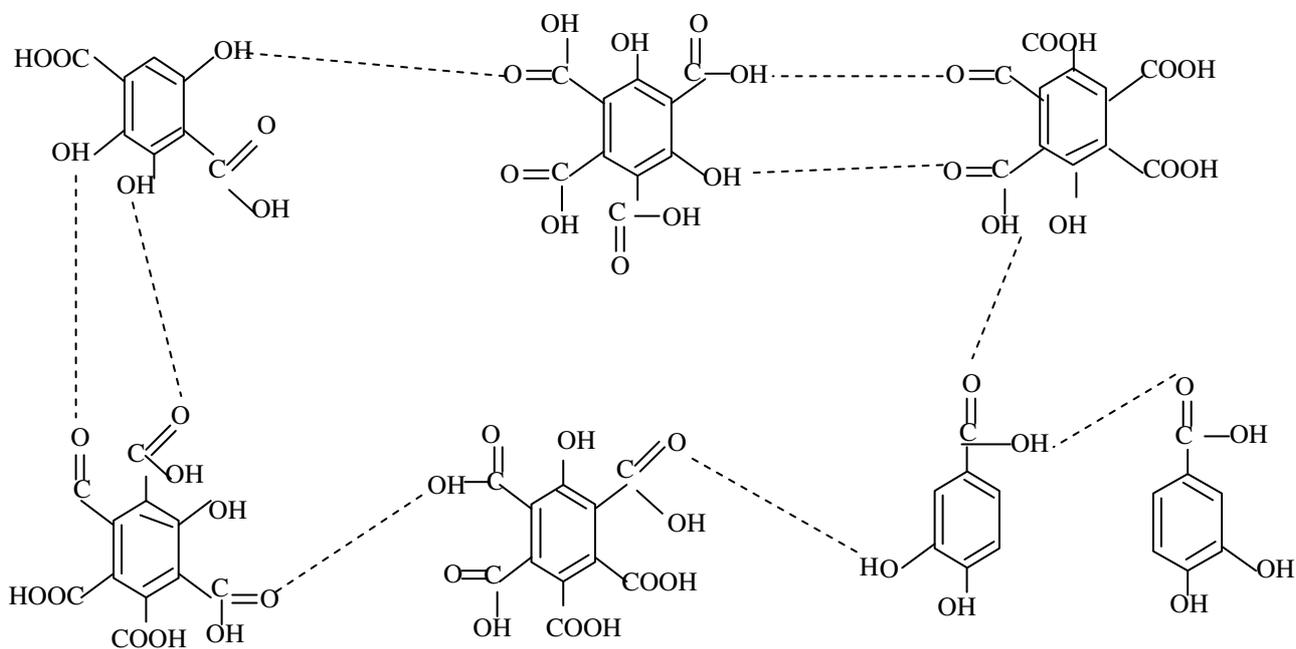


Figure 1 : Modèle de structure d'acides fulviques d'après Schnitzer et Khan (1972).

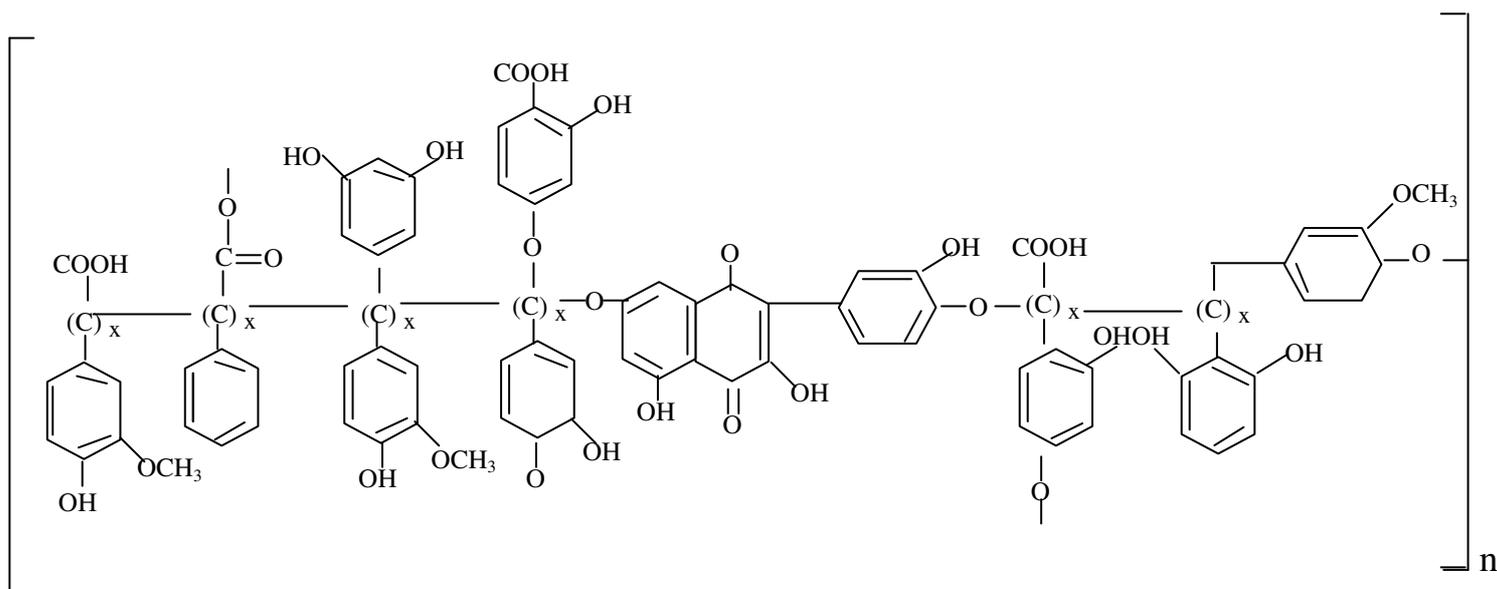


Figure 2 : Modèle de structure d'acides humiques d'après Christman et Ghassemi (1966).

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

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

I.3.3. Les composés simples non humiques

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

I.3.3.1. Les pesticides :

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

I.3.3.2 Les hydrocarbures

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

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

I.3.3.3. Les phénols

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

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

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

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

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

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

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

1.4.1. L'oxydation

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

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

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

I.4.2. Procédés de clarification :

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

I.4.2.1. Coagulation –floculation :

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

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

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

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

I.4.2.2. Décantation :

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

I.4.2.3. Filtration :

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

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

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

I.4.2.4. Adsorption :

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

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

I.4.3. Procédés membranaires :

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

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

I.5 Conclusion

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

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

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

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