

## *Effet des procédés de coagulation –floculation et d'adsorption sur l'élimination de la matière organique*

### **II-1 Introduction**

Lors de la production d'eau de consommation, les composés organiques peuvent être éliminés notamment par coagulation –floculation ou /et par adsorption sur charbon actif .La combinaison de ces deux procédés peut permettre d'atteindre des rendements d'élimination de la matière organique supérieurs à ceux observés par l'un ou l'autre des procédés utilisé seul (*Cathalifaud, et al, 1995*).

La coagulation- floculation suivie d'une clarification est de loin, le traitement le plus efficace pour la production d'eau potable mais aussi celui qui conditionne l'optimisation de la plupart des autres traitements. Cette opération réduit non seulement la teneur initiale en pollution particulaire mais aussi la concentration des composés organiques dissous. L'efficacité de ce procédé dépend du pH, du type et dose du coagulant, et de la nature de la matière organique.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons successivement les principaux travaux relatifs à la coagulation –floculation de composés organiques en solutions synthétiques et en eaux de surface .L'utilisation du charbon actif au cours de la clarification et ses propriétés adsorbantes sont également présentées.

### **II-2 Effet de la coagulation – floculation sur la matière organique aquatique**

#### **II.2.1 Généralités sur la coagulation floculation :**

Les particules colloïdales, à dimension inférieure au  $\mu\text{m}$ , connaissent dans les eaux naturelles une grande stabilité. Elles ne peuvent pas sédimenter à cause de leur faible vitesse de chute (*Tardat-Henry et Beaudry, 1984*).

Cette stabilité peut s'expliquer par la théorie de la double couche ionique. En effet, la particule colloïdale acquiert dans les eaux, sa charge primaire avant que les ions voisins, de signe opposé, la rejoignent pour y adhérer de sorte que, ceux qui sont les plus proches forment autour d'elle une gaine ou une sorte d'écran protecteur. La concentration de ces ions diminue rapidement en s'éloignant de la particule. Il en résulte ainsi la formation d'une couche fixe adhérente à la surface et d'une couche diffuse formant un nuage d'ions.

Cet ensemble stable (particule + double couche ionique) crée le potentiel Zêta lequel est d'une grande importance dans le domaine du traitement des eaux. Il détermine la mobilité

électrophorétique de la particule (*Vigouret, 1985*) et théoriquement, l'annulation du potentiel Zêta correspond à l'optimale de la coagulation – floculation.

La coagulation- floculation brise la stabilité attribuée aux colloïdes par introduction d'un réactif chimique appelé coagulant et apprête les particules déstabilisées à la floculation. Cette dernière facilite l'agglomération des particules et est réalisée par l'intermédiaire du mouvement Brownien (floculation péricinétique) puis de l'agitation mécanique extérieure (floculation ortho cinétique) (*Degrémont, 2005*).

Du point de vue de la mise en œuvre de la coagulation- floculation, deux paramètres nécessitent une attention particulière lors du dimensionnement d'un traitement de coagulation- floculation : les quantités de réactifs à ajouter et les conditions d'agitation du milieu réactionnel.

Ces valeurs sont déterminées en fonction de l'eau à traitée. Et dans ce domaine, il n'existe pas de règle ou de formule de dimensionnement, ces valeurs ne peuvent être déterminées que de façon empirique, par tâtonnements et par des essais sur échantillons en laboratoire. La détermination de ces grandeurs en laboratoire est réalisée par ce qu'on appelle le Jar -Test.

Le choix des coagulants et/ou floculants est très large et son influence est grande sur les procédés envisagés pour effectuer la séparation (sédimentation, flottation, filtration) et pour limiter la quantité des boues produites. Des coagulants floculants minéraux et organiques sont disponibles. La connaissance de leur chimie, leur structure et des mécanismes d'interaction avec les minéraux sont nécessaires afin d'optimiser les procédés (*Bottero et Lartiges, 1992*)

Les mécanismes intervenant dans un tel processus sont d'une grande complexité. Ils nécessitent pour leur compréhension une connaissance approfondie de la structure des composés à éliminer ainsi que les propriétés et le mode d'action du coagulant utilisé.

### **II.2.2 Principaux coagulants**

Le sulfate d'aluminium, le chlorure ferrique, le sulfate ferrique et le polychlorure d'aluminium sont les principaux produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau potable. Ces produits agissent en neutralisant la charge négative des composés dissous et des particules en suspension dans l'eau au moyen de la charge positive de l'aluminium ou du fer. Cette action entraîne la formation de particules plus grosses qui se déposent rapidement au fond de l'eau (*Desjardins, 1997*).

• sels d'aluminium :

On peut citer :

- Le sulfate d'aluminium dont la formule chimique est  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  et qui est sans doute le coagulant le plus utilisé, vu son efficacité et son prix relativement modique (*Dentel, 1991*)
- Les polychlorures basiques d'aluminium de formule générale  $Al_n(OH)_m(SO_4)_kCl_{3n-m-2k}$ , qui représentent une famille de coagulants obtenus en neutralisant partiellement à l'aide d'une base (soude, chaux) une solution de chlorure d'aluminium. Suivant le degré de neutralisation, on aboutit à des formes monomères, dimères ou polymères d'hydroxyde d'aluminium (*Bottero et Lartiges, 1992 ; Poirier et Fiessinger, 1980*).

L'avantage primordial de cette génération de coagulants est qu'ils ne nécessitent pas des adjuvants de floculation (*Legube, 1996*). On cite dans cette catégorie le WAC ainsi que le PCBA qui diffère du premier par l'absence des sulfates.

• sels de fer :

En Europe, les sels de fer sont généralement plus coûteux que le sulfate d'aluminium, ce qui explique leur emploi plus restreint. Par ailleurs, ils se révèlent plus efficaces comme coagulants quant à l'abattement des substances humiques (*Lefebvre, 1990 ; Legube, 1996*). On peut citer le chlorure ferrique ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) et le chlorosulfate ferrique ( $FeSO_4Cl$ ). Le (tableau 7) présente les principaux coagulants et leurs caractéristiques.

**Tableau 7:** Principaux coagulants et leurs caractéristiques (*Degrémont, 2005*).

Coagulants	Sulfate D'aluminium	WAC	PCBA	$FeCl_3$	$FeSO_4Cl$
Caractéristiques					
Aspect	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide
Couleur	Incolore jaune	Jaune	Incolore marbré	Rouge brun	Rouge brun
Masse volumique	1,3	1,2	0,15M $Al^{3+}$	1,43	1,5
Teneur en $Al_2O_3$	8,3% en poids	10% en poids	-	-	-
Teneur en $Fe^{3+}$	-	-	-	41% en poids	41% en poids
Formule chimique	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	$Al_n(OH)_m(SO_4)_kCl_{3n-m-2k}$	$Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	$FeSO_4Cl$

Pour une meilleure efficacité du procédé de coagulation –floculation, on utilise parfois des adjuvants de floculation. Les plus utilisés sont la bentonite, la silice activée, les polyélectrolytes (*Degrémont, 2005 ; Edeline, 1992*).

En 2004, considérant d'une part les effets bénéfiques liés à l'utilisation des sels d'aluminium comme réactif chimique lors de l'étape de coagulation et, d'autre part, les effets potentiels de l'aluminium sur la santé, l'OMS fixe une limite pratique fondée sur l'optimisation du procédé de coagulation à l'aide de dérivés de l'aluminium de façon à réduire au minimum la concentration dans l'eau traitée (OMS, 2004). Il fixe comme valeur guide une concentration en aluminium de 200 µg/l pour les petits systèmes de distribution, et de 100 µg/L pour les capacités importantes.

Plusieurs recommandations et valeurs de références dans l'eau, présentées dans le (tableau 8) sont retrouvées dans la littérature, les valeurs de référence proposées par différents organismes tels que l'OMS (Organisation mondiale de la santé), OEHHA (Office of Environmental Health Hazard Assessment) et l'USEPA (Environmental protection agency) (Afssa, Afssaps et InVS, 2005).

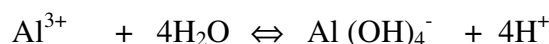
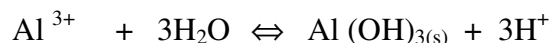
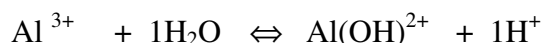
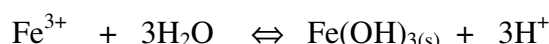
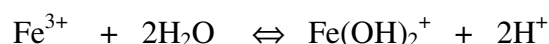
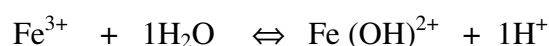
Un excès d'aluminium provoque une dégradation de la qualité des eaux traitées par des phénomènes de post-floculation qui favorisent la création de dépôts dans les canalisations. Les effets observés chez l'homme relèvent dans leur quasi-totalité du domaine de la toxicité chronique. Les premiers signes de toxicité liée à une exposition chronique à l'aluminium ont été révélés en milieu professionnel et chez les patients insuffisants rénaux et hémodialysés. Par la suite, des études portant sur la population générale et principalement axées sur le risque neurologique ont été mises en œuvre.

**Tableau 8:** Normes exigées pour la concentration de l'aluminium dans l'eau traitée (Afssa, Afssaps et InVS, 2005)

Valeur directive 98/83/CE Annexe /B	OMS (2004)	OEHHA (2001)	USEPA (1984)
0.2 mg/l	0.1 ou 0.2 mg/l suivant la taille de l'installation	0.6 mg/l	0.05 à 0.2 mg/l

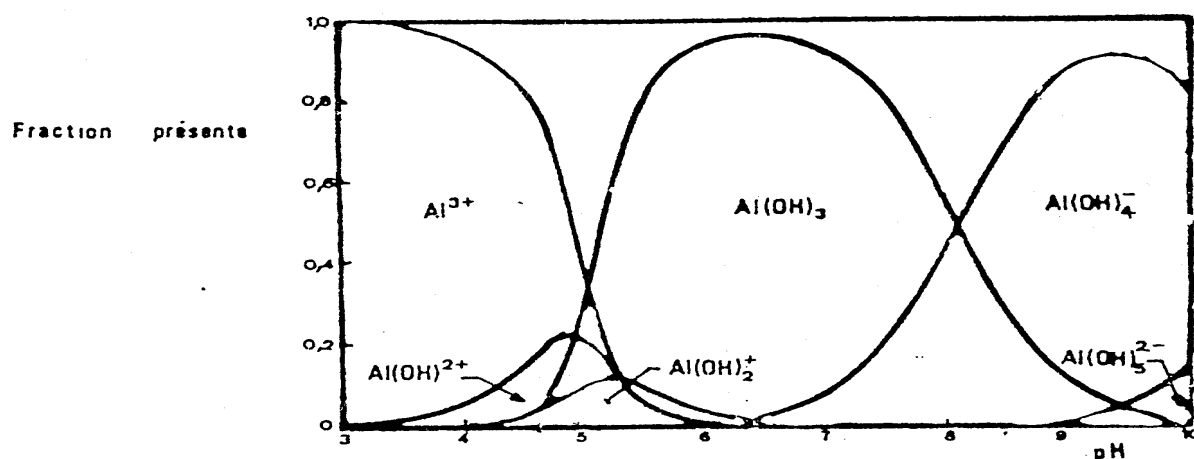
### II.2.3. Réactions d'hydrolyse du coagulant

La coagulation est souvent réalisée à l'aide des sels de métaux hydrolysables, principalement, les sels de fer et d'aluminium. L'hydrolyse de ces sels conduit, dans la première étape, à la formation de monomères selon ces réactions (Amirtharajah et Mills, 1982).

*Hydrolyse d'aluminium**Hydrolyse de fer*

Les ions métalliques hydratés qui demeurent moins efficaces en tant que coagulant peuvent former des complexes polymérisés suite à la substitution d'une ou plusieurs molécules d'eau d'hydratation par des ions hydroxydes. L'action des sels introduits 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 ; Van Benschoten et Edzwald., 1990*).



**Figure 3 :** Diagramme de solubilité des formes hydrolysées de l'aluminium (*Degrémont, 2005*)

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  $pH_{P-i-e}$  (Stumm *et Morgan*, 1981).

Il faut également signaler que la coagulation entraîne une acidification du milieu puisque la réaction d'hydrolyse libre des ions  $H^+$  (Rahni, 1994).

## **II.2.4 Travaux sur la coagulation –floculation de la matière organique**

Les travaux disponibles sont réalisés, soit à partir des eaux naturelles (tableau 9), soit à partir des eaux reconstituées avec les substances humiques ou d'autres avec des substances non humiques et en utilisant l'essai de Jar- TEST. Le pH et la dose en coagulant sont les paramètres qui ont été envisagés pour optimiser les rendements.

### **II.2.4.1 Effet sur les eaux naturelles :**

Dans le phénomène de coagulation, il existe, pour chaque eau, une plage déterminée attribuée à la variable pH pour laquelle se déroule plus rapidement la clarification (Desjardins, 1997).

Une meilleure élimination de la matière organique est souvent atteinte pour un pH acide, plus acide pour le fer que pour l'aluminium (tableau 10). La coagulation par le sulfate de fer de plusieurs eaux américaines a prouvé que le pH optimal qui se situe entre 3.45 et 3.8 est fonction de la couleur de l'eau brute (Black *et al*, 1963). A travers la coagulation sur des eaux du Canal Contra Costa (USA), Kavanaugh (1978) a montré que le pH optimal pour la réduction du COT, s'étend de 4 à 5 pour le fer et de 5 à 6 pour l'aluminium.

**Tableau 9:** Evolution de la qualité physico-chimique de l'eau brute(EB), de l'eau décantée (ED) et de l'eau traitée (ET) de la station de Hammadi- Krouma à Skikda (*Meghzili, 2003*)

Paramètres		Température (C°)	pH	Turbidité (NTU)	TAC (°F)	Matière organique (mg O <sub>2</sub> /l)
Mois						
Novembre	EB	18.5	7.43	14.76	21	-
	ED	18.2	7.33	7.33	19.2	
	ET	18.1	7.30	4.12	16.3	
	% d'élimination (ET)			72 %		
Décembre	EB	14.5	7.16	18.89	23.5	-
	ED	14	7.08	10.13	22.4	
	ET	13.9	7.02	7.12	18.08	
	% d'élimination (ET)			62 %		
6 Janvier	EB	14.3	7.49	15.35	20	12.5
	ED	15.4	7.46	11.76	18	-
	ET	14.5	7.38	7.22	22	8.72
	% d'élimination (ET)			52 %		
19 Janvier	EB	13.8	7.59	13.05	18.5	9.1
	ED	13.5	7.38	6.15	14	-
	ET	12.5	7.29	5.12	14	8.72
	% d'élimination (ET)			60 %		
Février	EB	10.4	7.37	53	24	25.77
	ET	10.4	6.99	9.8	22.3	7.58
	% d'élimination (ET)			80 %		
13 Mars	EB	15	7.92	5.2	22	15
	ET	14.9	7.82	3.15	23	7.6
	% d'élimination (ET)			39 %		
16 Mars	EB	15.6	7.86	8.16	22.75	13.4
	ET	16.3	7.8	4.5	20.70	11.25
	% d'élimination (ET)			44.8 %		
Avril	EB	20	7.92	7.28	15.5	15.16
	ET	20	7.68	4.20	14.3	5.39
	% d'élimination (ET)			42 %		

**Tableau 10** : Valeurs du pH optimal dans le cas de la coagulation- floculation des eaux de Surface

Caractéristiques Eaux étudiées	Paramètre	pH optimal	Coagulant	Référence
Rivière Mississipi (USA)	COT	5	Sels d'aluminium	<i>Semmens et Field, 1980</i>
Eaux de lacs (Norvège)	COT	5.5	Sels d'aluminium	<i>Vik et al, 1985</i>
Eaux de rivières Yamaska et l'Assomption (Québec)	COT	5.0 à 6.5 4.0 à 5.5	Sels d'aluminium Sels de fer	<i>Desjardins et al, 1996</i>
Rivière Appamottox (USA)	COT	6.2 5.7	Sels d'aluminium Sels de fer	<i>Christian et al, 2000</i>
Rivière Hillsborough (USA)	COT	6.4 6.4	Sels d'aluminium Sels de fer	<i>Christian et al, 2000</i>

Notons également que le pH opérationnel devra être choisi en fonction des avantages comparés d'élimination de la turbidité ou de la matière organique du fait que les colloïdes organiques sont généralement mieux éliminés pour un pH plus faible que celui nécessaire aux colloïdes minéraux (*Semmens et Field, 1980 ; Bazer- Bachi, 1990*).

*Packham et Ratnayaka (1992)* précisent que le pH optimum de coagulation par le sulfate d'aluminium est habituellement de 6.5 à 7.5 pour les eaux de la région du Lowlands (Grande Bretagne) alors qu'une gamme de pH de 5.3 à 6.5 est nécessaire pour traiter les eaux plus colorées de Moorland.

Concernant l'influence de la dose du coagulant, quelques auteurs ont réussi à établir des corrélations entre la teneur initiale en matière organique (ou le pourcentage éliminé) et la dose de coagulant à appliquer au meilleur pH de coagulation (*Black et al, 1963; Lefebvre, 1990*). Ces relations stœchiométriques ont été observées par ces auteurs au cours



d'expériences conduites à pH constant. Dans le cas de l'aluminium et de fer ferrique, la stœchiométrie observée est d'environ 1 mg Al/mg COTi et 2 mg Fe/mg COTi (Aguiar, 1989 ; Lefebvre, 1990).

#### **II.2.4.2 Etudes sur les solutions synthétiques de substances humiques :**

Il est possible de mettre en exergue les principaux paramètres qui ont suscité l'intérêt des chercheurs travaillant sur les solutions synthétiques de substances humiques bien que la nature diverse de ces dernières soit l'une des raisons pour lesquelles il est difficile de faire une comparaison dans une synthèse bibliographique :

La meilleure réduction des teneurs en substances humiques est obtenue pour un pH de 4 à 5 avec le fer tandis qu'avec l'aluminium, elle se situe pour un pH de 5 à 6 (Van Breemen et al, 1979) . Comparés aux acides humiques, les acides fulviques, sont plus difficilement éliminés du fait de la différence entre les masses molaires (Babcock et Singer, 1979). Par ailleurs, il y a souvent une relation entre la concentration initiale en substances humiques et la dose optimale de coagulant, la valeur de cette stœchiométrie dépend du pH, du type de coagulant et de l'origine des substances humiques (tableau 11).

D'autre part, les fonctions acides carboxyliques et OH- phénoliques des substances humiques semblent jouer un rôle dans le processus de coagulation (Hall et Packham, 1965 ; Parfitt et al, 1977 ; Lefebvre et Legube, 1993).

Narkis et Rebhun (1977) ont pu mettre en évidence que les substances humiques de type « Aldrich » coagulées avec un polyélectrolyte cationique réagissent chimiquement avec le flocculant à pH 8 par leurs groupements COOH et OH et en utilisant un acide fulvique extrait de tourbe et acide fulvique commerciale « Aldrich », ils sont arrivés à obtenir deux relations pour la dose de polymère cationique (polyéthylène imine) à mettre en œuvre à pH 8.

Pour Van Breemen et al (1979), la coagulation a semblé éliminer préférentiellement la fraction d'acide fulvique comportant de nombreux groupements carboxyliques.

**Tableau 11:** Données bibliographiques sur la Stœchiométrie lors de l'élimination des substances humiques (SH) par coagulation- floculation

Caractéristiques Nature des SH	Coagulant	pH	Relation	Références
SH extraites de tourbe	Sulfate d'aluminium	4 à 6	2.86 mgAl/mg SH	<i>Edzwald et al, 1977</i>
SH Aquatiques	Sulfate d'aluminium	6	0.4 mgAl/mg SH	<i>Kim et al, 1989</i>
SH Commerciales	Sulfate d'aluminium	-	0.67 mgAl/mg SH	<i>Angbo, 1989</i>
Acides fulviques	Fer ferrique	5.5	1 mgFer/mg AF	<i>Lefebvre, 1990</i>
Acides fulviques	Aluminium et polychlorure	5 à 7	0.5 et 1 mgAl/mg SH	<i>Van Benschoten et Edzwald, 1990</i>
SH Commerciales	Sulfate d'aluminium	-	2mg deAl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 18H <sub>2</sub> O/mg SH	<i>Guesbaya, 1998</i>

#### II.2.4.3 Etudes sur des substances non humiques :

Certains micropolluants organiques peuvent être, par des effets toxiques à long terme, très nocifs pour la santé. Le problème de leur élimination a fait l'objet de nombreuses études. Mais compte tenu de la disparité des conditions expérimentales adoptées par les chercheurs, les données bibliographiques sont parfois contradictoires et ceci pour un même composé. Dans le but de mettre en évidence l'influence des groupements fonctionnels sur les composés organiques, les auteurs travaillent le plus souvent sur des molécules organiques simples (cycles aromatiques et fonctions hydroxyles et carboxyles) :

Les études conduites par *Semmens et Ayers (1985)*, sur l'élimination de quatre produits de basses masses moléculaires (Acide octanoïque, phénol, acide benzoïque, acide salicylique) par coagulation aux sels de fer ou d'aluminium à pH 5, montrent qu'ils sont en général faiblement abattus. Le taux d'élimination peut être accru pour le phénol et l'acide salicylique respectivement à pH égal à 7 et 6.

*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 phénoliques) des substances humiques sur leur élimination par coagulation- floculation. Pour les molécules aromatiques, une élimination par le fer à pH=5.5 n'est obtenue que si celles-ci ont au moins deux fonctions acides en position ortho. Dans le cas des diacides aliphatiques, l'élimination est d'autant moins bonne que la chaîne carbonée entre les deux fonctions acides est grande.

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

*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.

*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)* ont expérimenté l'élimination du phénol et du résorcinol par coagulation- floculation au sulfate d'aluminium. Les composés organiques simples testés sont apparus comme faiblement éliminés quelle que soit la dose de coagulant et la concentration initiale du composé. Une meilleure élimination a été observée entre un pH 5 et 7 lorsque les composés ne sont pas dissociés, favorisant un phénomène d'absorption sur les floccs d'hydroxyde

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

L'étude de *Rezeg et Achour (2005)* a été consacrée à l'élimination, par floculation au sulfate d'aluminium, de plusieurs acides organiques en eau distillée. Les résultats obtenus ont indiqué que l'élimination d'une molécule organique dépend de la nature et du nombre ainsi que 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.

L'étude de *Hecini et Achour (2008)* a porté sur l'efficacité de la coagulation –floculation par la sulfate d'aluminium sur l'élimination de composés organiques à fonctions phénoliques (phénol et catéchol). Les essais de jar –test ont été réalisés sur des composé phénoliques dans l'eau distillée et différents en paramètres réactionnels ont été variés (pH, dose de coagulant, teneur initiale en composés organiques). L'élimination optimale est apparue à un pH= 7 pour le phénol et pour le catéchol. La gamme est plus large (pH= 5à10) et un complexe pourrait se former après l'introduction du sulfate d'aluminium dans les situations de catéchol à pH basique.

Les résultats obtenus indiquent que l'efficacité du procédé dépend du nombre et de la position des groupements phénoliques sur les molécules. Les principaux mécanismes seraient soit une adsorption physique, soit un échange de ligand ou une complexation à la surface des floes d'hydroxydes d'aluminium.

#### ***II.2.4.4. Hypothèses sur les mécanismes d'élimination des matières organiques***

Les premières théories expliquent les mécanismes d'action du coagulant par précipitation des hydroxydes métalliques sur lesquels se piègent les particules. C'est la coagulation par balayage (sweep -floculation) qui se réalise tout près du pH du point isoélectrique. Par contre, la zone de coagulation par neutralisation de charge, suite à l'adsorption des espèces hydrolysées des métaux, s'effectue à pH plus bas (*Kim et al, 2001*).

Les théories de la nature des interactions entre les matières organiques et les oxo –hydroxydes de fer ferrique et d'aluminium ont maintenant évolué. Cette évolution tend vers des mécanismes de complexation entre les formes hydrolysées solubles de métaux et les matières organiques colloïdales et dissoutes. Ces mécanismes n'excluent pas les concepts initiaux.

Parmi ceux qui sont connus, nous pouvons distinguer deux grands types de réactions (*Lefebvre, 1990 ; Lefebvre et Legube, 1993*).

- 1- les réactions entre la matière organique et la surface des précipités amorphes de métal (Me)
- 2- Les réactions avec les oxo-hydroxydes du métal soluble et la matière organique pour conduire directement ou après hydrolyse et polymérisation à la formation d'un précipité.

Le premier type des réactions peut être envisagé par une adsorption physique ou spécifique. L'adsorption physique met en jeu des forces dipôle - dipôle (type Van Der Waals, liaison hydrogène...) ou des forces électrostatiques. Alors que les réactions développées par une adsorption spécifique sont traduites par un échange de ligands (Angbo, 1989;) ou complexation avec les groupements hydroxyles à la surface de Me(OH)<sub>3(s)</sub>. Le second type de réaction se déroule pendant les phases d'hydrolyse, de dimérisation ou polymérisation de formation de Me(OH)<sub>3(s)</sub>. Il envisage la formation d'un sel insoluble entre les monomères, les dimères ou les polymères métalliques solubles cationiques et la matière organique, comme il considère le mécanisme de complexation ou échange de ligand entre les monomères, les dimères ou les polymères métalliques solubles cationiques et la matière organique (Sikora et Mc Bride, 1989).

#### **II.2.4.5 Effet de sels minéraux sur la coagulation-floculation de composés organiques des eaux**

L'influence de la minéralisation totale ou de la teneur en certains cations ou anions a été rarement abordée par les auteurs. De leurs études, il ressort que le déplacement ou l'élargissement de la zone optimale du pH de coagulation est principalement lié à l'affinité de l'anion considéré envers les sels d'aluminium. 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.

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 (De Hek et al, 1978).

On peut également noter que l'ajout des matières minérales permet d'améliorer le rendement d'élimination des substances organiques. Cette élimination est favorisée plus particulièrement par l'augmentation de l'ion calcium lequel occupait la plupart des travaux portant sur l'influence des sels minéraux (Hundt et O'mellia, 1988)

L'effet de la minéralisation, étudié dans les eaux reconstituées a permis de mettre en évidence l'influence des espèces minérales sur la quantité de la matière organiques éliminée et donc sur les mécanismes de réaction ( *Mazet et Wais mossa, 1991*).

Pour mettre en évidence l'influence du paramètre « minéralisation » sur le processus de coagulation-floculation, divers travaux ont été menés au niveau du laboratoire LARHYSS à l'université de Biskra.

*Guesbaya (1998) et Achour (2001)* ont ainsi montré que lorsque l'eau de dilution des SH est minéralisée, plusieurs mécanismes d'élimination peuvent survenir englobant aussi bien des phénomènes de complexation avec les formes solubles qu'avec les formes insolubles de l'aluminium, ainsi qu'une adsorption sur floc d'hydroxyde  $Al(OH)_3$ . Les rendements d'élimination semblent fortement dépendre de la composition minérale des eaux et notamment de la proportion relative de la dureté par rapport à la minéralisation totale.

L'étude de *Achour et Guesbaya (2006)* a mis en évidence la possibilité d'élimination des substances humiques en eaux minéralisées par des essais de coagulation au sulfate d'aluminium. Des lois stœchiométriques entre la concentration de SH et la dose de coagulant ont été également établies. Les résultats prouvent que la détermination de ces lois par des relations plus générales sont possibles, en tenant compte non seulement de la teneur et la nature de la charge organique de ces eaux mais aussi de sa composante minérale et de ses effets vis-à-vis du coagulant ou de la matière organique. Il a été par ailleurs noté que les rendements d'élimination restent importants quel que soit le milieu de dilution bien que le pH optimal des eaux minéralisées (proche de la neutralité) ne corresponde pas au pH optimal d'élimination des substances humiques en eau distillée (de l'ordre de 5). En fait, la composition chimique minérale pourrait compenser la diminution du rendement en présence d'un pH supérieur au pH optimal.

## **II.3. Utilisation du charbon actif au cours du traitement d'une eau naturelle**

### **II.3.1. Adsorption et adsorbants**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules organiques ou minérales. Ce phénomène se traduit par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (*Robert, 1989*). Nous examinerons les phénomènes se rapportant à l'interface liquide/solide, le solide constituant l'adsorbant. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide vers la surface du solide à laquelle le composé a tendance à se lier avec des énergies de liaison (*Degrémont, 2005*). La fixation d'un élément dissous dans l'eau sur la surface d'une particule solide met en jeu des mécanismes et des énergies bien différentes : liaisons

covalentes, interactions électrostatiques, forces de Van Der Waals (*Robert, 1989 ; Chitour, 1992*).

Les premiers adsorbants utilisés il y'a plusieurs siècles furent les argiles et les terres décolorantes pour le dégraissage de la laine et des draps. Ils se présentent soit sous forme de produits en poudre pour traiter l'eau dans les flocculateurs ou dans les décanteurs, soit sous forme de granulés en lits filtrants en phase d'affinage (*Legube, 1996*). Les charbons actifs apparurent vers le 19<sup>ème</sup> siècle après la première guerre mondiale.

### **II.3.2. Généralités sur le charbon actif :**

#### **II.3.2.1. Fabrication du charbon actif :**

Le charbon actif peut être préparé à partir de divers matériaux comme la tourbe, la lignite, la houille bitumeuse, le bois, pâte de bois ou de résidus pétroliers et la coque de noix de coco, les déchets agroalimentaires (carapaces de mollusques, pulpe de canne,...). (*Masschelein, 1996*).

L'activation consiste à augmenter son pouvoir adsorbant notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores. L'activation physique, effectuée par de la vapeur d'eau entre 900 et 1000 °C donne un charbon à pores étroits .L'activation chimique, par de l'acide phosphorique entre 400 et 500 °C donne des pores plus larges.

#### **II.3.2.2. Structure et propriétés du charbon actif :**

- **La surface spécifique du matériau** ( $m^2/g$ ) : est le rapport surface / masse qui dépend de la porosité. La surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif a une surface spécifique comprise entre 400 et 2500  $m^2$ . Il est hydrophobe .L'adsorption des gaz utilise les pores de 1 à 2nm, alors que l'adsorption des liquides utilise les pores de 2 à 10nm.
- **La structure du charbon actif** : se rapproche de celle du graphite (*Dubin et Stoeckli, 1980*). Chaque microcristal comprend lui-même un empilement de feuillets parallèles liés par des forces de Van Der Walls. La surface des feuillets ne porte pas de charges alors que le bord des feuillets porte des groupes fonctionnels qui peuvent créer des phénomènes de fixation chimique ou électrostatique (*Lemarchand, 1981*).
- **La porosité** : la plupart des adsorbants d'importance pratique sont des solides poreux. On détermine la fraction due aux macropores, aux mésopores et aux micropores (*Chitour, 1992*). Le diamètre des pores dépend également de la matière première utilisée .Les

coques de noix de coco donnent des micropores (<2 nm), le bois des mésopores (entre 2 et 50nm) et des macropores (>50nm)

- **La polarité** : les adsorbants peu polaires ou non polaires adsorbent de préférence des substances non polaires (cas du charbon actif).

### II.3.2.3. *Mise en œuvre en station* :

Le charbon actif utilisé au cours de certains protocoles du traitement de l'eau peut se présenter sous deux formes, en grains ou poudre.

Le charbon actif en grains (CAG) possède des propriétés adsorbantes pour les micro polluants et il constitue un bon support pour le développement bactérien (*Le Cloirec, 1985*). Par contre, le charbon actif en poudre (CAP) est utilisé en filière de potabilisation avec les réactifs de coagulation et de floculation. Il s'agit d'une technique couramment employée afin d'améliorer la qualité des eaux. La capacité d'adsorption du charbon actif diminue au fur et à mesure de son utilisation et son coût va obliger ses utilisateurs à le régénérer après usage.

Trois techniques sont employées, à cet effet afin de nettoyer les pores des charbons : (*Le Cloirec, 1985 ; Degremont, 2005*).

- ❖ La régénération thermique qui perturbe la porosité initiale.
- ❖ La régénération chimique à l'eau, ou par des acides ou des bases, par oxydoréduction ou par des solvants organiques.
- ❖ La régénération biologique qui permet surtout de prolonger la durée de vie du matériau.

### II.3.3. **Elimination des polluants organiques par le charbon actif :**

Du fait de sa structure poreuse, le charbon actif va être capable de séquestrer un grand nombre de molécules organiques. La charge organique globale d'une eau, mesurée par l'oxydabilité au permanganate ou le COT est diminuée par le charbon actif en poudre (CAP) d'environ 10% dès l'étape de décantation. Cette adsorption élimine indifféremment la matière organique biodégradable et non biodégradable (*Pujol et al., 1994*). L'utilisation de filtres rapides de charbon actif en grains (CAG) semble plus efficace et permet d'éliminer jusqu'à 40% du COT. L'adsorption serait favorisée par une préozonation (*Legube, 1996*).

Parmi les composés organiques simples, les composés aromatiques s'adsorbent bien comme le montrent divers travaux (*Le Cloirec, 1985 ; Lemarchand, 1981 ; Julien et al., 1994*). Le



phénol s'adsorbe très rapidement sur les charbons quelque soit leur texture avec un abattement de 50% en une demi-heure.

La présence de substances humiques dissous gêne l'élimination de certains pesticides comme l'atrazine et le lindane sur charbon actif en poudre (*Fabre*, 1990).

La présence de la matière organique diminue la capacité d'adsorption du charbon vis-à-vis du chloroforme, de chlorobenzène et de dibromochloropropane (*Sorial et al.*, 1994).

Diverses études sur les molécules aliphatiques ont prouvé que celles-ci ne s'adsorbent que peu. L'éthanol et l'alanine, qui sont des molécules aliphatiques, s'adsorbent très peu sur deux types de charbon actifs (Le picactif et le Norit). On aboutit à une rétention de soluté sur le support de l'ordre de 0.5 à 1 mg/l au bout d'une dizaine d'heures. (*Le Cloirec*, 1985).

*Mc Creary et Snoeyink* (1980) ont constaté que l'adsorption de l'acide humique sur le charbon actif granulé (CAG) est plus importante que celle de l'acide fulvique.

L'adsorption de la matière organique naturelle sur le charbon actif est promue par l'augmentation de la force ionique et la présence de cations bivalents particulièrement  $Ca^{+2}$  (*Randtke et Jespen*, 1982).

Au cours de l'étude de *Bouchemal et Achour* (2008), des essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain ont montré que, pour une masse constante du charbon actif, les cinétiques ont abouti à de bons rendements d'élimination de la tyrosine. Le charbon actif en grains ainsi que le charbon actif en poudre aboutissent à des rendements importants, surtout lorsque le milieu est tamponné. Une élimination optimale est observée pour des pH acides ne dépassant pas 6. Selon la gamme considérée, un accroissement des rendements est aussi observé lorsque les masses d'adsorbants augmentent.

## **II-4. Travaux sur la combinaison coagulation – floculation /adsorption sur le charbon actif :**

Lors de la production d'eau de consommation, les composés organiques peuvent être éliminés notamment par coagulation –floculation ou /et par adsorption sur charbon actif .La combinaison de ces deux procédés peut permettre d'atteindre des rendements d'élimination de la matière organique supérieurs à ceux observés par l'un ou l'autre des procédés utilisé seul.

Dans le but de mettre en évidence le rôle de la combinaison de ces deux procédés cités, l'intérêt des chercheurs s'est porté sur l'élimination de la matière organique, bien que la nature diverse de ces dernières soit l'une des raisons pour lesquelles il est difficile de faire une comparaison dans une synthèse bibliographique.

Les études conduites par *Cathalifaud et al (1995)*, ont montré à quelle étape de la coagulation –floculation par des sels d'aluminium, le charbon actif en poudre doit être ajouté. Pour cela, il convient de tester l'ordre d'introduction des différents composés (charbon actif, molécule organiques, sels d'aluminium). Les résultats montrent que l'ordre d'introduction des différents composés influent fortement sur les rendements d'élimination de la matière organique et que la forme moléculaire complexée avec les ions aluminium augmente l'adsorption de la molécule organique.

L'étude de *Treguer ronan et al. (2005)* a eu pour objectif d'améliorer l'élimination des matières organiques dissoutes (MOD) au cours de l'étape de coagulation –floculation .Pour y parvenir, les essais ont été menés en Jar –Test en faisant varier la dose de coagulant inorganique (chlorure ferrique), le pH du milieu et le type et la dose de réactifs complémentaires (polymères cationiques à forte densité de charge et /ou matières particulières tels que le charbon actif, bentonites, l'aluminium, silices...).Des mesures de COD (carbone organique dissous ) et d'absorbance UV à 254 nm, ainsi qu'une caractérisation par chromatographie d'exclusion de taille ont été effectuées afin de déterminer l'efficacité du procédé dans les différentes conditions d'expérimentation .

Les résultats obtenus ensuite sur une eau brute avec des mélanges de chlorure ferrique et de polymères cationiques (polyamines et polydadmac) ont mis en évidence l'influence du poids moléculaire et du taux de réticulation des polymères sur l'efficacité du traitement. Des abattements allant jusqu'à 41 % pour le COD et 51% pour l'absorbance UV 254 nm ont pu être atteints (contre 34 et 41% pour le chlorure ferrique seul). Enfin, l'ajout des matières particulières aux réactifs précédents a significativement amélioré les abattements obtenus (jusqu'à 56% pour le COD et 68 % pour l'absorbance UV). Le charbon actif est apparu comme le plus intéressant pour l'élimination du carbone organique dissous.

## **II-5. Conclusion :**

La coagulation- floculation par des sels d'aluminium ou de fer permet l'élimination de nombreux composés minéraux et organiques, à l'état dissous ou dispersé.

De nombreuses recherches ont été entreprises en vue d'éliminer cette charge organique au cours des opérations de traitement. Parmi ces travaux, certains ont trait à la recherche de l'optimisation de la coagulation- floculation de la matière organique. Cette optimisation est basée sur l'étude de l'influence de paramètres réactionnels tels que le pH, la dose et le type de coagulant. Quant à la nature de la matière organique, le nombre et la position des fonctions acides (carboxyles et OH- phénoliques) jouent un rôle important dans l'élimination, et donc dans les mécanismes d'interaction entre le coagulant et la matière organique. Il se produit une élimination préférentielle des fractions de hautes masses moléculaires. Il est également observé l'influence des espèces minérales dissoutes sur la quantité de matière organique éliminée. Il y'a généralement une relation entre la concentration initiale en substances humiques et la dose optimale de coagulant .Un des mécanismes cités est la formation de complexes insolubles entre les monomères ou les polymères métalliques cationiques et / ou anionique et la matière organique dissoute. Un autre mécanisme est l'adsorption des composés organiques à la surface des précipités amorphes d'hydroxyde métallique.

Par ailleurs, l'intérêt des chercheurs s'oriente de plus en plus vers l'étude d'autres paramètres tels que les sels minéraux, la température et aussi le mode d'action des coagulants. De même, divers travaux mettent en évidence que l'utilisation de matériaux adsorbants tels que le charbon actif permet l'optimisation de l'étape de clarification. Utilisé en combinaison avec le coagulant, il permet d'aboutir à des abattements appréciables de la matière organique des eaux.

Nos essais, effectuées en laboratoire, et concernant la combinaison coagulation- floculation / adsorption sur charbon actif pour l'élimination de divers composés organiques en solutions synthétiques en eau distillée et pour les eaux de surfaces seront présentés et pourront illustrer cet aspect.